

テキスト鑑定「浸透圧」

浸透圧は、希薄溶液の性質として非常に重要であり、高校のテキストでも扱われているが、浸透圧の本質が何であるか、また、どうして溶液の問題に気体定数 R が表れるのか、しっかりと説明しているテキストは、非常に少ない。

1. 圧力と粒子の熱運動

圧力の微視的な原因は、粒子の熱運動である。このことは、高校のテキストにも、ある程度書かれており、分子の熱運動が激しくなるほど気体の圧力が高くなることや、温度が高くなるほど、分子の熱運動が活発になることなどが、説明されている。けれども、浸透圧と分子の熱運動について触れているテキストは、ほとんどない。また、浸透圧の測定で、半透膜を押す圧力の原因として、両側の液体の質量による重力や液面に加わる力（分銅による力や大気圧による力）を考えるが、液体自体の粒子による熱運動の効果は、まったく考慮されず、「理由不明の圧力差」としてしか認識されていない。

Check Point 1: 半透膜を押す力の原因として溶媒分子の熱運動が考慮されているか？

2. 液体の蒸気圧と液面を出入りする分子数

蒸気圧が液体中の分子の熱運動と関係していることは、どのテキストにも書かれている。分子の熱運動が激しくなると、液体の表面から、液体の外に飛び出す分子が増加するが、全体が密閉された容器に入っていれば、気体から液体の内部に飛び込む分子がしだいに多くなり、やがて、液面を出入りする分子数がつりあって気液平衡の状態になることも説明されている。また、液体が溶液の場合、濃度が上がると、液体から外に飛び出して蒸気になる溶媒分子数が減少するので、溶媒の蒸気圧は溶媒のモル分率に比例（ラウール **Raoult** の法則）して降下すること（蒸気圧降下）、しかも、その大きさ（蒸気圧降下度）が、溶液中の溶質のモル濃度に比例することも扱われていることが多い。けれども、浸透圧の問題で半透膜を通過しようとする分子数と液体の蒸気圧との関係について触れているテキストは、非常に少ない。

蒸気圧は液面から飛び出そうとする分子数と関係するので、浸透圧の問題で半透膜を通過しようとする溶媒分子数は蒸気圧と関係する。気液平衡で、気体側から液面に衝突する分子による圧力と、液体側から液面に衝突する分子による圧力とは、互いに等しいことに注意すれば、半透膜を両側から各液体の分子の熱運動で押す圧力の差は、両側の液体の蒸気圧の差に等しいことがわかる。溶液の蒸気圧は、濃度が高いほど純溶媒の蒸気圧より降下するので、半透膜は、溶液からよりも純溶媒（もしくは濃度の低い溶液）からの方が、分子の熱運動による力（分子の衝突）をより強く受け、溶液側（もしくは濃度の高い方）に余分な圧力を加えない限り、溶媒分子は溶液側へ半透膜を通して浸透することになるが、このような浸透圧発生を理由を、明確に示しているテキストは、きわめて少ない。

Check Point 2: 浸透圧と蒸気圧との関係が明確に説明されているか？

3. van't Hoff の法則

浸透圧が生じる原因が、半透膜の両側の液体の蒸気圧の差であることに注意すれば、浸透圧 Π が、溶液のモル濃度 C と絶対温度 T に比例し、 $\Pi = CRT$ となるという、浸透圧の法則（van't Hoff の法則）を、次のようにして導くことができる。

一方が純溶媒であるとし、その蒸気圧が P_0 であるとする。他方は濃度 C [mol/L] の溶液で、その蒸気圧を P とすると、蒸気圧の差 $\Delta P = P_0 - P$ であり、これから、

$$\Pi = \Delta P$$

ΔP は蒸気圧降下度に等しく **Raoult** の法則を使うと溶質のモル分率 x_1 と溶媒の蒸気圧の積で表される。

$$\Delta P = P_0 \cdot x_1$$

よって、

$$P = P_0 \cdot x_1$$

溶液に含まれる溶媒のモル質量を M_0 、質量を W_0 、溶質のモル質量を M 、質量を W とすると、

$$x_1 = \frac{WM}{WM + (W_0/M_0)}$$

ここで、希薄溶液では、分母の溶質の寄与は無視できるから、

$$x_1 \doteq (WM)/(W_0/M_0)$$

一方、溶媒の蒸気が理想気体の法則に従うものとし、溶媒の密度を d_0 [g/L] とすると、

$$P_0 = d_0 R T M_0$$

溶液の体積 V と溶液に含まれる溶媒の体積は、希薄溶液では等しいとみなせば、

$$d_0 \doteq W_0/V$$

溶質の物質量を n とすると、 $n = WM$ であるので、溶液のモル濃度 C は、

$$C = n/V = W/(MV)$$

これらの関係式を用いると、

$$P = P_0 \cdot x_1 = (d_0 R T M_0)(WM)/(W_0/M_0) = n R T V = C R T$$

となって、van't Hoff の法則が導かれ、浸透圧が理想気体の状態方程式とよく似た式で表されることが示される。

Check Point 3: 浸透圧の法則が、気体の状態方程式とよく似た式で表される理由が示されているか?

浸透圧の法則は、熱力学を学ぶと化学ポテンシャルを用いて示すことができるが、熱力学を使わなくとも Raoult の法則や理想気体の法則を用いて導くことができることを示しているテキストは、驚くほど少ない。