

第6章

問 1

塩化カリウムの式量は 74.551, 塩化カリウム飽和水溶液 1 L の質量は 1.117 kg なので, この水溶液中に溶けている塩化カリウムは

$$(1.117 \times 1000) \text{ g} \times \frac{34.2 \text{ g}}{(100+34.2) \text{ g}} = 284.7 \text{ g} = 3.819 \text{ mol}$$

従って,

$$\text{モル濃度} = 3.82 \text{ mol L}^{-1}$$

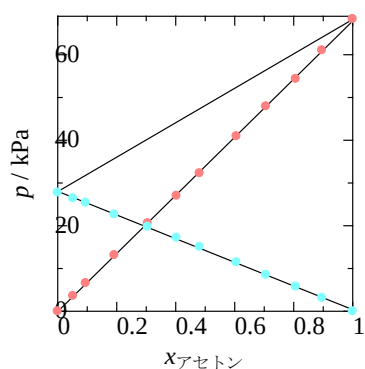
$$\text{質量モル濃度} = 342/74.551 = 4.59 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{水 } 1 \text{ kg} = 55.5 \text{ mol} \text{ なので, モル分率} = \frac{4.59}{4.59+55.5} = 0.0764$$

問 2

グラフより, ラウールの法則によく従うことから理想溶液といえる。

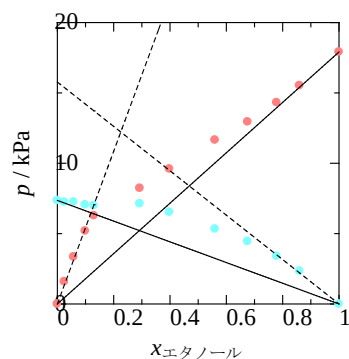
$x_{\text{アセトン}} = 0.5$ のときの全圧は **48.1 kPa**



問 3

グラフよりエタノールのヘンリー定数は **54.3 kPa**,
水のヘンリー定数は **15.8 kPa**。

$x_{\text{エタノール}} = 0.676$ におけるエタノールの分圧はラウールの法則から少しずれたところにあるので, ラウールの法則を理想的と考えて, 理想的な分圧は 12.1 kPa。実測値は 12.95 kPa なので, 式(6-4)より, 活量係数は **1.07**。



問 4

水 100 g に対する溶解度は,

$$20^{\circ}\text{C} \text{ で } 16.8 \times \frac{100}{83.2} = 20.2 \text{ g}$$

$$60^{\circ}\text{C} \text{ で } 28.5 \times \frac{100}{71.5} = 39.9 \text{ g}$$

析出する結晶の質量を x g とすると, 結晶中に含まれる無水硫酸銅 (II) の質量は $\frac{159.6}{249.7}x$ g, 一方, 残った溶液の質量は $100 - x$ g であり, この中に含まれる CuSO_4 の質量は

$$(100 - x) \times 0.168 = 16.8 - 0.168x \text{ g}$$

である。結晶と溶液に含まれる CuSO_4 の質量の総和は, もとの 60°C の溶液に含まれていた CuSO_4 の質量となるので,

$$\frac{159.6}{249.7}x + 16.8 - 0.168x = 28.5$$

従って

$$x = 24.8 \text{ g}$$

問 5

水 1 L 中に溶けている気体分子の物質量を求めればよい。これらの気体が水に溶ける量はごく微量であるので, 溶質のモル分率は

$$x_{\text{溶質}} = \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{水}} + n_{\text{溶質}}} \approx \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{水}}}$$

と近似できる。式(6-2)より, $P_{\text{溶質}} = K_{\text{溶質}} x_{\text{溶質}}$, また 1 L の水は 55.5 mol なので,

$$n_{\text{溶質}} = n_{\text{水}} \frac{P_{\text{溶質}}}{K_{\text{溶質}}} = (55.5 \text{ mol}) \times \frac{P_{\text{溶質}}}{K_{\text{溶質}}}$$

酸素と二酸化炭素の分圧とヘンリー定数の値を代入すれば,

$$n_{\text{O}_2} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol}, C_{\text{O}_2} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}, C_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

問 6

ナフタレン $0.500 \text{ g} = 3.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$ なので, 質量モル濃度は

$$b = (3.90 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times \frac{1000}{50} = 0.078 \text{ mol kg}^{-1}$$

従って, 凝固点降下定数は $K_f = \frac{\Delta T}{b} = \mathbf{4.3 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}}$

問 7

ベンゼン 50.00 mL は密度から 43.825 g であるので, 未知試料の質量を W , 分子量を w_m とすると, 質量モル濃度は

$$b = \frac{W}{w_m} \times \frac{1000}{43.825} = 22.818 \frac{W}{w_m}$$

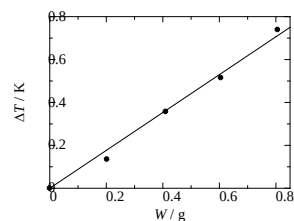
式(6-15)より,

$$\Delta T = K_f b = 5.12 \times 22.818 \frac{W}{w_m} = \frac{116.8}{w_m} W$$

なので, 横軸に W , 縦軸に ΔT をとってプロットすると, 次図のようになり, 傾き 0.915 の直線が引ける

従って, 未知試料の分子量は

$$w_m = \frac{116.8}{0.915} = \mathbf{127.7}$$



問 8

シヨ糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ の分子量 $= 342.3$ 。従って, $1 \text{ g} = 2.92 \times 10^{-3} \text{ mol}$

式(6-16)より

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = \frac{2.92 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 295 \text{ K} = \mathbf{7.2 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

問 9

質量濃度 c を用いてモル濃度を表せば, $\frac{n_B}{V} = \frac{c}{M}$ であるので, 式(6-17) $\Pi =$

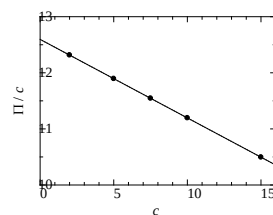
$\frac{n_B}{V} RT \left[1 + B \frac{n_B}{V} + \dots \right]$ の右辺第三項以降を無視して両辺を c で割ると,

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{M^2} Bc$$

となる。従って, 横軸に c , 縦軸に $\frac{\Pi}{c}$ をとってプロットすれば, y

切片が $\frac{RT}{M}$ となる。図より, y 切片の値は 12.6 であるので,

$$M = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303 \text{ K}}{12.6 \text{ Pa g}^{-1} \text{ L}} = 200 \text{ kg mol}^{-1}$$



であるので, 分子量は **200000** となる。

問 10

水溶液中の各イオンの濃度は, Ca 0.1 mol L^{-1} , Na 0.1 mol L^{-1} , Cl 0.3 mol L^{-1} であるので, 式(6-19)より,

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \{0.1 \times 2^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.3 \times (-1)^2\} = \mathbf{0.4}$$

問 11

濃度 0.1 mol L^{-1} を SI 単位に直すと, $0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$

表 6-1 より $\lambda_{\text{Na}} = 50.11 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Cl}} = 76.31 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ なので, 式(6-22)より,

$$\kappa = \sum c_i \lambda_i = 0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \times 50.11 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} + 0.1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \times 76.31 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} = \mathbf{1.264 \text{ S m}^{-1}}$$

問 12

最初のビーカーに入っている水溶液は, $0.04 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 水溶液である。従って, 最初の電気伝導率は,

$$\kappa = \sum c_i \lambda_i$$

$$\begin{aligned}
&= 0.04 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \times 350.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} + 0.04 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \times 76.31 \\
&\quad \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \\
&= 1.706 \text{ S m}^{-1}
\end{aligned}$$

中和点は水酸化ナトリウム 10.00 mL を加えたところとなるので、この点までは水素イオンが中和によって消費され、一方ナトリウムイオンの物質量が増加していく(領域 A)。水酸化ナトリウムの滴下量が 10.00 mL を超えてからは水酸化物イオンとナトリウムイオンの物質量が増えていく(領域 B)。塩化物イオンの物質量は終始変化しない。ここで注意すべきなのは、水酸化ナトリウムの滴下によって溶液の体積が増加していくことである。水酸化ナトリウムの滴下量 v mL のときの各イオンの濃度は以下の通りとなる。

イオン種	濃度 / mol L^{-1}	
	領域 A ($0 \leq v \leq 10 \text{ mL}$)	領域 B ($10 \leq v \leq 20 \text{ mL}$)
H^+	$(0.1 \times 10 - 0.1 \times v)/(25 + v) \times v/(25 + v)$	0
OH^-	0	$(0.1 \times v - 0.1 \times 10)/(25 + v)$
Na^+	$0.1 \times v/(25 + v)$	$0.1 \times v/(25 + v)$
Cl^-	$0.1 \times 10/(25 + v)$	$0.1 \times 10/(25 + v)$

6-22 式を用いて各 v に対して電気伝導率を計算すれば、グラフのようになる。

