

凝固点降低

Author: No.7 05253011 Fumiya Kashiwai / 柏井史哉

2025年11月13日

1 Purpose and Background

希薄溶液の性質の一つである、凝固点降下を用いて溶質の分子量を求める。また、誤差の評価を通して、凝固点降下度の測定による、分子量の推定の精度を議論する。

2 Experimental

3 Result and Discussion

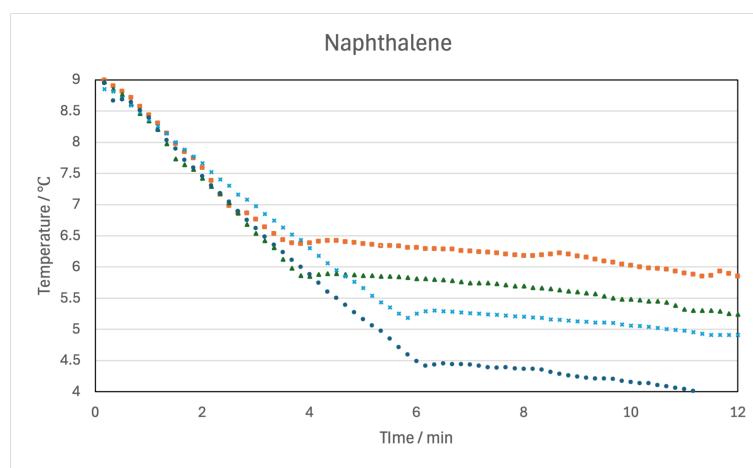


図 1: Naphthalene を加えたときの温度変化

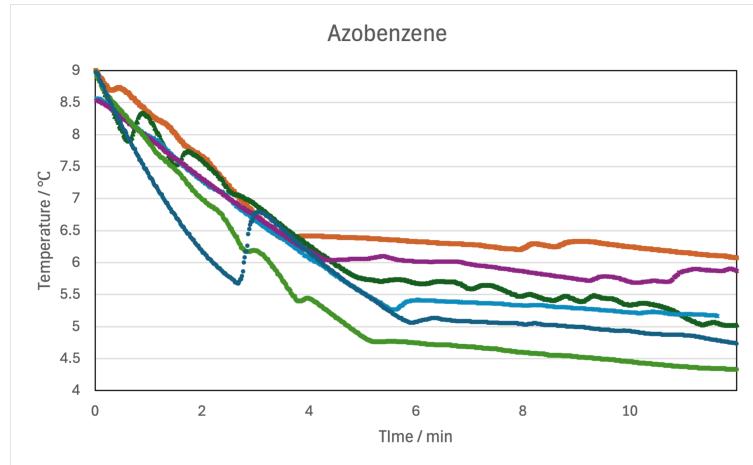


図 2: Azobenzene を加えたときの温度変化

3.1 課題 1

溶媒を A、溶質を B とする。さらに、固体は純粋な A であると仮定する。このとき、液体状態の A の化学ポテンシャル $\mu_A^{(l)}$ と固体でのポテンシャル $\mu_A^{(s)}$ は一致する。以下、* で純粋状態のポテンシャルを示す。また、考えている溶液における溶質 B の mol 分率を $x_B \ll 1$ とする。

熱平衡状態において、次の式が従う。

$$\mu_A^{(s)} = \mu_A^{(l)} \quad (3.1)$$

$$\mu_A^{(s)} = \mu_A^{*(s)} \quad (3.2)$$

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{*(l)} + RT \ln(1 - x_B) \quad (3.3)$$

さらに、溶媒 A の固体から液体への相転移に伴うエンタルピー、エントロピー変化を $\Delta_t H, \Delta_t S$ とする。このとき

$$\mu_A^{*(l)} - \mu_A^{*(s)} = \Delta_t H - T\Delta_t S \quad (3.4)$$

であるから

$$0 = \mu_A^{(l)} - \mu_A^{(s)} = \mu_A^{*(l)} - \mu_A^{*(s)} + RT \ln(1 - x_B) \quad (3.5)$$

$$= (\Delta_t H - T\Delta_t S) + RT \ln(1 - x_B) \quad (3.6)$$

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_t H - T\Delta_t S}{RT} = -\frac{\Delta_t H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_t S}{R} \quad (3.7)$$

ここで、 $x_B \ll 1$ により $\ln(1 - x_B) \simeq -x_B$ とする。また、 $x_B = 0$ の時は、純溶媒 A の議論になるので

$$x_B = \frac{\Delta_t H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta_t S}{R} \quad (3.8)$$

$$0 = \frac{\Delta_t H}{R} \frac{1}{T_f} - \frac{\Delta_t S}{R} \quad (3.9)$$

ただし T_f は凝固点 [K]。これより

$$x_B = \frac{\Delta_t H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \simeq \frac{\Delta_t H}{R} \frac{T_f - T}{T_f^2} \quad (3.10)$$

$$\Delta T = \frac{RT_f^2}{\Delta_t H} x_B \quad (3.11)$$

が成立する。

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \sim \frac{n_B}{n_A} = \frac{w_B}{M_B} \frac{M_A}{w_A} = \frac{w_B}{M_B} \frac{M_A}{1000} \quad (3.12)$$

となる。ただし、M は分子量を表し、 w_B は溶媒 1 kg 中の溶質 B の質量である。

4 Appendix