

沸点上昇と凝固点降下

1. 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、

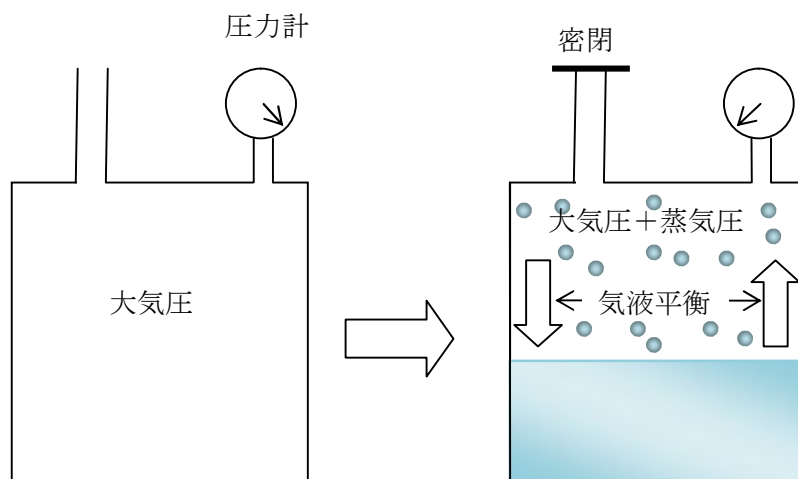
同時に、液面で液体分子の引力に捕われることにより、液化する分子の数も増加していく。

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。

$$P_A = x_A P_A^*$$

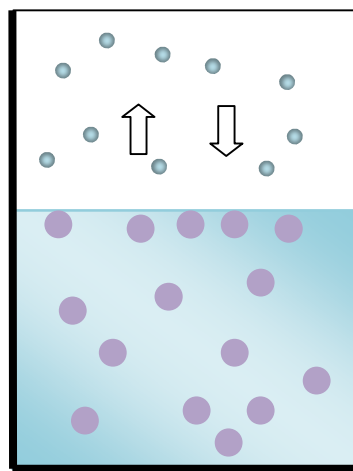
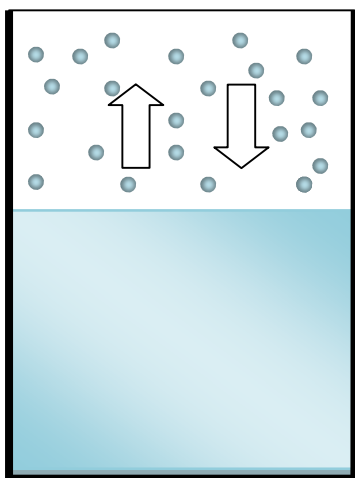
これは以下の理由による。

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、

$n_A \times M_A = 1000W$ [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 (1atm) 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、 $\Delta T_b = \alpha_b \Delta P$

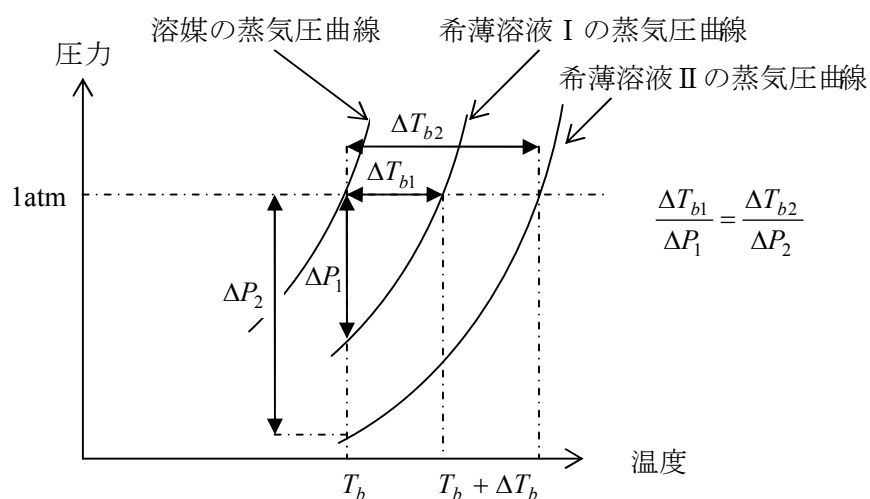
これと⑥より、

$$\Delta T_b = \alpha_b km$$

$\alpha_b k = k_b$ 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)



2. 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。

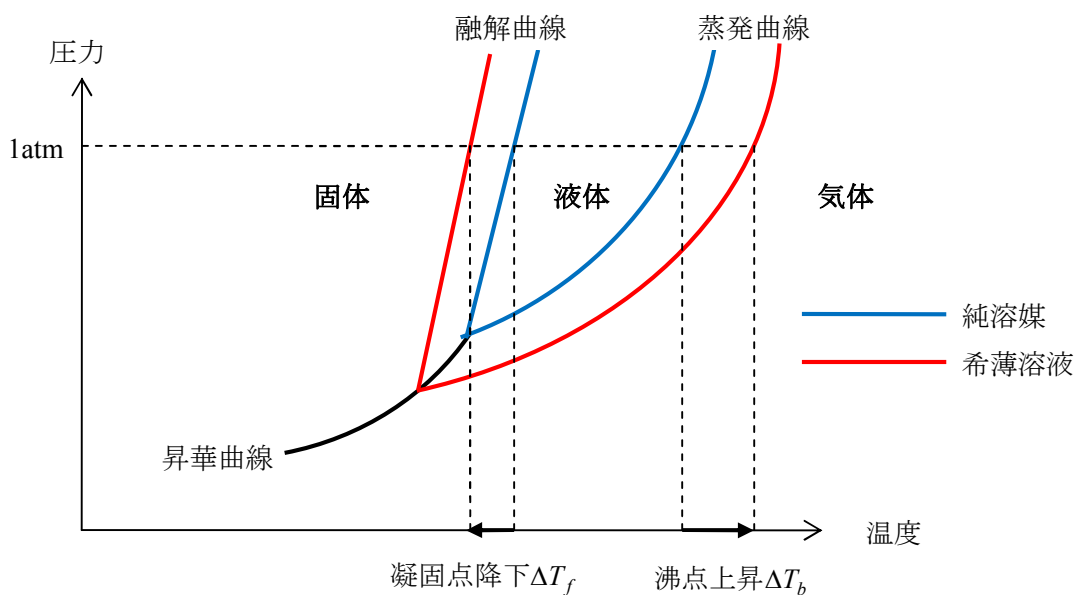
では、どうすればよいかというと、

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。