

凝固点降下

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

2025 年 11 月 18 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

■溶媒精製

1. シクロヘキサン 200 mL 程度を三角フラスコにとり、氷-食塩浴 (NaCl10w%) により冷却した。
2. 溶媒の厚い層が形成されたら、残る液体の溶媒を捨て、溶媒を融解した。
3. 上記の操作を 3 回繰り返した。

■Naphthalene の分子量測定

1. 精製したシクロヘキサン 30.94 g を測定容器に測りとった。
2. 攪拌棒を用いて攪拌しながら、氷-食塩浴 (NaCl10w%) により冷却した。完全に凝固するまで 10 s ごとに温度を測定した。
3. 秤量したナフタレンを測定容器に加え、攪拌棒を用いて攪拌しながら、氷-食塩浴 (NaCl10w%) により冷却した。完全に凝固するまで 10 s ごとに温度を測定した。加えたナフタレンの質量は表??に示す。
4. 3 種類の質量のナフタレンについて測定を行った。

■Azobenzene の分子量測定

1. 精製したシクロヘキサン 31.64 g を測定容器に測りとった。
2. 攪拌棒を用いて攪拌しながら、氷-食塩浴 (NaCl10w%) により冷却した。完全に凝固するまで 1 s ごとに温度を測定した。
3. 秤量したアゾベンゼンを測定容器に加え、攪拌棒を用いて攪拌しながら、氷-食塩浴 (NaCl10w%) により冷却した。完全に凝固するまで 1 s ごとに温度を測定した。加えたナフタレンの質量は表??に示す。
4. 5 種類の質量のアゾベンゼンについて測定を行った。

3 Result and Discussion

測定した温度変化をもとに、凝固点を決定した。ナフタレンを加えた時の温度変化は図??に、アゾベンゼンを加えた時の温度変化は図 2 に示した。なお、温度が概ね 9°C になった時刻を $t = 0$ とした。

凝固前と凝固中の温度変化を、最小二乗法により線形近似し、それらの交点を求めることにより凝固点を決定した。その後、理論式 3.16 により溶質の分子量を計算した。決定した凝固点は下の表 1 および表 2 に示す。なお、アゾベンゼンの 105.5 mg および 201.0 mg については凝固後の線形関係が見られなかったため除外した。

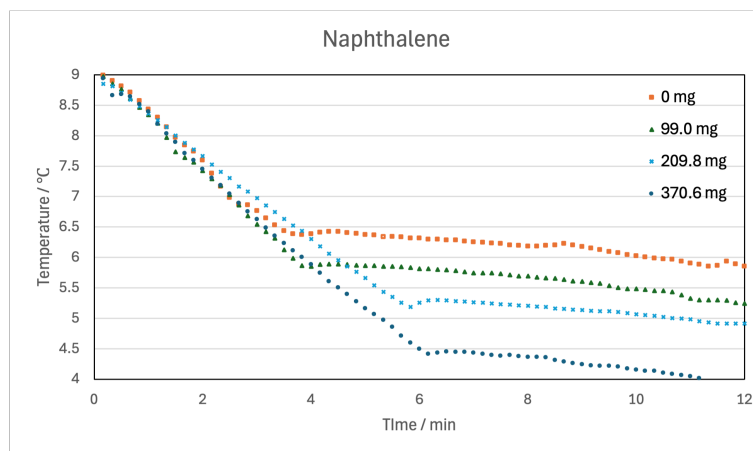


図 1: Naphthalene を加えたときの温度変化

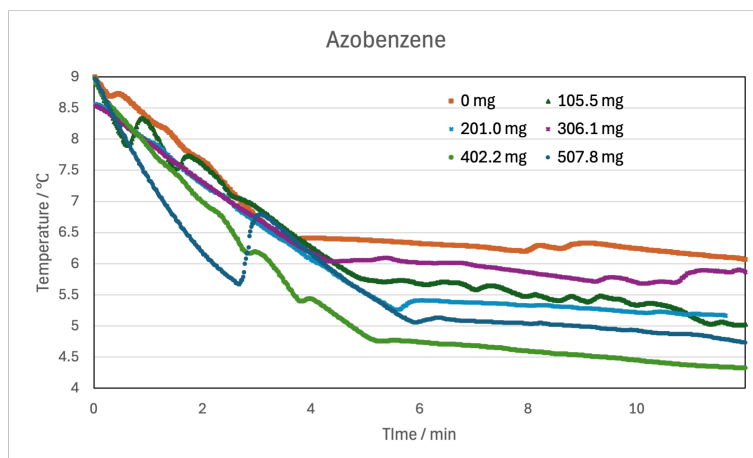


図 2: Azobenzene を加えたときの温度変化

表 1: Naphthalene の分子量の測定

Solute / mg	freezing point / °C	ΔT / K	Molecular weight
0.0	6.475	0	
99.0	5.928	-0.547	118.17
209.8	5.355	-1.120	122.25
370.6	4.506	-1.969	122.89

表 2: Azobeneze の分子量の測定

Solute / mg	freezing point / °C	ΔT / K	Molecular weight
0.0	6.475	0	
105.5	-	-	-
201.0	-	-	-
306.1	5.448	-1.002	194.97
402.2	5.130	-1.320	194.45
507.8	4.799	-1.652	196.26

3.1 課題 1 : 理論式の導出

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。ここで、mol 分率 x_B について

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

となる。ただし、 M は分子量を表し、 w_B は溶媒 w_A [g] 中の溶質 B の質量 [g] である。これより

$$\frac{w_B}{M_B} \frac{M_A}{w_A} = \frac{\Delta_t H}{RT_f^2} \Delta T \quad (3.13)$$

$$M_B = \frac{w_B M_A}{w_A} \frac{RT_f^2}{\Delta_t H \Delta T} \quad (3.14)$$

$$M_B = \frac{w_B}{w_A} \frac{RT_f^2}{\frac{\Delta_t H}{M_A} \Delta T} \quad (3.15)$$

$$K_f = \frac{RT_f^2}{1000 \frac{\Delta_t H}{M_A}} = \frac{RT_f^2}{1000Q} \text{ とすると、}$$

$$M_B = K_f \frac{1000w_B}{w_A \Delta T_f} = K_f \frac{1000b}{G \Delta T_f} \quad (3.16)$$

を得る。ここで、シクロヘキサンについて $K_f = 20.2$ が知られている。ただし、記号を $w_A = G, w_B = g$ と置き直した。

3.2 課題 2：誤差の考察

今回の実験において生じる統計誤差としては、大きく 4 つが挙げられる。溶質および溶媒の質量の計測、温度変化の測定、凝固点の測定のための線形近似、およびである。

このうち、一つ目の質量の計測における誤差については、溶媒は実験室の最小 0.01 g、溶媒は最小 0.1 mg の精密天秤を用いて測定を行ったため、この誤差は質量の 0.1% 程度に収まっていると考えられ、この誤差は支配的ではない。

温度変化の測定誤差については、温度計の校正による誤差と、溶媒の局所的な冷却による誤差の影響が挙げられる。前者についてはデジタル温度計であり、誤差については不明である。後者については、教科書に倣って空気層を隔てて氷冷したとともに、激しく攪拌を行ったが、温度計が計測している部分が溶液の最下部であったことから、局所的な冷却の影響がみられた。この影響について、定量的に評価することは難しいが、特に 105.5 mg および 201.0 mg の Azobezene を溶解した場合については、凝固開始後に複数回の溶液温度の上昇が見られたことから、局所的な過冷却が生じていたと考えられる。理想的には、凝固前の直線領域および、凝固中の線形領域からなるはずである。これから逸脱している場合には、誤差が大きいと考えられる。

凝固点降下の理論式 3.16 における近似において、 $\ln(1 - x_B) = -x_B$ などの、溶質の mol 分率が非常に小さいことを仮定した近似式を複数用いている。しかしながら、推定される x_B は 0.01 以下であり、この近似による誤差は 1% 以下と考えられる。

3.3 課題 3：シクロヘキサンに不純物が含まれた場合の影響

シクロヘキサンに不純物が溶けており、この不純物が溶質と相互作用しない場合には、不純物の mol 分率を x_{impurity} とした時、溶質の mol 分率が $x_{\text{impurity}} + x_{\text{solute}}$ として振る舞う。今回の測定においては、溶質を加えていない場合についても、一定の凝固点が観測されなかったため、一定量の不純物が含まれていた可能性が

ある。この場合、課題 4 で考察する通り、見かけの分子量が、溶質濃度が小さい場合に小さくもとまることになる。

3.4 課題 4 : 見かけの分子量の濃度に対する依存性

濃度が大きい場合、溶媒の化学ポテンシャルを、 $\mu_A^{(l)} = \mu_A^{*(l)} + RT \ln(1 - x_B)$ として近似することが正当ではなくなる。この近似においては、溶質同士の相互作用を加味していないため、溶媒分子間の相互作用が引力的であれば、見かけの分子量が大きく、斥力的であれば見かけの分子量が小さく見られると考えられる。

4 Appendix

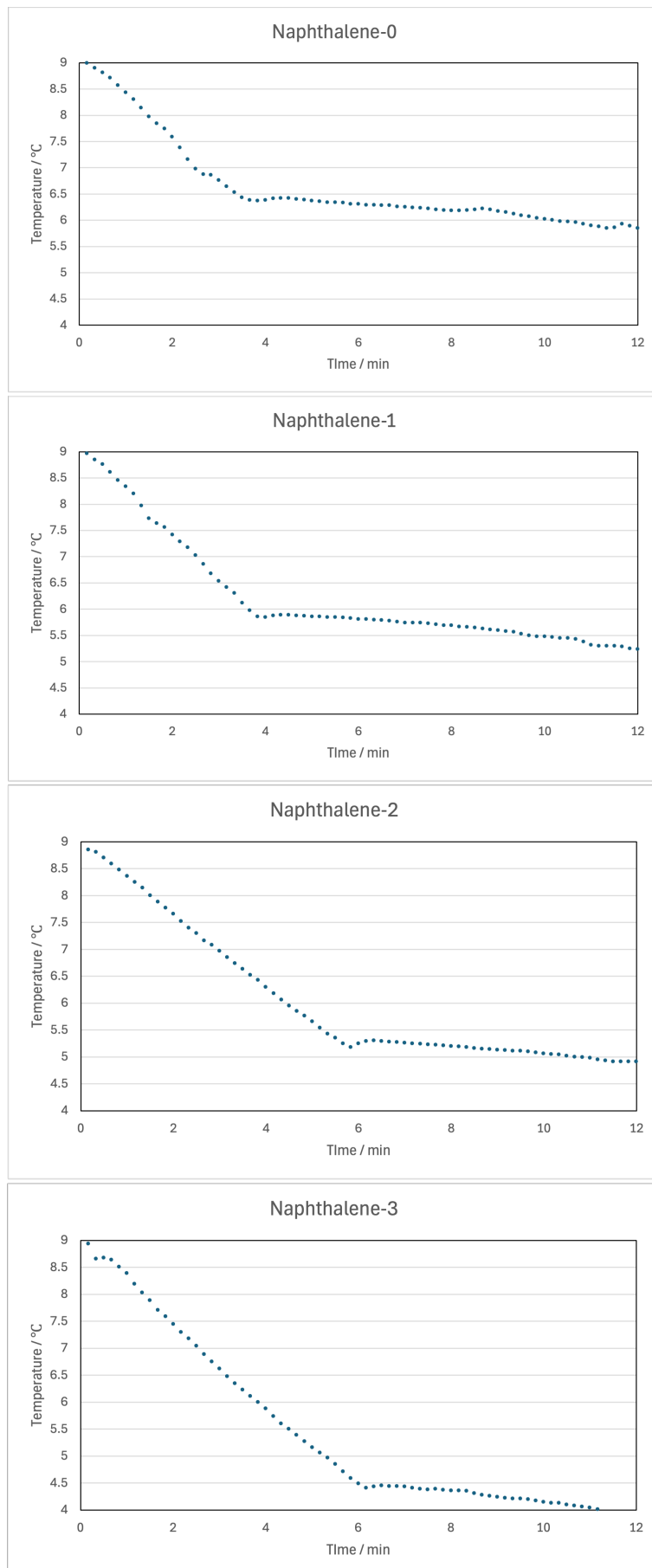
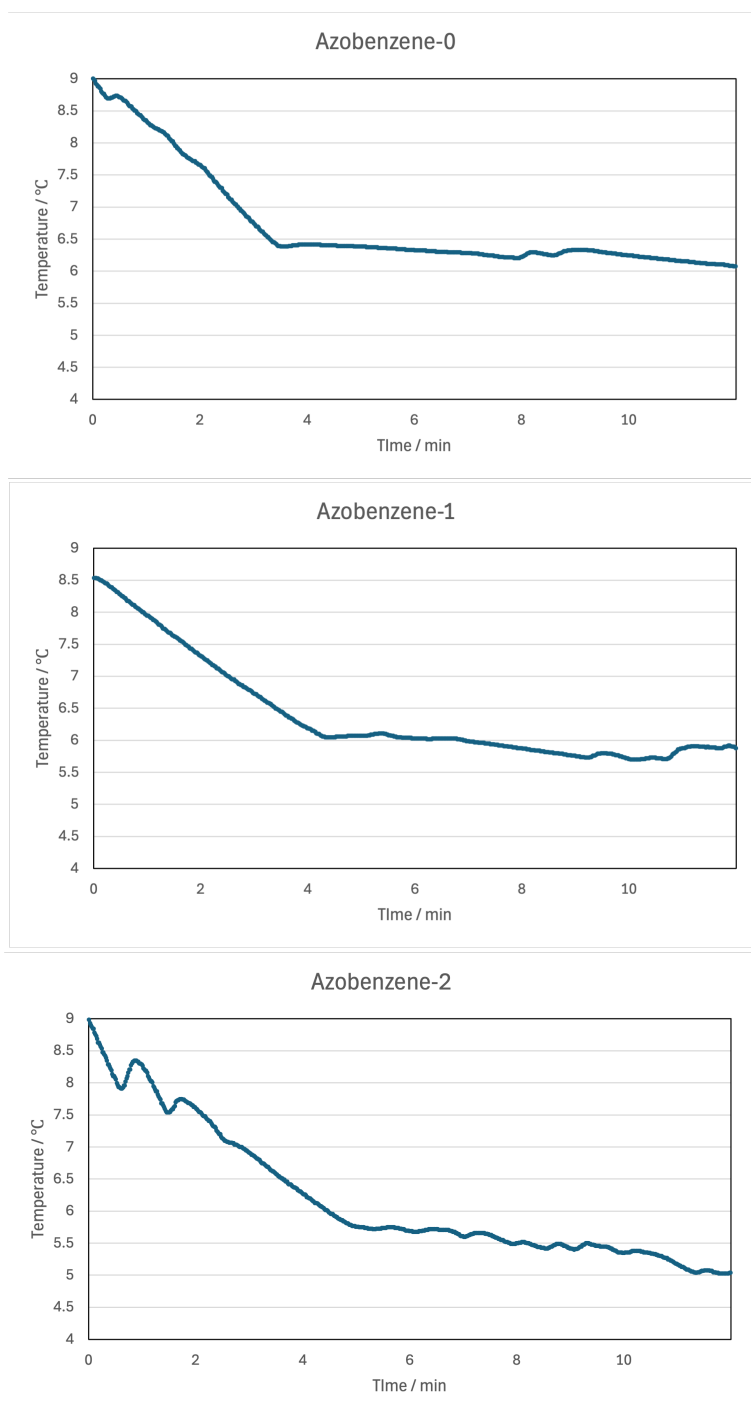


図 3: Naphthalene を加えたときの温度変化



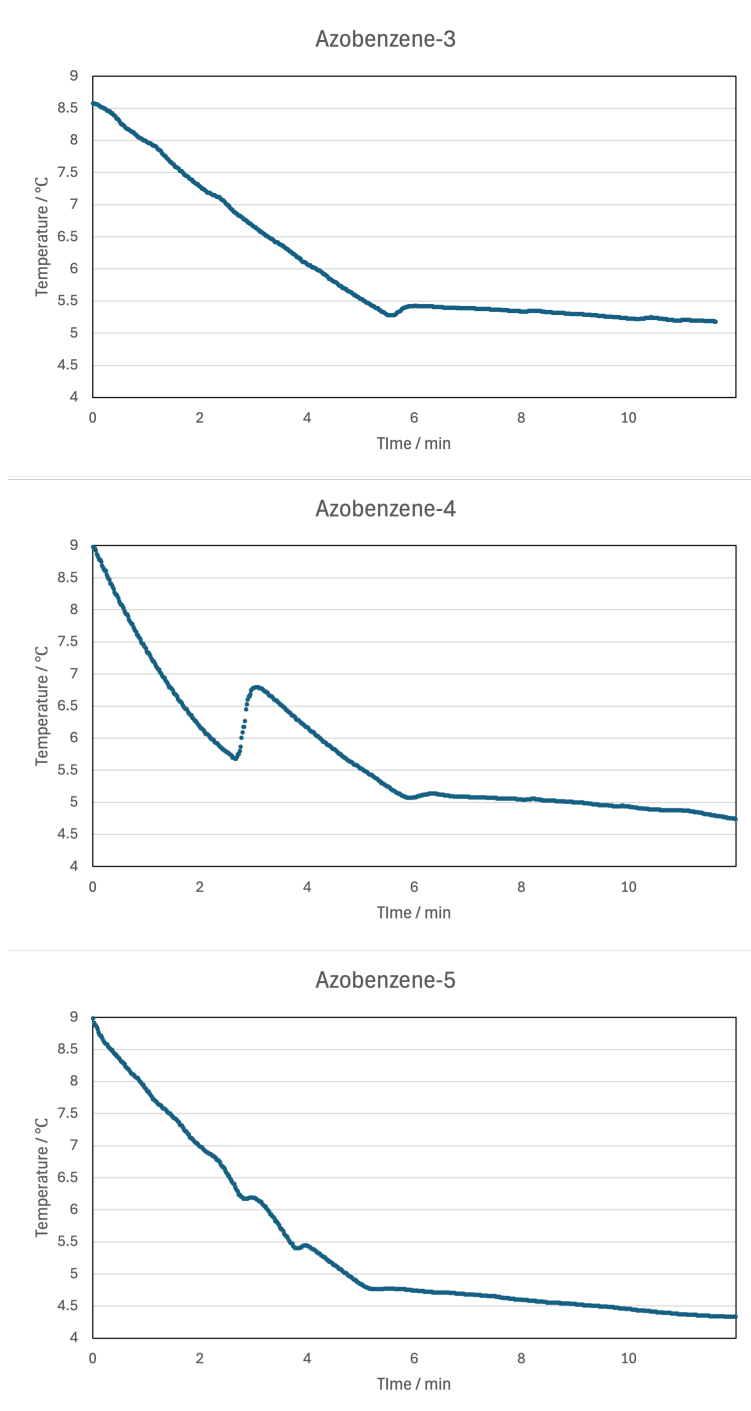


図 4: Azobenzene を加えたときの温度変化