

【演習問題1】

ジエチルエーテルの 40°Cでの分圧は

$$1 \text{ atm} \times \frac{0.4 \text{ mol}}{0.6 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}} = 0.4 \text{ atm}$$

である。40°Cでは、分圧が飽和蒸気圧 900 mmHg より小さいので全て気体として存在している。

0°Cでは、分圧が飽和蒸気圧 190 mmHg を上まわるので一部液化して存在する。

また、全圧は常に 1 atm, 空気の気相中のモル数も常に 0.6 mol である。

0°Cでの分圧は、ジエチルエーテルが飽和蒸気圧となることから

$$\text{ジエチルエーテル} \quad \frac{190}{760} \text{ atm}, \quad \text{空気} \quad \left(1 - \frac{190}{760}\right) \text{ atm}$$

整理すると

	0°Cでの分圧	0°Cでの気相中のモル数
ジエチルエーテル	0.25 atm	? mol
空気	0.75 atm	0.6 mol

分圧比とモル比が等しいことから、ジエチルエーテルの気相中のモル数は

$$0.6 \text{ mol} \times \frac{0.25 \text{ atm}}{0.75 \text{ atm}} = 0.2 \text{ mol}$$

ジエチルエーテルは全部で 0.4 mol あるので

$$\frac{0.2 \text{ mol}}{0.4 \text{ mol}} \times 100 = 50\%$$

(答) 50%

【演習問題 2】

これは Dumas (デュマ) の分子量測定法である。

まず、気体の質量を測定する際には空気の浮力を考慮しなければならないことを思い出して
こう。

問題を考えるに当たって中心になる状態は以下の 2 つである。

① 92°Cの湯浴に浸した時

エタノール蒸気は空気より重いので、エタノールが蒸発するにつれ空気は上の出口より追い出される。エタノールは少し余分に入れてあるので、空気が追い出された後は余分なエタノールが上の出口より追い出される。最終的には、比重びんがエタノール蒸気のみで 100% 満たされた状態になる。その時のエタノールの圧力は大気圧と同じ 700 mmHg である。

② ①の後 25°Cに冷却した時

①では比重びんを満たしていたエタノール蒸気が、冷却に伴い液化する。そして、上から比重びんの中へ空気が入ってくる。この時点で比重びん中に存在するエタノールの量は①の最終状態に等しいので、秤量すれば 92°Cで比重びんを満たしていたエタノール蒸気の質量が求まる。ただし、注意すべき点がある。25°Cでもエタノールの一部は蒸気として存在している。全てが液化していれば、空気の浮力を無視して普通に考えればよいのだが、一部が蒸気として存在する場合は空気の浮力を考慮しなければならない。25°Cではエタノール蒸気が押しつけた空気の質量分だけ軽くなっている。44.251 g という秤量結果に押しつけた空気の質量を足すと実際のエタノールと比重びんの質量になるわけである。

(a) 浮力を無視するように指示されているので、エタノールの質量は

$$44.251 - 44.114 = 0.137 \text{ g}$$

これが、92°Cの $147.52 - 44.114 = 103.406 \text{ ml}$ の体積の比重びんで 700 mmHg の圧力を示

すから、 $PV = \frac{w}{M}RT$ に代入して

$$\frac{700}{760} \times \frac{103.4}{1000} = \frac{0.137}{M} \times 0.082 \times (273 + 92)$$

$$M = 43.1$$

(答) 43.1

(b) 25°Cでエタノール蒸気に押しつけられた空気の質量を求める。25°Cでのエタノールの分圧は 56 mmHg なので、押しつけられた空気は分圧で 56 mmHg 相当分である。

25°C, 700 mmHg の空気密度が 0.0011 g/ml だから、押しつけられた空気は

$$0.0011 \text{ g/ml} \times 103.4 \text{ ml} \times \frac{56 \text{ mmHg}}{700 \text{ mmHg}} = 0.0091 \text{ g}$$

押しのけられた空気は 0.0091 g なので、正確なエタノールの重さは

$$0.317 + 0.0091 = 0.1461 \text{ g}$$

これを(a)同様に $PV = \frac{W}{M}RT$ に代入すれば

$$\frac{700}{760} \times \frac{103.4}{1000} = \frac{0.1461}{M} \times 0.082 \times (273 + 92)$$

$$M = 45.9$$

(答) 45.9

秤量を 92°C で行わずに 25°C に冷却してから行う理由は、92°C では比重びんの体積分の空気を追い出しているため考慮しなければならない浮力が大きくなり、誤差が増えるからである。ベストなのは、全てを液化させエタノール蒸気がびん中に存在しない状態で秤量することであるが、この問題では一部のみ蒸気で存在するという両者の中間状態が設定してある。

【演習問題 3】

- (1) 浸透圧とは、薄い溶液から濃い溶液へ溶媒分子が移動し、濃い溶液を薄めようとする力である。AからBへ溶媒分子が移動して問題図の状態となったのだから、Bがポリスチレン溶液である。 (答) B

- (2) モル濃度は

$$\frac{0.20}{3.0 \times 10^4} \times \frac{1000}{100} = 6.67 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

浸透圧は

$$\begin{aligned} \Pi &= cRT = 6.67 \times 10^{-5} \times 0.082 \times 300 \\ &= 1.64 \times 10^{-3} \text{ atm} \end{aligned}$$

さて、水銀の場合、1 atm の圧力で 76 cm の液面差ができる。水銀の比重は 13.6、トルエンの比重は 0.86 なので、1 atm でできるトルエンの液面差は

$$76 \times \frac{13.6}{0.86} = 1202 \text{ cm}$$

$\Pi = 1.64 \times 10^{-3} \text{ atm}$ の時の液面差は

$$h = 1202 \times 1.64 \times 10^{-3} = 1.97 \text{ cm} \approx 2.0 \text{ cm} \quad (\text{答}) \quad 2.0 \text{ cm}$$

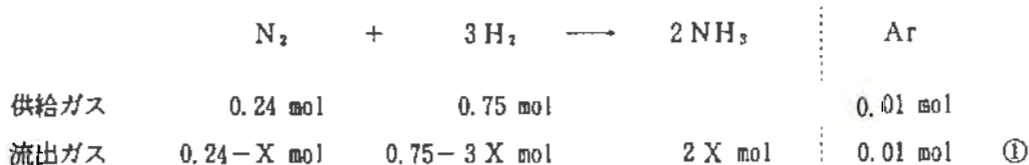
- (3) AからBへ溶媒分子が移動しようとする力（浸透圧）と液面差より生じるBからA向きの圧力が釣り合ったのが問題図の状態である。点Cで切断すると、浸透圧が $\frac{h}{2}$ の液面差から生じる圧力を上まわるため、AからBへ溶媒分子が移動する。その結果、切断したところからポリスチレン溶液があふれ出て、Aの中に入る。この現象は永久には続かない。永久に続けば、水を吸い上げる一種の永久機関になってしまう。この現象が進むにつれ、Aはあふれ出てきたポリスチレン溶液のため、次第に濃いポリスチレン溶液になっていく。また、Bは浸入する溶媒のため、徐々に薄いポリスチレン溶液になっていく。そのため、AとBの濃度差から生じる浸透圧は次第に小さくなり、その浸透圧が $\frac{h}{2}$ の液面差から生じる圧力と釣り合った時、B溶液の流出は止まり、平衡状態になる。

(答) Bの溶液があふれ出てAに流れ込み、Aはポリスチレン溶液になり、Bの濃度は薄まっていく。その結果、AとBの濃度差から生じる浸透圧が $\frac{h}{2}$ の液面差と釣り合ったところで、Bの流出は止まり平衡状態になる。

【自習問題】

「流出するガスには 10.0%のNH₃が含まれている」という事実をどう利用するか、が問題である。流出するガスは、全モル数が原料ガスと違うことに注意が必要。原料ガスを 1 mol 供給したら、NH₃が 0.1 mol 得られるわけではない。流出ガスの 1 mol 中にNH₃が 0.1 mol 含まれるのである。

(1) 1 mol の原料ガスを供給すると、その内 X mol の N₂ が反応すると考える。



流出ガスの中にNH₃が 10.0%含まれていることから

$$\frac{2X}{(0.24 - X) + (0.75 - 3X) + 2X + 0.01} = \frac{10}{100}$$

$$X = 4.55 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

原料ガスを 1 mol 供給すると、NH₃は $2X = 9.09 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 得られる。

17 t のNH₃は $1.0 \times 10^6 \text{ mol}$ に当たる。 $1.0 \times 10^6 \text{ mol}$ のNH₃を得るためには、原料ガスが

$$1.0 \times 10^6 \times \frac{1}{9.09 \times 10^{-2}} = 1.10 \times 10^7 \text{ mol}$$

必要である。

(答) $1.10 \times 10^7 \text{ mol}$

(2) ①より流出ガス $((0.24 - X) + (0.75 - 3X) + 2X + 0.01) \text{ mol}$ 中にN₂が $(0.24 - X) \text{ mol}$ 含まれる。 $X = 4.55 \times 10^{-2} \text{ mol}$ と求められているので

$$\frac{0.24 - X}{(0.24 - X) + (0.75 - 3X) + 2X + 0.01} \times 100 = 21.4\%$$

流出ガスの 21.4%がN₂である。

(答) 21.4%