

化学Ⅱ

2013年10月～2014年2月

水曜日1時間目121M講義室

第7回(最終回) 11月22日

溶液(非電解質溶液, 電解質溶液)

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: 乾ら, 「化学, 物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

化学Ⅰの内容に引き続き, 以下項目を講義し, 第8回目に中間テスト, 第16回目に期末テストを実施する。

担当教員: 前田史郎

第1回 単位格子, 金属結晶

第2回 金属結晶(続き), 共有結晶

第3回 イオン結晶, 分子結晶

第4回 格子欠陥, 半導体

第5回 気体(気体分子運動論, 気体の液化), 液体, 固体—気体平衡と状態変化

第6回 自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー

第7回 溶液(非電解質溶液, 電解質溶液)

第8回 中間テスト

担当教員: 久田研次

第9回 化学平衡(1)—平衡状態—

第10回 化学平衡(2)—酸と塩基—

第11回 酸化と還元(1)—可逆電池と可逆電極—

第12回 酸化と還元(2)—電池の起電力と平衡定数—

第13回 化学反応(1)—化学反応の種類—

第14回 化学反応(2)—反応速度と温度—

第15回 化学反応(3)—連鎖反応—

第16回 期末テスト

11月20日

水の状態図では、融解曲線 (S-L曲線) が左に傾いている理由を説明せよ。

固体状態の水, すなわち氷 (水の結晶) は, 隣接する水分子との間の水素結合によって隙間の大きな構造を取っている。そのため, 固体の方が液体よりも密度が小さい。したがって, 一定温度で氷に圧力を加えると, 融解して体積の小さな水になるため融解曲線は左に傾いている。

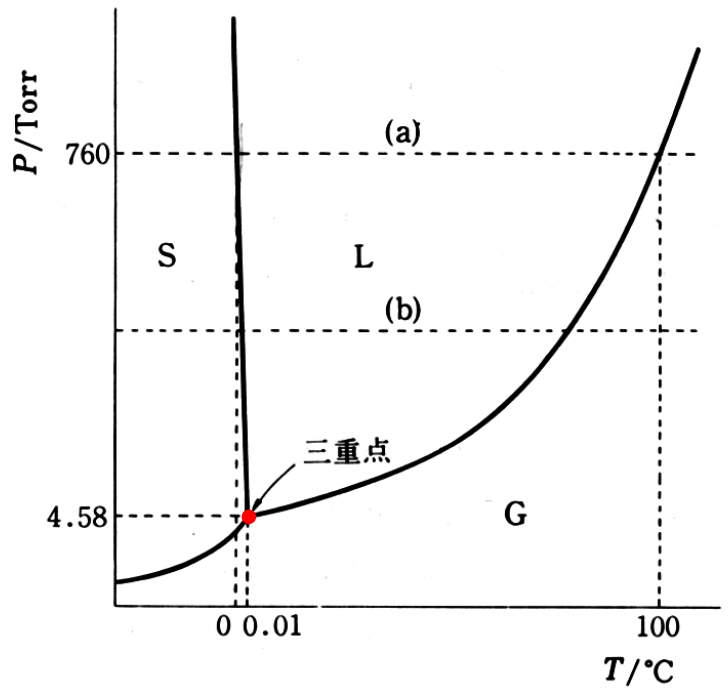


図 6・8 水の状態図

溶液

2種以上の物質を含む系, いわゆる混合物には不均一系と糸均一系がある。

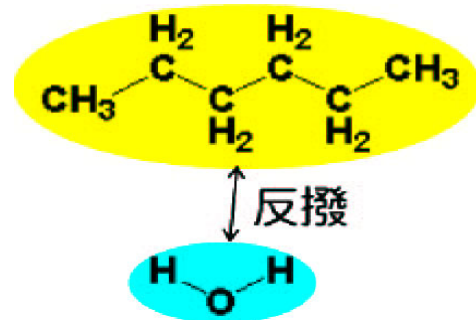
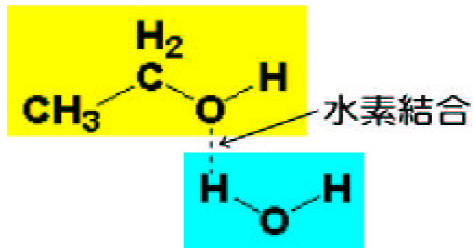
不均一系: いくつかの均一相からなり, その性質は個々の相の性質の総和として観察される。例: 水とヘキサンは混じらず, 2つの液相を作る。

均一系: 1つの相からなり, その性質はしばしば成分の性質とは違ったものになる。例: 水とエタノールはあらゆる比率で均一な液相を作る。

液体に固体物質が溶解するとき, 液体を溶媒, 固体を溶質という。液体どうしの混合物の場合, 多い方を溶媒, 少ない方を溶質という。

「似たものは似たものと溶けあう」
“Like dissolves like.”

一般に、分子構造が似ているもの同士の方が、似ていないものより良く溶ける。



水とエタノールは良く溶け合うが、
水とヘキサンは溶け合わない(水と油は溶け合わない)。

固溶体:異なる物質が互いに均一に溶けあった固相をいう。

金属間化合物:2種以上の金属元素から形成される化合物をいう。

ニオブチタンNiTi, ニオブスズNi₃Snは超伝導材料として用いられる。

濃度の表現:

- (1) モル分率: 溶液を構成する全ての物質の物質量の総和に対する個々の物質の物質質量
物質質量 n_A と n_B であるAとBからなる溶液では, Aのモル分率 x_A は, $x_A = n_A / (n_A + n_B)$
- (2) モル濃度 (mol l^{-1}): **単位体積(1リットル)の溶液**に含まれている溶質の物質質量
- (3) 重量モル濃度 (mol kg^{-1}): **単位質量(1kg)の溶媒**に含まれている溶質の物質質量

6. 5. 1 非電解質溶液

水その他の有極性液体(液体アンモニア, フッ化水素など)に溶かしたとき, その溶液中でイオンに解離しない物質を非電解質という。元来は, ある物質を水に溶かしたとき, 溶液が電気伝導性をもつようになるかどうかで電解質と非電解質を区別した。一方, 水その他の有極性液体に溶かしたとき, その溶液が電気伝導性を持つ物質を電解質といい, 電解質は溶液中でイオンに解離(電離)し, 電場がかけられると, このイオンが電荷を運ぶ。電解質は, 電離度の大きさにより, 電離度の大きな強電解質と, 電離度の小さな弱電解質に区別される。

純粋な液体(溶媒)と、それらに各種の溶質を溶かした溶液とでは、純溶媒の蒸気圧の方が溶液の蒸気圧より大きい。

図6・10のように、2つのビーカー(I)には水、(II)にはショ糖水溶液を入れる。最初の液体のレベルが同じであっても、次第に(I)のレベルは低下し、(II)のレベルは上昇する。溶液では、水分子の割合が溶質分子の共存によって減少したため、純溶媒の場合よりも水分子の脱出する割合が減少したものと解釈できる。

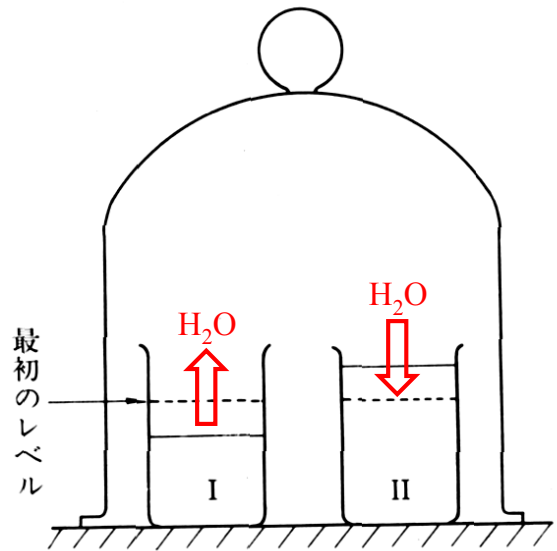


図 6・10 水とショ糖水溶液とから水分子が蒸発する傾向の比較
I : 水, II : ショ糖水溶液

溶液の蒸気圧が、純溶媒の蒸気圧より低いことは、図6・11に示すように、液体の蒸気圧曲線を低下させ、破線で示す傾向を与える。したがって、ショ糖水溶液の沸点は、水の沸点よりも若干上昇する(沸点上昇)。また、凝固点は若干低下する(凝固点降下)。

不揮発性溶質の場合、溶液の蒸気圧降下、沸点上昇、凝固点降下は、溶質の種類に無関係であり、溶質の粒子数のみに関係する(束一的性質)。

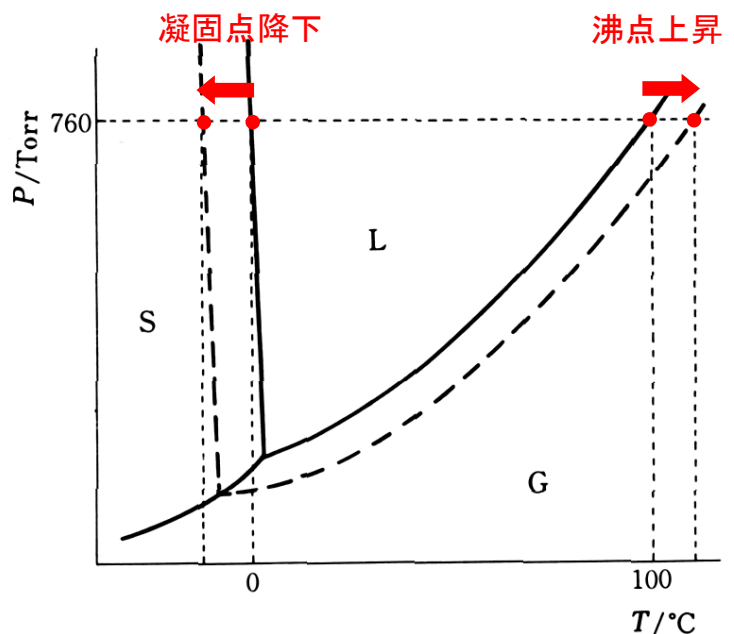


図 6・11 水および水溶液における相平衡
実線は水、破線は水溶液

水溶液の方が、純溶媒の時に比べて水の蒸気圧が低い。

溶液の蒸気圧降下の度合いは、溶質のモル分率に等しい。これを、ラウールの法則という。

溶媒を1、溶質を2、モル分率を x 、蒸気圧を P とし、純物質の場合は○を右上に付けることにする。

P_1° : 純溶媒の蒸気圧, P_1 : 溶液中の溶媒の蒸気圧

P_2° : 純溶質の蒸気圧, P_2 : 溶液中の溶質の蒸気圧

ラウールの希薄溶液の法則(1887)によると、「溶液の蒸気圧は、成分の分圧の和であり、成分の分圧はそれが純物質であるときの蒸気圧に成分のモル分率をかけたものに等しい。」

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 \\ &= P_1^\circ x_1 + P_2^\circ x_2 \\ &= P_1^\circ (1 - x_2) + P_2^\circ x_2 \end{aligned}$$

もし、溶質が不揮発性ならば $P_2^\circ=0$ とおけるから、

$$\begin{aligned} P &= P_1^\circ x_1 \\ &= P_1^\circ (1 - x_2) \\ &= P_1^\circ - P_1^\circ x_2 \\ P_1^\circ x_2 &= P_1^\circ - P \\ \therefore x_2 &= \frac{P_1^\circ - P}{P_1^\circ} \quad (6 \cdot 11) \end{aligned}$$

ここで、 $P_1^\circ - P$ は溶質を加えたために生じた蒸気圧降下である。したがって、「蒸気圧降下度は溶質のモル分率 x_2 に等しい。」

6. 5. 2 電解質溶液

電解質と非電解質の例を表6・4に示す。

表 6・4 電解質と非電解質の数例

電 解 質		非 電 解 質	
HCl	塩化水素	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	シ ョ 糖
CH ₃ COOH	酢 酸	C ₂ H ₅ OH	エチルアルコール
NaOH	水酸化ナトリウム	O ₂	酸 素
NaCl	塩化ナトリウム	CH ₄	メ タ ン
Na ₂ SO ₄	硫酸ナトリウム	CH ₃ COCH ₃	アセトン

物質それ自身は中性分子であり水溶液になって初めてイオンに電離するもの(酢酸), 水溶液とならなくても結晶状態ですでに正, 負のイオンからなっているもの(塩化ナトリウムなど)もある。

電離度の大小は, 溶液中のイオンの濃度を示す性質, たとえば電気伝導度あるいは凝固点降下などの性質を調べればよい。

たとえば, 1価-1価の電解質ABが部分的に電離すれば,



のように, 同数のA⁺とB⁻が存在すると共に, 非電解質のABも残っている。これら3種の粒子は, いずれも溶液の凝固点を降下させる役割をするから, 凝固点が純溶媒のときの比べてどのくらい降下するかを測定すれば, 3種の粒子の総計が分かる。これからABの電離度が分かる。

凝固点降下から、弱電解質の電離度を求める。

	AB	\rightleftharpoons	A ⁺	+	B ⁻	合計物質質量
解離前	0.0100		0		0	0.0100
解離後	0.0100 - x		x		x	0.0100 + x

- { 凝固点降下 $\Delta T = 0.0193^\circ\text{C}$
- { 水のモル凝固点降下定数 $K_f = 1.86 \text{ Kkgmol}^{-1}$

溶液の重量モル濃度 m とすると,

$$\Delta T = K_f \cdot m \qquad 0.0100 + x = \frac{\Delta T}{K_f}$$

$$m = \frac{\Delta T}{K_f}$$

$$x = \frac{\Delta T}{K_f} - 0.0100$$

解離度 α とすると,

$$\alpha = \frac{0.000038}{0.0100} = 0.04$$

$$= 0.01038 - 0.0100$$

$$= 0.00038$$

電離度の濃度依存性

表 6.5 酢酸の電離度の濃度依存性

濃度/mol l ⁻¹	電離度	濃度/mol l ⁻¹	電離度
1	0.004	0.01	0.043
0.1	0.013	0.00001	0.75

弱電解質では、濃度が低いほど電離度が高くなる。

弱電解質では、濃度を薄めると、溶媒中に分散した正負イオンの密度が小さくなり、再結合して非解離分子にもどる機会が減少し、電離度は次第に増加して行く。

表 6・6 塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下の濃度依存性

NaCl 濃度/mol kg ⁻¹	実測凝固点/°C	NaCl 1 mol kg ⁻¹ による凝固点降下/K
0.1	-0.347	3.47
0.01	-0.0361	3.61
0.001	-0.00366	3.66
0.0001	-0.000372	3.72

強電解質の塩化ナトリウムでは、凝固点降下定数が濃度に依存する。希薄溶液では凝固点降下定数が大きく、弱電解質と同様に、電離度は大きくなっている。しかし、塩化ナトリウムは、ほぼ完全に解離していて、非解離のNaClという分子が存在しないのに、凝固点降下定数が濃度に依存するのは、理想溶液とは違ってイオン間に相互作用があるからと考えられる。

「似たものは似たものと溶けあう」

“Like dissolves like.”

一般に、分子構造が似ているもの同士の方が、似ていないものより良く溶ける。



水とエタノールは良く溶け合うが、

水とヘキサンは溶け合わない(水と油は溶け合わない)。

溶解現象におけるエネルギー収支

塩AXが水に溶ける過程は、次のように分解して考えることができる。

(1) 塩AXが格子エネルギーを吸収して、気体状の正、負のイオン $A^+(g)$ および $X^-(g)$ となる。

(2) $A^+(g)$ および $X^-(g)$ が水に溶けてそれぞれ水和イオンおよびとなって水和エネルギーを放出する。

この(1)と(2)の総和が溶解熱として実測されることになる。すなわち、NaClの溶解は、次の2段階として与えられる。

	$\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S / \text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
(1) $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$	+786.3	+0.227
(2) $\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	-782	-0.184
	+4.3	0.043

溶解熱としては

$$\Delta H = +786.3 - 782 = +4.3 \text{kJmol}^{-1}$$

となり、わずかに吸熱である。しかし、エントロピー変化を見ると、

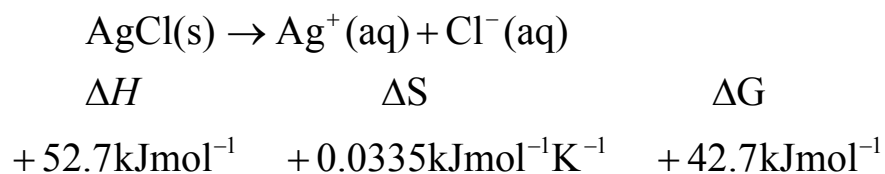
$$\Delta S = +0.227 - 0.184 = 0.043 \text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

となり、エントロピーの増加が見られる。この値を用いて、室温(298K)でのNaClの水への溶解に伴う自由エネルギー変化 ΔG を計算すると、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+4.3) - (0.043 \times 298) = -8.5 \text{kJmol}^{-1}$$

が得られる。この結果 ($\Delta G < 0$) が示すように、NaClが水に溶解するのはエントロピー増大の効果によることが理解される。

一方、同じ結晶格子をとっている塩化銀(AgCl)が非常に水に溶けにくいのは、次の結果($\Delta G > 0$)から妥当である。



以上の例から示されたように、溶解現象はエネルギー的な面からは一応納得できるであろう。