

### 問題 3. 水や金属と出会う分子

#### I. 気体の水への溶解

水にわずかに溶解する気体には，気体の分圧  $P$  と水に溶けた気体分子のモル分率  $x$  との間に比例関係が成り立つ（ヘンリーの法則）：

$$P = k_H x$$

ここで， $k_H$ はヘンリー定数である。窒素，酸素，アルゴンの 25 °Cでの水に対するヘンリー定数はそれぞれ  $8.57 \times 10^4$ ， $4.42 \times 10^4$ ， $4.02 \times 10^4$  bar である。以下の問題では気体に圧力をかけることによる水の圧縮は無視できる。

#### パート 1. 潜水病

ダイバーが水中深くに長時間滞在すると，水圧が高いために体内の窒素分子が血液に溶解する。もしダイバーが水面まで急速に上昇してきてしまうと，溶解した窒素が泡となり血管や臓器を傷める。潜水病のことを想像しながら，密閉容器内の水への気体の溶解に関する以下の問題に答えよ。

1-1. 水深 20.0 m での圧力[bar]を計算せよ。水の密度は  $1.00 \text{ g cm}^{-3}$ ，海水の比重は 1.02，1 kg の物体にかかる重力は 9.81 N，大気圧は 1.01 bar とする。

1-2. 25 °Cの下で大人の血液量に相当する 5.00 L の水をピストン付きの容器に入れ，容器を窒素で満たす。それからピストンを押し下げ窒素の圧力を問題 1-1 で求めた値にして，気液平衡が成り立つのに十分な時間待つ。このとき水に溶解している窒素の物質量 [mol]を計算せよ。

1-3. ピストンを動かして大気中の窒素の分圧に相当する 0.800 bar まで圧力を下げ，気液平衡が成り立つのに十分な時間待つ。問題 1-2 で水に溶解した窒素のうち，気相に放出された窒素の 25 °Cでの体積[L]を計算せよ。

#### パート 2. 炭酸飲料

高压ガスの密閉容器中の水への溶解は炭酸飲料とも関わりがある。

2-1.  $V = 570 \text{ mL}$  の容器に  $V_l = 500 \text{ mL}$  の水を入れ， $P_0 = 50 \text{ atm}$  の二酸化炭素で満たし，10 °C で気液平衡が成り立つまで待った。容器内の二酸化炭素の圧力[atm]と水に溶解した二酸化炭素の物質量[mol]を計算せよ。10 °Cの水に対する二酸化炭素のヘンリー定数は  $k_H = 0.104 \times 10^4 \text{ atm}$  で水中での二酸化炭素の反応は無視できるとする。

2-2. 水 1 L に二酸化炭素が  $N \text{ L}$  溶解した状態のことを  $N \text{ GV}$  (ガスボリューム)と呼ぶ。ここで  $N$  は 0 °C，1 atm での二酸化炭素の体積である。問題 2-1 で得られた水溶液の  $\text{GV}$  はいくらか計算せよ。

2-3. この容器を 50 °Cまで加熱したときの容器内の二酸化炭素の圧力[atm]と水に溶解した二酸化炭素の物質量[mol]を計算せよ。50 °Cの水に対する二酸化炭素のヘンリー定数は

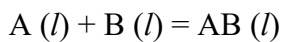
$0.283 \times 10^4 \text{ atm}$  である。

### パート 3. 溶解した酸素の除去

- 3-1. 1.0 L の水と空気を入れた 2.0 L の容器を 1.0 bar, 25 °C の下で長時間放置した。水に溶解した酸素のモル分率と質量[mg]を計算せよ。大気中には酸素が 21%含まれるとする。
- 3-2. 水と触れていた大気を 1.0 bar のアルゴンと入れ替え密閉し, 25 °C での気液平衡が成り立つまで十分混ぜた。このとき水に溶存している酸素のモル分率を計算せよ。気体を入れ替える際の水の蒸発は無視できるとする。
- 3-3. 水に溶存する酸素のモル分率を 1 ppt (=  $10^{-12}$ ) 以下にするには 3-2 の操作を何回繰り返して行う必要があるか計算せよ。

### パート 4. 水中での複合体の形成

ヘンリーの法則を満たす異なる 2 種類の気体(A と B)の混合物について考えよう。気体分子 A と B が気相中でも水中でも互いに相互作用しない場合, 水に溶解するそれぞれの気体の量はそれぞれの分圧によってのみ定まり, 他方の気体の分圧には依存しない。しかし, 水中で A と B が複合体 AB を形成する場合を考えよう:



$x_i$  ( $i = A, B, AB$ )を溶解した化学種のモル分率とし,  $K_{AB}$  を上の反応の平衡定数とする:

$$K_{AB} = x_{AB}/x_A x_B$$

$V_l=1.00 \text{ L}$  の水と気体 A,B の混合物を 25 °C で容器 ( $V=2.00 \text{ L}$ ) に入れたとする。A と B のヘンリー定数をそれぞれ  $1.0 \times 10^4$ ,  $2.0 \times 10^4 \text{ bar}$ , 平衡定数を  $K_{AB}=500$  とする。以下の問題に答えよ。

- 4-1. それぞれの気体の最初の分圧  $P_A^0$  と  $P_B^0$  はともに 2 bar である。平衡が成り立ったときのそれぞれの気体の圧力と水に溶解した気体分子のモル分率を計算せよ。
- 4-2. 気体 A の最初の分圧を 10 bar にしたとき (気体 B の分圧は 2 bar のまま), 水に溶解した気体 B のモル分率の, 問題 4-1 で求めた気体 B のモル分率に対する比[%]を求めよ。

## II. 金属表面での分子の吸着

以下の仮定の下で金属表面での気体分子の吸着について考えよう。(1) 気体分子は金属表面の特定の部位に吸着される, (2) 気体分子が吸着部位を占有しているとき, その部位には他の分子を吸着できない, (3) 空の部位が分子を吸着する確率は近くの部位が分子吸着しているかどうかには関係しない, つまり金属表面に吸着された分子は互いに相互作用しない。ここで吸着に関連する変数を定義する。  $S_0$  [ $\text{mol m}^{-2}$ ] を吸着部位の密度,  $a$  [ $\text{mol m}^{-2}$ ] を表面の単位面積に吸着した分子数とし,  $\theta = a/S_0$  を被覆率とする。また,  $S$  [ $\text{mol m}^{-2}$ ] を単位面積あたりの空の部位の数とする。このとき, 以下の問いに答えよ。

### パート 5. 吸着等温線

- 5-1. 金属表面を圧力  $P$  の気体の下に置く。吸着と脱着の反応速度定数をそれぞれ  $k_a, k_d$  とする。吸着速度と脱着速度を  $P, k_a, k_d, a, S$  を用いて表わせ。
- 5-2. 吸着速度と脱着速度が等しくなったとき吸着平衡が成り立つ。平衡定数を  $K = k_a/k_d$  とする。平衡状態での被覆率  $\theta$  を  $K, P$  を用いて表わせ。
- 5-3. 被覆率が極めて小さい ( $\theta \ll 1$ ) ときの  $P$  を,  $\theta$  および  $K$  を用いて表わせ。
- 5-4.  $m = 100 \text{ g}$  の金属粒子を  $V = 1.00 \text{ m}^3$  の容器の中に置き, 気体 A を圧力  $P_0 = 100 \text{ Pa}$  で容器に導入した。その後, 気体の圧力は減少し一定の値になった。減少した後の気体の圧力 [Pa] と金属表面に吸着された気体分子の物質質量 [mol] を計算せよ。金属粒子の単位質量あたりの表面積を  $A = 10.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  とする。また,  $S_0 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ ,  $K = 10.0 \text{ Pa}^{-1}$  とし, 系の温度は一定で  $T = 300 \text{ K}$  とする。金属粒子の体積は無視できるとしてよい。

### パート 6. 混合気体の吸着

- 6-1. 2 種類の気体 (A と B) が金属表面に吸着される場合を考えよう。これらの気体は気相中でも, 吸着後の表面でも互いに相互作用したり反応したりしないとし, 吸着部位は A, B をいずれか 1 つしか吸着できないとする。A と B の被覆率  $\theta_A, \theta_B$  を気体の分圧  $P_A, P_B$  および吸着平衡の平衡定数  $K_A, K_B$  を用いて表わせ。
- 6-2. 問題 5-4 で用いた容器に気体 A, B を入れたところ, 平衡に達したあとのそれぞれの気体の分圧は  $P_A = 70.0 \text{ Pa}$ ,  $P_B = 30.0 \text{ Pa}$  であった。金属粒子の表面に吸着されたそれぞれの気体の被覆率を計算せよ。気体 A と B の吸着平衡の平衡定数をそれぞれ  $K_A = 10.0 \text{ Pa}^{-1}$ ,  $K_B = 20.0 \text{ Pa}^{-1}$  とする。
- 6-3.  $K_A P_A \ll 1, K_B P_B \ll 1$  の条件の下で被覆率  $\theta_A, \theta_B$  はどのように近似できるか。近似した表式を  $P_A, P_B, K_A, K_B$  を用いて表わせ。
- 6-4. 気体 A, B を問題 5-4 で用いた容器に導入し, 系は吸着平衡に達した。気体 A の分圧は問題 6-2 と同じく  $70.0 \text{ Pa}$  だったが気体 B の分圧は問題 6-2 の 2 倍の  $60.0 \text{ Pa}$  だった。気体 A の被覆率の, 問題 6-2 の条件下での気体 A の被覆率に対する比率 [%] を計算せよ。

### III. 注

パート 4 と 6 を比較することで, 気体が液体に溶解するときと金属表面に吸着されるときとの違いが以下のように理解できる。ヘンリーの法則が成り立つ状況では気体分子の液体への溶解は対象としている気体の分圧にのみ依存する。金属表面への吸着に関しても被覆率が十分低いときには同じことが成り立つ。しかし, ヘンリーの法則が成り立つ状況でも, 液体中の異なる化学種どうしで相互作用や関係があるときには, 溶解するそれぞれの化学種の量はその気体の分圧だけでなく他の気体の分圧にも依存する。一方で吸着の場合は被覆率が大きくなると, 異なる化学種の間にも相互作用がなくても, ある化学種の吸着量が他の気体の分圧にも依存するようになる。これは金属表面の気体分子が吸着される部位が有限であることによる。