

凝固点降下の実験について

奈良県立橿原高等学校 卜部 吉庸

1. はじめに

不揮発性物質の分子量は、その溶液の凝固点降下の測定値から求めることができる。そこで、現行の化学の教科書の実験や探究活動を調べてみると、使用する溶媒の種類が2つに分かれることがわかった。

- ① 純水と 1 mol/kg の尿素水溶液の凝固点降下度を測定している実験・・・3社¹⁾
- ② シクロヘキサンと 0.1 mol/kg ナフタレンのシクロヘキサン溶液の凝固点降下度を測定している実験・・・2社²⁾

水のモル凝固点降下の値が 1.85 K・kg/mol と小さいので、1 mol/kg というかなり濃厚な溶液を用いなければ凝固点降下の測定ができないのに対して、シクロヘキサンはモル凝固点降下の値が 20.2 K・kg/mol と大きいので、0.1 mol/kg という希薄な溶液でも凝固点降下の測定が可能となっている。

そこで、それぞれの方法を追実験することによって、それぞれの方法の長所・短所を踏まえて、凝固点降下の実験における留意点などをまとめてみたいと思う。

2. シクロヘキサンを溶媒とする凝固点降下度の測定方法と結果

- ① シクロヘキサン 20g(約 26mL)を太めの試験管に入れ、ゴム栓をして、水銀温度計(0.1K まで測定できるもの)と攪拌棒を図1のようにセットする。これを氷水に浸して冷却し、液温の変化を 20 秒ごとに測定する。
なお、液温は攪拌棒を上下してなるべく均一になるようにして測定すること。
- ② ①で凝固したシクロヘキサンを自然に融解させた後、天秤で量ったナフタレン 0.26g を完全に溶かす。これを①と同様に冷却し、液温の変化を 20 秒ごとに測定する。

上記の冷却時間と液温の関係をグラフに表すと、図3のような冷却曲線が得られた。

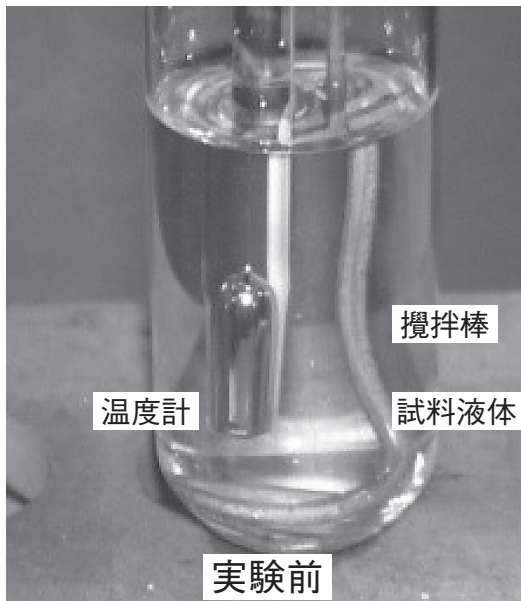


図1 凝固点降下度の測定(冷却前)

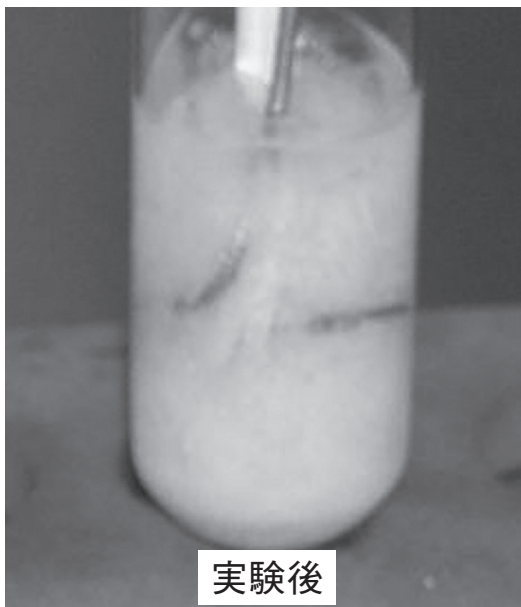


図2 凝固点降下度の測定(冷却後)

シクロヘキサンを溶媒とした場合は過冷却の現象はほとんどみられなかった。したがって、液温は一定温度(6.6℃)を長く示したので、これをシクロヘ

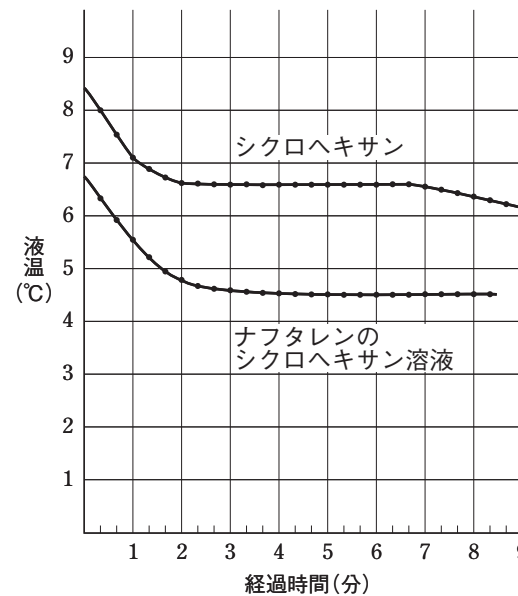


図3 シクロヘキサンとナフタレンのシクロヘキサン溶液の温度変化

キサンの凝固点とした(凝固点の文献値は 6.5℃)。やがて、溶媒は完全に凝固し温度は一定割合で下降した。

一方、ナフタレンのシクロヘキサン溶液の場合も過冷却の現象はほとんどみられず、液温は一定温度(4.6℃)を長く示したので、これをナフタレンのシクロヘキサン溶液の凝固点とした。ただし、溶液の場合、溶媒の凝固とともに溶液の濃度が次第に濃くなり、液温は少しずつ低下するとされているが、実際にはほとんど液温の低下はみられなかった。この原因としては、液温の測定方法に問題があったのではなかろうか。すなわち、試験管中には、すでに凝固した溶媒の結晶と残溶液が共存しており、凝固熱の発生も続いているが、温度計は両者の温度を一緒に測定しているためではないだろうか。試験管中の残溶液の温度だけを測定することは極めて難しい。

図3より、凝固点降下度は $6.6 - 4.6 = 2.0$ (K)、シクロヘキサンのモル凝固点降下を 20.2 K・kg/mol、ナフタレンの分子量を M とすると、ナフタレン溶液の質量モル濃度は、

$$\frac{0.26}{M} \text{ mol} \div 0.020 \text{ kg} = \frac{13}{M} \text{ mol/kg} \text{ だから,}$$

$$2.0 = 20.2 \times \frac{13}{M} \text{ より, } M = 131.3$$

文献のナフタレンの分子量は 128 より、この実験値の誤差は約 2.6% である。

冷却曲線の傾きは、最初は大きい凝固点に近づくにつれて小さくなっている。これは、今回の凝固点の測定が一重の試験管で行ったため、試験管壁に近い部分の温度が温度計の挿入した内部の温度よりも低く、すでにその部分から凝固が始まっており、凝固熱の発生が始まっていることが原因ではないかと思われる。やはり、正確に凝固点の測定を行うには、二重の試験管を用いてゆっくりと均一に冷却するようにしなければならない。

3. 水を溶媒とする凝固点降下度の測定方法と結果

- ① 水 20g(20mL)を入れた試験管にゴム栓、水銀温度計および攪拌棒をセットし、これを寒剤(氷水と食塩の混合物 約-3℃に調整)に浸して冷却し、上記の実験と同様に液温の変化を 20 秒ごとに測定する。
- ② ①で凝固した水を自然に融解させた後、天秤で量った尿素 0.60g を完全に溶かしたものを、①と同様に冷却し、液温の変化を 20 秒ごとに測定する。

上記の冷却時間と液温の関係をグラフに表すと、図4のような冷却曲線が得られた。

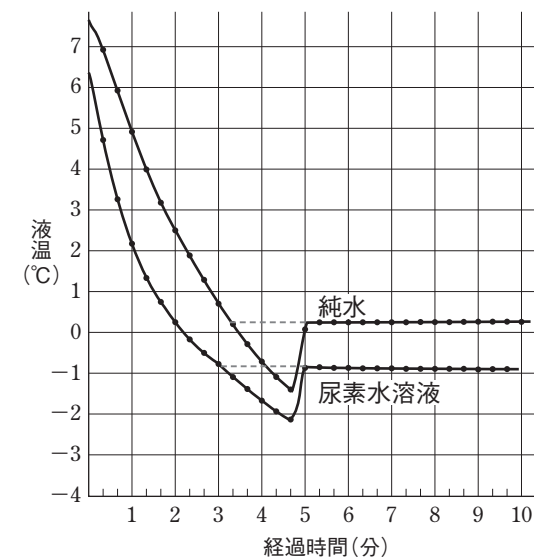


図4 水と尿素水溶液の温度変化

水を溶媒とした場合は過冷却の現象がはっきりとみられた。したがって、過冷却を脱出するときの一次的な温度上昇が5～10秒間みられた。その後、長い時間にわたって一定温度(0.2℃)を示したので、これを水の凝固点とした。一方、尿素水溶液の場合も過冷却の現象がはっきりとみられ、液温はかなり長く一定温度(-0.9℃)を示したので、これを尿素水溶液の凝固点とした。

図4より、凝固点降下度は $0.2 - (-0.9) = 1.1(\text{K})$ 、水のモル凝固点降下を $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、尿素の分子量を M とすると、尿素水溶液の質量モル濃度は、

$$\frac{0.60}{M} \text{ mol} \div 0.020 \text{ kg} = \frac{30}{M} \text{ mol/kg} \text{ だから、}$$

$$1.1 = 1.85 \times \frac{30}{M} \text{ より、 } M = 50.5$$

文献の尿素の分子量は60より、実験誤差は約15.8%である。

4. 凝固点降下の原理

純溶媒の凝固点では、単位時間当たりで考えると、(融解する溶媒分子の数) = (凝固する溶媒分子の数)あるいは、(溶媒分子の融解速度) = (溶媒分子の凝固速度)となり、固液平衡の状態(融解と凝固のバランスがとれている状態)にある。

つまり、固相と液相間における溶媒分子の移動速度が等しくなった状態が、純溶媒の凝固点に他ならない。

一方、溶媒に溶質を溶かして溶液をつくったとする。このとき、単位時間当たりで考えると、(融解する溶媒分子の数)は純溶媒のときと変わりはないが、(凝固する溶媒分子の数)は純溶媒のときよりもいくらか減少する。これは、溶媒に溶質が加わった分だけ、溶媒分子の割合が減少したことが原因である。

凝固点降下の起こる原因として、加えた溶質粒子が溶媒分子の凝固を妨げるためであるという説明をよく見かけるが、これでは、溶質粒子の種類によって溶液の凝固点降下度が変化する可能性があり、溶液の凝固点降下度は溶質の種類には関係しないというラウールの法則を十分に説明することはできない。

つまり、溶液の場合、純溶媒の凝固点では、(溶媒分子の融解速度) > (溶媒分子の凝固速度)である

から、この温度で放置すると、固体はさらに融解していくことになる。このとき、固相と液相間の平衡は成立していないことに留意したい。

しかし、ある量の固体が融解すると、融解熱を周囲から吸収するから、液温は少し低下する。温度が下がったことにより、(融解する溶媒分子の数)は少なくなり、逆に、(凝固する溶媒分子の数)は多くなるので、やがて、両者はつりあうようになる。この温度が溶液の凝固点に他ならない。

溶液中で、(溶媒分子の融解速度) = (溶媒分子の凝固速度)の状態、つまり、溶液中でも、固相と液相間における溶媒分子の移動速度が等しくなった(固液平衡)状態が、溶液の凝固点となる。

純溶媒の凝固点では固液平衡の状態にあったが、溶液中でも固液平衡の状態にするには、純溶媒のときよりも減少している(溶媒分子の凝固速度)を大きくする必要がある。そのためには、溶媒分子の熱運動を小さくすること、すなわち、溶液の温度を純溶媒の凝固点よりもさらに下げてやる必要がある。この現象が溶液の凝固点降下なのである。

5. 過冷却の現象について

過冷却の現象は、水の場合には顕著にあらわれたが、シクロヘキサンの場合にはほとんどあらわれなかった。また、ベンゼンを使った場合もシクロヘキサンと同様に過冷却の現象はほとんどあらわれなかった。

液体が凝固する際には過冷却という現象は普遍的にあらわれると思われている先生方も多いのではなかろうか(実は、私もこれまではそのように理解していた)。過冷却の起こる主要原因が、凝固点以下になっても、液体中にその結晶核が十分に生成していないためであるとするれば、水もシクロヘキサンも結晶核が生成した以降の凝固の進行過程はどちらも大きな違いは認められなかった。しかし、水だけに著しく過冷却の現象があらわれるのは、水はシクロヘキサンに比べてかなり結晶核が生成しにくいという事情があることが予想される。

液体の水が方向性のある水素結合によって正四面体構造の氷の結晶をつくるためには、水分子が決まった向きから近づいて有効な水素結合をつくる必要がある。この方向がうまく合わないと氷の結晶核をつくるができない。一方、シクロヘキサンが

6. まとめ

溶媒にシクロヘキサンを用いた場合、そのモル凝固点降下の値が大きいので、濃度が 0.1 mol/kg でもかなり大きな凝固点降下度が得られるのは長所であり、実験の精度も高い。また、シクロヘキサンの凝固点が 6.5°C であり、氷水だけで十分に冷却が可能である。ただ心配なのは、蒸気の吸入による人体への影響である。凝固点の測定中は、冷却によって蒸気圧が低下していること、試験管にはゴム栓をしており、蒸気を直接吸う心配はない。したがって、シクロヘキサンを入れた試験管のゴム栓を開けている時間をなるべく短くすることや、生徒にシクロヘキサンを測り取らせるのではなく、すでに測り取ったシクロヘキサンをゴム栓をした状態で与えることや、室内の換気をよくするなどのさまざまな工夫が必要であろう。なお、ベンゼンは蒸気吸入による急性中毒のほか、内臓諸器官への慢性毒性や発がん性が大きいことが指摘されているので、生徒実験には使用すべきではない。

一方、溶媒に水を用いた場合、そのモル凝固点降下の値が小さいので、濃度を 1.0 mol/kg というかなり濃い溶液にしないと、測定可能な凝固点降下度が得られないのが短所であり、実験の精度はあまり高くない。しかし、有機溶媒を使っていないので、蒸気吸入による人体への影響は全く心配はない。

以上より、溶媒にシクロヘキサンを用いたナフタレンの分子量測定の実験は、その精度が高く、実験後のデータ処理が容易であることなどの理由により、最も理想的であるといえる。ただし、有機溶媒の蒸気吸入を避ける工夫が必要であることは言うまでもない。

参考文献

- 1)「化学」 実教出版
「高等学校化学」 第一学習社
「化学」 東京書籍
- 2)「化学」 数研出版
「化学」 啓林館

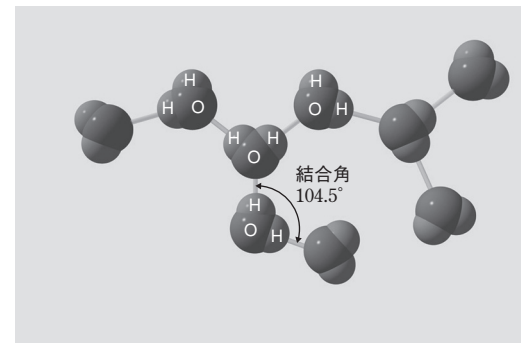


図5 水の水素結合
液体や気体の水分子の結合角は 104.5° である。

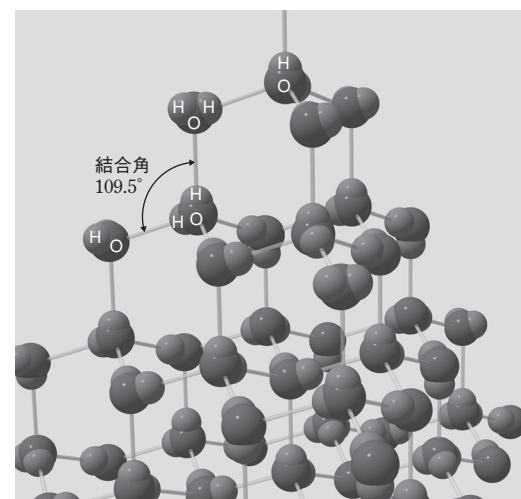


図6 氷の水素結合
氷の結晶中での水分子の結合角は 109.5° である。

凝固するためには、方向性のないファンデルワールス力によって密に集合すればよいのであって、水分子の場合ほど厳密な方向性は必要ないと思われる。特に、ベンゼン、シクロヘキサンや四塩化炭素などの対称性の高い分子の場合は、結晶核をつくるのが比較的容易であると考えられ、このような溶媒の場合には過冷却は起こりにくいのではないだろうか。それに対して、水で顕著にみられる過冷却の現象は、水素結合によって結晶をつくるアルコール、酢酸などごく限られた物質にみられる独特な現象なのではないだろうか。

過冷却が起こらない場合には、わざわざ冷却曲線を外挿して溶液の凝固点を求めなくても、液温がほぼ一定になりはじめる温度が溶液の凝固点と考えてよい。すなわち、溶液の凝固点を決定するために冷却曲線を描く必要がないので、実験後のデータ処理はかなり容易になるはずである。