

ベンゼンの凝固点降下による酢酸の分子量測定

凝固点降下は希薄溶液の束一的性質の一つとして、高等学校の化学でもとりあげられるテーマである。精度よく測定を行うには、かなり精密な温度計が必要であり、アルコール温度計や通常の水銀温度計では不十分なことが多い。ここでは、狭い温度域であれば、非常に精度よく測定ができるベックマン温度計を用いて、ベンゼンの凝固点降下現象を測定する。溶質に酢酸を用いて分子量を算出し、ベンゼン溶液中での酢酸の溶存状態を考察する。

[理論]

・ 二成分系状態図と凝固点降下

図 1 は、固相で互いに解け合わない二成分系 A-B の、融点付近の T - x 状態図 (T - x 相図) を模式的に表わしたものである。 T_A , T_B は純粋な A, B の融点を表わしている。2つの曲線は均一な液相が存在する限界を表わし、液相線と呼ばれる。共融点 E の温度 T_E 以下では両者はそれぞれ別々の固相の混合物として存在している。いま、共融混合物より溶媒 A を多く含んだ混合物(たとえば矢印の濃度の混合物)を昇温すると T_E で B はすべて融解し、結晶相 A と A, B 双方を含む液相の間の平衡状態に移る。更に温度が上がると、結晶 A は徐々に融解し、液相の A の濃度が上がりながら曲線 E - F (F は矢印が液相線と交わる点) 上をたどる。F に到達すると、A がすべての融解し、均一な液相領域に入る。凝固点降下は図 1 の両端付近の組成における液相線上の現象と考えることができる。また、凝固点降下定数は液相線の初期勾配(A に対しては図 1 の点線の傾き)を表わしている。さらに、凝固点降下が束一的性質であるということは、この傾きが相手方の物質 B の種類によらないことを意味している。

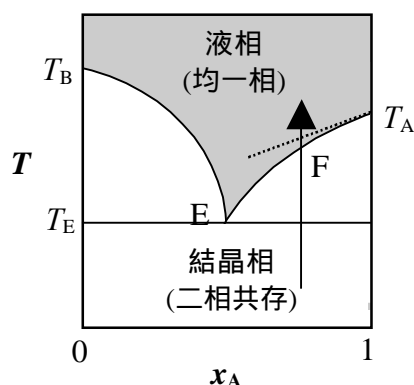


図 1 共融点を持つ二成分系状態図

・ 凝固点降下の熱力学 なぜ束一的になるか

さて、溶媒 A に溶質 B を溶かした希薄溶液における結晶 - 液体間平衡を考える。即ち、図 1 で $x_A=1$ の近傍溶質 B は液相では溶媒 A に溶けるが、溶媒 A の固相には溶けないものとする。

$$\mu_A = \mu_A^{\text{liq}} + RT \ln x_A \quad (1)$$

ここで、 μ_A , μ_A^{liq} はそれぞれ溶液および純液体における A の化学ポテンシャル、 x_A は液相における A のモル分率である。この時 A の化学ポテンシャルは固相と液相で一致しなければならない。B は固相に溶けこまないことから、

$$\mu_A^{\text{cr}} = \mu_A = \mu_A^{\text{liq}} + RT \ln x_A \quad (2)$$

が成り立つ。(2)式を変形して、

$$\mu_A^{\text{liq}} - \mu_A^{\text{cr}} = -RT \ln x_A \quad (3)$$

左辺は純粋な A における液体と結晶の化学ポテンシャルの差である。化学ポテンシャルを純成分の融点の周り($T=T_{\text{fus}}-\delta T$)で展開すると、

$$\mu_A^{\text{liq}}(T_{\text{fus}} - \delta T) = \mu_A^{\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \left[\frac{\partial \mu_A^{\text{liq}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T + O(\delta T^2) \quad (4)$$

$$\mu_A^{\text{cr}}(T_{\text{fus}} - \delta T) = \mu_A^{\text{cr}}(T_{\text{fus}}) - \left[\frac{\partial \mu_A^{\text{cr}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T + O(\delta T^2) \quad (5)$$

(4)と(5)で T 以上の項を無視して差をとると、

$$\begin{aligned} \mu_A^{\text{liq}}(T_{\text{fus}} - \delta T) - \mu_A^{\text{cr}}(T_{\text{fus}} - \delta T) &= \left(\mu_A^{\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \left[\frac{\partial \mu_A^{\text{liq}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T \right) - \left(\mu_A^{\text{cr}}(T_{\text{fus}}) - \left[\frac{\partial \mu_A^{\text{cr}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T \right) \\ &= \left(\mu_A^{\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \mu_A^{\text{cr}}(T_{\text{fus}}) \right) - \left(\left[\frac{\partial \mu_A^{\text{liq}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} - \left[\frac{\partial \mu_A^{\text{cr}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \right) \delta T \end{aligned} \quad (6)$$

第1項は純溶媒の融点における液体と結晶の化学ポテンシャルの差である。平衡条件よりこれは0に等しい。また、化学ポテンシャルの温度微分 ($\partial \mu / \partial T$) はエントロピーを与えるから、第2項のカッコ内は純溶媒の融点における液体と結晶のエントロピー差、即ち融解のエントロピー $\Delta_{\text{fus}} S$ に等しい。一方溶液が十分に希薄であるとき、つまり $x_B = 1 - x_A \ll 1$ のとき、 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \cong -x_B$ である。また、凝固点降下は小さいものとして、平衡温度 $T = T_{\text{fus}} - \delta T \cong T_{\text{fus}}$ の近似を用いると、(3)式は

$$\Delta_{\text{fus}} S \delta T \cong RT_{\text{fus}} x_B \quad (7)$$

となる。したがって凝固点降下度 δT は次式により与えられる。

$$\delta T \cong \frac{RT_{\text{fus}}}{\Delta_{\text{fus}} S} x_B = \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} x_B \quad (8)$$

$\Delta_{\text{fus}} H$ はモル融解エンタルピー(1モルあたりの融解熱)である。この式は、凝固点降下が(溶質濃度の低い領域では)溶質のモル分率に比例し、その比例系数が $K = RT_{\text{fus}}^2 / \Delta_{\text{fus}} H$ であることを表している。さらに、 K の内容は全て純溶媒 A の性質のみで決まっていることがわかる。これが凝固点降下を束一的性質と呼んでいる由縁である。希薄溶液では、重量モル濃度 m_B と x_B の間には $x_B \cong m_B M_A / 1000$ の関係がある (M_A は溶媒 A の分子量) から、(8)式は次のように書きかえられる。

$$\delta T \cong \left(\frac{M_A}{1000} \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \right) m_B = \left(\frac{M_A}{1000} \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \right) \frac{m}{M_B} \quad (9)$$

m は溶媒 1000 g 中に含まれる溶質 B の質量 (単位を g で表したものである)。(9)式右辺の () 内は溶媒の性質だけで決まる量であり、これを K_f とおくと

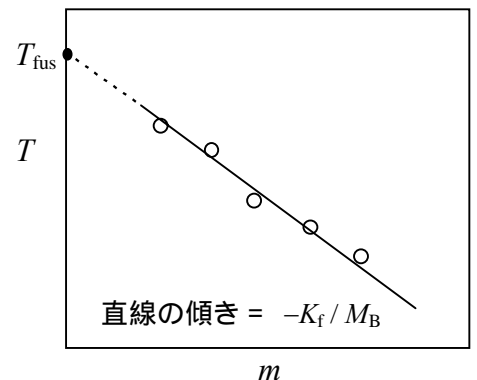


図2 凝固点と溶質濃度の関係

$$\delta T \cong \frac{K_f}{M_B} m \quad (10)$$

となる。 K_f をモル凝固点降下定数 K_f と呼んでいる。(10)式より K_f の値が既知の溶媒を用い、溶質 B の濃度を变化させながら凝固点を測定すれば、溶質 B の分子量 M_B を実験的に決めることができる。図 2 にその解析例を示す。凝固点 T の m に対するプロットは直線になり、傾きが $-K_f/M_B$ 、 $m=0$ への外挿が純粋な A の凝固点(融点)を与える。代表的な溶媒のモル凝固点降下定数を表 1 に示す。

表 1 溶媒のモル凝固点降下定数

溶媒	$T_{\text{fus}}/$	K_f/K
ベンゼン	5.455	5.065
水	0	1.858
硫酸	10.36	6.12
酢酸	16.635	3.9
シクロヘキサン	6.2	20.2
<i>t</i> -ブチルアルコール	25.1	8.37

ベックマン温度計の使い方

ベックマン温度計は狭い温度範囲を高い精度で温度を測定するための水銀温度計である。約 6 の温度範囲しか測定できないため、より広い温度範囲に対応するべく、水銀量を調節することができるようになっている。測定開始時に目的とする温度範囲に合うように水銀量を調整しなければならない。逆に、あらかじめ付けられた目盛りは相対値としてしか使用できない。別の温度計で同じ物体の温度を測定し、実際の温度目盛を決定しなければならない(温度目盛の校正)。ベックマン温度計による温度測定の確度も、校正に使用した温度計および測定方法の精確度で決まる。

ベックマン温度計の水銀量の調整方法を以下に示す。

1. 上部の水銀溜めの水銀を測定部の上部に移動させ、充分高い温度の水に下部水銀溜めを浸し、測定部の水銀が上部水銀だめの水銀とつなげる。
2. 測定したい温度域の数 高い温度の水に水銀だめを浸けて温度平衡を達成する。
3. すばやく温度計を逆さにし、上部水銀溜めの水銀を切る。逆さにしただけで切れないときは軽く上下に振る。
4. 切った水銀が曲管部に行くようにして上下の向きを元どおりに戻す。

今回のようにベンゼンの融点(5.533)付近で測定を行うのであれば、7~10 で調整する。温度目盛の絶対値の校正は、つぎのいずれかが常套手段である。

1. 充分な温度校正を行った別の温度計で同一の物体の温度を測定する。
2. 測定温度域で融解等の相転移を示す物質中に下部水銀溜めを入れ、冷却方向で相転移を通過させ、その平衡温度で更正を行う。

今回はベンゼンの凝固点で更正を行う。

[実験手順]

試料の調製

まず秤量ピンを秤量し、酢酸を各々0.60g、0.90g、1.20g、1.50g、1.80g 計り取る。ベンゼンを少量加えて完全に溶かし、あらかじめ秤量した三角フラスコに手早く移す。更に秤量ピンを数回ベンゼンで洗浄し、洗液を全て三角フラスコに移す。三角フラスコを秤量しながら、ベンゼンを加え、溶液質量が 50 g とする。三角フラスコ全体を秤量し、質量を決定する。各々、実際に計

りとした酢酸量に合わせて、加えるベンゼンの濃度を加減すること。

揮発する可能性のある液体を秤量するときは必ず蓋付きの容器で秤量する必要がある。

量を調整するときは、天秤の扉を開けていてもよいが、正確な秤量値を得るときには必ず扉を閉じてから値を読み取ること。

今回の秤量では、濃度を3桁だけしか決めることができないので、浮力補正を行う必要はない。

・測定手順

図1のように2つのガラス管を組み合わせる2重管とする。内管に試料液を適量入れ、ベックマン温度計をさす。攪拌棒を上下に動かしてかき混ぜ、十分に試料温度を均一化しながら温度測定を行う。空気相は急激な試料温度の低下を避け、試料の温度分布を緩和する。攪拌棒で攪拌しながら15~30秒おきに目盛を読みとる。温度の読みはベックマン温度計での値をそのまま記録すればよい。温度変化を模式的に示すと図4のようになる。温度は凝固点(B)以下まで少し過冷却した後(B-C)、結晶化の発熱により急激に上昇する(C-D)。固液平衡に到達すると、ゆっくりとした温度の低下になる(D-E)。データは、結晶化が始まるまで(A-C間)はできるだけ頻繁(10~15秒おき)に温度を読み取って記録する。結晶化が始まり、温度変化がゆっくりになったら(D-E間)、頻度を落としてよい(30~60秒程度)。一人が温度計を読み、もう一人が値を記録すると同時にグラフ用紙に温度の時間変化をプロットする。測定を続けると結晶化が完了した時点で冷却速度が上がるが、そこまで測定する必要は無い。解析ではD-Eを直線で外挿して、B点の温度を求める(図4の破線)ので、その外挿が精度良く行える程度の時間(7~10分程度?)測定すれば充分である。試料は最初にベンゼンを測定し、その後、酢酸を溶かした溶液を測定する。

[データ処理]

・ベックマン温度計目盛の校正

ベックマン温度計の目盛の校正を行うため、ベンゼンの冷却曲線データを用いる。図4で示したとおり、D-Eを直線で外挿し、A-Cとの交点Bの温度を読み取る。これを純ベンゼンの融点5.533とする。純ベンゼンに対するB点のベックマン温度計の読みを Θ_B とすると、ベックマン温度計の読み Θ のときのセ氏温度 θ は、 $\theta/^\circ\text{C} = 5.533 + \Theta_B - \Theta$ により与えられる。

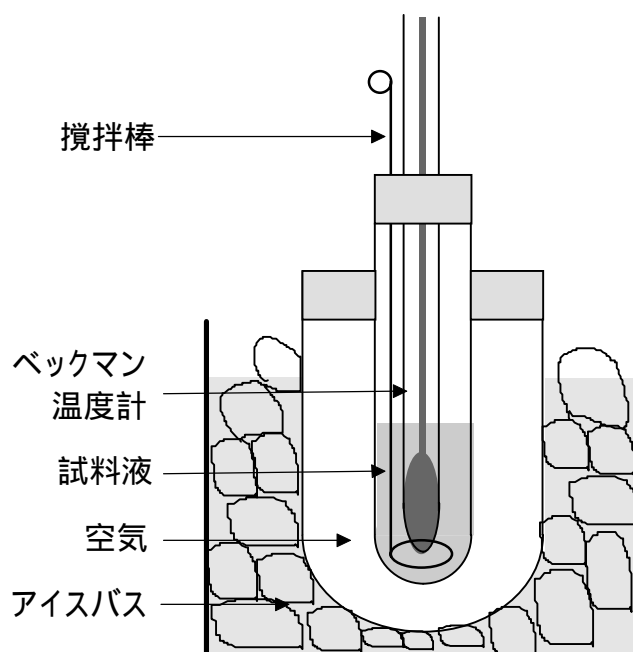


図3 凝固点降下実験装置

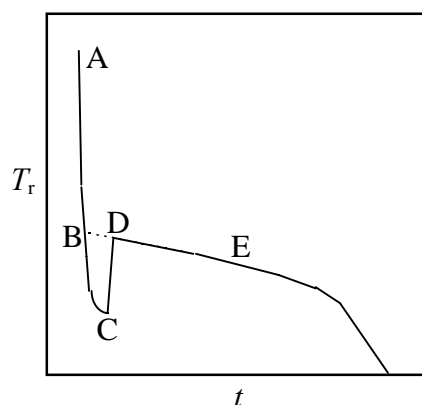


図4 試料の温度変化の模式図

全く各ペアが独立に実験を行う場合、理論的には、この校正は酢酸の分子量の算出には必要ない。これは、(10)式において、溶質分子量は、純溶媒と溶液の凝固点の差のみに依存しており、測定値の確度は影響を与えないからである。しかし、別のペアとデータを共有するためには、少なくとも同じ試料を測定して、温度差を算出しておく必要がある。

温度に限らず、精密測定では校正操作が重要になることが多い。基本的には目盛というのはすべて人間によって振られた人為的なものであるということがこの実験を行うことで体感できるだろう。

絶対温度を測定できるのは理想気体温度計であり、理想気体がこの世に存在しない以上測定不可能な量である。絶対温度(より厳密な表現では熱力学温度目盛り)はカルノーサイクルの効率が0となる温度を原点とするが、この点をゼロとし、純粋な水の1気圧下の融点(0)を273.15 Kとしてケルビン温度目盛りは定義される。一方、世界中で実際に研究の最前線で用いられている温度目盛りは、ITS90(国際温度目盛り1990; International Temperature Scale 1990)と呼ばれるものである。この国際規約では、温度決定方法、校正方法が細かく規定されている。いくつかの標準物質の凝固点で温度目盛りが定められている(温度定点)が、温度定点間の目盛りは細かいところで一様な間隔になっていないものと考えられる。この方法で決定される温度は、いわゆる熱力学温度目盛りと(非常に近いとはいうものの)厳密には異なっていて区別されるものである。

・ 溶液の凝固点の算出

すべての冷却曲線に対して、図4のB点に対するベックマン温度の読みを求める。求めた読みを校正によって得た校正式を用いてセ氏温度に変換する。これを濃度に対してプロットし、図2に従って傾きを求め、分子量を算出する。傾きを求めるには最小二乗法により、直線に最適化する。そのパラメータからグラフの傾きを得ること。もし、プロット全体が系統的に曲率を持ち、直線近似が妥当でないように思われる場合は適当な2次関数に適合させ、濃度0へ外挿し、ゼロ濃度での傾きの値を用いて計算を行う。

得られた分子量を文献値(原子量表を用いて算出した分子量)と比較してみよ。