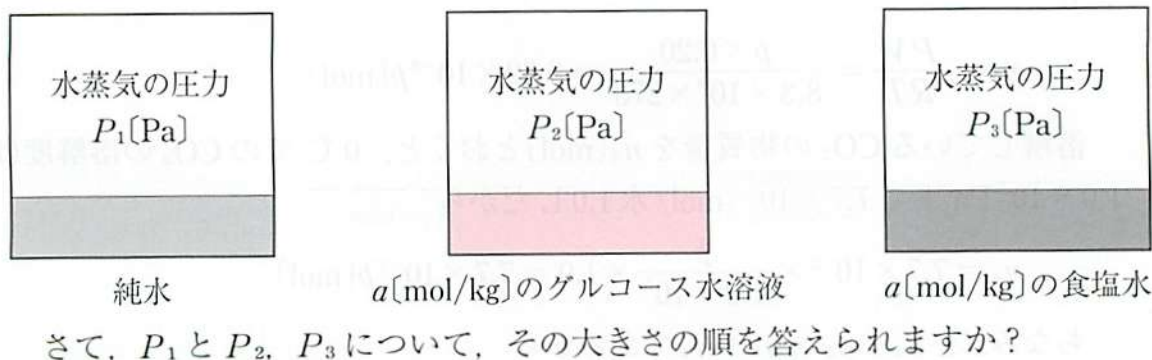


## 蒸気圧降下

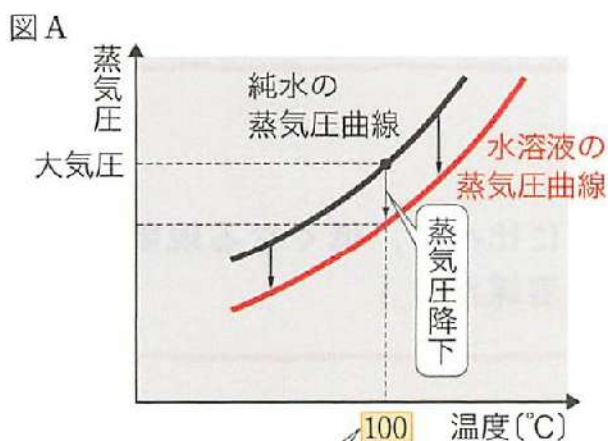
水などの溶媒にスクロースや塩化ナトリウムなどの  の物質を溶かすと、つくった溶液の蒸気圧は、元の溶媒の蒸気圧に比べて  なり、溶液は元の溶媒に比べて蒸発  なる。

このような現象を  という。

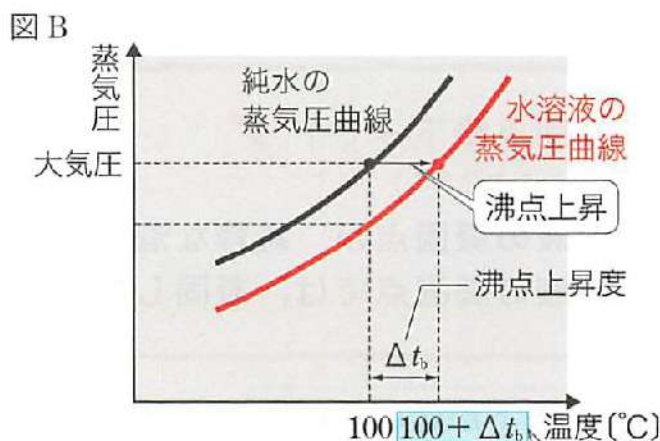
ある温度で、密閉容器の中に、それぞれ、「純水」、「 $a$  [mol/kg] のグルコース水溶液」、「 $a$  [mol/kg] の食塩水」が入っています。容器中の液相と気相が平衡状態にあるとき、気相の水蒸気の圧力を、それぞれ、 $P_1$  [Pa]、 $P_2$  [Pa]、 $P_3$  [Pa] とおくことにします。



**沸点上昇が起こる理由** 液体の沸騰は、液体の蒸気圧が大気圧と等しくなったときに起こります。例えば  $100^\circ\text{C}$  では、純水の蒸気圧は大気圧に達し、純水は沸騰しますが、水溶液の蒸気圧は大気圧に達していませんから、水溶液は沸騰しません。蒸気圧降下が起こっているのつまり、 $100^\circ\text{C}$  は、純水にとっては沸点ですが、水溶液にとっては沸点ではありません (図 A)。水溶液の沸点は、その蒸気圧が大気圧に達する、もっと高い温度 ( $100 + \Delta t_b$ ) なのです (図 B)。



この温度で、純水の蒸気圧はちょうど大気圧に達するが、水溶液の蒸気圧はまだ大気圧に達していない。よって、この温度は、純水の沸点であるが、水溶液にとっては沸点前の温度である。



この温度で、水溶液の蒸気圧もちょうど大気圧に達する。よって、この温度が水溶液の沸点であり、純水の沸点との差 ( $\Delta t_b$  (K)) を沸点上昇度という。

## 沸点上昇・凝固点降下

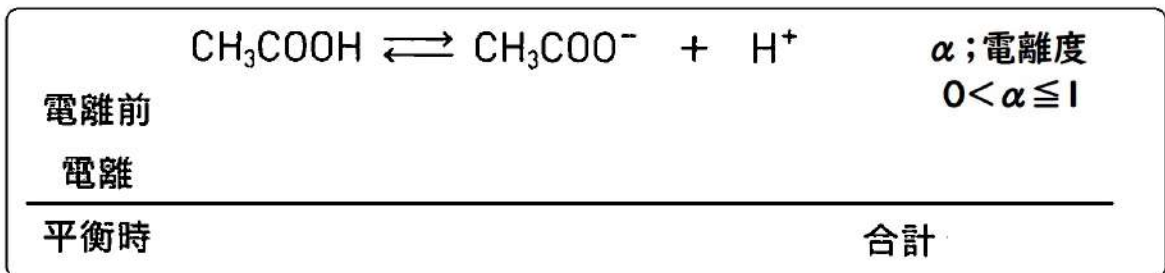
溶媒に溶質を溶かし込んで溶液にすると、溶媒の沸点に比べて溶液の沸点は  する。この現象を、 という。沸点上昇度を  $\Delta T_b$  とおくと、 $\Delta T_b$  は溶液の  する。よって、比例定数を  $K_b$  (モル沸点上昇と呼ぶ) とすると、これらの間には、 の関係がある。

溶媒に溶質を溶かし込んで溶液にすると、溶媒の凝固点に比べて溶液の凝固点は  する。この現象を、 という。凝固点降下度を  $\Delta T_f$  とおくと、 $\Delta T_f$  は溶液の  する。よって、比例定数を  $K_f$  (モル凝固点降下と呼ぶ) とすると、これらの間には、 の関係がある。

溶液の質量モル濃度  $m$  とは、 中に溶けている  であるから、溶媒の質量を  $W$  [g]、溶質の質量を  $w$  [g]、溶質の分子量を  $M$  とすると、

であるから、沸点上昇度または凝固点降下度  $\Delta T$  は、

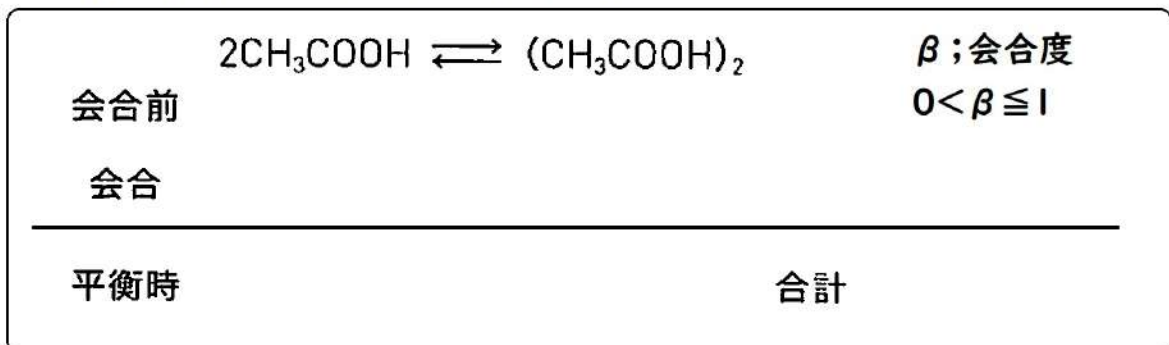
と表せる。ただし、水溶液中の酢酸のように電離する場合には、



となり粒子の総濃度は  倍になるから、

という関係式が成立する。

また、ベンゼン溶液中の酢酸のように会合する場合には、



となり粒子の総濃度は  倍になるから、

という関係式が成立する。

## 沸点上昇・凝固点降下【例題1, 2】

### 【例題1】 混合水溶液の沸点上昇度を求める

スクロース(分子量：342)3.42 g とグルコース(分子量：180)1.80 g を水 100 g に溶かした水溶液の沸点は何°Cか。ただし、水の沸点は 100.00°C (大気圧下)、モル沸点上昇は 0.52 K·kg/mol である。四捨五入によって、小数点以下第 2 位まで求めよ。

電離も会合もしない 2 種類の溶質を混合した場合

を用いる。

よって、求める沸点は、

である。

### 【例題2】 沸点上昇度から分子量を求める

二硫化炭素  $\text{CS}_2$  は沸点 46.3°C の揮発しやすい液体である。8.90 g の  $\text{CS}_2$  に 0.105 g の硫黄を溶かしたところ、沸点が 0.108°C 上昇した。 $\text{CS}_2$  のモル沸点上昇を 2.37 K·kg/mol とし、硫黄(原子量=32)の分子式を求めよ。

溶質が電離も会合もしない場合

を用いる。

よって、求める分子式は、

である。

# 沸点上昇・凝固点降下【例題3】

## 【例題3】凝固点降下度から分子量を求める

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、ベンゼンの凝固点を  $5.49^{\circ}\text{C}$  とし、密度を  $0.871\text{ g/cm}^3$  とする。原子量が必要な場合には、次の数値を用いよ。H=1, C=12, O=16, Cl=35.5

ナフタレンや *p*-ジクロロベンゼンは水には溶けにくいですが、ベンゼンのような無極性の溶媒にはよく溶ける。溶質が非電解質の場合、薄い溶液では凝固点降下度と質量モル濃度は比例する。

ベンゼン  $10.0\text{ cm}^3$  にある固体の化合物 A を  $0.100\text{ g}$  溶解した溶液 B の凝固点を測定したところ、 $5.11^{\circ}\text{C}$  を示した。別にベンゼン  $250\text{ cm}^3$  に *p*-ジクロロベンゼン  $2.00\text{ g}$  を溶解した溶液 C の凝固点は  $5.17^{\circ}\text{C}$  であった。

問 この実験結果にあてはまる化合物 A の分子量(整数)はいくらか。

### STEP 1 情報の整理

#### 溶液 B について

$\Delta t$	$K$	$M$	$w$	$W$	$\alpha(\beta)$

#### 溶液 C について

$\Delta t$	$K$	$M$	$w$	$W$	$\alpha(\beta)$

### STEP 2 式の選択と代入

溶質が電離も会合もしない場合

を用いる。

〈溶液 B について〉

……(I 式)

〈溶液 C について〉

……(II 式)

(I 式), (II 式)より  $K$  を消去して  $M$  を求めれば,

となる。

## 沸点上昇・凝固点降下【例題4, 5】

### 【例題4】酢酸の水溶液中での電離度

水 1000 g に酢酸 6.40 g を溶かしたところ、凝固点が  $-0.201^{\circ}\text{C}$  であった。このとき、酢酸は何パーセント電離しているか。ただし、水のモル凝固点降下は  $1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ 、原子量は  $\text{H}=1$ 、 $\text{C}=12$ 、 $\text{O}=16$  とし、答は有効数字 2 桁で示せ。

#### STEP 1 情報の整理

$\Delta t$	$K$	$M$	$w$	$W$	$\alpha$

#### STEP 2 式の種類と代入

溶質が  $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$  型の電離をする場合

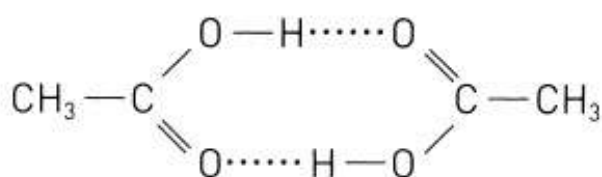
を用いる。

より、



### 【例題5】酢酸のベンゼン溶液中での会合度

酢酸をベンゼンに溶かすと、右に示すように、酢酸分子はその2分子の間で水素結合して二量体を形成するので、ベンゼン溶液中には酢酸とその二量体が存在する。ただし、溶かした酢酸分子中の二量体を形成した酢酸分子の割合を会合度  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) とする。



を形成するので、ベンゼン溶液中には酢酸とその二量体が存在する。ただし、溶かした酢酸分子中の二量体を形成した酢酸分子の割合を会合度  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) とする。

**問** ベンゼン 100 g に酢酸 1.8 g を溶かしたら、凝固点が 0.78 K 降下した。このときの酢酸の会合度  $\beta$  を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、原子量は  $\text{H}=1$ 、 $\text{C}=12$ 、 $\text{O}=16$  とし、ベンゼンのモル凝固点降下 ( $\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ ) は 5.07 を用いよ。

# 浸透圧

●半透膜（は通過させるが、は通過させない膜）を境にして溶液と溶媒が接するとき、側から側にが移動する。これをといい、この浸透を抑えるのに必要な圧力（言い換えれば、浸透しようとする圧力）をという。

●U字管の中央に半透膜をおき、一方に溶液、他方に溶媒をおくと、浸透によってし、する。やがて両液面の差がある程度になると、液面の変化は見られなくなり、液面差は一定となる。これは、ため、すなわち、この場合、。

●U字管の中央に半透膜をおき、一方に溶液、他方に溶液と同体積の溶媒をおいたところ、浸透によって両液面に差が生じた。この液面差を  $h$  [cm] とすると、浸透圧は次のように求められる。ただし、溶液の密度を  $d_{aq}$ 、水銀の密度を  $d_{Hg}$  とおくものとする。

この溶液柱の液面差(cm)を水銀柱の液面差(cm)に置き換えると、

水銀柱の液面差 =  cm

水銀柱は760mm (=76cm) が大気圧 (=  $1.0 \times 10^5$  Pa) に相当するので、

液面差の示す圧力 =  =  Pa  
(すなわち、浸透圧)

●浸透圧  $\pi$  [Pa] は、溶液のモル濃度  $C$  [mol/L]、絶対温度  $T$  [K] に比例し、と立式できる。ここで、溶液の体積を  $V$  [L]、溶質の質量を  $w$  [g]、溶質の分子量(モル質量; g/mol)を  $M$  とおくと

より、

のように、浸透圧の実験結果から溶質の分子量を求めることができる。

## 浸透圧【例題 1, 2】

### 【例題 1】 高分子化合物の分子量測定①

1.37 g のタンパク質を含む水溶液 100 mL と純水を半透膜を隔てて容器に入れる。ただし、実験は  $1.01 \times 10^5$  Pa (大気圧),  $27^\circ\text{C}$  で行う。実験で浸透圧が 8.0 mmHg のとき、タンパク質の分子量を求めよ。数値は有効数字 2 桁まで求めること。

ただし、気体定数  $R = 8.3 \times 10^3$  Pa·L/(K·mol) とする。 筑波大学

#### STEP 1 情報の整理

$\Pi$ (Pa)	$V$ (L)	$M$ (g/mol)	$w$ (g)	$T$ (K)	$\alpha$

#### STEP 2 式の種類と代入

を用いる。

より、 $M = 3.20 \times 10^4$

### 【例題 2】 高分子化合物の分子量測定②

卵白から精製した水溶性タンパク質のアルブミン 10.00 g を純水に溶かして 100 mL にした溶液 A と、スクロース(ショ糖;分子量 342) 10.00 g を純水に溶かして 100 mL にした溶液 B がある。まず、溶液 A の浸透圧を測定し、ある値を得た。次に溶液 B の一部をとり純水で希釈しながら浸透圧を測定していったところ、溶液 B の 0.80 mL に純水を加えて 100 mL にした溶液が溶液 A と同じ浸透圧を示した。

問 浸透圧の測定結果から、ここで使用したアルブミンの分子量を求めよ。計算結果は四捨五入して、有効数字 2 桁で示せ。

長崎大学

## 浸透圧【例題 2, 3】

### STEP 1 情報の整理

溶液 B 0.80mL 中にはスクロースが  (g) 含まれている。

〈溶液 A について〉

$\Pi$ (Pa)	$V$ (L)	$M$ (g/mol)	$w$ (g)	$T$ (K)	$\alpha$
					/

〈溶液 B (希釈後) について〉

$\Pi$ (Pa)	$V$ (L)	$M$ (g/mol)	$w$ (g)	$T$ (K)	$\alpha$
					/

### STEP 2 式の選択と代入

を用いる。

〈溶液 A について〉

……(I 式)

〈溶液 B (希釈後) について〉

……(II 式)

(I 式) / (II 式) を行くと,  $1 = \frac{10.00}{M} \times \frac{342}{0.080}$  より,  $M = 4.27 \times 10^4$  となる。

### 【例題 3】逆浸透法

中東諸国や離島では、海水から淡水を得るのに逆浸透法が使われている。この方法では、半透膜を隔てて海水側に浸透圧よりも高い圧力をかける。27°Cの海水 1 L から 110 mL の淡水をこの方法で得るためには、少なくとも何 Pa の圧力をかける必要があるか。ただし、海水は 3.3% の塩化ナトリウムだけを含み、塩化ナトリウムは完全電離し、淡水を得る過程では海水の密度は  $1.02 \text{ g/cm}^3$  (27°C) で一定である。また、気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、原子量は  $\text{Na} = 23$ ,  $\text{Cl} = 35.5$  とする。解答は有効数字 2 桁で答えよ。

早稲田



## 浸透圧【例題 3, 4】

残った海水の量に注意しなければいけません。『海水 1 L から 110 mL の淡水』をこの方法で得るためには、『残った海水 890 mL』が示す浸透圧よりも高い圧力をかける必要があります。

### STEP 1 情報の整理

海水 1 L 中には、 の塩化ナトリウムが含まれていた。残った海水 890 mL 中にも、同質量含まれている。

$\Pi$ (Pa)	$V$ (L)	$M$ (g/mol)	$w$ (g)	$T$ (K)	$\alpha$

### STEP 2 式を選択と代入

溶質が  $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$  型の電離をする場合

を用いる。

より、 $\Pi = 3.21 \times 10^6$  (Pa)

### 【例題 4】非電解質と電解質の混合水溶液

濃度  $n_1$  (mol/L) の不揮発性非電解質の希薄溶液と、濃度  $n_2$  (mol/L) の塩化ナトリウム希薄水溶液を、ある割合で混合して 1 L にした。この水溶液の浸透圧を測定したところ、 $\pi$  (Pa) であった。混合した非電解質の水溶液は何 L か。ただし、測定温度は  $T$  (K)、水溶液中の塩化ナトリウムの電離度は 1.0 で、気体定数は  $R$  (Pa·L/(K·mol)) とし、問題文中の記号はすべて用いてよい。

### STEP 1 情報の整理

$\Pi$ (Pa)	$V$ (L)	非電解質(mol)	NaCl(mol)	$T$ (K)	NaCl の $\alpha$

### STEP 2 式を選択と代入

を用いる。

を  $V_1$  について整理すると、
$$V_1 = \frac{1}{n_1 - 2n_2} \left( \frac{\pi}{RT} - 2n_2 \right) \text{ (L)}$$