

化学Ⅱ

2015年10月～2016年2月

第7回(前半最終回) 11月18日

水曜日1時間目121M講義室
溶液(非電解質溶液, 電解質溶液)

中間試験通知 11月20日(金)3時間目 K110教室
来週11月25日(水)1時間目は授業がありません。

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 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

Q. 最後のスライドに0°Cの液体の水とあるのですが、水は0°Cのとき、液体と固体の両方が存在するのですか。

A. 教科書91ページに、「S-L曲線上は固体と液体とが平衡状態にあり、両者が共存できる圧力、温度条件である。まったく同様に、L-G曲線上では液体と気体、S-G曲線上では固体と気体とが共存できる。」と書かれています。授業で説明したスライドにも「S-L曲線: 融解曲線(固体と液体が共存できる)」と書いています。これらは、接している2つの相の間に相平衡が成り立っている際に一般的に成り立ちます。

また、教科書88ページの図6・4に「各温度における二酸化炭素の状態図」が描かれています。この図で、破線より下の領域では「気体と液体が共存」しています。11月4日の第4回目の授業でこの図6・4について詳しく説明しています。

物質の三態とそれらの相互間の平衡

(1) 水の状態図

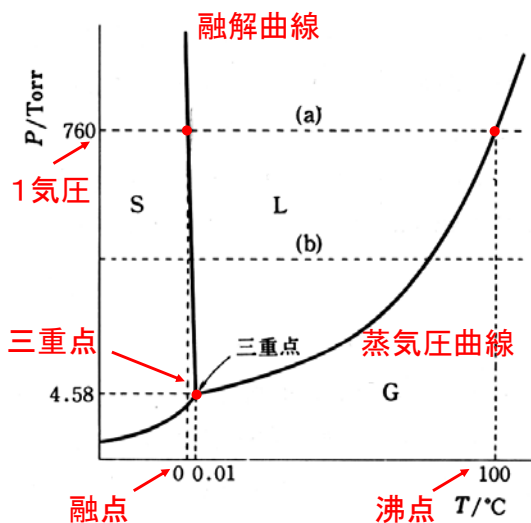


図6・8 水の状態図

S: 固体 solid
L: 液体 liquid
G: 気体 gas

S-L曲線: 融解曲線
(固体と液体が共存できる)
L-G曲線: 蒸気圧曲線
S-G曲線: 昇華圧曲線

融点: 1atmの線(a)が融解曲線と交わる点
沸点: 1atmの線(a)が蒸気圧曲線と交わる点
三重点: S, L, Gの三つの状態が共存できる点
273.15K(0.01°C), 610.62Pa(4.58Torr)
通常の融点とは違う

液化(凝縮)

液化が起こるためには、

- (1) 気体分子の間隔が狭まり、
- (2) 分子間力がある程度働くようになり、
- (3) 気体分子の運動エネルギーが十分に小さくなり、分子間力で引き留められるようになる。

点Aから圧縮を始めて、点Bまで来ると圧力は上がらないのに、体積はスムーズに小さくなって行く。そして、C点まで来ると、圧力が上がり始めて、D点まで圧縮するのに**大きな力が必要**となった。B点で液化(凝縮)が起こった。B点とC点の間は気体と液体が共存している。

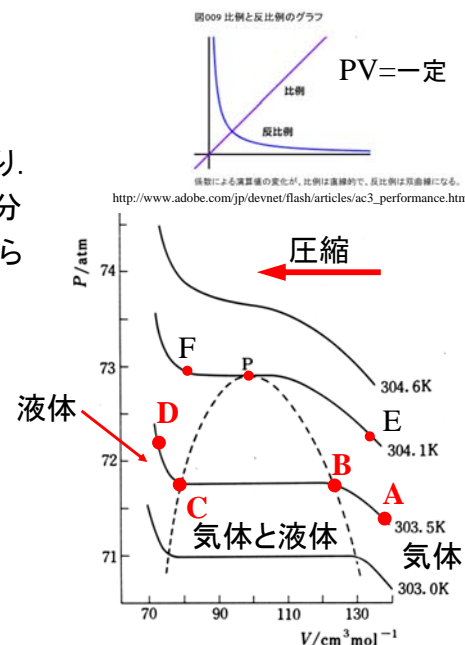
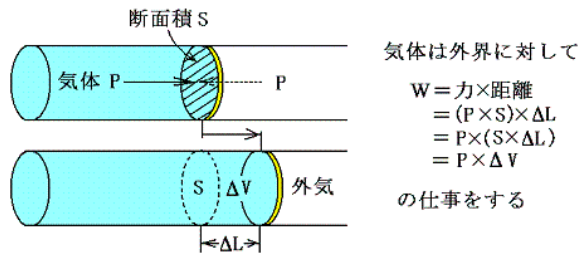


図6・4 各温度における二酸化炭素の状態図

Q. 第6回目11月11日の配付資料スライド23の「系が吸収する熱量」の「系って何？」

A. 「系」は熱力学で用いる専門用語です。教科書145ページの付録3章「化学熱力学」に説明されています。

「一定の境界によって他の部分から区切られた空間内に存在する物質の集団を系(system)という。外界から絶縁され、外界と交渉をもたない系を閉系(closed system)または孤立系(isolated system)といい、外界と交渉をもつ系を開系(open system)という。」



左の図のようなピストンに閉じ込められた気体は、「系」の例です。外部から熱を吸収すると、内部エネルギーが ΔU だけ増加するだけでなく、 ΔV だけ膨張して外部に $W = P \Delta V$ の仕事をする。

http://fnorio.com/0101absolute_temperature1/absolute_temperature1.html FNの高校物理から引用

Q. エンタルピーとは何ですか？(同様の質問3人)

A. 系のエネルギー変化を考える際に、内部エネルギーの変化 ΔU だけでなく、系の体積変化によって出入りするエネルギー、すなわち(圧力) × (体積変化) = $P \Delta V$ を考慮したものがエンタルピー変化 ΔH である。

(エンタルピー) = (内部エネルギー) + (圧力) × (体積)

$$H = U + PV$$

(内部エネルギー) = (系が吸収する熱量) - (外部に対して行う仕事)

$$U = q - W$$

内部エネルギー: 分子の持つ一切のエネルギー、たとえば構成原子個々の持つエネルギー、それらが結合して分子を作っている結合エネルギー、運動エネルギーなど全てを含む。

ある変化が起こったときの内部エネルギー変化を ΔU とする。 ΔU は熱量計のような閉じた器の中、つまり定容(体積一定)の条件下で測定される。しかし、通常重要なのは、定圧(圧力一定)、つまり大気に開放された容器の中で行われるエネルギー変化である。系の体積変化によって出入りするエネルギー、すなわち(圧力) × (体積変化) = $P \Delta V$ を考慮したエンタルピー変化 ΔH を用いることによって、定圧下でのエネルギー変化を取り扱うことができる。

$$\Delta H = U + P \Delta V$$

したがって、自由エネルギー G も、自由エネルギー変化 ΔG で表現される。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ここで、エントロピー S は、無秩序さの度合いを示す量である。例えば、 0°C の液体の水は、結晶である 0°C の氷よりも乱雑な状態にあるから、エントロピーが大きいと考えられる。

11月11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。

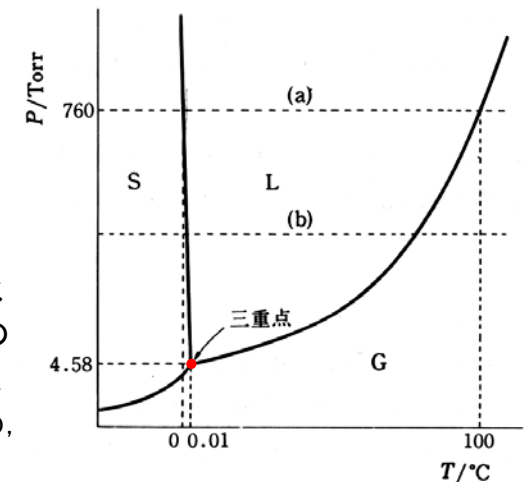


図 6-8 水の状態図

Q. 水は液体のほうが固体に比べ密度が大きいのは水分子の構造によるものだと思うが、他にそのような物質はないのか？

A. ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、ケイ素などがある。

教科書91ページの脚注には、「水のように固体の密度が液体の密度より小さい傾向を示す物質は、ビスマス、アンチモンがあるだけである。」と書いてある。しかし、論文等を検索すると、アンチモンは固体の密度 6.68g/cm^3 、沸点 630°C より少し高い 643°C で液体の密度 6.49g/cm^3 であるので、融解すると密度が小さくなっている。教科書の記述は間違っていると考えられる。ビスマスについては正しい。

英国化学会のサイトに
ある元素の諸性質の表に
は、固体の密度は
 6.68g/cm^3 と書かれている。

Table I. Density of Liquid Antimony

Temp, °C	Density, g/cm ³
642.5	6.486
655.0	6.477
674.0	6.465
685.7	6.458
699.5	6.447
723.0	6.433
746.0	6.419

<http://www.rsc.org/periodic-table/element/51/antimony>

VOLUME 3, JANUARY 1972-157

A. F. Crawley and D. R. Kiff, *Metallurgical Transactions*, 3, 157-159(1972)

Q & A: Densities of Solids and Liquids

Most recent answer: 12/27/2013

Q:

What other substances besides Water, will in their solid state float in their liquid state?

Example, Ice is a solid and floats in its liquid state water.
- Johann Muckler (age 15)
Kearney HS, San Diego, CA

A:

Hi Johann,
Ice floats in water because it is less dense than water. So any substance that has a lower density in its solid state than its liquid state will float. While a number of compound materials (like salts and alloys) have this property, only 5 elements on the periodic table are known to have a density that is greater in their liquid phase.

Element	Solid Density (g/cc)	Liquid Density (g/cc)	Melting Temp. Celsius
Arsenic	4.70	5.22	817
Bismuth	9.80	10.07	271
Gallium	5.90	6.09	30
Germanium	5.32	5.60	940
Silicon	2.33	2.51	1410

Thanks for the question,
James

(published on 10/22/2007)

Related Questions

約 130 件 (0.34 秒)

Q & A: Density I Department of Physics I

Then place the object in the water and find the change in the volume of the liquid. This change in volume is the volume of the solid. For gases, it's much harder to make the measurements directly by weighing, because the densities are low.

Q & A: Density of an Irregular Shape I

How to find density of an object of irregular shape by using weight in air and weight in water method. ... in it, then carefully and completely submerge the object and note the new volume of the liquid, taking care not to throw your data off with the ...

Q & A: Freezing liquids expanding I

Most, if not all, of the liquids on your list consist almost entirely of water (the syrup may have so much sugar in it ... That means you have to get it a little colder before other terms, favoring the solid over the liquid at low temperature, win.

<https://van.physics.illinois.edu/qa/listing.php?id=1588> イリノイ大学物理学科

Most recent answer: 12/27/2013

Q:

What other substances besides Water, will in their solid state float in their liquid state?

Example, Ice is a solid and floats in its liquid state water.
- Johann Muckler (age 15)
Kearney HS, San Diego, CA

A:

Hi Johann,
Ice floats in water because it is less dense than water. So any substance that has a lower density in its solid state than its liquid state will float. While a number of compound materials (like salts and alloys) have this property, only 5 elements on the periodic table are known to have a density that is greater in their liquid phase.

Element Solid Density Liquid Density Melting Temp.
(g/cc) (g/cc) Celsius

ヒ素	Arsenic	4.70	5.22	817
ビスマス	Bismuth	9.80	10.07	271
ガリウム	Gallium	5.90	6.09	30
ゲルマニウム	Germanium	5.32	5.60	940
シリコン	Silicon	2.33	2.51	1410

Thanks for the question,
James

厚生労働省の物質特定情報によるとヒ素の密度は 5.7g/ml であり、英国化学会ははじめ、その他多くのサイトでも同じ値が採用されている。この表のヒ素の固体密度の値は誤っていると思われる。

(published on 10/22/2007)

溶液

2種以上の物質を含む系、いわゆる混合物には均一系と不均一系がある。

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。

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。

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。



水は極性(polar)分子、ヘキサンは無極性(non-polar)分子である。
 水(polar)とエタノール(polar)は良く溶け合うが、
 水(polar)とヘキサン(non-polar)は溶け合わない(水と油は溶け合わない)。

All non-polar covalent substances are:
 ■ soluble in non-polar solvents
 ■ insoluble in water and other polar solvents

全ての無極性共有結合物質は、
 (1)無極性溶媒に溶ける、(2)水
 や他の極性溶媒には溶けない。

As a general rule "like dissolves like" so polar molecules are soluble in polar solvents (such as water) and vice-versa.

「似たものは似たものと溶けあう」ので、極性分子は(水のような)極性溶媒に溶け、その逆も成り立つ。



“Like dissolves like.”



Polar solvent dissolves *polar* molecule.



Nonpolar solvent dissolves *nonpolar* molecule.

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。ガリウムヒ素(ヒ化ガリウム)GaAs 半導体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)にはシヨ糖水溶液を入れる。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。

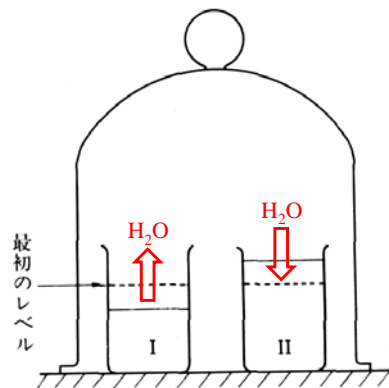


図6・10 水とシヨ糖水溶液とから水分子が蒸発する傾向の比較
I: 水, II: シヨ糖水溶液

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, シヨ糖水溶液の沸点は, 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)。

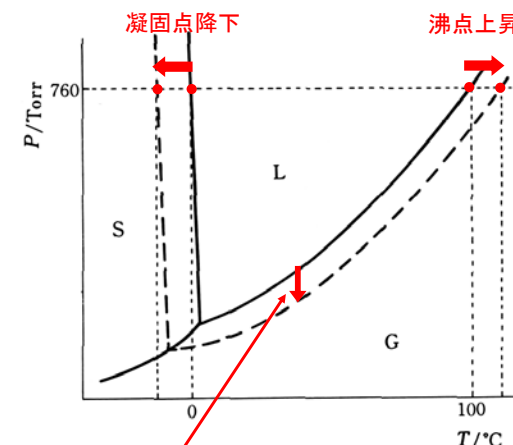


図6・11 水および水溶液における相平衡
実線は水, 破線は水溶液

水溶液の蒸気圧は, 純溶媒より低い。

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 , 溶液の蒸気圧を 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1の蒸気圧, P_1 : 溶液中の溶媒1の蒸気圧

P_2° : 純溶質2の蒸気圧, P_2 : 溶液中の溶質2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,

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

$$P_1^\circ x_2 = P_1^\circ - P$$

$$\therefore x_2 = \frac{P_1^\circ - P}{P_1^\circ} \quad (6 \cdot 11)$$

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

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(具体的な数値バージョン)。

	AB	⇌	A ⁺	+	B ⁻	合計物質質量/mol
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 $\Delta T=0.0193^{\circ}\text{C}$, 溶媒 1kgの水
 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,

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

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

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

$$= 0.01038 - 0.0100$$

$$= 0.00038$$

$$= 0.0004$$

解離度 α とすると,

$$\alpha = \frac{0.00038}{0.0100} = 0.04$$

凝固点降下から、弱電解質の電離度を求める(文字式バージョン)。

	AB	⇌	A ⁺	+	B ⁻	合計物質質量/mol
解離前	a		0		0	a
解離後	a-x		x		x	a+x

凝固点降下 ΔT K, 溶媒 1kgの水 解離度 α
 水のモル凝固点降下定数 $K_f\text{ Kkgmol}^{-1}$

溶液の重量モル濃度 m とすると,

$$\Delta T = K_f \cdot m$$

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

$$a+x = \frac{\Delta T}{K_f}$$

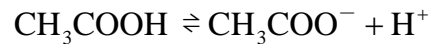
$$x = \frac{\Delta T}{K_f} - a$$

$$\therefore \alpha = \frac{x}{a} = \frac{\Delta T}{aK_f} - 1$$

電離度の濃度依存性

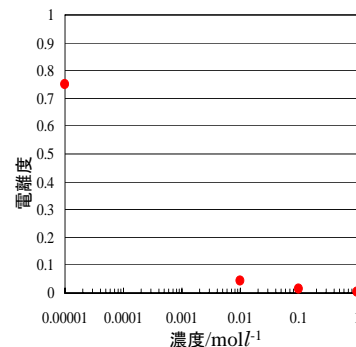
表 6-5 酢酸の電離度の濃度依存性

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	0.0001	0.75



弱電解質では、濃度が低いほど電離度が高くなる。

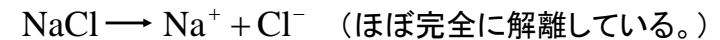
弱電解質では、濃度を薄めると、溶媒中に分散した正負イオンの密度が小さくなり、再結合して非解離分子にもどる機会が減少し、電離度は次第に増加して行く。



酢酸の電離度の濃度依存性

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

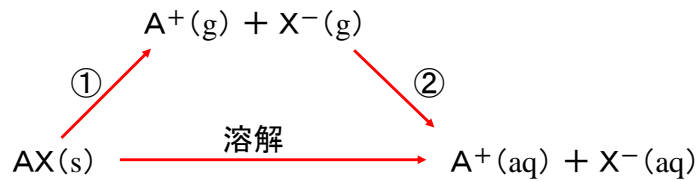
NaCl 濃度/mol kg ⁻¹	実測凝固点/°C	NaCl 1 mol kg ⁻¹ による凝固点降下/K
0.1	-0.347	3.47
0.01	-0.0361	3.61
0.001	-0.00366	3.66
0.0001	-0.000372	3.72



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なっており、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。

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2段階に分けて考えられる。



s: 固体
g: 気体
aq: 水和物

①塩AX(s)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。

②A⁺(g)およびX⁻(g)が水に溶けてそれぞれ水和イオンA⁺(aq)およびX⁻(aq)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。

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) $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$	+786.3	+0.227
(2) $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	-782	-0.184
溶解熱 ΔH としては	+4.3	0.043

$$\Delta H = +786.3 - 782 = +4.3 \text{kJmol}^{-1} > 0$$

となり、わずかに吸熱である。しかし、エントロピー変化 ΔS を見ると、

$$\Delta S = +0.227 - 0.184 = 0.043 \text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1} > 0$$

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、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+4.3) - (0.043 \times 298) = -8.5 \text{kJmol}^{-1} < 0$$

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。



ΔH ΔS ΔG

$$+52.7 \text{kJmol}^{-1} \quad +0.0335 \text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad +42.7 \text{kJmol}^{-1}$$

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。

11月18日

[1]演習問題[9] ベンゼン(C₆H₆)の蒸気圧は121.8Torrである。いま10.0gの不揮発性溶質をちょうど100gのベンゼンに溶かしたら、その蒸気圧は113.0Torrになった。溶質の分子量を求めよ。ただし、ベンゼンの分子量は78.12とする。ベンゼンの蒸気圧をP₁、分子量をM₁、質量をw₁、溶液の蒸気圧をP、溶質の分子量をM₂、質量をw₂として、M₂を求める文字式を導け。

溶質が不揮発性であるので、ラウール則より、溶媒と溶質のモル分率をx₁、x₂とすると、①式が得られる。

$$x_2 = \frac{P_1 - P}{P_1} \quad \text{①}$$

溶質のモル分率x₂は②式のようにも表せる。

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \quad \text{②}$$

したがって、①=②から③式が得られる。

$$M_2 = \frac{w_2 M_1 P}{w_1 (P_1 - P)} \quad \text{③}$$