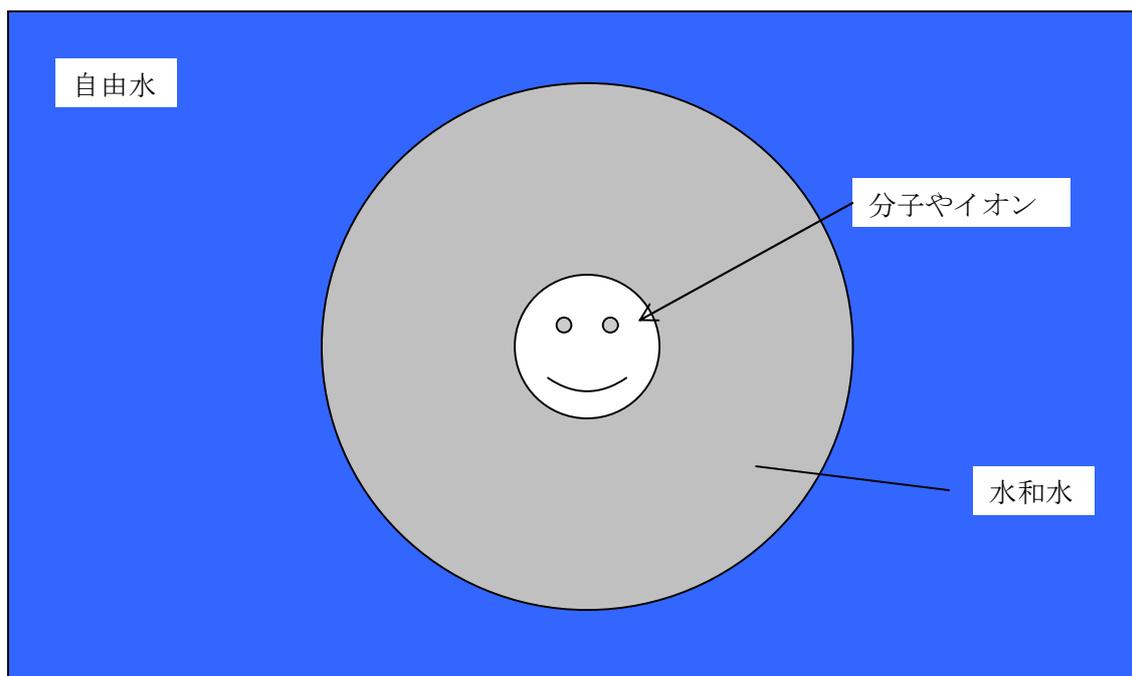


6. 溶液とその性質

72. 物質の溶解性

水和

分子・イオンが溶媒分子に取り囲まれ溶媒中に安定に保持されている状態を溶媒和といい、溶媒が水の場合、とくに水和という。



水和水は分子やイオンと結合した状態で運動する。

自由水は束縛を受けることなく水溶液中を自由に動き回れる。

無極性分子の溶媒和

溶媒が水るとき

水分子間の水素結合 > 水分子と無極性分子間のファンデルワールス力より、水分子が無極性分子の集団を取り囲んでしまう。

溶媒が四塩化炭素など無極性溶媒のとき

溶媒分子間の結合も溶媒分子と無極性分子の結合もファンデルワールス力だから、溶媒分子間の結合力 \approx 溶媒分子と無極性分子間の結合力
よって、個々の無極性分子は溶媒分子に溶媒和される。

アルコールと水の混ざり合い

アルコールは疎水性の炭化水素基と親水性の OH 基をもつ。

メタノール、エタノール、プロパノールなど疎水基の C が 3 以下のアルコールの場合疎水基が小さいため、疎水基どうしのファンデルワールス力は無視できる。

よって、水分子間の結合、水分子とアルコール分子間の結合、アルコール分子間の結合のいずれも主役は水素結合とみなせ、これらのアルコールは任意の割合で水と混ざり合う。

疎水基の C が 4 以上のアルコールの場合

疎水基がアルコールの OH 基と水分子の水素結合の立体障害になる。

また、アルコール分子間のファンデルワールス力も大きくなる。

そのため、

アルコール分子間の結合力、水分子間の結合力 \gg アルコール分子と水分子間の結合力となり、アルコールと水が互いに分離する。

洗剤と水の混ざり合い

洗剤は大きな疎水基と硫酸基など極性の強い親水基の両方をもつため、

水溶液中では、疎水基を内側に、親水基を水側に向けた会合体（ミセル）を形成する。

イオン性化合物の水和

イオン間はイオン結合、イオンと水分子間は極性結合、水分子間は水素結合である。

結合力はイオン結合がもっとも大きい、数では水分子が圧倒的多数なので、

水分子との相互作用により、イオン間の結合が弱められる。

結合力がイオンと水分子間 $>$ イオン間のとき

イオンが水和され、イオン性化合物が溶解する。

結合力がイオン間 \gg イオンと水分子間のとき

イオン性化合物はほとんど水和されず沈殿する。

共有結合性の高いイオン結合の場合

Ag^+ も Cl^- も 1 価のイオンだからイオン結合が弱く、容易に水和されるはずである。

つまり、 AgCl は水によく溶けるはずである。しかし、実際は、水にほとんど溶けない。

これは、 Ag と Cl の電気陰性度の差が小さいことによる。

つまり、 AgCl は共有結合性が高い化合物だからである。

共有結合はイオン結合のように水分子の極性により弱められることがないので、

Ag と Cl の結合は強固であり、そのため水に溶けにくい。

イオンの立体構造と溶解度

結晶が析出するには粒子が規則正しく配列しなければならない。

立体構造が複雑なイオンは規則正しく配列しにくいので結晶化しにくい。

したがって、酢酸イオン CH_3COO^- 、チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ など形が複雑なイオン由来の塩は水に溶けやすい。

73. 溶解度曲線

溶解度問題の解法のコツ

1. 溶解度と比の関係

物質 A の t °C における溶解度(水 100g に溶かすことのできる物質の最大質量)を s とする。

t °C, Q (g)の水に溶かすことができる物質 A の質量を P (g)とすると,

温度 (°C)	物質A(g)	水(g)	溶液(g)
t	s	100	$100 + s$
t	P	Q	$P + Q$

このとき、次の関係が成り立つ。

$$\frac{P}{s} = \frac{Q}{100} = \frac{P+Q}{100+s}$$

たとえば、 P が既知で Q が未知のとき、この関係を使えば Q が求められる。

$$\frac{P}{s} = \frac{Q}{100} \text{ より, } Q = \frac{P}{s} \times 100$$

Q が既知で P が未知のときも同じである。

解説

$$\frac{P}{s} = \frac{Q}{100} \text{ は明らかに成り立つ。}$$

$$\text{ここで, } \frac{P}{s} = \frac{Q}{100} = k \text{ とおくと,}$$

$$P = ks, \quad Q = k \times 100 \text{ より,}$$

$$P + Q = k(100 + s)$$

$$\therefore \frac{P+Q}{100+s} = k$$

$$\text{ゆえに, } \frac{P}{s} = \frac{Q}{100} = \frac{P+Q}{100+s}$$

2. 析出量を求める問題では、析出量を未知数 x (g) とおく。

例題

物質 A が X (g) 溶けた水溶液 Y (g) の温度を t °C まで下げたときの析出量を求めよ。
ただし、析出物は水和物でなく、また、 t °C における物質 A の溶解度を s とする。

解

析出量を x (g) とすると、

析出後の温度 t °C の飽和溶液の溶質、溶液、水の質量は、

溶質 A の質量 = $X - x$ (g)

∵ 析出した物質 A の質量だけ減少するから、 $X - x$ (g)

溶液の質量 = $Y - x$ (g)

∵ 析出した物質 A の質量だけ減少するから、 $Y - x$ (g)

水の質量 = $Y - X$ (g)

∵ 水和物の析出ではないから、水の質量は析出前の溶液と同じである。

これを温度 t °C の溶解度と比較した表にまとめると、次のようになる。

温度 (°C)	物質A(g)	水(g)	溶液(g)
t	s	100	$100 + s$
t	$X - x$	$Y - X$	$Y - x$

したがって、

溶解度との間に次の比の関係が成り立つ。

$$\frac{X - x}{s} = \frac{Y - X}{100} = \frac{Y - x}{100 + s}$$

X, Y, s は既知であるから、この関係式から、 x が得られる。

たとえば、

$$\frac{X - x}{s} = \frac{Y - X}{100} \text{ を使えば、 } x = X - \frac{s(Y - X)}{100} \text{ となる。}$$

注意

析出物が水和物の場合、水も析出することに注意する。

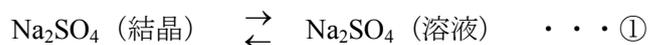
つまり、水の質量も減少することに注意する。

補足

硫酸ナトリウムの析出と溶解平衡

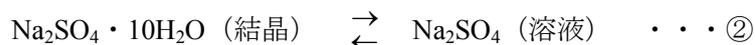
硫酸ナトリウムの結晶を析出させるときの溶液の温度が 32.4°C 以上のとき

無水物の結晶 Na_2SO_4 が析出し、結晶と溶液の間で次の平衡が成立する。



硫酸ナトリウムの結晶を析出させるときの溶液の温度が 32.4°C より低いとき

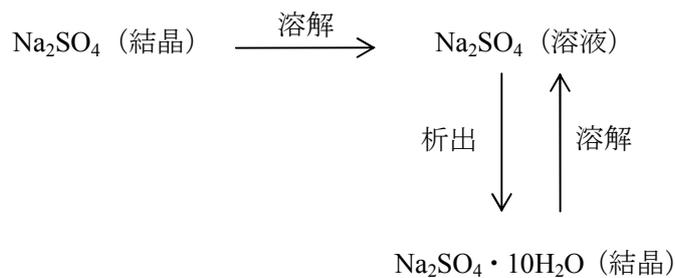
水和物の結晶 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が析出し、結晶と溶液の間で次の平衡が成立する。



①の平衡が成立している溶液の温度下げていき、 32.4°C より低くすると、

Na_2SO_4 の結晶が水に溶けた後再析出するのは、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶である。

つまり、①から②への平衡状態の移行が起こる。よって、 Na_2SO_4 (結晶) はなくなる。



77. 混合気体と溶解度

気体の溶解物質量，気体の標準状態換算溶解体積は分圧に比例する。
問題を解くときは，物質量または標準状態換算体積を用いること。

(1)

窒素が標準状態のとき，1Lの水に標準状態の窒素が23mL溶ける。

↓

窒素が標準状態のとき，1Lの水に窒素が $\frac{23 \times 10^{-3}}{22.4}$ mol 溶ける。

↓

窒素が標準状態のとき，1Lの水に窒素が $\frac{23 \times 10^{-3}}{22.4} \times 28$ g 溶ける。

標準状態の空気中の窒素の分圧は， $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.79 = 0.79 \times 10^5 \text{ Pa}$ だから，
ヘンリーの法則より，1Lの水に溶けている窒素は，

$$\frac{23 \times 10^{-3}}{22.4} \times 28 \text{ g} \times \frac{0.79 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \approx 22.7 \approx 23 \text{ mg} \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

気体の溶解物質量は分圧に比例する。

同温同圧の条件下では，気体の物質量と体積は比例関係にあるから，
溶解体積を標準状態換算体積で統一すれば，その体積も分圧に比例する。

酸素が標準状態のとき，1Lの水に標準状態換算体積で酸素は49mL溶けるから，
0°C， $0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで1Lの水に溶ける酸素の標準状態換算体積は，

$$\text{ヘンリーの法則より，} 49 \times \frac{0.21 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 10.29 \text{ mL}$$

∴ 10 mL …… (答)

補足

ややこしければ，(1)と同様，溶解物質量で考えるとよい。

酸素の溶解物質量は，

$$\frac{49}{22.4 \times 10^3} \times \frac{0.21 \times 10^5}{1 \times 10^5} = \frac{49 \times 0.21}{22.4 \times 10^3} \text{ mol}$$

これを標準状態の気体の体積で表すと，

$$\frac{49 \times 0.21}{22.4 \times 10^3} \times 22.4 \times 10^3 = 10.29 \text{ mL}$$

∴ 10 mL

ヘンリーの法則

A. ヘンリーの法則とは

溶解度が小さい気体（溶媒分子との相互作用が無視できる気体のこと）では、
同温・同体積の溶媒に溶ける**気体の物質質量**は気体の分圧に比例する。

B. ヘンリーの法則問題を解くコツ

物質質量または標準状態換算体積と分圧を使って式を立てる。

- ・溶解する気体の物質質量は分圧に比例する。
- ・溶解する気体の標準状態換算体積は、溶解した気体の物質質量×22.4L とするのが無難。
- ・気相の気体の体積も標準状態換算体積にしたりさらにそれを物質質量にしたりすること。

連立方程式を立てないと解けない問題の対処

- ・物質質量の方程式または標準状態換算体積を使って方程式を立てる。
- ・ヘンリーの法則問題でつくる連立方程式の式の多くは、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{容器内の成分気体 X の総物質質量またはその標準状態換算体積についての関係式} \\ \text{容器内の成分気体 X の分圧の状態方程式} \end{array} \right.$$

の構成である。

注意（重要）

連立方程式は1つの成分気体についての式にしなければならない。

2つ以上の成分気体についての式にすると、答の誤差が大きくなってしまう。

78. 溶液の濃度と調製

(1)

(ア)

質量パーセントより、

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{360\text{g}}{1000\text{g}}$$

この分母を体積 L に、分子を物質量 mol に変換すればよい。

よって、

$$\frac{\frac{360}{46}\text{mol}}{1000\text{g} \times \frac{1}{0.940}\text{mL/g} \times \frac{1}{1000}\text{L/mL}} = \frac{360 \times 0.940}{46} \approx 7.35\text{ mol/L}$$

∴ 7.4mol/L

(イ)

水 1kg に対し水酸化カリウムが 4mol 溶けているから、

このときの溶液と溶質の質量はそれぞれ

$$1000 + 4 \times 56 = 1224\text{ g}, \quad 4 \times 56 = 224\text{ g}$$

よって、溶液 60g に溶けている水酸化カリウムは $60 \times \frac{224}{1224} \approx 10.9\text{ g}$

∴ 11g

(ウ)

(イ) より、

水酸化カリウムの質量 10.9g, 水を 40g 加えた水溶液の質量 100g

それぞれを物質量 mol と体積 L に変換すればよい。

$$\text{水酸化カリウムの物質量} = \frac{10.9}{56}\text{ mol}$$

$$\text{水溶液の体積} = \frac{100}{1.17} \times \frac{1}{1000} = \frac{1}{11.7}\text{ L}$$

よって、 $\frac{10.9}{56}\text{ mol} \div \frac{1}{11.7}\text{ L} \approx 2.27\text{ mol/L}$

∴ 2.3 mol/L

(3)

求める濃硫酸の体積を x mL とすると,

濃硫酸の質量は,

$$1.84x \text{ g}$$

質量パーセントより,

$1.84x$ g の濃硫酸に溶けている硫酸の質量は,

$$1.84x \times 0.96 \text{ g} \quad \dots \textcircled{1}$$

6.0 mol/L の希硫酸に溶けている硫酸の質量は,

$$6.0 \times 98 \times 0.5 \text{ g} \quad \dots \textcircled{2}$$

$\textcircled{1} = \textcircled{2}$ より,

$$1.84x \times 0.96 = 6.0 \times 98 \times 0.5$$

$$\therefore x \approx 166 \text{ mL}$$

よって, 1.7×10^2 mL

79. 蒸気圧と沸点上昇

ラウールの法則と蒸気圧降下・沸点上昇

蒸発とは

十分大きな運動エネルギーをもった液体分子がまわりの分子との引力を振りきって空間へ飛び出す現象が蒸発である。

したがって、分子間の引力が大きい液体は蒸発しにくい。

たとえば、ジエチルエーテルは同温の水よりはるかに蒸発しやすいが、

これは、分子間の結合が水分子の場合、水素結合であるのに対し、

ジエチルエーテル分子の場合、水素結合より弱いファンデルワールス力であるためである。

蒸気圧とは

容器に液体を入れると、液体分子のモル濃度は一定なので、一定の速さで蒸発する。

つまり、一定の速さで気体分子になる。

気体分子は、蒸発の進行に伴いその数が増加していくが、

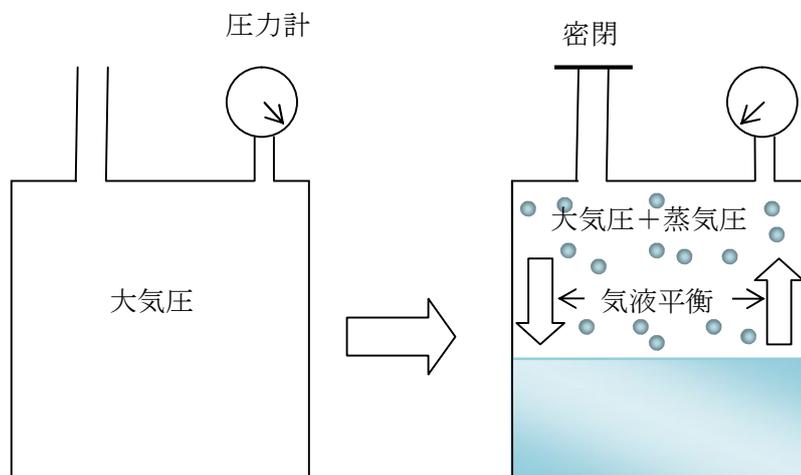
同時に、液面で液体分子の引力に捕われることにより、液化する分子の数も増加していく。

やがて、単位時間あたりに気体になる分子の数と液体になる分子の数が等しくなり、

見かけの上で何の変化も起こっていない状態になる。

つまり、液体分子が蒸発する速さと気体分子が液体になる速さがつり合った状態になる。

この状態を気液平衡、このときの気体の圧力を蒸気圧という。



変化した圧力の大きさ = 蒸気圧

ラウールの法則

フランソワ・ラウール（フランス）

生涯の大半を溶液の蒸気圧の測定に費やし、混合物中に含まれる各成分の蒸気分圧、つまり、溶液と動的平衡にある各成分の蒸気分圧を測定することによって、以下の一般則（ラウールの法則）を確立した。

理想溶液中の溶媒 A が示す蒸気分圧 P_A は、純物質 A の蒸気圧を P_A^* とすると、その溶液における A のモル分率 x_A に比例する。

$$P_A = x_A P_A^*$$

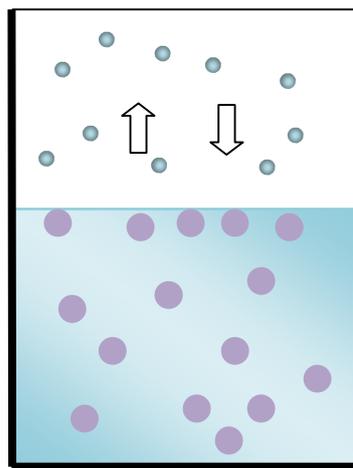
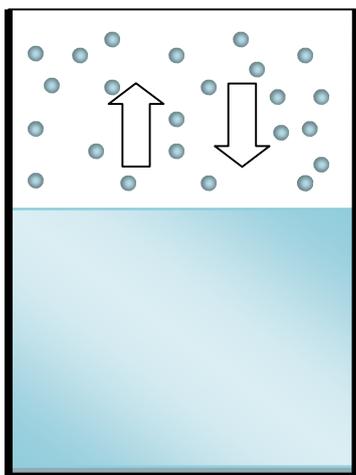
これは以下の理由による。

下図左：純溶媒 A の気液平衡状態

下図右：不揮発性の溶質 B を溶媒 A に溶かした希薄溶液の気液平衡状態
（ただし、A と B の分子間力は無視できるものとする）

A は液面全体から蒸発できる。

液面に存在する溶質 B のため
A の蒸発が妨げられる。



純溶媒 A：溶媒 A の蒸発面積＝液面の面積

希薄溶液：液面に存在する不揮発性の溶質 B のため、溶媒 A の蒸発面積＜液面の面積

よって、単位時間に蒸発する溶媒 A の分子数、つまり溶媒 A が蒸発する速さが純溶媒に比べ小さくなり、それだけ少ない気体分子数で気液平衡に達する。

その結果、蒸気圧が純溶媒より小さくなる。

蒸気圧降下

純溶媒 A の蒸気圧とその希薄溶液における溶媒 A の蒸気圧との差を蒸気圧降下という。

ラウールの法則の式 $P_A = x_A P_A^*$ だから、

$$\text{蒸気圧降下 } \Delta P_A = P_A^* - P_A = (1 - x_A) P_A^* \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、

溶媒 A のモル数を n_A 、不揮発性溶質 B の溶液中のモル数を n_B とすると、

$$A \text{ のモル分率 } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より、

$$\Delta P_A = \left(1 - \frac{n_A}{n_A + n_B} \right) P_A^* = \frac{n_B}{n_A + n_B} P_A^* = \frac{n_B}{n_A \left(1 + \frac{n_B}{n_A} \right)} P_A^*$$

ここで、 $n_A \gg n_B$ より、 $\frac{n_B}{n_A} \ll 1$ だから、 $1 + \frac{n_B}{n_A} = 1$ としてよい。

よって、

$$\Delta P_A = \frac{n_B}{n_A} P_A^* \quad \dots \textcircled{3}$$

溶媒 A の分子量と質量をそれぞれ M_A 、 W [kg] とすると、

$$n_A \times M_A = 1000W \text{ [g] より、}$$

$$n_A = \frac{1000W}{M_A} \quad \dots \textcircled{4}$$

③, ④より、

$$\Delta P_A = \frac{M_A P_A^*}{1000} \cdot \frac{n_B}{W} \quad \dots \textcircled{5}$$

$\frac{M_A P_A^*}{1000}$ は溶媒 A の温度で決まる定数で、これを k とおき、

$\frac{n_B}{W}$ [mol/kg] は溶液中の溶質 B の全質量モル濃度で、これを m とおくと、

⑤式は、

$$\Delta P_A = km \quad \dots \textcircled{6}$$

となる。

つまり、蒸気圧降下は、溶液中の溶質 B の全質量モル濃度に比例する。

沸点上昇

蒸気圧が降下すると，蒸気圧が大気圧と等しくなる温度，すなわち沸点が上昇する。
 溶液の沸点と溶媒の沸点の差を沸点上昇といい，これを ΔT_b とする。

非常に狭い温度範囲をとると，純物質とそれを溶媒とする希薄溶液の蒸気圧曲線は下図に示すように平行とみなせる。

したがって，沸点上昇 ΔT_b と蒸気圧降下 ΔP の比 $\frac{\Delta T_b}{\Delta P} = \alpha_b$ (α_b は定数) としてよい。

よって， $\Delta T_b = \alpha_b \Delta P$

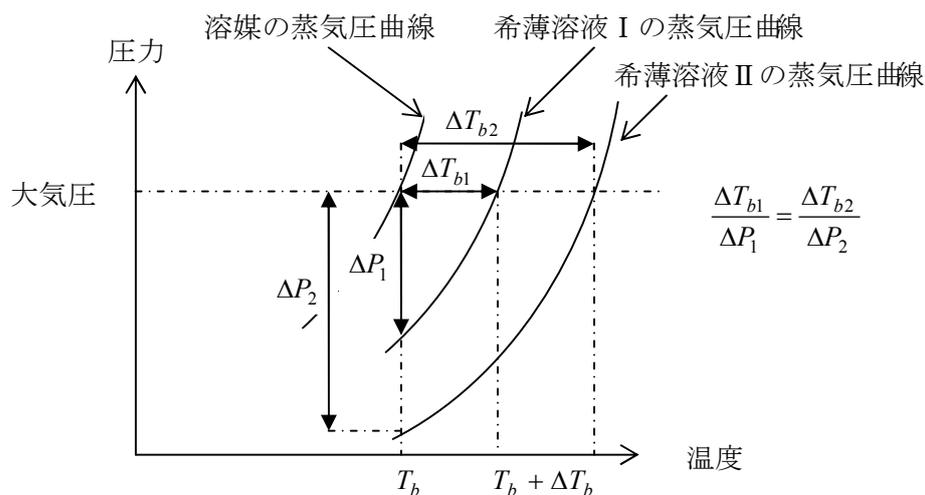
これと⑥より，

$$\Delta T_b = \alpha_b km$$

$\alpha_b k = k_b$ とおくと，

$$\Delta T_b = k_b m \quad \dots \textcircled{7}$$

(k_b をモル沸点上昇といい，質量モル濃度 1mol/L あたりの溶媒の沸点上昇度を指す)



80. 凝固点降下

凝固点降下のしくみ

仮に、溶媒を A とすると、凝固点では、液体 A \rightleftharpoons 固体 A の平衡が成立している。

(i)

上の平衡が成立している凝固点の純溶媒 A に溶質を加え、その温度を保ったまま、溶媒を A とする希薄溶液を調製すると、A のモル濃度が純溶媒のときより小さくなるので、ルシャトリエの原理により、上の平衡が左に片寄り、液体 A のモル濃度が増加する。しかし、液体 A のモル濃度が増加したところで、純溶媒のときの濃度より小さいので、固体 A は全部融解してしまう。

(ii)

エネルギー的には、液体のエネルギーは固体のエネルギーより大きいから、

「液体 A \rightarrow 固体 A」(凝固) は発熱変化である。

よって、ルシャトリエの原理より、温度を下げると凝固が進む。

(i), (ii) より、

希薄溶液にしたときの固体 A の融解を阻止するためには、

つまり、新たに「液体 A \rightleftharpoons 固体 A」の平衡状態にするためには、

温度を下げればよいことになり、この新しい平衡状態の温度が希薄溶液の凝固点である。

あるいは、次のようにも解釈できる。

変化というものは、「エネルギーが小さくなる向き」、「乱雑さが増す向き」に進む。

両方の向きが同じならば問題ないが、

異なる場合は、より影響力が大きい方が変化の向きを決定する。

「エネルギーが小さくなる向き」の影響力 > 「乱雑さが増す向き」の影響力ならば、

「エネルギーが小さくなる向き」に、逆ならば、「乱雑さが増す向き」に変化する。

凝固点では、

「エネルギーが小さくなる向き」、つまり「液体 A \rightarrow 固体 A」の効果と

「乱雑さが増す向き」、つまり「液体 A \leftarrow 固体 A」の効果がつりあっている。

希薄溶液は溶質が存在するため、同温の純溶媒より乱雑さが大きいので、

「乱雑さが増す向き」、つまり「液体 A \leftarrow 固体 A」の効果が純溶媒の場合より大きい。

よって、純溶媒の凝固点と同じ温度では、固体 A の融解が進む。

したがって、これを阻止し、両方の効果をつりあわせるには、

希薄溶液と固体 A の乱雑さの差を小さくし、両方の効果をつりあわせればよい。

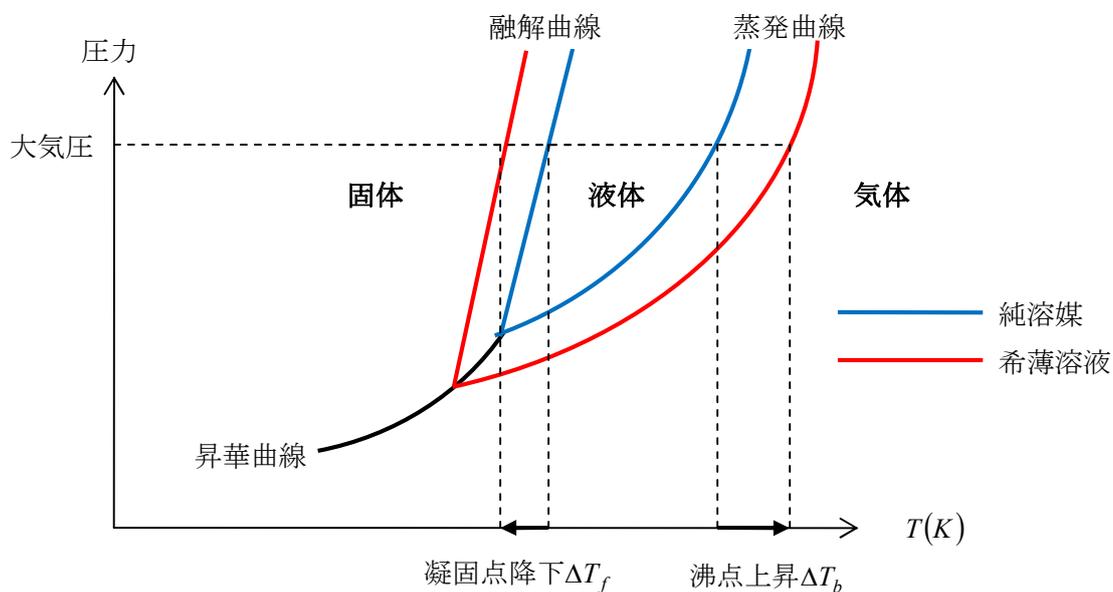
では、どうすればよいかというと、

温度を下げると、液体中の分子の乱雑さは小さくなるが、

固体中の分子は、その運動が強く束縛されているため、ほとんど変化しない。

よって、温度を下げれば希薄溶液と固体 A の乱雑さの差が小さくなり、

両方の効果をつりあわせることができる。このときの温度が希薄溶液の凝固点となる。



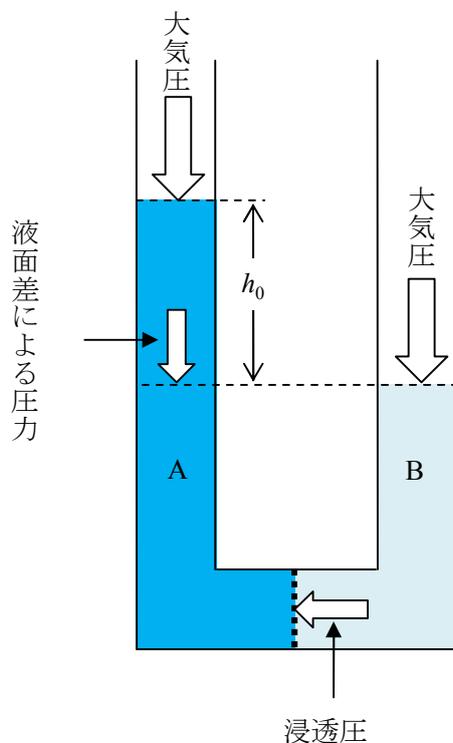
上図より希薄溶液の凝固点降下も沸点上昇同様に理解できる。

純溶媒のモル凝固点降下を k_f ，溶液中の溶質の全質量モル濃度を m とすると，

$$\text{凝固点降下度 } \Delta T_f = k_f m$$

となる。尚，溶媒が水の場合，融解曲線の傾きは負である。

81. 水溶液の浸透圧



液面の高さが一定になった状態では、

A 側の液面を下げようとする圧力：A の液面にはたらく大気圧＋液面差による圧力

A 側の液面を上げようとする圧力：B の液面にはたらく大気圧＋浸透圧

がつり合っているから、

A の液面にはたらく大気圧＋液面差による圧力＝B の液面にはたらく大気圧＋浸透圧

大気圧は等しいから、つり合いの式は

液面差による圧力＝浸透圧

となる。

また、液面差による圧力は A と B の液面差に比例する。

よって、

浸透圧に変化がなければ $h_x = h_0$

浸透圧が大きくなると $h_x > h_0$

浸透圧が小さくなると $h_x < h_0$

となる。

浸透圧 $\Pi = cRT$ (c ：モル濃度， R ：気体定数， T ：絶対温度)

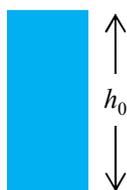
ただし、この場合のモル濃度は溶質粒子のモル濃度である。

たとえば、1mol/L の NaCl 水溶液なら 2mol/L としなければならない。

液面差による圧力について

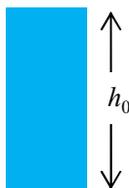
液面差による圧力とは、

B の液面より上の A の部分

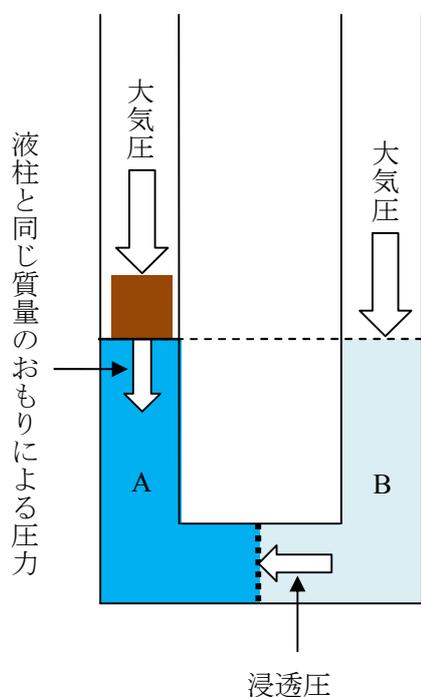


が A の B と同じ高さの液面に及ぼす圧力をいう。

わかりにくければ、液柱



を同じ質量のおもり  で置き換えればよい。



(1)

絶対温度が高くなるからブドウ糖水溶液の浸透圧が大きくなる。

よって、 $h_x > h_0$

(2)

ブドウ糖水溶液の濃度が小さくなるからブドウ糖水溶液の浸透圧も小さくなる。

よって、 $h_x < h_0$

(3)

$\Pi = cRT$ の c は、溶質粒子のモル濃度である。よって、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の食塩水の場合 $c = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ となり、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のブドウ糖水溶液より浸透圧が大きい。

よって、 $h_x > h_0$

浸透圧

1. 透過性による膜の分類

不透膜：溶液または混合気体のどの成分も通さない膜

ラップフィルム・ガラス板など

全透膜：溶液または混合気体のどの成分も通す膜

ろ紙・細胞壁など

半透膜：小さな孔があり、溶液または混合気体の一部の成分だけを通す膜

厳密には溶媒の分子だけを通す理想的な膜をいう。

半透膜といっても孔の大きさによりいろいろなタイプがあり、

スクロースのような低分子が透過できない小さな孔の半透膜もあれば、

分子量 10000 以上の高分子が透過できない大きな孔の半透膜もある。

セロハン膜・細胞膜（不完全な半透膜）など

2. 拡散と浸透

溶液は溶質（溶かされている物質）と溶媒（物質を溶かすもの）から成る。

純水に青インク溶液を一滴落とすと、はじめは、落としたところだけ濃い青色になるが、やがて均一なうすい青色溶液になる。

これは青インク溶液の青インク（溶質）が純水へ移動し、

純水（純溶媒）の水分子（溶媒分子）が青インク溶液へと移動したためである。

溶質が溶媒中を拡がって散っていくことを拡散といい、

純溶媒分子が溶液中へ移動することを浸透という。

補足

乱雑さのパラメータ：エントロピー

自然に起こる変化がどの向きに起こるかを決定するのはエネルギーと乱雑さであり、エネルギーが小さくなる向きまたは乱雑さが増す向きに変化が起こる。

重い気体に軽い気体を上層すると、はじめこそ重い気体の下層、軽い気体の上層の 2 層に分かれているが、十分時間が経つと重い気体と軽い気体が一樣に混ざり合ってしまう。

食塩水に水を上層する場合も同じである。食塩水のほうが水より重いにもかかわらず、十分時間が経つと均一な溶液になってしまう。

これは、自然界ではより乱雑になる方向へと変化が起こる傾向があるためである。

乱雑さが増す例に、拡散、混合、分解などがある。

気体分子も溶質も溶媒もできるだけ分散し乱雑に混ざり合っているほうが安定なのである。

この乱雑さの尺度をエントロピーという。

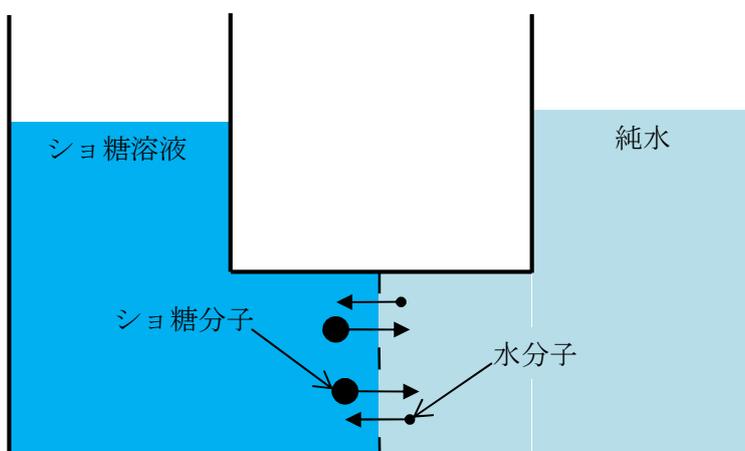
3. 全透膜と半透膜で見られる現象の違い

シヨ糖溶液と純水を準備し、膜で仕切られたビーカーの両側にそれぞれの液を液面の高さが等しくなるように入れる。

全透膜で仕切られたとき

シヨ糖溶液中のシヨ糖分子の純水中への拡散と純水中の水分子のシヨ糖溶液中への浸透の両方が起こる。

シヨ糖分子と水分子の移動の速さの違いのため、途中過程では液面差が生じるが、最終的には、均一に混ざり合ってしまうため、液面の高さは変わらない。

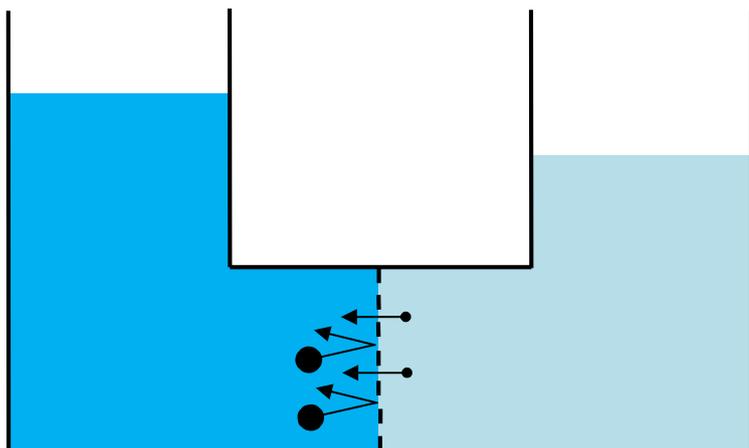


半透膜で仕切られたとき

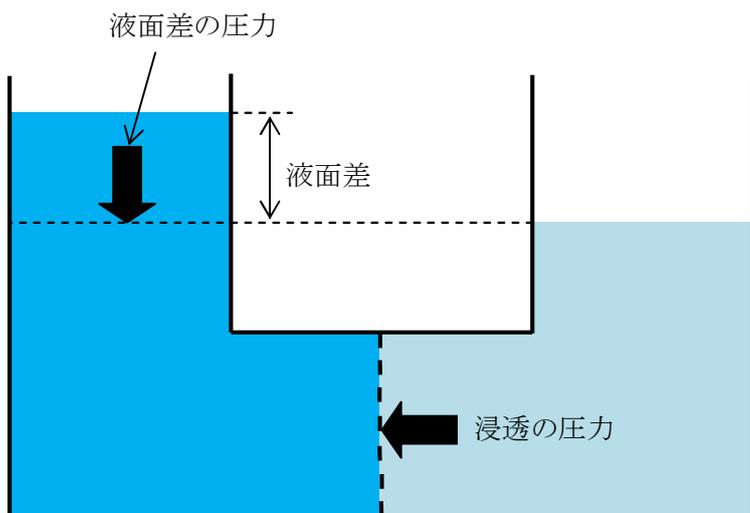
半透膜は理想的な半透膜であり、ショ糖は通過できないものとする。

ショ糖分子は純水へ拡散できないが、純水の水分子はショ糖溶液中に浸透できる。

その結果、ショ糖溶液の液面は上がっていき、純水の液面は下がっていく。



やがて、水がショ糖溶液へ浸透する圧力と液面差による圧力、すなわち水を押し戻そうとする圧力が釣り合い液面差が一定になる。



4. 浸透圧

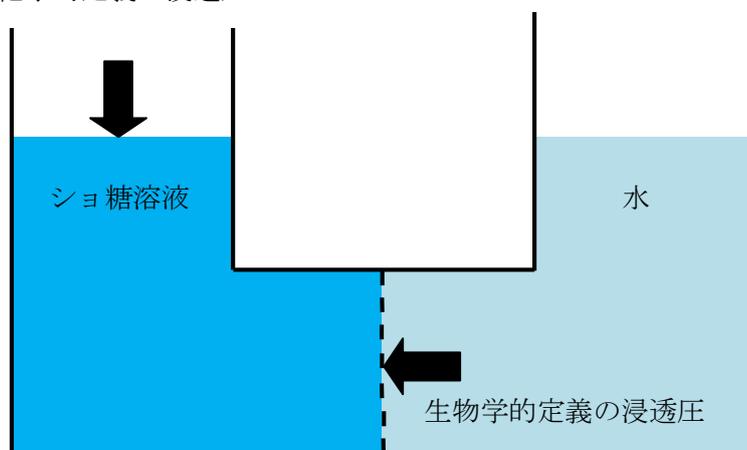
化学の浸透圧と生物の浸透圧の定義

溶液と純水が半透膜で仕切られているとき純水が溶液に浸透してくるので、その浸透を阻止するためには溶液に圧力をかける必要があり、この圧力を化学では溶液の浸透圧という。

一方、生物では、水が浸透する圧力そのものを浸透圧という。

見方が違うだけで、浸透圧の大きさは化学でも生物でも同じである。

化学的定義の浸透圧



浸透圧と溶液の濃度

シヨ糖溶液が濃ければ濃いほどそれを薄めようと純水が勢いよく浸透してくるので、それを阻止するために高い圧力を必要とする。

すなわち溶質が同じ溶液で比較すると、濃い溶液ほど浸透圧が高い。

また、浸透圧が高い溶液と低い溶液を半透膜で仕切ると、

両溶液の浸透圧を等しくしようと浸透圧の低い溶液の溶媒が浸透圧の高い溶液へ浸透する。

浸透圧の原因についての考え方と浸透圧の公式 $\Pi = CRT$

純水中の水分子と水溶液中の水分子は半透膜を介して互いに圧力を及ぼし合うが、同温条件下なら、単位体積あたりの分子数で勝る純水の方が大きい(数は勢力となるのだ)。

したがって、水分子の単位体積あたりの数だけで考えてよい理想的な系であれば、純水と水溶液の圧力の比はそれぞれの水分子のモル分率の比と一致する。

ただし、この場合の水溶液は、溶質の影響を受けない理想的な希薄溶液とする。

ここで、同温・同体積の純水とこの理想的な希薄溶液を考える。

同体積としたのは、処理の煩雑さを避けるためである。

希薄溶液の溶質粒子の総物質量を n_1 、水分子の物質量を n_2 、純水に対する圧力を p_d

純水の希薄溶液に対する圧力を p_s とすると、

希薄溶液の水分子のモル分率 $= \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ 、純水の水分子のモル分率 $= 1$ だから、

$$\frac{p_d}{p_s} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ より, } p_d = \frac{n_2}{n_1 + n_2} p_s$$

よって、

$$\begin{aligned} |\Delta p| &= p_s - p_d \\ &= p_s - \frac{n_2}{n_1 + n_2} p_s \\ &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} p_s \\ &= \frac{n_1}{n_2 \left(\frac{n_1}{n_2} + 1 \right)} \\ &\approx \frac{n_1}{n_2} p_s \quad \left(\because n_1 \ll n_2 \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} \approx 0 \right) \end{aligned}$$

$$\therefore |\Delta p| \approx \frac{n_1}{n_2} p_s \quad \dots \textcircled{1}$$

純水の水分子の物質量については、

純水は希薄溶液と同体積で、

希薄溶液の溶質粒子の総物質量 n_1 と水分子の物質量 n_2 の量的関係は、 $n_1 \ll n_2$ だから、

純水の水分子の物質量も n_2 としてよい。

ここで、

水分子は液相という空間で分子運動しているから、

これを気相での理想気体分子の運動と同じように考え、

理想気体の状態方程式を適用してみる。

つまり、理想気体の状態方程式の気体の体積の項に純水の体積 V を、
気体の物質量の項に水の物質量 n_2 をあてはめると、

$$p_s V = n_2 RT \text{ より,}$$

$$p_s = \frac{n_2 RT}{V} \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より,

$$\begin{aligned} |\Delta p| &\approx \frac{n_1}{n_2} p_s \\ &= \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{n_2 RT}{V} \\ &= \frac{n_1}{V} RT \end{aligned}$$

$|\Delta p|$ は浸透圧 Π を、 $\frac{n_1}{V}$ は溶質粒子のモル濃度 C を表すから、

浸透圧の式 $\Pi = CRT$ が得られる。

補足

半透膜の両側に架空の非常に薄い気体（蒸気）の層を仮定すると、
溶液の蒸気圧は純溶媒より小さいから、半透膜を挟んで両液間に圧力差が生じる。
これが浸透圧であるという考え方もある。

オランダの物理化学者ファントホフは、
ドイツの植物学者ベッファーがスクロース水溶液の浸透圧を測定した実験結果から、
実験式 $\Pi = kCT$

(Π : 浸透圧, k : 比例定数, C : 総溶質粒子のモル濃度, T : 絶対温度) を導き、
比例定数 k が気体定数 R と一致することを見出した。

まとめ

浸透圧に関するファントホフの法則（浸透圧の公式）

$$\Pi = CRT \leftrightarrow \Pi = \frac{n}{V} RT \leftrightarrow \Pi V = nRT$$

Π : 浸透圧, C : 総溶質粒子のモル濃度, R : 気体定数, T : 絶対温度, V : 溶液の体積,
 n : 溶質の総物質量

純水の場合 $n = 0$ だから、浸透圧 $\Pi = 0$ である。

82. 沸点, 凝固点, 浸透圧**(3)**

冷却し続けると、まず水だけが凝固し、続いて水和物が凝固する。

水和物の凝固物を共晶という。

純粋な氷が 50g できたとき、 Na^+ と Cl^- 合わせて 0.020mol が純水 50g に溶けているから、

質量モル濃度は、 $\frac{0.02}{0.050} = 0.40 \text{ mol/kg}$ で、B 液の濃度の 8 倍である。

溶媒が同じだから凝固点降下と質量モル濃度は比例の関係にあるから、

凝固点降下は、 $-0.093 \times 8 = -0.744 \text{ K}$

純水の凝固点 0°C より、求める凝固点は -0.74°C

問題タイトルに「浸透圧」とあるのは印刷ミスで、

改訂前の小問(4)のことである。

小問(4)

溶液 B の 27°C における浸透圧は、 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。

溶液 A を 57°C にしたときの浸透圧 [Pa] を求めよ。

解

$$\Pi_B = 1.2 \times 10^5 \approx \frac{0.010}{0.200} \times R \times (273 + 27) \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\Pi_A \approx \frac{0.010}{0.100} \times R \times (273 + 57) \quad \dots \textcircled{2}$$

$\frac{\textcircled{2}}{\textcircled{1}}$ より、

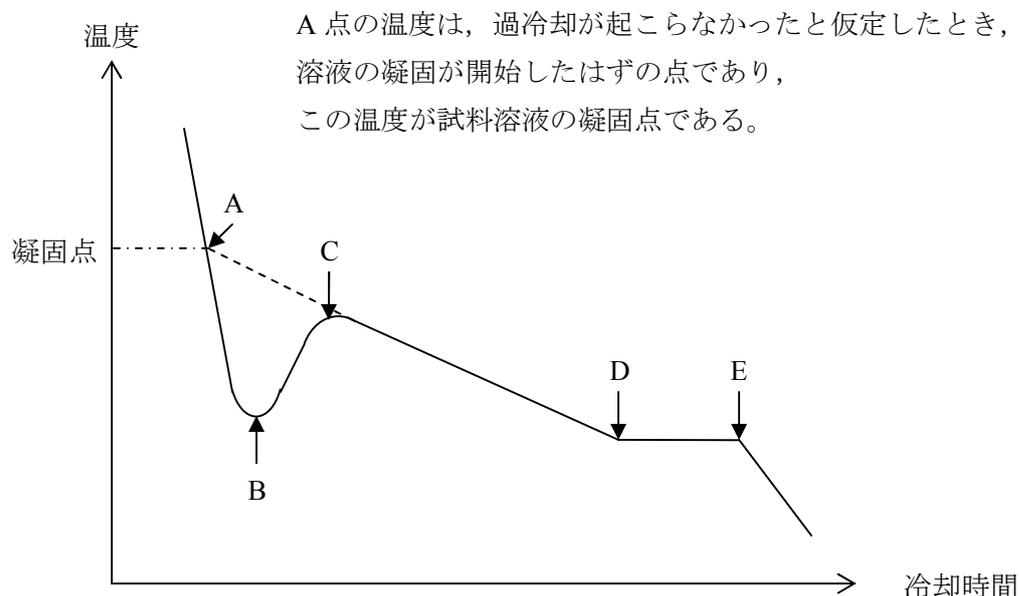
$$\frac{\Pi_A}{1.2 \times 10^5} \approx \frac{\frac{0.010}{0.100} \times R \times (273 + 57)}{\frac{0.010}{0.200} \times R \times (273 + 27)}$$

$$\Pi_A \approx 1.2 \times 10^5 \times 2 \times \frac{330}{300} = 2.64 \times 10^5$$

よって、

$$2.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

水溶液の冷却曲線



解説

AB 間：過冷却（溶液，純溶媒に共通の現象）

液体を冷却し凝固点以下の温度になってもなかなか結晶格子が生成せず凝固が始まらない。
この現象を過冷却という。

過冷却の程度はまちまちで、水の場合、純度の高い水を表面が滑らかな容器に入れ、
振動を与えずゆっくりと、つまりできるだけ分子を刺激しないようにして冷却すれば、
より過冷却が進む。

過冷却水の作り方

http://book.geocities.jp/white_rime/kareikyaku.htm

BC 間：過冷却からの脱出（溶液・純溶媒に共通の現象）

機械的振動やちりなどの不純物は結晶格子を生成しやすくする。

十分温度が低くなるか過冷却水がこれらの刺激を受けると、
結晶格子が生成し、それを核に凝固が急速に進む。

このとき、多量の凝固熱が発生するので、
凝固の発熱量 > 寒剤が溶液から奪う熱量
となり、溶液温度も急上昇する。

一方、溶液の温度が上昇するにつれ、ルシャトリエの法則により、温度を低下させよう
とする方向（吸熱方向）への状態変化の速度、すなわち融解速度が増加していく。

やがて、凝固による発熱量と融解と寒剤による吸熱量がつり合い、
溶液の温度上昇が止む。これが C 点である。

CD 間：溶媒の凝固の進行（純溶媒のグラフは水平）

凝固により溶液の濃度が高くなると凝固点が降下するので、凝固が進むにつれ溶液の温度が下がっていく。

DE 間：共晶（溶液で起こる現象）

D で水がすべて凝固する。

さらに冷却を続けると、溶質と水和水と一緒に凝固し始める。

このときできる凝固物を共晶または共融混合物という。

共晶では、溶質と水和水の物質質量比は一定なので、

共晶が進む過程の温度は一定である。

E 以後

E 点ですべてが固体になり、固体は寒剤に熱を奪われ温度が下がっていく。

85. 水和物の溶解度と結晶の析出量

(1)

別解

求める硫酸銅 (II) 五水和物の質量を x g とすると,

$$\begin{aligned} \text{硫酸銅の質量} &= x \times \frac{\text{CuSO}_4 \text{のモル質量}}{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{Oのモル質量}} \\ &= x \times \frac{160}{250} \\ &= \frac{16}{25}x \end{aligned}$$

飽和溶液の溶質の質量(g)	飽和溶液の質量(g)
40	140
$\frac{16}{25}x$	100

より,

$$x = \frac{40 \times 100}{140} \times \frac{25}{16} \approx 44.6 \approx 45 \text{ g} \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

別解

60°Cの飽和溶液の質量は, 140g の飽和溶液の質量の $\frac{100}{140} = \frac{5}{7}$ だから,求める析出質量 = 60°C, 140g の飽和溶液を 20°Cまで冷却したときの析出質量 $\times \frac{5}{7}$

86. ヘンリーの法則

ヘンリーの法則

A. ヘンリーの法則とは

溶解度が小さいある気体（溶媒分子との結合力が無視できる気体）が、
同温・同体積の溶媒に溶けるとき、

溶解可能な気体の物質量または標準状態換算体積はその気体の分圧に比例する。

つまり、気体の分圧が P のとき、

ある温度・ある体積の溶媒に n mol または標準状態に換算して V L 溶けるとすると、

分圧が kP のとき、その溶媒に kn mol または標準状態に換算して kV L 溶ける。

B. ヘンリーの法則問題を解くコツ

気体の物質量または標準状態換算体積と気体の分圧を使って立式する。

- ・溶解する気体の物質量は分圧に比例する。
- ・溶解する気体の標準状態換算体積は、溶解する気体の物質量 $\times 22.4$ L とするのが無難。
ただし、「標準状態における気体 1mol の体積を 22.4L とする」という条件が
与えられている場合に限る。
- ・気相中の気体についても物質量または標準状態換算体積を使って立式する。

連立方程式を立てないと解けない問題への対処

- ・物質量または標準状態換算体積を使って方程式を立てる。
- ・ヘンリーの法則問題の連立方程式の式の多くは、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{気体 X の総物質量 (あるいは標準状態換算総体積) 保存則の式} \\ \text{気相中の気体 X の状態方程式} \end{array} \right.$$
 の構成である。

(1)

ヘンリーの法則より、溶解する気体の物質量または標準状態換算体積は分圧に比例する。

ここでは、溶解する気体の物質量が分圧に比例することを使えばよい。

表より、分圧が 1.0×10^5 Pa の CO_2 の水 1.00L に対する溶解度は、 3.9×10^{-2} mol だから、

分圧が 2.0×10^5 Pa の CO_2 の水 1.00L に対する溶解物質量は、

$$3.9 \times 10^{-2} \times \frac{2.0 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 7.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって、求める質量 = $7.8 \times 10^{-2} \times 44 = 3.432 \approx 3.4$ g …… (答)

ヘンリーの法則の典型問題

総物質量保存則の式と気体の状態方程式を立式して解けばよい。

操作 (ア) と操作 (イ) における CO₂ の総物質量保存則の式

- CO₂ の総物質量は操作 (ア) と操作 (イ) で保存される。
- CO₂ の総物質量は、溶解している CO₂ の物質量と気体の CO₂ の物質量の和である。

操作 (ア) の結果から求めた CO₂ の総物質量

溶解している CO₂ の物質量は、(1)より、 $7.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$

気体の CO₂ の物質量は、状態方程式より、

$$\frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.2 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 20) \text{ K}} \approx 1.64 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって、

$$\text{CO}_2 \text{ の総物質量は、 } 7.8 \times 10^{-2} + 1.64 \times 10^{-2} = 9.44 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{1}$$

操作 (イ) の結果から求めた CO₂ の総物質量

平衡状態での CO₂ の圧力を $p \text{ Pa}$ 、気体の CO₂ の物質量を $x \text{ mol}$ とすると、

溶解している CO₂ の物質量は、(1)と同様にして、 $7.7 \times 10^{-2} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5} \text{ mol}$

これと気体の CO₂ の物質量 $x \text{ mol}$ より、

$$\text{CO}_2 \text{ の総物質量は、 } 7.7 \times 10^{-2} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5} + x \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

①=②より、

$$7.7p \times 10^{-7} + x = 9.44 \times 10^{-2} \quad \dots \textcircled{3}$$

操作 (ア) と操作 (イ) における気体の CO₂ の状態方程式の関係

理想気体の状態方程式の使い方

計算の煩雑さを避けたいので、できることなら気体定数 R は使いたくない。
そこで R が定数、すなわち一定であることを活かして、 $PV = nRT$ を変形し、
比例式： $\frac{PV}{nT} = \text{一定}$ または $\frac{nT}{PV} = \text{一定}$ にし、これを利用すればよい。

気相の体積 0.2 L は変化しないから、

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ において、 V も定数扱いとなる。

よって、 $\frac{P}{nT} = \frac{R}{V}$ より、 $\frac{P}{nT} = \text{一定}$

よって、操作 (ア) と操作 (イ) の気相中の二酸化炭素について、

関係式 $\frac{2.0 \times 10^5}{1.64 \times 10^{-2} \times 273} = \frac{p}{x \times (273 + 20)}$ が成り立つ。

$$\text{よって、 } 1.64 \times 10^{-2} \times 273p = 2.0 \times 10^5 \times 293x \quad \therefore x = \frac{1.64 \times 273}{2.0 \times 293} p \times 10^{-7} \quad \dots \textcircled{4}$$

④を③に代入することにより,

$$7.7p \times 10^{-7} + \frac{1.64 \times 273}{2.0 \times 293} p \times 10^{-7} = 9.44 \times 10^{-2}$$

$$\therefore p \approx 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

水は液体の状態を保っているから、これが気体の圧力となる。

よって、 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ……(答)

また、水に溶けている CO_2 の物質量は,

$$7.7 \times 10^{-2} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5} = 7.7p \times 10^{-7} \text{ mol だから,}$$

その質量は、 $7.7p \times 10^{-7} \times 44 = 7.7 \times 1.1 \times 10^5 \times 10^{-7} \times 44 \approx 3.7 \text{ g}$ ……(答)

(3)

容器の体積を変えないから、 CO_2 の分圧は変化しない。

よって、ヘンリーの法則より、水に溶けている二酸化炭素の質量も(2)から変化しない。

よって、水に溶けている二酸化炭素の質量は、 3.7 g ……(答)

全圧 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa} = \text{CO}_2$ の分圧 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa} + \text{N}_2$ の分圧より、 N_2 の分圧 $= 0.90 \times 10^5 \text{ Pa}$

これとヘンリーの法則および N_2 のモル質量 $= 28 \text{ g}$ より、

$$\text{水に溶けている } \text{N}_2 \text{ の質量} = 1.0 \times 10^{-3} \times \frac{0.90 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} \times 28 = 2.52 \times 10^{-2} \approx 3 \times 10^{-2} \text{ g} \quad \dots\dots(\text{答})$$

確認問題

ピストン付きシリンダー内で 1.0 L の液体の水と 1.0 L の空気 (窒素 80%, 酸素 20%) が標準状態で平衡状態にある。

これをピストンで圧縮し、シリンダー内を 2.0 atm , 0° C の平衡状態にしたところ、気相の空気の体積が 0.47 L になった。

尚、 1.0 L の水への溶解度は、標準状態で窒素 0.023 L , 酸素 0.049 L であり、

これらの水への溶解はヘンリーの法則に従うものとする。

また、液体の水の体積変化および水蒸気圧は無視する。

- (1) 平衡状態におけるシリンダー内の空気 (気体部分の窒素と酸素の和) は何 mol か。
- (2) 平衡状態におけるシリンダー内の気体部分の酸素は何 mol か。

解答と解説

(1)

シリンダー内の空気の標準状態換算体積は、 $0.47 \times 2 = 0.94\text{L}$ だから、

$$\frac{0.94}{22.4} \approx 0.0419 \text{ mol} \quad \text{よって、} 4.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

解法 1：酸素の標準状態換算体積で解く

求める物質質量，すなわち平衡状態における気相中の酸素の物質質量を $x \text{ mol}$ とする。

気相中の酸素の標準状態換算体積

$$22.4x \text{ L} \quad \dots \text{①}$$

溶解している酸素の標準状態換算体積

溶解している酸素の標準状態換算体積

= 酸素の分圧 \times 水の体積 \times 酸素の水 1.0L への溶解体積 (標準状態)

$$\text{ここで気相中の酸素のモル分率} = \frac{x}{0.0419} \text{ より酸素の分圧} = 2 \times \frac{x}{0.0419} \text{ atm}$$

また，溶媒 (水) の体積 1.0L

よって，溶解している酸素の標準状態換算体積 = $2 \times \frac{x}{0.0419} \times 1.0 \times 0.049 \text{ L}$ より，

$$\frac{0.098x}{0.0419} \text{ L} \quad \dots \text{②}$$

シリンダー内の酸素の標準状態換算体積

実験に使ったのは，標準状態 1.0L の空気 (酸素 20%) だから，

$$\text{全酸素の標準状態換算体積は，} 1.0 \times \frac{20}{100} = 0.2 \text{ L} \quad \dots \text{③}$$

気相中の酸素の標準状態換算体積 + 溶解している酸素の標準状態換算体積

= シリンダー内の酸素の標準状態換算体積

$$\text{すなわち} \text{①} + \text{②} = \text{③} \text{ より，} 22.4x + \frac{0.098x}{0.0419} = 0.2 \quad \therefore x \approx 0.00808 \text{ mol}$$

よって， $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ \dots (答)

解法 2：酸素の物質質量で解く

求める物質質量，すなわち平衡状態における気相中の酸素の物質質量を x mol とする。

気体部分の酸素の物質質量

$$x \text{ mol} \quad \dots \textcircled{1}$$

溶解している酸素の物質質量

溶解している酸素の物質質量

$$= \text{酸素の分圧} \times \text{水の体積} \times \text{酸素の水 1.0L への溶解物質質量 (標準状態)}$$

$$\text{ここで気相中の酸素のモル分率} = \frac{x}{0.0419} \text{ より酸素の分圧} = 2 \times \frac{x}{0.0419} \text{ atm}$$

また，溶媒（水）の体積 1.0L

$$\text{酸素の水 1.0L への溶解物質質量 (標準状態) は, } \frac{0.049}{22.4} \text{ mol}$$

$$\text{よって, 溶解している酸素の物質質量} = 2 \times \frac{x}{0.0419} \times 1.0 \times \frac{0.049}{22.4} \text{ より,}$$

$$\frac{0.098x}{0.0419 \times 22.4} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

シリンダー内の酸素の全物質質量

$$\frac{0.2}{22.4} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{3}$$

気相中の酸素の物質質量 + 溶解している酸素の物質質量 = シリンダー内の酸素の物質質量

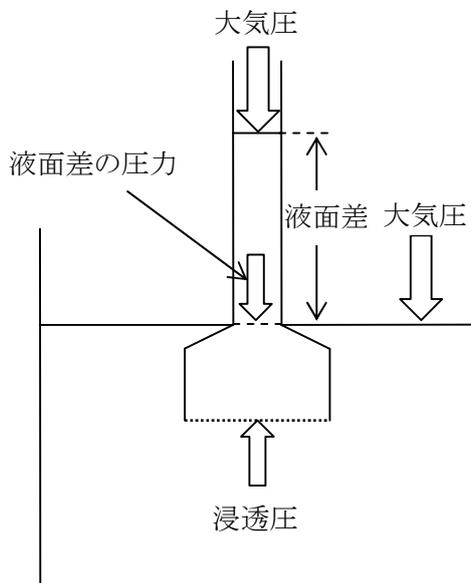
すなわち $\textcircled{1} + \textcircled{2} = \textcircled{3}$ より,

$$x + \frac{0.098x}{0.0419 \times 22.4} = \frac{0.2}{22.4} \quad \therefore 22.4x + \frac{0.098x}{0.0419} = 0.2 \quad \therefore x \approx 0.00808 \text{ mol}$$

よって, $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ \dots (答)

87. 浸透圧

(3)



液柱を押し上げる圧力と押し下げる圧力のつり合いより、
 ビーカー液面にかかる大気圧 + 浸透圧 = 液柱液面にかかる大気圧 + 液面差の圧力
 ビーカー液面にかかる大気圧 = 液柱液面にかかる大気圧より、
 浸透圧 = 液面差（液柱）の圧力

補足

ビーカー液面全体にかかる大気圧は液柱を押し上げようとする。

液柱液面にかかる大気圧はビーカー液面を押し上げようとする。

- ・ 液面差の圧力は液面差に比例するから、浸透圧と液面差は比例関係にある。
- ・ 浸透圧 $\Pi = cRT$ の c は溶液中の全溶質粒子のモル濃度である。

塩化バリウムは $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ と電離するから、
 溶質粒子数は溶かす前の BaCl_2 の数の 3 倍になる。

一方、非電解質のブドウ糖の粒子数溶かす前後で変化しない。

よって、同じモル濃度のブドウ糖の浸透圧は塩化バリウムの $\frac{1}{3}$ である。

ゆえに、 $60 \times \frac{1}{3} = 20 \text{ cm}$

(4)

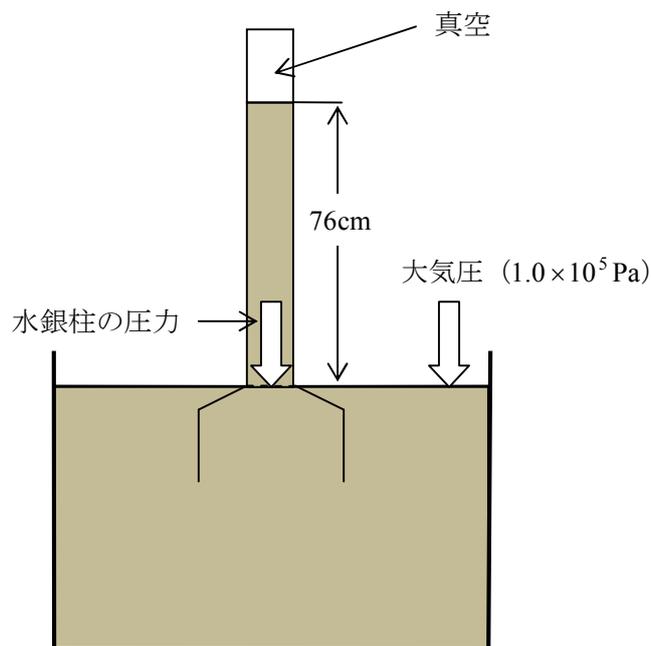
760mmHg の mmHg とは

高さ H cm ($10H$ mm), 底面積 S cm² の水銀柱の質量は, $HS\text{cm}^3 \times 13.6\text{g/cm}^3 = H \times 13.6S\text{g}$ によって, 底面 1cm² あたり質量 $H \times 13.6S\text{g} \div S\text{cm}^2 = H \times 13.6\text{g/cm}^2$ の圧力がかかっており, この圧力は水銀柱の高さに比例することがわかる。

そこで, 圧力の指標を Pa や atm 以外に水銀柱の高さ mm で表したのが mmHg である。

圧力の単位と数値の関係は, $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 1\text{atm} = 760\text{mmHg}$ である。

トリチェリの実験



問題の場合, 水銀柱ではなく密度 1.00g/cm^3 , 高さ 60cm の液柱だから,

$$1.00\text{g/cm}^3 \times 60\text{cm} = 60\text{g/cm}^2$$

これと, $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 76 \times 13.6\text{g/cm}^2$ より,

液柱の圧力は,

$$1.0 \times 10^5 \times \frac{60}{76 \times 13.6} = 5.8 \times 10^3 \text{ Pa}$$

浸透圧 = 液面差 (液柱) の圧力より,

浸透圧も $5.8 \times 10^3 \text{ Pa}$

(5)

求める濃度を x mol/L とすると, $\Pi = cRT$ の $c = 3x$ より,

$$5.8 \times 10^3 = 3x \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore x = \frac{5.8}{3 \times 8.3 \times 300} \approx 7.77 \times 10^{-4} \approx 7.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

93. コロイドの透析と浸透圧

実験 1 : 水酸化鉄 (III) コロイドの調製

加水分解反応 ($\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$) により,

沸騰水中で組成式 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の微粒子が沢山できる。

微粒子であるため沈殿しにくいことと

微粒子 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が正の表面電荷をもつことによる微粒子間の静電的反発力により,

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ は微粒子の状態を保ったまま溶液中に留まることができる。

実験 2 : 不純物 HCl を透析で除去

①

実験 1 の加水分解反応 : $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ において,

使用した FeCl_3 が $0.50 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ だから,

生成した HCl は $3 \times 0.5 \times 10^{-1} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol/100mL}$

これをセロハン袋に入れ, 純水 900mL が入ったビーカーに浸す。

以後, 平衡に達すると, 外液の純水を新しい純水 (900mL) と取りかえることを繰り返す。

すると, セロハン袋内の HCl の濃度は 1 回の透析につき $\frac{1}{10}$ になる。

よって, 1 回目の透析操作で $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 2 回目の透析操作で $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,

3 回目の透析操作で $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 4 回目の透析操作で $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ となり初めて $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以下となる。

よって, 4

実験 3 : 透析された物質を定性

②塩化銀 ③赤色

④

n は溶液中の溶質粒子の全物質量である。

$\Pi V = nRT$ より,

$$1.24 \times 10^2 \times 0.1 = n \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27) \quad \therefore n \approx 0.50 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

よって, 溶液中には組成式 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子が $0.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 存在する。

一方, 実験 1 の加水分解反応 : $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ において,

生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を分子と仮定すると, FeCl_3 $0.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を使ったから,

生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の分子数も $0.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

ところが, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイド粒子の物質量は $0.50 \times 10^{-5} \text{ mol}$ である。

したがって, $0.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の分子が $0.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ のコロイド粒子になるためには,

$$\frac{0.50 \times 10^{-2}}{0.50 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^3 \text{ 個の分子が合体しなければならない。}$$

ゆえに, コロイド粒子 1 個に含まれる Fe^{3+} の数も 1.0×10^3 個である。

補足

コロイドの平均分子量を求めさせる問題も頻出

手順は、

コロイドの平均分子量を M とすると、

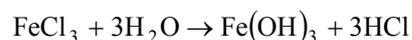
$$\text{コロイドの物質質量 } n = \frac{\text{コロイドの全質量}}{M}$$

これを $\Pi V = nRT$ に代入し、 M を求めればよい。

水酸化鉄 (III) のコロイド溶液の調整と精製

1. コロイド溶液の調整

沸騰水に塩化鉄 (III) を加えることにより、水酸化鉄 (III) のコロイド溶液を調整する。



結晶の成長と温度

結晶は目に見えない小さな結晶 (結晶核) を核に物質が規則正しく配列していくことにより成長していく。

結晶核の生成や物質の規則正しい配列には時間がかかるので、

低温でゆっくりと物質を析出させていけばいくほどより少ない結晶核に物質が規則正しく配列していくことになり、それだけ大きな結晶ができる。

逆に、高温で急速に物質を析出させると多くの結晶核が一举に生成することになり、それだけ結晶は小さくなる。

結晶の大きさと沈殿のしやすさ

物質は密度または体積が大きいほど沈殿しやすいので、

同じ物質の結晶であれば、大きな結晶ほど沈殿しやすい。

(遠心による細胞分画法はこのことを利用している)。

沸騰水中では、上式の加水分解反応が急激に進行するため、

沈殿しにくい水酸化鉄 (III) の微粒子が数多く生成する。

また、水酸化鉄 (III) の微粒子は全体は電氣的に中性だが表面の電荷は正に片寄っている。

そのため、微粒子間の静電的反発力 > 分子間力となり、沈殿せず溶液中に分散する。

疎水コロイド

水酸化鉄 (III) のように表面電荷が小さいコロイドを疎水コロイドという。

疎水コロイドは表面電荷が小さいため、少量の電解質を加えるだけでその陰イオンにより表面電荷が中和されてしまう。その結果、コロイド粒子は静電的反発力を失い分子間力により凝集し大きな塊となり沈殿する。これを凝析という。

親水コロイド

親水コロイドは表面電荷が大きいまたは表面全体の極性が大きいので、コロイドのまわりを水分子が取り囲んでいる。つまり、コロイドは水和した状態で存在している。

親水コロイド溶液に多量の電解質を加えると、コロイドを水和していた水分子が電解質のイオンの水和に奪われてしまい、コロイドは水和できなくなり、コロイド粒子が凝集し、沈殿する。これを塩析という。

注意

水酸化鉄（Ⅲ）は金属と非金属の化合物だからイオン性化合物である。

したがって、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は組成式である。

2. コロイド溶液の精製

$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ の副生成物 HCl を透析により除去する。

透析の定義

半透膜の粒子サイズによるふるい分けの性質を利用して、コロイド溶液を精製する方法

補足

重要（問題演習で身につければよい）

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイド溶液の浸透圧の測定から求めた $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の物質量を n とすると、

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ の平均分子量 M と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の質量 w との間に

$$n = \frac{w}{M} \text{ の関係が成り立つ。}$$

よって、

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ の平均分子量 } M = \frac{w}{n}$$

一方、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイドを $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の集合体と見なすと、

$M = \text{Fe}(\text{OH})_3$ の式量 \times コロイド 1 分子あたりの $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の数

よって、

$$M = \frac{w}{n} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ の式量} \times \text{コロイド 1 分子あたりの } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ の数}$$

89. 溶液の蒸気圧降下

(3)

別解

平衡状態になったとき，A と B の溶質粒子の質量モル濃度は等しい。

ということは，A と B を混ぜても溶質粒子の質量モル濃度は変化しない。

よって，

平衡状態の A の溶質粒子の質量モル濃度 = A と B の混合液の溶質粒子の質量モル濃度

A と B の混合液の溶質粒子の質量モル濃度は，

$$\frac{\frac{18}{180} \text{ mol} + 2 \times \frac{5.9}{58.5} \text{ mol}}{(180 + 180) \text{ mL} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mL}} = \frac{0.301}{360 \times 10^{-3}} \text{ mol/kg} \quad \dots \textcircled{1}$$

平衡状態の A の水の体積を x mL とすると，

平衡状態の A の溶質粒子の質量モル濃度は，

$$\frac{\frac{18}{180} \text{ mol}}{x \text{ mL} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mL}} = \frac{0.10}{x \times 10^{-3}} \text{ mol/kg} \quad \dots \textcircled{2}$$

①，②より，

$$\frac{0.301}{360} = \frac{0.10}{x}$$

$$\therefore x \approx 119.6 \text{ mL}$$

よって，移行した水の体積は，

$$180 - 119.6 = 60.4 \approx 60 \text{ mL} \quad \dots \text{(答)}$$

蒸気圧と潮解・風解

潮解

潮解が起こる条件：結晶の蒸気圧<空気の水蒸気圧のとき

固体の結晶が空気中の水分を吸収し、溶解していく現象で、

KOH, NaOH, MgCl₂, CaCl₂, FeCl₃ など水によく溶ける物質の結晶で起こりやすい。

潮解の過程

結晶の蒸気圧<空気の水蒸気圧のとき

結晶のまわりでは、空気の水蒸気圧を下げることで、結晶の蒸気圧平衡になろうとする。

その結果、結晶のまわりで水の凝縮、すなわち液化が進む。

⇓

凝縮によりできた液体の水が結晶を溶解する。

⇓

結晶の表面がその飽和水溶液になる。

⇓

飽和水溶液の蒸気圧<空気の水蒸気圧ならば、

飽和水溶液のまわりでは、上と同じ理由で、空気中の水蒸気が凝縮する。

⇓

凝縮によりできた液体の水が結晶をさらに溶解し、結晶表面の飽和溶液が増す。

⇓

これが繰り返され、結晶がすべて溶解する。

風解

風解が起こる条件：結晶の蒸気圧>空気の水蒸気圧のとき

結晶のまわりでは、空気の水蒸気圧を上げることで、結晶の蒸気圧平衡になろうとする。

その結果、結晶の水和水の蒸発が進行する。

ただし、風解が起こるのは、Na⁺ など価数の小さなイオンの結晶のように、水和水を引きつける力が弱い結晶に限る。

たとえば、Na₂CO₃ · 10H₂O は風解し、Na₂CO₃ · H₂O になるが、

Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O は価数が大きい Al³⁺ が水和水を強く引きつけるので、風解が起こらない。

水和物の結晶

水和物など結晶水を含んだ結晶が空気中で自然に漸次水分を失い粉末状になっていく現象

Na⁺ と CO₃²⁻ のように大きさが大きく異なるイオンが水中で結晶をつくるとき、

水和水を含ませることで規則正しい配列をつくり、結晶となる。

その結果、水和物の結晶 Na₂CO₃ · 10H₂O ができる。