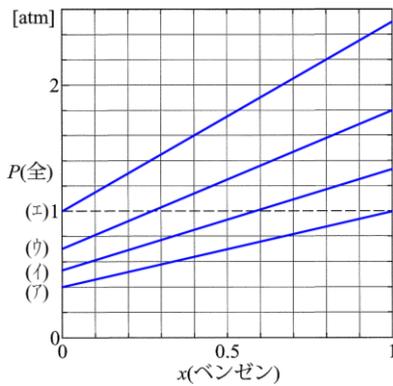


# 強者の戦略

前回の問題はいかがだったでしょうか。まずは解答を示し、次いで、解説と今回のテーマである「分留」についての発展的な解説をしたいと思います。

<解答>

問 1



問 2

$$90.0^{\circ}\text{C} \quad \cdots \quad x(\text{ベンゼン}) = 0.57$$

$$100.0^{\circ}\text{C} \quad \cdots \quad x(\text{ベンゼン}) = 0.26$$

問 3

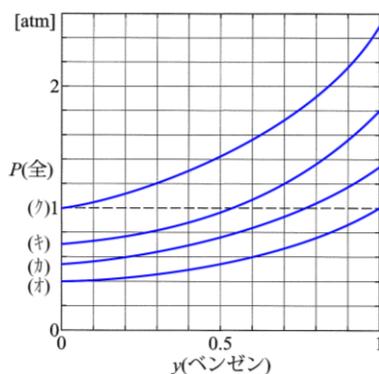
$$y(\text{ベンゼン}) = \frac{x(\text{ベンゼン})}{0.60 \times x(\text{ベンゼン}) + 0.40}$$

問 4

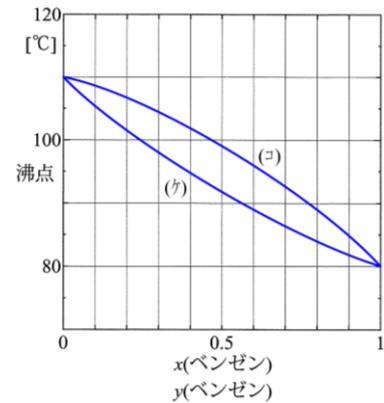
$$90.0^{\circ}\text{C} \quad \cdots \quad y(\text{ベンゼン}) = 0.77$$

$$100.0^{\circ}\text{C} \quad \cdots \quad y(\text{ベンゼン}) = 0.47$$

問 5



問 6



問 7

沸点において、ある物質の蒸気におけるモル分率が液体におけるモル分率よりも大きいと蒸発によりその物質を濃縮できるので、混合液体を蒸発し、得られた蒸気を凝縮することを繰り返せば、その物質を分離できる。

<解説>

問 1

グラフを考える際の方針としては、

- ① 「状況がよく分かる点に注目」
- ② 「関数として考える」

があります。①について、例えば「 $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$  の反応で Mg の量を一定にしたときの、 $\text{O}_2$  の量と MgO の量の関係を表すグラフ」を考えると、過不足なく反応するとき注目すると、このときより  $\text{O}_2$  が少なければ、 $\text{O}_2$  量と MgO の量は比例し、 $\text{O}_2$  が多ければ、生じる MgO の量は Mg の量で決まるので一定となることが分かり、容易にグラフを描くことができます。

今回であれば、 $x(\text{ベンゼン}) = 0$  or  $1$  (以下、(ベンゼン)は(ベ)と表記) に注目すると 1 成分のみとなるので、どの 2 点を通るグラフになるかが容易に分かります。例えば  $80.1^{\circ}\text{C}$  で考えると、

$$x(\text{ベ}) = 1 \text{ のとき, } P(\text{全}) = P(\text{ベ}) = 1 \text{ atm}$$

( $\because$   $80.1^{\circ}\text{C}$  はベンゼンの沸点)

# 強者の戦略

となります。

注意しなければならないのは、 $x(\text{ベ}) = 0$  のときです。このとき  $P(\text{全}) = P(\text{トルエン})$  (以下、(トルエン)は(ト)と表記) となりますが、 $80.1^\circ\text{C}$ における  $P(\text{ト})$ を図1から求めるのは適切ではありません。今回は(a)式の「 $P(\text{ト}) = 0.40 \times P(\text{ベ})$ 」という条件があるので、こちらを使いましょう。この条件がなければもちろん図1から求めるしかないのですが、より厳密な数値を出せる場合はそちらを使うべきです。

さて、2点は求まりました。しかし、問題はグラフの形状がどうなるかです。先ほどの  $\text{MgO}$  の例では定性的に考えることは容易でしたが、今回のようにそれが難しい場合は②を考えてみましょう。

まず、式(a)から分かるのは、 $P(\text{ト})$ と  $P(\text{ベ})$ について、一方の値を決めれば、他方の値は決まるということです。この場合はどちらか一方の文字を消去することができるので、見通しを楽にするためにやってみましょう。さらに、今回はトルエンとベンゼンしか存在しないので、 $x(\text{ト}) + x(\text{ベ}) = 1$ です。これも同様に片方の文字を消去することができます。すると(b)式は、

$$P(\text{全}) = x(\text{ベ})P(\text{ベ}) + \{1 - x(\text{ベ})\}0.40P(\text{ベ})$$

$$\Leftrightarrow P(\text{全}) = 0.60P(\text{ベ})x(\text{ベ}) + 0.40P(\text{ベ}) \quad \cdots(*1)$$

となります。温度一定で  $P(\text{ベ})$ は一定なので、(\*1)は  $x(\text{ベ})$ の1次関数となり、グラフは直線と分かります。あとは  $x(\text{ベ}) = 0$  or  $1$  で求めた2点を直線で結べばよいでしょう。以下、2点を求めていきます。

$80.1^\circ\text{C}$ のとき、

$$x(\text{ベ}) = 1 \rightarrow P(\text{全}) = P(\text{ベ}) = 1.35 \text{ atm}$$

$$x(\text{ベ}) = 0 \rightarrow P(\text{全}) = 0.40P(\text{ベ}) = 0.54 \text{ atm}$$

$90.0^\circ\text{C}$ のとき、

$$x(\text{ベ}) = 1 \rightarrow P(\text{全}) = P(\text{ベ}) = 1.35 \text{ atm}$$

$$x(\text{ベ}) = 0 \rightarrow P(\text{全}) = 0.40P(\text{ベ}) = 0.54 \text{ atm}$$

$100.0^\circ\text{C}$ のとき、

$$x(\text{ベ}) = 1 \rightarrow P(\text{全}) = P(\text{ベ}) = 1.80 \text{ atm}$$

$$x(\text{ベ}) = 0 \rightarrow P(\text{全}) = 0.40P(\text{ベ}) = 0.72 \text{ atm}$$

$110.6^\circ\text{C}$ はトルエンの沸点なので、まず純粋なトルエン、すなわち  $x(\text{ベ}) = 0$  のときから考えます。逆に言

えば、他の温度ではベンゼンに関する圧力の情報が与えられているので、 $x(\text{ベ}) = 1$  のときから考えたのです。

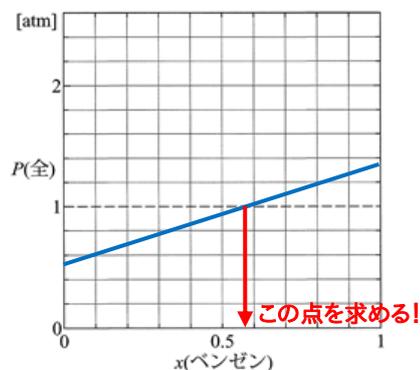
$$x(\text{ベ}) = 0 \rightarrow P(\text{全}) = P(\text{ト}) = 1 \text{ atm}$$

$$x(\text{ベ}) = 1 \rightarrow P(\text{全}) = P(\text{ト}) \div 0.40 = 2.50 \text{ atm}$$

余談ですが、図1を見れば、同じ温度で飽和蒸気圧が高いのはベンゼンなので、ベンゼンがトルエンより蒸発しやすいことが分かります。したがって、 $x(\text{ベ})$ の増加に伴い、 $P(\text{全})$ は大きくなることは計算しなくても分かります。今回はグラフの描画なので、定量的に考えないといけません。定性的に考える場合ならこれで十分であり、こう考えることで時間の短縮につながります。この考え方は特に処理速度が求められる東大化学では大事ですね。

問2

「沸点」とあるので、 $P(\text{全}) = 1 \text{ atm}$ で考えます。このときの  $x(\text{ベ})$ を求めるので、方針としては以下のように考えればよいでしょう。



しかし、やはりグラフだと誤差が出るので、先ほど求めた(\*1)に代入するのがよいでしょう。 $P(\text{ベ})$ の値が温度によって変わることにご注意してください。

問3

$x(\text{ベ})$ と  $P(\text{ベ})$ の関係は(\*1)で示されているので、 $y(\text{ベ})$ と  $P(\text{ベ})$ の関係を考え、さらに(\*1)を用いればよいでしょう。 $y(\text{ベ})$ と  $P(\text{ベ})$ の関係としては、分圧の法則がすぐ思いつくと思います。注意しなければな

# 強者の戦略

らないのは、 $P(\text{ベ})$ が飽和蒸気圧であり、実際に分圧ではないことです。実際に分圧はもちろん  $x(\text{ベ})P(\text{ベ})$  となります。すると、「全圧×モル分率=分圧」なので

$$P(\text{全})y(\text{ベ})=x(\text{ベ})P(\text{ベ})$$

となり、これと(\*1)より  $P(\text{全})$ を消去して、 $y(\text{ベ})$ について解きます。

問4

ここまで解けているなら問題ないでしょう。問2でそれぞれの場合での  $x(\text{ベ})$ は既に求められているので、問3の結果に代入するだけです。

問5

$P(\text{全})y(\text{ベ})=x(\text{ベ})P(\text{ベ})$ の関係をを用いればよいのですが、 $x(\text{ベ})$ が  $y(\text{ベ})$ に依存して変化するので、まずは  $x(\text{ベ})$ を、 $y(\text{ベ})$ を用いて表しましょう。

$$\text{問3より、} y(\text{ベ}) = \frac{x(\text{ベ})}{0.60x(\text{ベ}) + 0.40} \text{です。これを } x(\text{ベ})$$

について解くと  $x(\text{ベ}) = \frac{0.40y(\text{ベ})}{1 - 0.60y(\text{ベ})}$  となるの

で、 $P(\text{全}) = \frac{0.40P(\text{ベ})}{1 - 0.60y(\text{ベ})}$  となります。いわゆる分数関

数なので、グラフは曲線になります。あとは問1と同様に考えて、

$$y(\text{ベ}) = 0 \rightarrow P(\text{全}) = 0.40P(\text{ベ})$$

$$y(\text{ベ}) = 1 \rightarrow P(\text{全}) = P(\text{ベ})$$

として、各温度における  $P(\text{ベ})$ を代入すればよいでしょう。ただ、問1とは異なり、グラフは曲線です。二次関数でも少なくとも3点を示さないとグラフは1つには決まらないので、せめてもう1点は示す必要があるでしょう。縦軸の値、もしくは横軸の値を適当に決めて、もう1点を求めましょう。

問6

問題の中で与えられている沸点は、 $80.1^\circ\text{C}$ 、 $90.0^\circ\text{C}$ 、 $100.0^\circ\text{C}$ 、 $110.6^\circ\text{C}$ ですから、それぞれ、

あるいはこのうちの3点について  $x(\text{ベ})$ 、 $y(\text{ベ})$ を求めて、グラフに表せばよいでしょう。沸点において、圧力は外圧に等しいので、 $P(\text{全}) = 1\text{atm}$  になります。

ちなみに、(k)は液体の組成と沸点の関係を示すもので、液相線と呼ばれます。一方、(j)は蒸気の組成と沸点の関係を示すもので、気相線と呼ばれます。ただ、厳密には沸点ではなく、凝縮する温度(凝縮点)です。このグラフの解釈については問7の解説で述べます。

問7

ここまでの解答に基づいて、ある事柄について論述するタイプの問題です。前回も述べたように、データ(今回はグラフ)の解釈がポイントになる問題であり、今後よく出題されるタイプの問題ではないかと思われま

す。論述問題のポイントですが、まずは次の2ステップを意識しましょう。

## ① 文体を考える(因果関係?並列関係?)

## ② 文章の素材を見つける

今回は単に原理を説明するだけなので、①はあまり気にしなくてもよいと思います。二次試験で記述式の国語が必要であれば、この①は非常に重要なアプローチなので知っておくとよいでしょう。

②についてですが、まずは字数制限があれば、それを確認しましょう。というのも、「1つの事柄をそれなりに詳しく説明するには大抵20~25字を要する」からです。本問は100字とあるので、必要なポイントは4~5つとなるでしょう。もちろんこの数に誤差はありますが、いくつのポイントに言及するか、すなわち、どの程度詳細に書くかがあらかじめ分かれば、素材を見つけるのはより容易になります。字数制限がなければ、解答欄の大きさから類推すればよいでしょう。

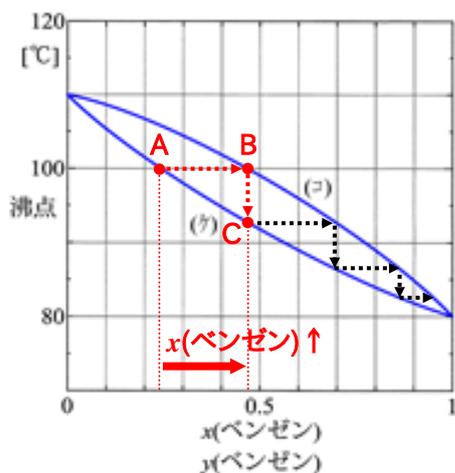
以上を踏まえて、答案を作成していきます。

まず、蒸留(分留)とは、「溶液を加熱させて発生した蒸気を冷却することにより目的の液体を得る操作」です。特に、液体の混合物であれば、沸点の差を利

# 強者の戦略

用して物質を分離することができます。これが分留（分別蒸留）です。ということは、蒸留の操作には、「溶液の加熱」や「蒸気の凝縮」が含まれることが分かります。

「上で得た結果をもとに」とあるので、問6の結果をもとに、この操作について考えてみましょう。



例えば、沸点が  $100^{\circ}\text{C}$  の混合液体があったとします。この混合溶液における  $x(\text{ベ})$  は上図の点 A から分かります。この溶液を「加熱」して沸騰させると、蒸気の組成は点 B となります。この蒸気を「凝縮」すると、その液体の組成は点 C となります。点 A と点 C を比較すれば分かるように、一連の操作により  $x(\text{ベ})$  の値が大きくなっています。

これを繰り返すと、純粋なベンゼンが得られます。ところで、もし仮に (b) のグラフと (a) のグラフの上下が逆転していれば、このようなことは起こりません、蒸留を繰り返すと、逆に  $x(\text{ベ})$  が低下するでしょう。得られた結果を用いていることを表すためにも、グラフの概形については言及した方がよいでしょう。

以上より、素材は

- ① 問6のグラフ
- ② 蒸留するとモル分率が上昇する  
(①の結果)
- ③ 蒸留操作（教科書的な定義）

となります。素材は少なめですが、これでよいでしょう。

<発展>

今回の問題のテーマは「2成分混合物の分留」であり、大学の一般教養レベルの「物理化学」に該当する内容です。これについてもう少し掘り下げてみましょう。

まず、話を簡単にするため、1成分系の溶液で考えてみます。溶媒のモル分率を  $x_1$ 、溶媒の飽和蒸気圧を  $P_1^*$  とすると、溶液では蒸気圧降下が起こり、溶液の蒸気圧  $P_1$  は

$$P_1 = x_1 P_1^*$$

とおけます。いわゆるラウールの法則です。大学入試でもしばしばテーマに出されるものです。

2成分系では、溶液の全蒸気圧を  $P$ 、成分 1, 2 のモル分率および飽和蒸気圧をそれぞれ  $x_1, P_1^*, x_2, P_2^*$  とすると、

$$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \quad \cdots (*2)$$

とおけます（溶質の相互作用は無視します）。

これは本問の (b) 式と同じですね。あの式はラウールの法則から導かれたものなのです。

ちなみに、 $P_2^* = 0$ 、すなわち成分 2 が不揮発性の物質だとすると (\*2) はラウールの法則と一致します。

ところで、この  $P_1$ （もしくは  $P_2$ ）は違うアプローチからも求めることができます。先ほどは液体に注目して式を導出しましたが、今度は気体に注目して式を導出します。そう、「分圧＝蒸発分子のモル分率×全圧」ですね。

このとき、蒸発分子における成分 1 のモル分率を  $y_1$  とすると  $P_1 = y_1 P$  であり、これと  $P_1 = x_1 P_1^*$  より、

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{P_1^*}{P} \quad \cdots (*3)$$

となります。これは問3と全く同じアプローチです。

ここで、(\*2) は  $x_1 + x_2 = 1$  より、

$$P = P_1^* - x_2(P_1^* - P_2^*) \text{ となります。これと (*3) より、} \\ P_1^* > P_2^* \text{ のとき、} P < P_1^* \text{ なので } x_1 < y_1$$

すなわち、「飽和蒸気圧が高い物質は、蒸気におけるモル分率が液体におけるモル分率より大きい＝蒸

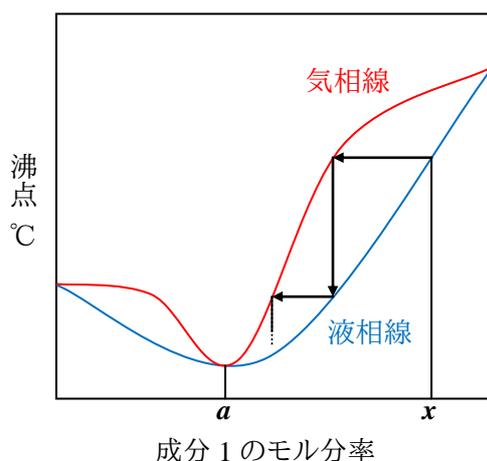
# 強者の戦略

発しやすい」ことが分かります。定性的にも分かることですが、このように数式で示すこともできます。

さらに、(\*3)より、 $P = P_1^*$ (成分1のみからなる)のとき  $x_1 = y_1$  となりますが、2成分系では  $P \neq P_1^*$  となるので、 $x_1 \neq y_1$  となり、「混合液体では、液体におけるモル分率と蒸気におけるモル分率は異なる」ことが分かります。これも、蒸発のしやすさの違いで、蒸気のモル分率と液体のモル分率が異なることは定性的にも分かるかと思えます。それゆえ、沸点とモル分率の関係は液体と蒸気とで異なり、問6のように、気相線と液相線が異なるのです。

蒸留の原理は問7の解説で述べた通りです。気相線と液相線は異なるので、理論的には様々な混合液体は分留可能ということになります。

しかし、中には蒸留により各成分に分離できない混合液体もあります。



上のグラフでは、気相線と液相線が端以外で交わっています。物質の相互作用が無視できない場合、このようなことも起こるのです。ここで、成分1のモル分率が  $x$  であるこの混合液体を蒸留することを考えます。問7で解説したのと同様に考えると、繰り返し蒸留することにより、成分1のモル分率は、液体、蒸気ともに  $a$  となります。このとき、蒸発が起こっても液体および蒸気のモル分率は変化しないので、これ以上蒸留しても成分1を分離できません。このような混合物を共沸混合物といいます。例えば、水とエタ

ノールの混合物は共沸混合物で、蒸留によりエタノールと水を完全に分けることはできません。

<おわりに>

本問はかなりの難問でしたが、問題文で新しく与えられる条件をもとに考え、そこからグラフを描き、ある現象の原理について考察するという点で、2020年以降の入試で重点的に問われる能力が求められる問題でした。このような問題が既に2011年に出題されていることは、結局、入試の形式が大きく変わっても、「論理的に考える」トレーニングが重要であることは変わらないことを示していると思われま

す。これからの入試は、従来と全く同じ対策で大丈夫だというわけではありませんが、これからも思考力を高めるトレーニングを怠らないようにしましょう。それでは、また次回。