

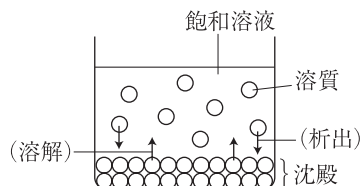
到達目標

水和物の溶解度において、量的関係が計算できる。また、ヘンリーの法則を用いて、量的関係が計算できる。さらに、溶液の性質に関して、ラウールの法則、沸点上昇度・凝固点降下度、ファントホッフの法則など、公式を用いて計算できる。

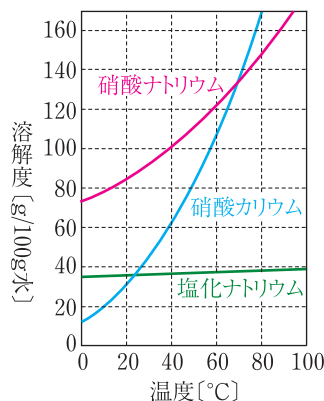
1 溶解度

CHECK1 固体の溶解度

溶媒に溶かすことができる溶質の量には限度があり、この限度量まで溶質を溶かした溶液を**飽和溶液**という。飽和溶液では、固体が溶液に溶け出す速さと溶液から固体が析出する速さが等しい**溶解平衡**の状態(見かけ上、溶解も析出もしない状態)にある。



一定量の溶媒に溶ける溶質の最大質量の数値を**溶解度**という。溶質が固体の場合は、溶解度は**溶媒 100g に溶ける溶質の最大質量[g]**の数値で表されることが多い。一般に、固体の溶解度は温度が上昇するほど大きくなる。溶解度の温度による変化を表したグラフを**溶解度曲線**という。



温度が一定ならば、飽和溶液について次の関係式が成立する。

暗記

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100} = \text{一定}$$

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100 + \text{溶解度}} = \text{一定}$$

CHECK2 水和水をもつ物質(水和物)の溶解度

暗記

水和水をもつ物質(水和物)の溶解度は、**無水物の溶解度**で示される。

水和水をもつ物質(水和物)を水に溶かすと、無水物の部分のみが溶質となり、水和水の部分は溶媒に含まれる。たとえば、炭酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かすと



のように、無水物 Na_2CO_3 の部分のみが溶質となり、水和水 $10\text{H}_2\text{O}$ の部分は溶媒に含まれる。

いま、炭酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (式量 286) 28.6g を水 200g に溶かした場合の、溶質、溶媒の質量をそれぞれ考えてみよう。水溶液中の溶質の質量は、無水物 Na_2CO_3 (式量 106) の質量に等しいから



暗記

$$\text{溶質の質量} = \text{無水物の質量} = \text{水和物の質量} \times \frac{\text{無水物の式量}}{\text{水和物の式量}}$$

$$= 28.6[\text{g}] \times \frac{106}{286} = 10.6[\text{g}]$$

と求められる。同様に考えると、水和水 $10\text{H}_2\text{O}$ (式量 180) の質量は

暗記

$$\text{水和水の質量} = \text{水和物の質量} \times \frac{\text{水和水の式量}}{\text{水和物の式量}}$$

$$= 28.6[\text{g}] \times \frac{180}{286} = 18.0[\text{g}]$$

と求められる。したがって、溶媒の質量は

$$\text{溶媒の質量} = \text{加えた水の質量} + \text{水和水の質量}$$

$$= 200[\text{g}] + 18.0[\text{g}] = 218.0[\text{g}]$$

となる。

逆に、水和水をもつ物質が溶液中から析出する場合、**水が水和水として結晶に取り込まれるため、溶媒の水の質量も変化することに注意が必要である。**

TRY1

水に対する硫酸銅(Ⅱ)無水物 CuSO_4 の溶解度は、 60°C で 40、 20°C で 20 である。これについて、問 1～問 3 に答えよ。ただし、 $\text{H}_2\text{O} = 18$ 、 $\text{CuSO}_4 = 160$ とする。

問 1 硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶 x [g] を水 100 g に溶かした。この水溶液中の溶媒の質量は何 g か。 x を用いて表せ。

問 2 60°C において、水 100 g には何 g の硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶かすことができるか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 3 60°C の飽和水溶液 100 g を 20°C に冷却すると、何 g の硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が析出するか。有効数字 2 桁で答えよ。

[考え方]

[解答欄]

問 1 _____ 問 2 _____ 問 3 _____

解答

問1 結晶 x [g] 中の水和水の質量は

$$x \times \frac{90}{250} = 0.36x \text{ [g]}$$

100 g の水に結晶を溶かしたので、溶媒の質量は

$$(100 + 0.36x) \text{ [g]} \quad \text{答 } (100 + 0.36x) \text{ [g]}$$

問2 求める水和水の質量を y [g] とすると、無水物の質量は

$$y \times \frac{160}{250} = 0.64y \text{ [g]}$$

溶媒の水の質量は、問1と同様にして

$$(100 + 0.36y) \text{ [g]}$$

である。これより、「溶質と溶媒の比」、「溶質と溶液の比」のいずれかの式を立てる。

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{0.64y}{100 + 0.36y} = \frac{40}{100} \quad \therefore y = 80.6 \text{ [g]}$$

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{0.64y}{100 + y} = \frac{40}{100 + 40} \quad \therefore y = 80.6 \text{ [g]}$$

答 81g

問3 60°Cの飽和水溶液 100 g 中の溶質 CuSO_4 の質量 z_1 [g] は、60°Cにおける溶解度が40であることより

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{z_1}{100} = \frac{40}{100 + 40} \quad \therefore z_1 = 28.5 \text{ [g]}$$

冷却したときに析出した水和水 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の質量を z_2 [g]

とすると、無水物の質量は $\frac{160}{250}z_2 (= 0.64z_2)$ [g] であるから

$$\text{溶質の変化} : 28.5 \text{ g} \longrightarrow (28.5 - 0.64z_2) \text{ [g]}$$

$$\text{溶媒の変化} : 100 - 28.5 = 71.5 \text{ [g]}$$

$$\longrightarrow 71.5 - \frac{90}{250}z_2 = (71.5 - 0.36z_2) \text{ [g]}$$

$$\text{溶液の変化} : 100 \longrightarrow (100 - z_2) \text{ [g]}$$

以上を踏まえて、式を立てる。

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{28.5 - 0.64z_2}{71.5 - 0.36z_2} = \frac{20}{100}$$

$$\therefore z_2 = 25.0 \text{ [g]}$$

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{28.5 - 0.64z_2}{100 - z_2} = \frac{20}{100 + 20}$$

$$\therefore z_2 = 25.0 \text{ [g]}$$

答 25g

◀ CHECK2

◀ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の式量は
 $160 + 18 \times 5 = 250$

◀ CHECK2

◀ 「溶質と溶媒の比」と「溶質と溶液の比」で、計算しやすい方を選べばよい。

◀ CHECK2

◀ 溶媒の量も変化していることに注意する。

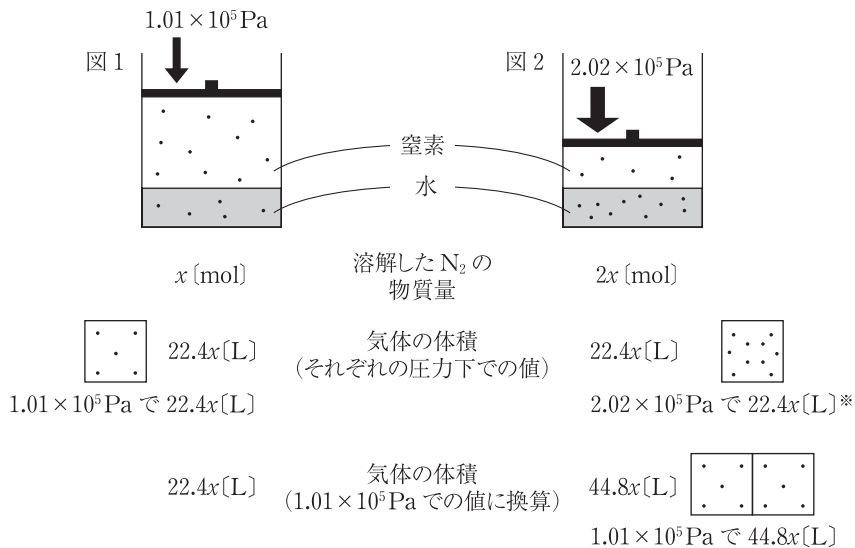
◀ 「溶質と溶媒の比」と「溶質と溶液の比」で、計算しやすい方を選べばよい。

CHECK3 気体の溶解度**暗記****ヘンリーの法則**

溶解度があまり大きくない気体では、一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の物質質量（または質量）はその気体の圧力（または分圧）に比例する。気体の量を、その圧力下での体積で表すと、圧力によらず一定になる。

図1、図2では、移動可能なピストン付きの容器に、0℃で窒素と水(液体)が入っている。ピストンにかかっている圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、水に溶解した窒素の物質質量を $x \text{ [mol]}$ とする(図1)。圧力を2倍の $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ にすると、溶解した窒素の物質質量は2倍の $2x \text{ [mol]}$ になる(図2)。

溶解した気体の体積を比較する場合は、どの圧力下での体積を考えるのが重要になってくる。たとえば、図1、図2で溶解した窒素の体積を、それぞれの圧力下で測るとその値は等しい。つまり、圧力が大きくなっても、溶解した気体の体積は一定である。しかし、図1、図2で溶解した窒素の体積を、同圧での値にそれぞれ換算すると、図2では図1の2倍の値となる。つまり、溶解した気体の体積は圧力に比例する。



※ 圧力を2倍にすると、溶解する N_2 の物質質量は2倍になるから、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで測定した体積は2倍となる。しかし、この体積を $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで測定すると、ボイルの法則より圧力が2倍になると体積は $\frac{1}{2}$ 倍になるため、結果として体積は一定となる。

TRY2

0℃の水1.0Lに対して、酸素は圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときには49mL(0℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ での体積)溶解する。これについて、問1～問4に答えよ。なお、酸素は理想気体と考えてよいものとし、答の数値は有効数字2桁で示せ。

問1 圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、0℃の水1.0Lに溶解する酸素の物質質量は何molか。

問2 圧力が $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、0℃の水1.0Lに溶解する酸素の物質質量は何molか。

問3 圧力が $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、0℃の水1.0Lに溶解する酸素の体積は、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ での値に換算すると何mLか。

問4 圧力が $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、0℃の水1.0Lに溶解する酸素のその圧力下での体積は何mLか。

[考え方]

[解答欄]

問1 _____ 問2 _____ 問3 _____ 問4 _____

解 答

問1 0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ で, 1.0 mol の気体の体積は, $2.24 \times 10^4 \text{ mL}$ である。圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき, 0°C の水 1.0 L に酸素は 49 mL 溶解することから, その物質質量[mol]は

$$\frac{49}{2.24 \times 10^4} = 2.18 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \quad \text{答 } 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

◀ CHECK3

問2 ヘンリーの法則より, かかる圧力が $\frac{3.03 \times 10^5}{1.01 \times 10^5} = 3.00$ [倍] になると, 溶解する気体の物質質量も 3.00 倍になる。

$$2.18 \times 10^{-3} \times 3.00 = 6.54 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \quad \text{答 } 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

◀ CHECK3

問3 問2より, 溶解する気体の物質質量は 3.00 倍になることから, 同圧(この場合は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)に換算した体積は, 物質質量に比例して 3.00 倍になる。

$$49 \times 3.00 = 1.47 \times 10^2 \text{ [mL]}$$

または, 問2より, 圧力が $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときに溶解する気体の物質質量は $6.54 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であり, 0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ における 1.0 mol の気体の体積は, $2.24 \times 10^4 \text{ mL}$ であるから

$$6.54 \times 10^{-3} \times 2.24 \times 10^4 = 1.46 \times 10^2 \text{ [mL]}$$

としてもよい。

$$\text{答 } 1.5 \times 10^2 \text{ mL}$$

◀ CHECK3

◀ 溶解する気体の体積をつねに一定の圧力下に換算する場合, その体積は溶解させた圧力に比例すると考えてよい。

問4 ヘンリーの法則より, かかる圧力が 3.00 倍になっても, 溶解する気体のその圧力下(この場合は $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$)での体積は一定で変わらない。よって, 溶解する酸素の体積は 49 mL のままである。

または, 問3より, 圧力が $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときに溶解する気体の体積を $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで測定すると, $1.47 \times 10^2 \text{ mL}$ である。この気体の $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ における体積を v [mL] とし, ボイルの法則より

$$1.01 \times 10^5 \times 1.47 \times 10^2 = 3.03 \times 10^5 \times v \text{ [mL]}$$

$$\therefore v = 49.0 \text{ [mL]}$$

としてもよい。

$$\text{答 } 49 \text{ mL}$$

◀ CHECK3

2 溶液の性質

CHECK4 蒸気圧降下

溶媒に不揮発性の物質を溶かした希薄溶液の蒸気圧は、同じ温度の純粋な溶媒の蒸気圧より低くなる。

CHECK5 ラウールの法則

フランスのラウールの実験により、溶液の蒸気圧降下の割合は、溶質のモル分率に比例することがわかった。

純溶媒の蒸気圧 P_0 と、溶液の蒸気圧 P との差 ($P_0 - P$) を蒸気圧降下度 ΔP とし、 N を溶媒の物質質量 [mol]、 n を溶質の物質質量 [mol] とすると

$$\Delta P = \frac{n}{N+n} P_0$$

希薄溶液では $N \gg n$ なので、 $N+n \approx N$ と近似できる。よって、上式は次のように近似できる。

$$\Delta P = \frac{n}{N} P_0$$

CHECK6 沸点上昇・凝固点降下

暗記

不揮発性の物質を溶かした溶液では、沸点は純溶媒の沸点よりも高くなり、凝固点は純溶媒の凝固点よりも低くなる。沸点が高くなる現象を**沸点上昇**、凝固点が低くなる現象を**凝固点降下**という。

不揮発性物質の希薄溶液の場合、沸点上昇度および凝固点降下度は、それぞれ溶質粒子の**質量モル濃度**に比例する。

同一の溶媒を用いた溶液の沸点上昇度または凝固点降下度は、溶液が希薄であり、溶質が不揮発性の物質であれば、溶質の種類に関係なく溶質粒子(分子やイオン)の質量モル濃度に比例する。

たとえば、凝固点降下度については、次式が成り立つ。

$$\Delta t = K_f \cdot m \quad \left(\begin{array}{l} \Delta t : \text{凝固点降下度 [K]} \\ K_f : \text{モル凝固点降下 [K} \cdot \text{kg/mol]} \text{ (溶媒の種類によって決まる定数)} \\ m : \text{質量モル濃度 [mol/kg]} \end{array} \right)$$

この式を用いると、非電解質においては溶質の分子量を、電解質においては電離度を、溶質が会合するような場合はその会合度を求めることができる。

TRY3

次の問1～問3に答えよ。問1、問2の答の数値は整数で求めること。なお、モル沸点上昇とは、1 mol/kgの溶液の沸点と、純溶媒の沸点との差のことである。

問1 ベンゼン 25.0 g に非電解質である物質 A 0.800 g を溶解させて沸点を測定したところ、ベンゼンに比べて 0.635 K 高かった。ベンゼンのモル沸点上昇を $2.54 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とすると、この結果から得られる物質 A の分子量はいくらか。

問2 水 200 g にグルコース(分子量 180) 18.0 g を溶解させて凝固点を測定したところ、 -0.930°C であった。また、水 500 g に糖 B 90.0 g を溶解させて凝固点を測定したところ、 -0.980°C であった。水の凝固点を 0.000°C とすると、糖 B の分子量はいくらか。

問3 質量モル濃度が m [mol/kg] の酢酸水溶液の凝固点降下度は、同じ質量モル濃度の非電解質の水溶液よりも大きかった(このときの酢酸水溶液の凝固点降下度を Δt [K] とする)。これは酢酸分子の一部が水溶液中で電離して、水溶液中の溶質粒子が増加するためである。水のモル凝固点降下を K_f [K·kg/mol] として、酢酸の電離度 α を求める式を Δt , K_f , m を用いて表せ。なお、水の電離および酢酸の会合については考えなくてよい。

[考え方]

[解答欄]

問1 _____ 問2 _____ 問3 _____

解答

沸点上昇度および凝固点降下度は、溶媒が同じであれば溶質粒子の質量モル濃度に比例する。

問1 物質 A の分子量を M_A とすると、溶質の質量モル濃度は

$$\frac{0.800}{M_A} \times \frac{1000}{25.0} \text{ [mol/kg]}$$

よって、沸点上昇度について、次式が成り立つ。

$$0.635 = 2.54 \times \frac{0.800}{M_A} \times \frac{1000}{25.0} \quad \therefore M_A = 128$$

答 128

◀ CHECK6

問2 グルコースも糖 **B** も水に溶解させているから、凝固点降下度の比は、溶質の質量モル濃度の比に等しい。糖 **B** の分子量を M_B とすると

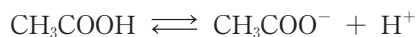
$$0.930 : 0.980 = \frac{18.0}{180} \times \frac{1000}{200} : \frac{90.0}{M_B} \times \frac{1000}{500}$$

$$\therefore M_B = 341.6$$

答 342

◀ CHECK6

問3 酢酸の電離の式と量的関係は、次のようになる。



電離平衡時； $m(1-\alpha)$ $m\alpha$ $m\alpha$ [mol/kg]

したがって、水溶液中の溶質粒子(分子やイオン)の質量モル濃度は

$$m(1-\alpha) + m\alpha + m\alpha = m(1+\alpha) \text{ [mol/kg]}$$

となる。よって、凝固点降下度について、次式が成り立つ。

$$\Delta t = K_f \cdot m(1+\alpha) \quad \therefore \alpha = \frac{\Delta t}{K_f \cdot m} - 1$$

答 $\frac{\Delta t}{K_f \cdot m} - 1$

◀ CHECK6

CHECK7 浸透圧と分子量

暗記

浸透圧 Π [Pa]，溶液の体積 V [L]，溶質粒子の物質質量 n [mol]，溶液の温度 T [K]の間には、気体の状態方程式と同じ形で表される関係が成り立つ。

$$\Pi V = nRT \quad (R; \text{気体定数})$$

この関係を **ファントホッフの法則** という。

溶質が非電解質である場合は、(溶質粒子の物質質量) = (溶質の物質質量) であるので、溶質の分子量 M および質量 w [g] を用いて上式を表すと、次式のようになる。

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

なお、溶質が電解質の場合、 n は電離後の溶質粒子の全物質質量となる。たとえば、水に NaCl 1 mol が溶けている場合、NaCl は水溶液中で電離して Na^+ 1 mol, Cl^- 1 mol を生じるので、溶質粒子の全物質質量は $1+1=2$ [mol] となる。