

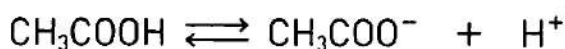
8 沸点上昇・凝固点降下

生徒 「沸点上昇度 Δt_b (K) や凝固点降下度 Δt_f (K) は、比例定数 (モル沸点上昇 K_b (K·kg/mol), モル凝固点降下 K_f (K·kg/mol)), 質量モル濃度 m (mol/kg) を用いて, “ $\Delta t_b = K_b m$ ”, “ $\Delta t_f = K_f m$ ”, あるいは, まとめて “ $\Delta t = K m$ ” と表されますね」

先生 「そうだね。溶媒の質量 W (g), 溶質のモル質量 M (g/mol), 溶質の質量 w (g) を用いると, $\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times \frac{1000}{W}$ と表される。沸点上昇や凝固点降下の問題は、これらの式で解けるね」

生徒 「溶質が電離や会合する場合には、注意が必要なのですよ」

先生 「水中の酢酸のような電離をする場合は、例えば、酢酸の濃度を m (mol/kg), 電離度を α ($0 < \alpha \leq 1$) とすると、次の電離平衡が成立し、

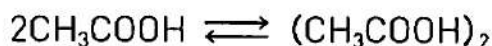


電離前	m	0	0	
電離	$-m\alpha$	$+m\alpha$	$+m\alpha$	
平衡時	$m - m\alpha$	$m\alpha$	$m\alpha$	合計 $m(1 + \alpha)$

となり、粒子の総濃度は $(1 + \alpha)$ 倍になる。だから、この場合には、

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times \frac{1000}{W} \quad \text{という関係式が成り立つ}$$

生徒 「ベンゼン中の酢酸のような会合をする場合には、例えば、酢酸の濃度を m (mol/kg), 会合度を β ($0 < \beta \leq 1$) とすると、



会合前	m	0	
会合	$-m\beta$	$+\frac{1}{2}m\beta$	
平衡時	$m - m\beta$	$\frac{1}{2}m\beta$	合計 $m(1 - \frac{1}{2}\beta)$

という平衡が成立し、粒子の総濃度は $(1 - \frac{1}{2}\beta)$ 倍になる。だから、この

場合には、 $\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 - \frac{1}{2}\beta) \times \frac{1000}{W}$ という関係式が成り立つのですね」

「沸点上昇と凝固点降下」で用いる手順と式



手順

STEP 1 情報の整理

まず、情報を整理する。

Δt	K	M	w	W	$\alpha(\beta)$

Δt : 沸点上昇度または凝固点降下度(K) w : 溶質の質量(g)

K : モル沸点上昇(K·kg/mol)

W : 溶媒の質量(g)

モル凝固点降下(K·kg/mol)

α : 溶質の電離度($0 < \alpha \leq 1$)

M : 溶質のモル質量(g/mol)

β : 溶質の会合度($0 < \beta \leq 1$)

STEP 2 式を選択と代入

STEP 1 で整理した情報を、以下の適当な式に代入する。



式

① 溶質が電離も会合もしない場合

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times \frac{1000}{W}$$

② 電離も会合もしない2種類の溶質を混合した場合

$$\Delta t = K \times \left(\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \right) \times \frac{1000}{W}$$

【注】 2種類の溶質が互いに反応しない場合のみ。

③ 溶質が $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$ または $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{X}^{2-}$ 型の電離をする場合

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times \frac{1000}{W}$$

④ 溶質が $\text{MX}_2 \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + 2\text{X}^-$ または $\text{M}_2\text{X} \rightleftharpoons 2\text{M}^+ + \text{X}^{2-}$ 型の電離をする場合

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 + 2\alpha) \times \frac{1000}{W}$$

⑤ 溶質が $2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$ 型の会合をする場合

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times \left(1 - \frac{1}{2}\beta \right) \times \frac{1000}{W}$$

THEME
23

電離や会合が絡まない問題

例題 98 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 $0.52 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ である。四捨五入によって、小数点以下第 2 位まで求めよ。

日本大(理工)



まずは基本的な問題からですが、溶質が 2 種類あります。この 2 種類の溶質は互いに反応こそしませんが、その量をどのように式に代入するか、間違わないようにしましょう。

STEP 1 情報の整理

スクロース(ショ糖) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ の分子量 M_1 は 342, グルコース(ブドウ糖) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ の分子量 M_2 は 180 であるから、

Δt	K	M_1	w_1	M_2	w_2	W	$\alpha(\beta)$
未知	0.52	342	3.42	180	1.80	100	

スクロース, グルコースとも、電離も会合もしない。

STEP 2 式を選択と代入

電離も会合もしない 2 種類の溶質を混合した場合

$$\Delta t = K \times \left(\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \right) \times \frac{1000}{W} \quad \text{を用いる。}$$

$$\Delta t = 0.52 \times \left(\frac{3.42}{342} + \frac{1.80}{180} \right) \times \frac{1000}{100} = 0.104 (\text{K})$$

よって、求める沸点は、

$$100.00 + 0.104 = 100.104 (^\circ\text{C})$$

である。

解答 100.10°C

例題 49 沸点上昇度から分子量を求める

二硫化炭素 CS_2 は沸点 46.3°C の揮発しやすい液体である。 8.90 g の 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。 CS_2 のモル沸点上昇を $2.37\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ として、硫黄(原子量=32)の分子式を求めよ。

鹿児島大



ADVICE 沸点上昇度から溶質の分子量(分子式)を求める問題です。

STEP 1 情報の整理

求める硫黄の分子式を S_n とおくと、その分子量は $32n$ であるから、

Δt	K	M	w	W	$\alpha(\beta)$
0.108	2.37	$32n$	0.105	8.90	

STEP 2 式を選択と代入

溶質が電離も会合もしない場合

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times \frac{1000}{W} \quad \text{を用いる。}$$

$$0.108 = 2.37 \times \frac{0.105}{32n} \times \frac{1000}{8.90} \quad \text{より、} n = 8.0$$

斜方硫黄、単斜硫黄の分子式は S_8 である。両者とも、水には溶けにくいが二硫化炭素 CS_2 には溶けやすい。

【解答】 S_8

例題 50 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°C とし、密度を 0.871 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。 $\text{H}=1$, $\text{C}=12$, $\text{O}=16$, $\text{Cl}=35.5$

ナフタレンや p -ジクロロベンゼンは水には溶けにくい、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 cm^3 にある固体の化合物 A を 0.100 g 溶解した溶液 B の凝固点を測定したところ、 5.11°C を示した。別にベンゼン 250 cm^3 に p -ジクロロベンゼン 2.00 g を溶解した溶液 C の凝固点は 5.17°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。

明治大(理工)/改



この問題は、例題49と類似の問題であり、凝固点降下度から分子量を求める問題です。ただし、モル凝固点降下の値は与えられていません。さて、どうしましょうか。

STEP 1 情報の整理

求める化合物 A の分子量を M 、ベンゼンのモル凝固点降下を K ($K \cdot \text{kg/mol}$) とおくと、 p -ジクロロベンゼン $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ の分子量は 147 であるから、

溶液 B について

Δt	K	M	w	W	$\alpha(\beta)$
5.49-5.11	K	M	0.100	10.0×0.871	

溶液 C について

Δt	K	M	w	W	$\alpha(\beta)$
5.49-5.17	K	147	2.00	250×0.871	

STEP 2 式の選択と代入

溶質が電離も会合もしない場合

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times \frac{1000}{W} \quad \text{を用いる。}$$

〈溶液 B について〉

$$5.49 - 5.11 = K \times \frac{0.100}{M} \times \frac{1000}{10.0 \times 0.871} \quad \cdots \cdots (\text{I 式})$$

〈溶液 C について〉

$$5.49 - 5.17 = K \times \frac{2.00}{147} \times \frac{1000}{250 \times 0.871} \quad \cdots \cdots (\text{II 式})$$

(I 式)、(II 式)より K を消去して M を求めれば、

$$M = 154.7$$

となる。

THEME
24

電離や会合が絡む問題

例題 5 電解質水溶液の凝固点降下度

海水にはいろいろな塩類が溶けている。いま、海水を 4.0% の塩化ナトリウム水溶液とみなすと、海水が凝固しはじめる温度は何℃か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、塩化ナトリウムは完全に電離しているものとし、水の凝固点降下度の比例定数(モル凝固点降下)は $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とする。また、原子量は $\text{Na}=23$, $\text{Cl}=35.5$ として計算せよ。

福岡大



まずは、溶質の電離が絡む、基本的な問題からです。いったい、題意の海水は何℃で凝固しはじめるのでしょうか。

STEP 1 情報の整理

例えば 100.0 g の海水について考えてみると、 $100.0 \times \frac{4.0}{100} = 4.0 (\text{g})$ の塩化ナトリウムが $100.0 - 4.0 = 96.0 (\text{g})$ の水に溶けている。また、『塩化ナトリウムは完全に電離している』とあるので、 $\alpha=1$ である。よって、海水が凝固しはじめる温度を $-t_f (^\circ\text{C})$ とおくと、 NaCl のモル質量は $23 + 35.5 = 58.5 (\text{g/mol})$ なので、

Δt	K	M	w	W	α
t_f	1.86	58.5	4.0	96.0	1

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

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times \frac{1000}{W} \quad \text{を用いる。}$$

$$t_f = 1.86 \times \frac{4.0}{58.5} \times (1 + 1) \times \frac{1000}{96.0} = 2.64 (\text{K})$$

【解答】 -2.6°C

例題 52 中和反応後の水溶液の凝固点降下度

質量パーセント濃度 3.65% の塩酸 100 g と、1.00% の水酸化ナトリウム水溶液 400 g を混合して得られる水溶液の、大気圧下における凝固点を求めよ。ただし、答は小数点以下第 2 位まで求めるものとする。また、水のモル凝固点降下は $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、各元素の原子量は $\text{H}=1$ 、 $\text{O}=16$ 、 $\text{Na}=23$ 、 $\text{Cl}=35.5$ とする。

東京工大



さて今度は、二種類の溶質と電離が絡む問題です。二種類の溶液の混合の際に起こる反応に注意しましょう。

STEP 1 情報の整理

『質量パーセント濃度 3.65% の塩酸 100 g』とは、

$$100 \times \frac{3.65}{100} = 3.65(\text{g}) \Rightarrow 0.100 \text{ mol の HCl が、水 } 100 - 3.65 = 96.35(\text{g}) \text{ に}$$

溶けている溶液のことである。

また、『1.00% の水酸化ナトリウム水溶液 400 g』とは、

$$400 \times \frac{1.00}{100} = 4.00(\text{g}) \Rightarrow 0.100 \text{ mol の NaOH が、水 } 400 - 4.00 = 396.00(\text{g})$$

に溶けている溶液のことである。

この両溶液を混合すると、0.100 mol の HCl と 0.100 mol の NaOH は中和反応して、0.100 mol の NaCl と 0.100 mol の H_2O ($\Rightarrow 1.80 \text{ g}$) が生じる。すなわち、混合後の溶液は、

溶質：NaCl $\Rightarrow 0.100 \text{ mol}$

溶媒： H_2O $\Rightarrow 96.35 + 396.00 + 1.80 = 494.15(\text{g})$

の溶液となる。よって、凝固点を $-t_f(^{\circ}\text{C})$ とおくと

Δt	K	$\frac{w}{M}$	W	α
t_f	1.86	0.100	494.15	1

特に指示がないので $\alpha=1$ とみなす。

STEP 2 式の選択と代入

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

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times \frac{1000}{W} \quad \text{を用いる。}$$

$$t_1 = 1.86 \times 0.100 \times (1 + 1) \times \frac{1000}{494.15} = 0.752 (\text{K})$$

溶媒は水なので、 0°C から 0.752 K だけ凝固点降下が起こり、凝固点は -0.752°C となる。

解答 -0.75°C

例題 53 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°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 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、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。

星薬科大



電離度(%)を求める計算の例です。ちなみに酢酸は、水を溶媒とした場合(本問の場合)にはその一部が電離しますが、ベンゼンを溶媒とした場合(標準演習23の場合)にはその大部分が会合します。

STEP 1 情報の整理

酢酸の電離度を α ($0 < \alpha \leq 1$) とおくと、酢酸の分子量は 60 であるから、

Δt	K	M	w	W	α
0.201	1.86	60	6.40	1000	α

STEP 2 式の選択と代入

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

$$\Delta t = K \times \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times \frac{1000}{W} \quad \text{を用いる。}$$

$$0.201 = 1.86 \times \frac{6.40}{60} \times (1 + \alpha) \times \frac{1000}{1000}$$

より、 $\alpha = 0.0131$

解答 1.3%

9 浸透圧

生徒 「浸透圧 Π (Pa) は、希薄溶液の場合には、溶液の体積モル濃度 C (mol/L) と絶対温度 T (K) とに比例するのですよね。ここでの比例定数は気体定数 R (Pa・L/(K・mol)) だから、

$$\Pi = CRT$$

と表せますね」

先生 「そうだね。体積モル濃度 C は溶液の体積 V (L)、溶質のモル質量 M (g/mol)、溶質の質量 w (g) を用いると、



$$C = \frac{\text{溶質の物質質量 (mol)}}{\text{溶液の体積 (L)}} = \frac{\frac{w}{M}}{V} = \frac{w}{M} \times \frac{1}{V}$$

となるから、これを $\Pi = CRT$ に代入すれば、

$$\Pi = \frac{w}{M} \times \frac{1}{V} \times RT \quad \text{すなわち、} \quad \Pi V = \frac{w}{M} \times RT$$

とも表される。浸透圧の問題は、この式を使えば解ける」

生徒 「もちろん、沸点上昇・凝固点降下で勉強したように、溶質が電離する場合などには、その電離を考慮しなければいけませんね」

先生 「そればかりじゃないよ。浸透圧の問題では、よく、液面差が示す圧力を知る必要が生じる場合があるね。だから、例えば、密度が d_L (g/cm³) で高さが h (cm) の溶液柱が示す圧力 P_h (Pa) も、求められるようになっておかないとね」

生徒 「水銀の密度を d_{Hg} (g/cm³) とおくと、高さが h (cm) の溶液柱が示す圧力は、高さが $h \times \frac{d_L}{d_{Hg}}$ (cm) の水銀柱が示す圧力に相当するのですね」

先生 「76.0 cm の水銀柱が示す圧力が 1.013×10^5 Pa だから、 h (cm) の溶液柱が示す圧力は、 $h \times \frac{d_L}{d_{Hg}} \times \frac{1.013 \times 10^5}{76.0}$ (Pa) だね。

密度が d_L (g/cm³) で高さが h (cm) の溶液柱が示す圧力 P_h (Pa) は、水銀の密度を d_{Hg} (g/cm³) とおくと、

$$P_h = h \times \frac{d_L}{d_{Hg}} \times \frac{1.013 \times 10^5}{76.0} \text{ (Pa)}$$

と表されるよ」

「浸透圧」で用いる手順と式



手順

STEP 1

情報の整理

まず、情報を整理する。

Π (Pa)	V (L)	M (g/mol)	w (g)	T (K)	α

Π : 溶液の浸透圧
 V : 溶液の体積
 M : 溶質のモル質量
 w : 溶質の質量
 T : 溶液の絶対温度
 α : 溶質の電離度

STEP 2

式を選択と代入

STEP 1 で整理した情報を、以下の適当な式を選択して(または適当な式を構築して)、同式に代入する。



式

① 溶質が電離しない場合

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times RT$$

② 溶質が $MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$ または $MX \rightleftharpoons M^{2+} + X^{2-}$ 型の電離をする場合

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times RT$$

③ 溶質が $MX_2 \rightleftharpoons M^{2+} + 2X^-$ または $M_2X \rightleftharpoons 2M^+ + X^{2-}$ 型の電離をする場合

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times (1 + 2\alpha) \times RT$$

④ 2種類の溶質を混合し、溶質の一方が非電解質で、他方が $MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$ (または $MX \rightleftharpoons M^{2+} + X^{2-}$) 型の電離をする場合

$$\Pi V = \left\{ \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \times (1 + \alpha) \right\} \times RT$$

【注】 2種類の溶質が互いに反応しない場合のみ。

「浸透圧」で必要な知識

$$\text{溶液柱が示す圧力 (Pa)} = \text{溶液柱の高さ (cm)} \times \frac{\text{溶液の密度 (g/cm}^3\text{)}}{\text{水銀の密度 (g/cm}^3\text{)}} \times \frac{1.013 \times 10^5 \text{ (Pa)}}{76.0 \text{ (cm)}}$$

THEME
25

電離が絡まない問題

例題 54 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 1.01×10^5 Pa (大気圧), 27°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

STEP 1 情報の整理

Π (Pa)	V (L)	M (g/mol)	w (g)	T (K)	α
$1.01 \times 10^5 \times \frac{8.0}{760}$	$\frac{100}{1000}$	未知	1.37	$273 + 27$	

STEP 2 式の選択と代入

溶質が電離しない場合

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times RT \quad \text{を用いる。}$$

$$\begin{aligned} & 1.01 \times 10^5 \times \frac{8.0}{760} \times \frac{100}{1000} \\ &= \frac{1.37}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27) \end{aligned}$$

浸透圧を利用した分子量の測定では、高分子量の測定も可能である。一方で、沸点上昇や凝固点降下を利用した分子量の測定は、高分子量の測定には適さない。

より、 $M = 3.20 \times 10^4$ ←

【解答】 3.2×10^4

例題 55 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



この問題は、例題54と類似の問題で、高分子化合物の分子量を求める問題です。ただし、浸透圧の値が具体的には与えられていません。さて、どうしましょうか。

STEP 1 情報の整理

測定して得られた溶液 A の浸透圧の値を Π_A (Pa) とおく。また、すべての実験は同じ温度 T_0 (K) で行われたものとする。溶液 B 0.80 mL 中にはスクロースが $10.00 \times \frac{0.80}{100} = 0.080$ (g) 含まれているので、

〈溶液 A について〉

Π (Pa)	V (L)	M (g/mol)	w (g)	T (K)	α
Π_A	$\frac{100}{1000}$	未知	10.00	T_0	

〈溶液 B (希釈後) について〉

Π (Pa)	V (L)	M (g/mol)	w (g)	T (K)	α
Π_A	$\frac{100}{1000}$	342	0.080	T_0	

STEP 2 式の選択と代入

溶質が電離しない場合

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times RT \quad \text{を用いる。}$$

〈溶液 A について〉

$$\Pi_A \times \frac{100}{1000} = \frac{10.00}{M} \times RT_0 \quad \cdots \cdots (\text{I 式})$$

〈溶液 B (希釈後) について〉

$$\Pi_A \times \frac{100}{1000} = \frac{0.080}{342} \times RT_0 \quad \cdots \cdots (\text{II 式})$$

例えば、 $\frac{(\text{I 式})}{(\text{II 式})}$ を行くと、 $1 = \frac{10.00}{M} \times \frac{342}{0.080}$ より、

$$M = 4.27 \times 10^4 \quad \text{となる。}$$

【解答】 4.3×10^4

電離が絡む問題

【例題 56】 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 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。

早大(理工)/改



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、 $1000 \times 1.02 \times \frac{3.3}{100} = 33.66 \text{ (g)}$ の塩化ナトリウム NaCl (式量 = 58.5, 電離度 $\alpha = 1$) が含まれていた。残った海水 890 mL 中にも、同質量の NaCl が含まれている。よって、

$\Pi \text{ (Pa)}$	$V \text{ (L)}$	$M \text{ (g/mol)}$	$w \text{ (g)}$	$T \text{ (K)}$	α
Π	$\frac{890}{1000}$	58.5	33.66	$273 + 27$	1

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

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times RT \quad \text{を用いる。}$$

$$\Pi \times \frac{890}{1000} = \frac{33.66}{58.5} \times (1 + 1) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

より、 $\Pi = 3.21 \times 10^6 \text{ (Pa)}$

【解答】 $3.2 \times 10^6 \text{ Pa}$

例題 5.7 非電解質と電解質の混合水溶液①

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、 π (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。

中央大/改



文字式の問題であろうが、具体的に数字が与えられている問題であろうが、解き方の手順に変わりはありません。文字式の問題に、必要以上に緊張することのないようにしましょう。

STEP 1 情報の整理

求める水溶液の体積を V_1 (L) とおくと、

π (Pa)	V (L)	非電解質の $\frac{w_1}{M_1}$ (g/mol)	NaCl の $\frac{w_2}{M_2}$ (mol)
π	1	$n_1 V_1$	$n_2 (1 - V_1)$

T (K)	NaCl の α
T	1

STEP 2 式の選択と代入

一方が非電解質で、他方が $MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$ 型の電離をする溶質の、2 種類の溶質を混合した場合には、

$$\pi V = \left\{ \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \times (1 + \alpha) \right\} \times RT \quad \text{を用いる。}$$

$$\pi \times 1 = \{ n_1 V_1 + n_2 (1 - V_1) \times (1 + 1) \} \times RT$$

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

解答 $\frac{1}{n_1 - 2n_2} \left(\frac{\pi}{RT} - 2n_2 \right)$ (L)

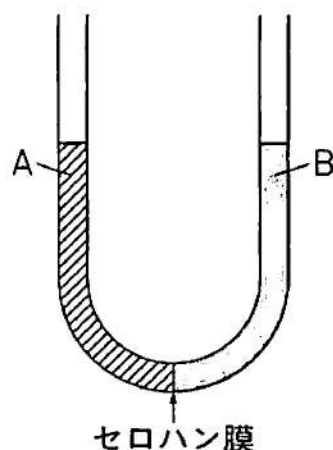
液面差が絡む問題

【例題 58】液面差の調整から電解質の電離度を求める

赤血球は、血液中で、血しょうと呼ばれる電解質やタンパク質を含む水溶液中に浮遊している。血液から血しょうを分離して、以下の実験を行った。実験結果に関する下記の問いに答えよ。

【実験 1】 化合物 X を分析したところ、分子量 100 の弱電解質で、水溶液中では部分的に 1 価の陽イオンと 1 価の陰イオンに電離することが分かった。

【実験 2】 右図の実験装置の A 側には X 20 g を純水に溶かして全量を 1000 mL とした溶液を、B 側には血しょうをそれぞれ同体積入れて、 37°C に保ってしばらく放置したが、A、B 両液の液面の高さに差は認められなかった。



【実験 3】 A 側には純水を、B 側には血しょうを同体積入れて 37°C に保ち、B 側に $7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力をかけたところ、A、B 両液の液面の高さに差は認められなかった。

問 以上の結果から、X の水溶液中における電離度 α ($0 < \alpha < 1$) を求めよ。ただし、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とし、有効数字 2 桁で答えよ。

東京理大(薬)/改



幾分か文章が複雑なようですが、皆さんはどう解釈しますか？

先生 「実験 2 の結果からは、X の水溶液が示す浸透圧の値と血しょうが示す浸透圧の値とが、互いに等しいということが分かりますね」

生徒 「実験 3 の結果からは、血しょうが示す浸透圧の値が $7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ だということが分かります」

先生 「つまり、X の水溶液が示す浸透圧の値は $7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ だね」

STEP 1 情報の整理

$\Pi(\text{Pa})$	$V(\text{L})$	$M(\text{g/mol})$	$w(\text{g})$	$T(\text{K})$	α
7.6×10^5	$\frac{1000}{1000}$	100	20	$273+37$	α

STEP 2 式の選択と代入

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

$$\Pi V = \frac{w}{M} \times (1 + \alpha) \times RT \quad \text{を用いる。}$$

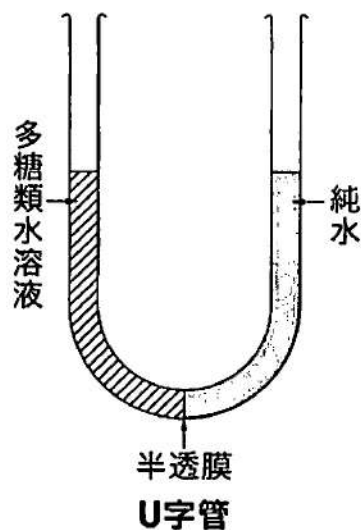
$$7.6 \times 10^5 \times \frac{1000}{1000} = \frac{20}{100} \times (1 + \alpha) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 37)$$

より, $\alpha = 0.476$

【解答】 0.48

【例題 51】 液面差の測定から非電解質の分子量を求める

右図のように、断面積 1.00 cm^2 の U 字管の中央部をぼうこう膜などの半透膜で仕切り、左側にある種の水溶性多糖類 3.45 g を溶かした水溶液 100 mL を入れ、右側に純水 100 mL を入れた。 27°C でしばらく放置したところ、多糖類水溶液の液面が純水の液面より 30.0 cm 高くなった。これは半透膜を通して右側の純水が多糖類水溶液中に侵入してくるため、この現象を浸透という。半透膜を通して侵入してくる純水の浸透を阻止するためには、溶液側に余分の圧力を加える必要がある。この圧力を浸透圧という。



問 この多糖類の分子量はいくらか。ただし、水銀の密度は 13.6 g/cm^3 、純水および水溶液の密度は 1.00 g/cm^3 とする。また、気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、大気圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa} (= 76.0 \text{ cmHg})$ とする。解答は有効数字 2 桁で答えよ。

三皿大



U 字管を用いた浸透圧の実験に関する問題としては、もっとも典型的な問題ですね。じっくりと取り組みたいものです。

生徒 「この問題で注意しなければならないことのひとつは、水溶性多糖類の水溶液の最終的な体積ですね。確かに最初は 100 mL ですが、純水が浸透してきたので、体積は増加していますから」

先生 「そこでヒントになるのが、『断面積 1.00 cm^2 の U 字管』という記述と『多糖類水溶液の液面が純水の液面より 30.0 cm 高くなった』という記述だ。でも、この後者の記述には細心の注意が必要だね」

生徒 「はい、30.0 cm の液面差が生じたということは、純水の液面がその半分の 15.0 cm 降下し、多糖類水溶液の液面が 15.0 cm 上昇したということですね。つまり浸透した純水の体積 ($\text{cm}^3 = \text{mL}$) は、 $1.00 \times 15.0 \text{ cm}^3$ です。すなわち、最終的な多糖類水溶液の体積は $115 \text{ cm}^3 (= 115 \text{ mL})$ になります」

STEP 1 情報の整理

30.0 cm の液面差が示す圧力は、

$$\text{液面差が示す圧力 (Pa)} = \text{液面差 (cm)} \times \frac{\text{水溶液の密度 (g/cm}^3\text{)}}{\text{水銀の密度 (g/cm}^3\text{)}} \times \frac{1.013 \times 10^5 \text{ (Pa)}}{76.0 \text{ (cm)}}$$

より、 $30.0 \times \frac{1.00}{13.6} \times \frac{1.013 \times 10^5}{76.0} = 2.94 \times 10^3 \text{ (Pa)}$ で、これは水溶性多糖類の水溶液の浸透圧に相当します。

$\Pi \text{ (Pa)}$	$V \text{ (L)}$	$M \text{ (g/mol)}$	$w \text{ (g)}$	$T \text{ (K)}$	α
2.94×10^3	$\frac{115}{1000}$	M	3.45	$273 + 27$	

STEP 2 式の選択と代入

溶質が電離しない場合

$$\Pi \times V = \frac{w}{M} \times R \times T \quad \text{を用いる。}$$

$$2.94 \times 10^3 \times \frac{115}{1000} = \frac{3.45}{M} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27) \quad \text{より、} M = 2.54 \times 10^4$$

【解答】 2.5×10^4