

第7章 章末問題の詳細解答

7.1 ベンゼンのモル分率が 0.659 のベンゼン-トルエン溶液の 1.01 bar における沸点は 88.0°C であった。この溶液から沸騰する蒸気の組成を求めよ。この温度でベンゼンとトルエンの蒸気圧はそれぞれ 1.27 bar 及び 0.506 bar である。

【解答】溶液中のベンゼンとトルエンのモル分率をそれぞれ x_1, x_2 、蒸気中のベンゼンとトルエンの分圧をそれぞれ P_1, P_2 とする。ベンゼン-トルエン系は理想溶液でよく近似できるので、ラウールの法則から次の関係が成り立つ。

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad , \quad P_2 = x_2 P_2^* = (1 - x_1) P_2^*$$

ここで、純液体の蒸気圧が $P_1^* = 1.27 \text{ bar}$ および $P_2^* = 0.506 \text{ bar}$ である。

これより、蒸気中のベンゼンのモル分率 x_1 を次のように計算できる。

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{1}{1 + \frac{P_2}{P_1}} = \frac{1}{1 + \frac{(1-x_1)P_2^*}{x_1 P_1^*}} = \left[1 + \left(\frac{1}{x_1} - 1 \right) \frac{P_2^*}{P_1^*} \right]^{-1} \\ &= \left[1 + \left(\frac{1}{0.659} - 1 \right) \frac{0.506 \text{ bar}}{1.27 \text{ bar}} \right]^{-1} = 0.829 \end{aligned}$$

蒸気の組成はベンゼン $x_1 = 0.829$ 、トルエン $x_2 = 1 - x_1 = 0.171$ となる。

答 ベンゼン 0.829, トルエン 0.171

7.2 エチレングリコール $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ は不凍液に使われる。水にエチレングリコールを混ぜた溶液が -30°C で凍り始めるようにするには、どのような組成で混合すればよいか。

【解答】水のモル凝固点降下は表 7.2 より $K_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ である。

式(7-7)より凝固点降下 $\Delta T_f = K_f m$ を 30 K にするには、質量モル濃度 m が

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{30 \text{ K}}{1.86 \text{ K kg mol}^{-1}} = 16.13 \text{ mol kg}^{-1}$$

となるように混合する必要がある。エチレングリコールの分子量は $12.0 \times 2 + 1.0 \times 6 + 16.0 \times 2 = 62.0$ であるから、

$62.0 \text{ g mol}^{-1} \times 16.13 \text{ mol kg}^{-1} = 1000 \text{ g kg}^{-1}$ より、水 1 kg にエチレングリコールが 1 kg 必要とわかる。すなわち、重量比で 1:1 に混合すると 30°C の凝固点降下が得られる。

答 重量比 1:1

7.3 1 g の臭化アルミニウムが溶解した 100 g のベンゼンの凝固点は純粋なベンゼンの凝固点より 0.099°C 低かった。溶質の分子量を計算し、分子式を予想せよ。

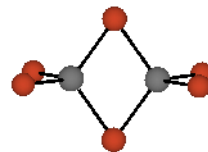
【解答】凝固点降下の式(7-7)より溶質の質量モル濃度 m は、

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.099 \text{ K}}{5.12 \text{ K kg mol}^{-1}} = 0.0193 \text{ mol kg}^{-1}$$

である。ここで、ベンゼンのモル凝固点降下 $K_f = 5.12 \text{ K kg mol}^{-1}$ (表 7.2) を用いた。題意から、溶媒 1 kg には臭化アルミニウムが 10 g 溶解しているので、これが 0.0193 mol に相当する。したがって、分子量 M は、

$$M = \frac{10 \text{ g kg}^{-1}}{0.0193 \text{ mol kg}^{-1}} = 518 \text{ g mol}^{-1}$$

となる。アルミニウム Al と臭素 Br の原子量はそれぞれ 26.98 と 79.90 である。Al が 3 価、Br が 1 価であるとする AlBr_3 が考えられるが、その分子量は $27 + 80 \times 3 = 267$ であり、凝固点降下から計算した値の約半分である。したがって、ベンゼンに溶解した臭化アルミニウムの分子量は二量体のもの ($267 \times 2 = 534$) と考えるのが妥当であり、その分子式は Al_2Br_6 と予想される。



答 518, Al_2Br_6

7.4 水蒸気の解離反応 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ の 1000°C における K_p は 7.0×10^{-15} bar である。圧力 2 bar における水蒸気の解離度 ξ を求めよ。

【解答】水蒸気のみが存在するときの圧力を P_0 とすると、平衡状態

における各成分の分圧は解離度 ξ を用いて次のように表すことができる。

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_0(1 - \xi), \quad P_{\text{H}_2} = P_0\xi, \quad P_{\text{O}_2} = \frac{P_0}{2}\xi$$

このとき、全圧は $P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2} = P_0(1 + 0.5\xi)$ である。圧平衡定

数 K_p の定義から、平衡状態において、

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{(P_0\xi)^2 (P_0\xi/2)}{P_0^2(1-\xi)^2} = \frac{0.5\xi^3}{(1-\xi)^2} P_0$$

が成り立つ。これを全圧 P で表すと、

$$K_p = \frac{0.5\xi^3 P}{(1-\xi)^2(1+0.5\xi)}$$

となる。これを ξ について整理すると次の3次方程式を得る。

$$(P - K_p)\xi^3 + 3K_p\xi - 2K_p = 0$$

ここでまず、全圧 $P = 2 \text{ bar}$ に対して $K_p \approx 10^{-15} \text{ bar}$ は無視できる (ξ の3次の項)。さらにまた、 ξ の1次の項は無視できるとして解いてみる。

$$\xi = \left(\frac{2K_p}{P}\right)^{1/3} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 7.0 \times 10^{-15} \text{ bar}}{2 \text{ bar}}} = 1.91 \times 10^{-5}$$

この値では、 $K_p\xi \approx 10^{-20} \text{ bar}$ 程度となり、3次の項と定数項の $\approx 10^{-15} \text{ bar}$ という大きさに対して十分小さいので、1次の項を無視したことは妥当である。したがって、 1000°C 、 2 bar の水蒸気の解離度は 1.9×10^{-5} である。

答 1.9×10^{-5}

7.5 AgClの溶解度を4分の1にするには 1 cm^3 の水に何mgの

NaCl を溶かせばよいか。

【 解答 】 AgCl の 溶 解 度 積 は 表 7.5 よ り

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。純水に AgCl だけが溶解す

る場合は $[Ag^+]$ と $[Cl^-]$ がそれぞれ $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ずつ溶解できるが、

溶解度が 1/4 となる場合は $[Ag^+] = 0.35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ しか溶解しない。

添加された NaCl の濃度を c とすると、NaCl は完全に解離するので、

塩化物イオンの総濃度は $[Cl^-] = [Ag^+] + c$ となる。これより、

$K_{sp} = [Ag^+][Ag^+] + c$ と書けるので、

$$c = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} - [Ag^+] = \frac{2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}}{0.35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} - 0.35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\ = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

である。NaCl の式量は $23.0 + 35.5 = 58.5$ であるので、水 1 cm^3 に対しては、

$$58.5 \text{ g mol}^{-1} \times 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \times 10^{-3} \text{ L cm}^{-3} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$$

となり、わずかに 0.003 mg 溶かすだけで溶解度は 4 分の 1 に下がる。

答 0.003 mg

7.6 3%のアラビアゴム水溶液の 25°C における浸透圧が 3.63 Pa であつた。平均分子量はいくらか。反復単位となる糖類を $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (ショ糖など、六炭糖の二量体) とすると重合度はおよそどのくらいか。

【解答】浸透圧の式(7-9)から溶液のモル濃度 c を計算すると次のようになる。

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{3.63 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

3%の水溶液 1 L に含まれる溶質の重量 w は水溶液の密度を 1 g cm^{-3} として、

$$w = \frac{3 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} \times 1 \text{ g cm}^{-3} = 30 \text{ g L}^{-1}$$

なので、分子量 M は次の通りである。

$$M = \frac{w}{c} = \frac{30 \text{ g L}^{-1}}{1.46 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}} = 2.05 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ の分子量は $12 \times 12 + 1 \times 22 + 16 \times 12 = 358$ なので、脱水縮合により反復単位 1 個あたり H_2O (分子量 18) 1 分子が脱離して 2 箇所につながっているとすれば、 $2.05 \times 10^4 / (358 - 18) = 60.3$ より、重合度はおよそ 60 となる。

答 分子量 20500, 重合度 60

7.7 理想溶液中の純固体の溶解度 x (モル分率) は次式で表される。

$$\ln x = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (*)$$

ここで、 $\Delta_{\text{fus}}H$ は融解エンタルピー、 T_m^* は融点である。ナフタレンは 80°C で融解し、融点における $\Delta_{\text{fus}}H$ は 19.3 kJ mol^{-1} である。理想溶液中のナフタレンの 25°C における溶解度 x を計算せよ。式 (*) は溶解度の温度変化すなわち凝固点降下を表している。

【解答】式 (*) に数値を代入して 25°C における $\ln x$ を計算すると、

$$\ln x = \frac{19.3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left\{ \frac{1}{(80 + 273.15) \text{ K}} - \frac{1}{(25 + 273.15) \text{ K}} \right\} = -1.214$$

となるので、これより 25°C におけるナフタレンの理想溶液中のモル分率は、

$$x = e^{-1.214} = 0.297$$

であり、これ以上は溶けずに析出する溶解度を表している。

7.8 不揮発性のアルコール 3.60 g を 100 g の水に溶解した溶液は、20°C で 2330 Pa の蒸気圧を示した。この温度で純水の蒸気圧は 2338 Pa、密度は 0.998 g cm^{-3} 、沸点 100°C における蒸発熱は 2259 J g^{-1} である。次の(a)~(c)を求めよ。

- (a) アルコールの分子量
- (b) 溶液の沸点上昇
- (c) 溶液の浸透圧

【解答】

(a) 希薄溶液では溶媒の蒸気圧はラウールの法則で近似できる。溶液中の溶質のモル分率を x とすると、溶媒のモル分率を $1-x$ として次式が成り立つ。

$$P = (1-x)P^*$$

ここで、 P は溶液と平衡にある溶媒分子の蒸気圧、 P^* は純溶媒の蒸気圧である。これより、溶質のモル分率が、

$$x = 1 - \frac{P}{P^*} = 1 - \frac{2330 \text{ Pa}}{2338 \text{ Pa}} = 3.422 \times 10^{-3}$$

と求まる。アルコールの分子量を M 、水の分子量を $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 、アルコールと水の重量をそれぞれ $w, w_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると、アルコールのモル分率 x は定義から、

$$x = \frac{\frac{w}{M}}{\frac{w}{M} + \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{1}{1 + \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w} \frac{M}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

と表されるので、これを分子量 M について解いて、

$$\begin{aligned} M &= M_{\text{H}_2\text{O}} \frac{w}{w_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) = 18.0 \text{ g mol}^{-1} \times \frac{3.60 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \left(\frac{1}{3.422 \times 10^{-3}} - 1 \right) \\ &= 189 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

となり、アルコールの分子量が 189 とわかる。

- (b) モル沸点上昇 K_b は式(7-6)で表されるが、蒸発熱 $\Delta_{\text{vap}}H$ を溶媒 1 g あたりの数値で表した場合には、次式にしたがって計算できる。

$$K_b = \frac{1}{1000\Delta_{\text{vap}}H/M} = \frac{1}{1000 \text{ g kg}^{-1}} \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 100)^2 \text{ K}^2}{2259 \text{ J g}^{-1}}$$
$$= 0.512 \text{ K kg mol}^{-1}$$

題意のアルコール水溶液の沸点上昇 ΔT_b は式(7-5)を用いて求められる。

質量モル濃度 m が溶媒 1 kg に溶解した物質質量であることに注意して、

$$\Delta T_b = K_b m = 0.512 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{3.60 \text{ g}}{189 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ g kg}^{-1}}{100 \text{ g}} = 0.0975 \text{ K}$$

と計算できて、溶液の沸点上昇は 0.0975°C となる。

- (c) 溶液の浸透圧は式(7-9)で計算される。モル濃度 c は単位体積あたりの溶質の物質質量なので、溶液の密度が ρ の場合、 $w = 3.60 \text{ g}$ の溶質と $W = 100 \text{ g}$ の溶媒を合わせた溶液について考えることにより、次のように計算できる。

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{w}{M}}{\frac{w+W}{\rho}} = \frac{\rho}{M} \left(\frac{w}{w+W} \right) = \frac{0.998 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}}{189 \text{ g mol}^{-1}} \frac{3.60 \text{ g}}{3.60 \text{ g} + 100 \text{ g}}$$
$$= 193.5 \text{ mol m}^{-3}$$

式(7-9)より 20°C における溶液の浸透圧 Π は、

$$\Pi = cRT = 193.5 \text{ mol m}^{-3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 20) \text{ K}$$
$$= 4.47 \times 10^5 \text{ Pa}$$

となり、浸透圧が 4.47 bar と求められる。

答 (a) 189 (b) 0.0975°C (c) 4.47 bar

7.9 表 7.4 のモルイオン伝導度 Λ_0^\pm の値を用いて、次の(a)~(e)の物質の無限希釈モル伝導度 Λ_0 を求めよ。また、図 7.7 に記してその大きさを比較せよ。

(a) LiOH (b) NaOH (c) KOH (d) LiF (e) KBr

【解答】

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \Lambda_0(\text{LiOH}) &= \Lambda_0^+(\text{Li}^+) + \Lambda_0^-(\text{OH}^-) \\ &= (0.387 + 1.986) \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} = 2.373 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad \Lambda_0(\text{NaOH}) &= \Lambda_0^+(\text{Na}^+) + \Lambda_0^-(\text{OH}^-) \\ &= (0.501 + 1.986) \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} = 2.481 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(c)} \quad \Lambda_0(\text{KOH}) &= \Lambda_0^+(\text{K}^+) + \Lambda_0^-(\text{OH}^-) \\ &= (0.753 + 1.986) \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} = 2.739 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(d)} \quad \Lambda_0(\text{LiF}) &= \Lambda_0^+(\text{Li}^+) + \Lambda_0^-(\text{F}^-) \\ &= (0.387 + 0.544) \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} = 0.931 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(e)} \quad \Lambda_0(\text{KBr}) &= \Lambda_0^+(\text{K}^+) + \Lambda_0^-(\text{Br}^-) \\ &= (0.753 + 0.781) \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} = 1.534 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

水酸化物イオン OH^- の伝導度はプロトン H^+ に次いで大きい。アルカリ金属では、リチウムイオン Li^+ やナトリウムイオン Na^+ より、周期の高いカリウムイオン K^+ の方が高い伝導度をもつ。小さなイオンほど水和構造が堅固で、水和圏にある水分子を引きずって移動するために抵抗が大きいと考えられる。フッ化物イオン F^- と臭化物イオン Br^- の比較でも、周期の高い Br^- の方が伝導度は高い。

答 (a) $2.373 \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ (b) $2.481 \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ (c) $2.739 \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$
(d) $0.931 \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ (e) $1.534 \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$