

## 第15章 希薄溶液の性質

## § 1. 蒸気圧降下

[補足1] 希薄溶液とは溶媒の量に比べて溶質の量が極端に少ない溶液を指す。

[補足2] 溶媒を表す添え字を<1>, 溶質を表す添え字を<2>で表すことにする。したがって, 希薄溶液では  $x_1 \doteq 1$ ,  $x_2 \doteq 0$  である。

$$\Delta p_1 = K_v m_2 \quad (m_2: \text{溶質<2>の重量モル濃度}) \quad (1)$$

$$K_v \equiv \frac{p_1^* M_1}{1000} \quad (p_1^*: \text{純溶媒<1>の蒸気圧}, M_1: \text{溶媒<1>の分子量}) \quad (2)$$

[問1] (a) ラウールの法則から, 溶媒の分圧  $p_1$  は, 純物質の蒸気圧を  $p_1^*$ , 溶媒のモル分率を  $x_1$  とすると,

$$p_1 = p_1^* x_1 \quad (A)$$

となることを確かめよ。

(b) 蒸気圧降下  $\Delta p_1$  は,

$$\Delta p_1 = p_1^* - p_1 \quad (B)$$

で表わされる。したがって, 溶質のモル分率を  $x_2$  とすると,

$$\Delta p_1 = p_1^* x_2 \quad (C)$$

となることを示せ。

(c) 溶媒の分子量を  $M_1$ , 溶質の重量モル濃度を  $m_2$  とすると, 希薄溶液であることから,

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2 \quad (D)$$

となることを示せ。

(d) 蒸気圧降下は,

$$\Delta p_1 = p_1^* \frac{M_1}{1000} m_2 \quad (E)$$

となることを示せ。

[問2] 分子量 186.0 の不揮発性化合物 3.60 g を水 100.0 g に溶かした。この水溶液と平衡状態にある水蒸気の 25℃での蒸気圧を求めよ。ただし, 25℃での水の蒸気圧は 23.764 mmHg である。

(原子量 水素: 1.01, 酸素: 16.00)

《23.681 mmHg》

[問3] 純粋な水の蒸気圧は 25℃で 3.1664 kPa である。ある不揮発性物質の 6.06 g を水 100.0 g に溶解した。

この溶液と平衡にある気体(水蒸気のみ)の圧力は, 25℃で 3.1087 kPa であった。この不揮発性物質の分子量を求めよ。(原子量 水素: 1.01, 酸素: 16.00)

《59.9》

## § 2. 沸点上昇

$$\Delta T = K_b m_2 \quad (3)$$

$$K_b \equiv \frac{R(T_{1,b})^2 M_1}{1000 L_{1,b}} \quad (T_{1,b}: \text{純溶媒<1>の沸点}, L_{1,b}: \text{溶媒<1>のモル蒸発熱}) \quad (4)$$

(モル沸点上昇定数)

[問4] (a) ラウールの法則から、溶媒の分圧  $p_1$  は、純物質の蒸気圧を  $p_1^*$ 、溶媒のモル分率を  $x_1$  とすると、

$$p_1 = p_1^* x_1 \quad (A)$$

となることを確かめよ。

(b)  $p_1^*$  は

$$p_1^* = \frac{p_1}{x_1} \quad (B)$$

となる。溶質のモル分率を  $x_2$  とすると、 $p_1^*$  は、近似的に、

$$p_1^* \doteq (1 + x_2) p_1 \quad (C)$$

になることを示せ。

(c) クラペイロン-クラウジウスの式

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (D)$$

において、 $P = p_1^*$  であることから、

$$\frac{d\{\ln(1 + x_2) p_1\}}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (E)$$

となる。変化量を取ると、

$$\Delta\{\ln(1 + x_2) p_1\} = \frac{L}{RT^2} \Delta T \quad (F)$$

となる。左辺の  $\Delta\{\ln(1 + x_2) p_1\}$  を展開すると、近似的に

$$\Delta\{\ln(1 + x_2) p_1\} \doteq x_2 p_1 \quad (G)$$

となることを数学的に示せ。

(d) したがって、

$$x_2 p_1 = \frac{L}{RT^2} \Delta T \quad (H)$$

となる。ここで、 $p_1$  が 1 atm のときが溶液の沸点であるから、

$$p_1 = 1 \text{ [atm]} \quad (I)$$

であり、さらに、

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2 \quad (M_1: \text{溶媒の分子量}) \quad (J)$$

であることから、

$$\Delta T = \frac{M_1 R T^2}{1000 L} m_2 \quad (K)$$

となることを示せ。ただし、 $T$  は溶媒の沸点、 $L$  は溶媒のモル蒸発熱である。

[問5] 100.0 g のベンゼン( $C_6H_6$ )に 13.76 g のビフェニル( $C_{12}H_{10}$ )を加えると、ベンゼンの沸点が純粋なときの  $80.1^\circ C$  から  $82.4^\circ C$  に上昇した。ベンゼンのモル沸点上昇定数と蒸発熱を求めよ。

(原子量 水素: 1.01, 炭素: 12.01)

《2.58 kJ mol<sup>-1</sup>, 31.44 kJ mol<sup>-1</sup>》

[問6] アニリン( $C_6H_5NH_2$ ) 100 g にベンジル( $C_6H_5COCOC_6H_5$ )の 0.976 g を溶かしたとき、アニリンの沸点  $184.55^\circ C$  は  $0.154^\circ C$  だけ上昇した。アニリンのモル蒸発熱を求めよ。

(原子量 水素: 1.01, 炭素: 12.01, 窒素: 14.01, 酸素: 16.00)

《48.90 kJ mol<sup>-1</sup>》

§ 3. 凝固点降下

$$\Delta T = K_f m_2 \quad (5)$$

$$K_f \equiv \frac{R(T_{1,f})^2 M_1}{1000 L_{1,f}} \quad (T_{1,f}: \text{純溶媒<1>の凝固点}, L_{1,f}: \text{溶媒<1>のモル融解熱}) \quad (6)$$

[問7] (a) 右下に、ある溶液の気体-液体-固体の状態図を表わす。a-dは純粋な状態での気体-液体曲線、b-c-eは希薄溶液での溶媒の気体-液体曲線、a-b-fは昇華曲線である。線[B]は、気体-液体でのクラペイロン-クラウジウスの式

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L_b}{RT^2} \quad (A)$$

が成り立つ。ここで、 $L_b$  はモル蒸発エネルギーである。曲線[S]、気体-固体でのクラペイロン-クラウジウスの式

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{L_s}{RT^2} \quad (B)$$

が成り立つ。ここで、 $L_s$  はモル昇華エネルギーである。

$\frac{d(\ln P)}{dT}$  は曲線の傾きを表わすことから、曲線[B]については、

$$\frac{L_b}{RT^2} = \frac{c-g}{\Delta T} \quad (C)$$

であり、曲線[S]については、

$$\frac{L_s}{RT^2} = \frac{a-g}{\Delta T} \quad (D)$$

であることを確かめよ。

(b) 式(C), (D)から、

$$\begin{aligned} \frac{L_s - L_b}{RT^2} &= \frac{a-c}{\Delta T} \quad (E) \\ &= \frac{\ln(p_1^*/p_1)}{\Delta T} \quad (F) \end{aligned}$$

であり、溶媒の分圧は  $p_1 = p_1^* x_1$  ( $x_1$ : 溶媒のモル分率) であることから、

$$\frac{L_s - L_b}{RT^2} = \frac{\ln\left(\frac{1}{x_1}\right)}{\Delta T} \quad (G)$$

となることを確かめよ。

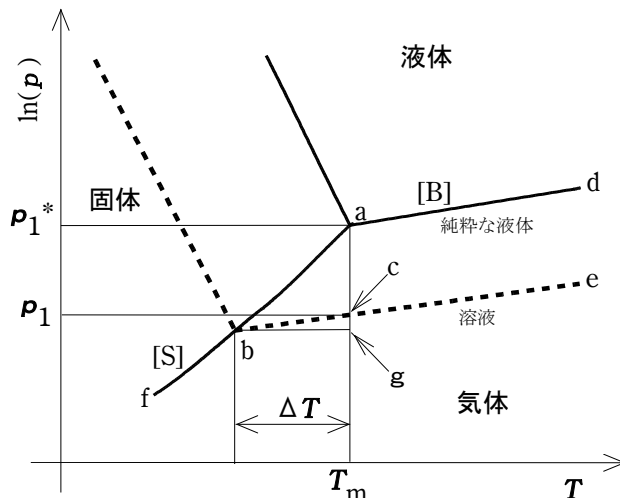
(c) 上式の分子を、溶質のモル分率で表わし、更に  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 \approx 0$  であることを利用して近似すると、

$$\ln\left(\frac{1}{x_1}\right) \approx x_2 \quad (H)$$

であることを確かめよ。

(d)  $L_s - L_b$  が融解エネルギー  $L_m$  に等しいことを示せ。

(e) 凝固点降下の式を表せ。



[問8] 未知化合物の元素分析の結果は、炭素 63.2重量%, 水素 8.8重量%で、残りは酸素である。この化合物 0.0702 g をショウノウ( $C_{10}H_{16}O$ ) 0.804 g に溶かした溶液の凝固点の降下は 15.3°Cであった。この化合物の分子式を求めよ。ただし、ショウノウのモル凝固点降下定数は  $40.0 \text{ k g K mol}^{-1}$  である。

(原子量 水素: 1.01, 炭素: 12.01, 酸素: 16.00)

《 $C_{12}H_{20}O_4$ 》

[問9] 塩化水銀(II)の融解熱は融点 276°C で  $19.20 \text{ k J mol}^{-1}$  である。塩化水銀(II) ( $HgCl_2$ ) の 50.0 g に塩化水銀(I)の 0.2976 g を溶かした溶液の凝固点は、純粋な塩化水銀(II)より 0.445°C 降下した。塩化水銀(I)の分子量を求めよ。つぎに、塩化水銀(I)の分子式を示せ。(原子量 塩素: 35.45 水銀: 200.59)

《 $474.26 (K_f = 35.454 \text{ k g K mol}^{-1}), Hg_2Cl_2$ 》

## § 4. 浸透圧

$$\pi = \frac{n_2}{V} RT \quad (n_2: \text{溶液中の溶質} \langle 2 \rangle \text{の量} [\text{mol}], \quad V: \text{溶液の体積}) \quad (7)$$

[問10] (a) 1 atmでの純粋な溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu^*$  とする。圧力  $p$  でのその化学ポテンシャル  $\mu$  が

$$\mu = \mu^* + (p - 1 [\text{atm}]) \bar{V} \quad (\text{A})$$

であることを確かめよ。ただし、 $\bar{V}$  は溶媒のモル体積である。

(b) 溶液中の溶媒の化学ポテンシャル  $\mu'$  とする。この溶液中の溶媒のモル分率を  $x_1$  とすると、圧力  $p'$  での溶媒の化学ポテンシャルは、次式となることを示せ。ただし、溶液中の溶媒のモル体積は、純粋な溶媒のモル体積  $\bar{V}$  に等しいとする。

$$\mu' = \mu^* + RT \ln(x_1) + (p' - 1 [\text{atm}]) \bar{V} \quad (\text{B})$$

(c) 両者が平衡状態である ( $\mu = \mu'$ ) とすると、 $p'$  と  $p$  の差  $\pi$  は、

$$\begin{aligned} \pi &= p' - p \\ &= \frac{-RT \ln(x_1)}{\bar{V}} \quad (\text{C}) \end{aligned}$$

となることを確かめよ。

(d)  $\ln(x_1)$  は、 $x_1 \doteq 1$  (すなわち、溶質のモル分率  $x_2 \doteq 0$  の希薄溶液) であるとき、

$$\begin{aligned} \ln(x_1) &= \ln(1 - x_2) \\ &\doteq -x_2 \quad (\text{D}) \end{aligned}$$

と数学的に近似できることを示せ。

(e) この溶液は、溶媒の  $n_1$  mol と、溶質の  $n_2$  mol からできている。溶質の量がきわめて少ない希薄溶液 ( $n_1 \gg n_2$ ) である。この溶液が希薄溶液であるため、溶液の体積  $V$  は、近似的に  $n_1 \bar{V}$  である。このことから、

$$\pi V = n_2 RT \quad (\text{E})$$

となることを確かめよ。

[問11] 血液の浸透圧は  $0.29 \text{ mol/k g}$  の溶液と同じである。浸透圧を求めよ。 《7.1 atm》

[問12] 若い植物細胞の液胞液の溶質濃度は、 $0.4 \text{ mol/k g}$  の溶液と同じである。浸透圧を求めよ。 《10 atm》

[問13] 海水の組成は、約3%のNaCl溶液として近似できる。この場合の浸透圧を求めよ。ここで、NaClは水の中では別々のイオン状態に ( $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の2つのイオン状態に) なるので、濃度はイオンの濃度に換算する必要がある。

NaClの濃度  $1 \text{ mol/k g}$  の溶液は、イオン換算では  $2 \text{ mol/k g}$  である。

(原子量 ナトリウム: 22.99, 塩素: 35.45) 《25 atm》

[問14] 血液の透析に使う溶液は、血液と同じ浸透圧でないといけない。その透析溶液の組成の一例を示す。

塩化ナトリウム (NaCl)  $6.1362 \text{ g/k g}$

塩化カリウム (KCl)  $0.1491 \text{ g/k g}$

塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $0.1838 \text{ g/k g}$

塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0.1017 \text{ g/k g}$

酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )  $0.8203 \text{ g/k g}$

炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ )  $2.1003 \text{ g/k g}$

ブドウ糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )  $1.00 \text{ g/k g}$

この透析溶液の  $36.5^\circ\text{C}$  での浸透圧を求めよ。

ただし、例えば、塩化マグネシウムの場合には、 $0.0005 \text{ mol/k g}$  であるので、イオンに換算した濃度は  $0.0015 \text{ mol/k g}$  である。また、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  は、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  と  $\text{Na}^+$  に、 $\text{NaHCO}_3$  は、 $\text{Na}^+$  と  $\text{HCO}_3^-$  になる。

(原子量 水素: 1.01, 炭素: 12.01, 酸素: 16.00, ナトリウム: 22.99, マグネシウム: 24.31, 塩素: 35.45, カリウム: 39.10, カルシウム: 40.08) 《7.49 atm》

