

9 凝固点降下を利用した簡易な分子量の測定

1 目的

私たちの身の回りには、様々な物質が溶けた液体がある。その単一な溶媒からなる液体に溶質を溶解すると、凝固点や沸点等溶液の性質が変化する。p-ジクロロベンゼンにナフタレン、安息香酸、樟脳(しょうのう)を溶解した各溶液の凝固点を測定する。また、溶液の凝固点降下度より、各溶質の分子量を求める。(凝固点降下法)

2 準備

- (1) 器具：試験管 (内径 50mm 大型試験管, 4 個)、ビーカー (500 ml, 1 個)、葉さじ、薬包紙、自動上皿天秤、デジタルストップウォッチ、温度計 (0 ~ 100 °C 1 / 10)
- (2) 試薬： $C_6H_4Cl_2$ (p-ジクロロベンゼン) $C_{10}H_8$ (ナフタレン)
 $C_7H_6O_2$ (安息香酸) $C_{10}H_{16}O$ (樟脳(しょうのう))

3 方法

(1) 実験 1 溶媒 (p-ジクロロベンゼン) の凝固点測定

$C_6H_4Cl_2$ (p-ジクロロベンゼン) の固体を 10.0 g 正確に秤量して試験管に入れて約 70 °C の湯を入れたビーカーの中で溶かす。p-ジクロロベンゼンが溶けたら試験管に温度計を差し込み、静かに冷却しながら 30 秒ごとに温度を正確に測定し記録する。p-ジクロロベンゼンが凝固し温度変化が少なくなるまで測定する。温度変化をグラフ(縦軸が温度、横軸が時間)にプロットする。得られたグラフの温度降下部分と温度安定部分の接線の交点の温度を凝固点とする。

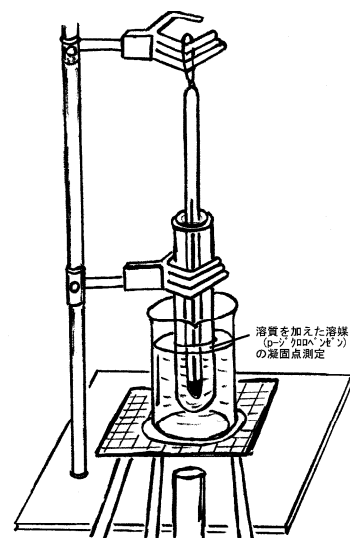


図 1

(2) 実験 2 溶質ナフタレンを加えた p-ジクロロベンゼン溶液の凝固点測定

$C_{10}H_8$ (ナフタレン) を 0.50 g を正確に秤量し 10.0 g の p-ジクロロベンゼンに加え、実験 1 と同様に湯の中であたためて溶かし十分かき混ぜる。放冷して静かに冷却しながら、30 秒ごとに温度を正確に測定し記録する。つぎに $C_{10}H_8$ (ナフタレン) を 0.50 g を正確に秤量し、さきの試験管に加え (溶質合計 1.00 g) 再び湯に入れて溶かす。溶けたら温度計を入れた試験管を放冷し、30 秒ごとに温度を測定する。さらに $C_{10}H_8$ (ナフタレン) を 0.50 g を正確に秤量し、同様に試験管に加え (溶質合計 1.50 g) 再び湯に入れて溶かす。溶け

たら、温度計を入れた試験管を放冷し、30 秒ごとに温度を測定する。得られた各データをグラフにプロットし、得られたグラフの温度降下部分と温度安定部分の接線の交点を各溶液の凝固点とする。

凝固点降下度 (Δt) からナフタレンの分子量 (実験値) を算出する。p-ジクロロベンゼンのモル凝固点降下を $7.5 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ とする。ただし、温度計の誤差を考え、実験 1 で得られた凝固点を純粋な p-ジクロロベンゼンの凝固点 (基準) とする。

(3) 実験 3 溶質安息香酸を加えた p-ジクロロベンゼン溶液の凝固点測定

実験 2 と同様に、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (安息香酸) を 0.50 g 正確に秤量し 10.0 g の p-ジクロロベンゼンに加え、実験 1 と同様に湯の中であたためて溶かし十分かき混ぜる。放冷して静かに冷却しながら、30 秒ごとに温度を正確に測定し記録する。つぎに $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (安息香酸) を 0.50 g 正確に秤量し、さきの試験管に加え (溶質合計 1.00 g) 再び湯に入れて溶かす。溶けたら温度計を入れた試験管を放冷し、30 秒ごとに温度を測定する。さらに $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (安息香酸) を 0.50 g 正確に秤量し、同様に試験管に加え (溶質合計 1.50 g) 再び湯に入れて溶かす。溶けたら、温度計を入れた試験管を放冷し、30 秒ごとに温度を測定する。実験 2 と同様な方法で得られた各データをグラフにプロットし、得られたグラフの温度降下部分と温度安定部分の接線の交点を各溶液の凝固点とする。

凝固点降下度 (Δt) から安息香酸の分子量 (実験値) を算出する。p-ジクロロベンゼンのモル凝固点降下を $7.5 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ とする。ただし、温度計の誤差を考え、実験 1 で得られた凝固点を純粋な p-ジクロロベンゼンの凝固点 (基準) とする。

(4) 実験 4 溶質樟脳(しょうのう)を加えた p-ジクロロベンゼン溶液の凝固点測定

実験 2 と同様に、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (樟脳(しょうのう)) を 0.50 g 正確に秤量し 10.0 g の p-ジクロロベンゼンに加え、実験 1 と同様に湯の中であたためて溶かし十分かき混ぜる。放冷して静かに冷却しながら、30 秒ごとに温度を正確に測定し記録する。つぎに $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (樟脳(しょうのう)) を 0.50 g を正確に秤量し、さきの試験管に加え (溶質合計 1.00 g) 再び湯に入れて溶かす。溶けたら温度計を入れた試験管を放冷し、30 秒ごとに温度を測定する。さらに $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (樟脳(しょうのう)) を 0.50 g 正確に秤量し、同様に試験管に加え (溶質合計 1.50 g) 再び湯に入れて溶かす。溶けたら、温度計を入れた試験管を放冷し、30 秒ごとに温度を測定する。実験 2 と同様な方法で得られた各データをグラフにプロットし、得られたグラフの温度降下部分と温度安定部分の接線の交点を各溶液の凝固点とする。

凝固点降下度 (Δt) から樟脳(しょうのう)の分子量 (実験値) を算出する。p-ジクロロベンゼンのモル凝固点降下を $7.5 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ とする。ただし、温度計の誤差を考え、実験 1 で得られた凝固点を純粋な p-ジクロロベンゼンの凝固点 (基準) とする。

4 実験結果

(1) 実験1・・・ p-ジクロロベンゼンの凝固点[文献値:53℃]

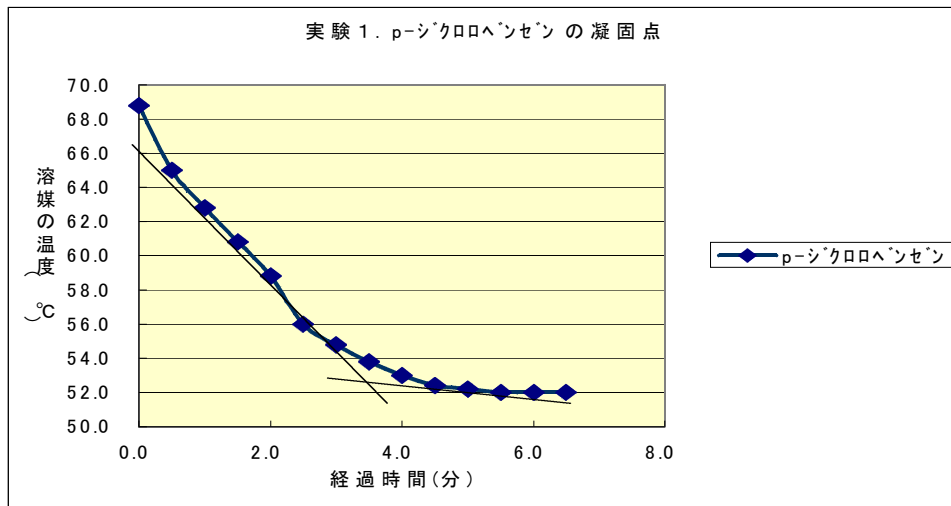
溶質ナフタレンの実験時の凝固点 52.75℃ (基準)

溶質安息香酸 の実験時の凝固点 53.0℃ (基準)

溶質樟脳 の実験時の凝固点 52.75℃ (基準)

実験1. 溶媒 p-ジクロロベンゼン (測定値)

時間(分)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5
温度(℃)	68.8	65.0	62.8	60.8	58.8	56.0	54.8	53.8	53.0	52.4	52.2	52.0	52.0	52.0



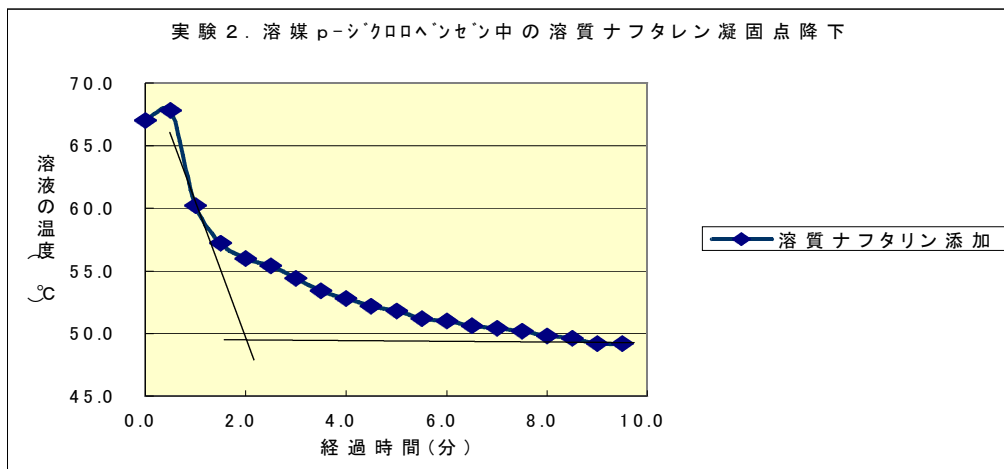
(2) 実験2・・・ ナフタレンの分子量[文献値:128]

凝固点降下(Δt)=52.75 - 49.75=3.00k, 溶媒量=10.05g, 溶質量=0.52g

$$M = 7.5/3.0 \times 1000/10.05 \times 0.52/1 = 129.3$$

実験2. 溶媒 p-ジクロロベンゼン中の溶質ナフタレン0.5g (測定値)

時間(分)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
温度(℃)	67.0	67.8	60.2	57.2	56.0	55.4	54.4	53.4	52.8	52.2	51.8	51.2	51.0	50.6	50.4



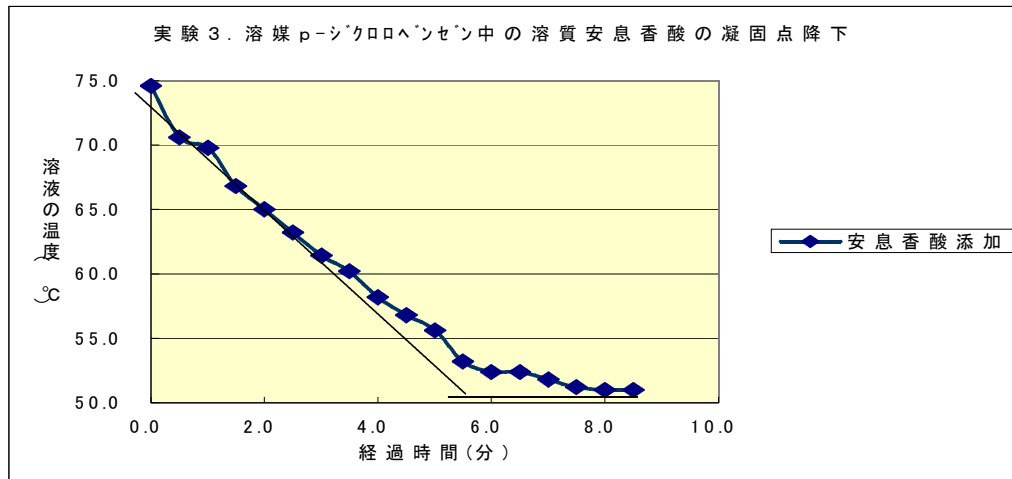
(3) 実験3・・・安息香酸の分子量[文献値:122]

凝固点降下(Δt)=53.0 - 50.6=2.4K, 溶媒量=10.01g, 溶質量=0.51g

$$M = 7.5 / 2.4 \times 1000 / 10.01 \times 0.51 / 1 = 159.2$$

実験3. 溶媒 p-ジクロロベンゼン中の溶質安息香酸 0.5g (測定値)

時間(分)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
温度(°C)	74.6	70.6	69.8	66.8	65.0	63.2	61.4	60.2	58.2	56.8	55.6	53.2	52.4	52.4	51.8



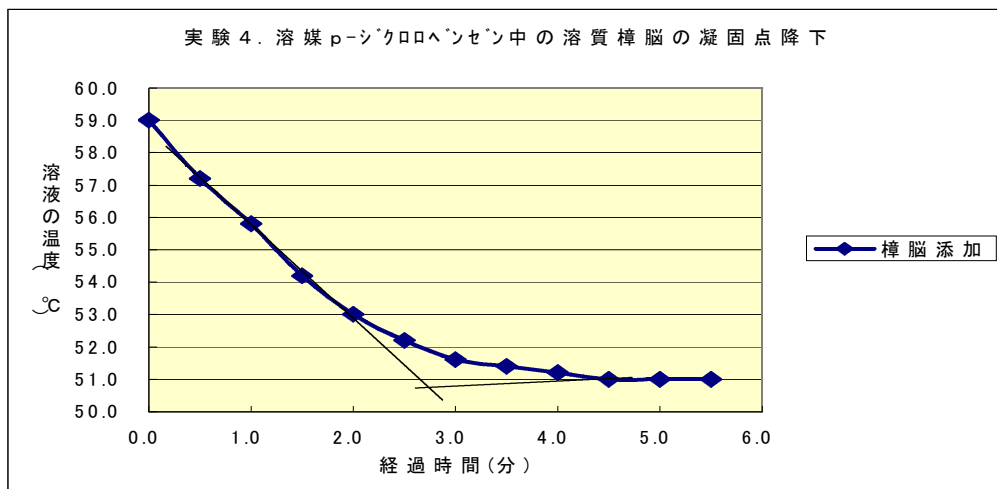
(4) 実験4・・・樟脳(しょうのう)の分子量[文献値:152]

凝固点降下(Δt)=52.75 - 50.5=2.25K, 溶媒量=10.05g, 溶質量=0.52g

$$M = 7.5 / 2.25 \times 1000 / 10.05 \times 0.52 / 1 = 152.18$$

実験4. 溶媒 p-ジクロロベンゼン中の溶質樟脳 0.5g (測定値)

時間(分)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
温度(°C)	59.0	57.2	55.8	54.2	53.0	52.2	51.6	51.4	51.2	51.0	51.0	51.0



※注1 なお、凝固点降下からの分子量 (M) の求め方は以下の計算方法とする。

$$\text{凝固点降下度 } \Delta t(\text{K}) = \text{モル凝固点降下} (\text{K} \cdot \text{kg}/\text{mol}) \times \text{溶質量} / M \times 1000 / \text{溶媒量}$$

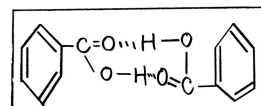
注2 各グラフには、温度降下部分と温度安定部分の接線を引いた。

5 考 察

- (1) 各実験の溶媒 p-ジクロロベンゼンの凝固点は 52.75 ~ 53 °C であり、文献値 53.0 とほぼ一致した。
- (2) 凝固点降下から計算したナフタレンの分子量 129.3 は、多少誤差はあるが文献値 128 とほぼ一致した。
- (3) 同様に計算した安息香酸の分子量 159.2 と、文献値 122 よりも大きくなった。これは一部分安息香酸分子が会合していると考えられる。2分子会合している安息香酸の割合を $\chi\%$ として、安息香酸と2分子会合した安息香酸の割合を求める。

$$244 \times \chi/100 + 122 \times (100 - \chi) / 100 = 159.2 \quad \chi = 30.49 \approx 30.5\%$$

p-ジクロロベンゼン溶液中では、安息香酸は2分子会合したものが 30.5% 会合している、と考えられる。



- (4) また、同様に計算した樟脳 (しょうのう) の分子量 152.18 は、多少誤差はあるが文献値 152 とほぼ一致した。
- (5) 溶質の凝固点は、ナフタレン 80.5 °C, 安息香酸 122 °C, 樟脳 178 °C であるが、同一溶質量 0.5g のとき凝固点降下の程度はナフタレン > 安息香酸 > 樟脳の順にであるが、降下度の差は小さい。
- (6) 実験 2, 3, 4 のいずれも、0.5 g ずつ添加し溶質合計量 1.0 及び 1.5 g にした凝固点降下度から求められた分子量は大きくなった。溶質を添加していくときには、それぞれ別々の試験管に増加した溶質を加えて凝固点を測定をしないと計算した分子量が大きくなる。
- (7) 今回の実験は簡易実験装置で予備実験的であるが、ほぼ理論値に近い実験値が得られた。さらに、発展的に正確に進めるには実験方法や実験スケールの検討や実験装置の改良を行った方が良いことがこの実験より示唆された。

また、温度の測定には、熱電対温度計を使用した方が温度測定の際の感度が良く、より精度の高いデータが得られる。これは、グラフの接線を引くときに影響がでてくるからである。

6 文 献

『化学実験ハンドブック』、技報堂

『ダイナミックワイド図説化学』、東京書籍

7 参 考 (実験で使用した試薬の製造元)

片山工業株式会社製 一級・・・p-ジクロロベンゼン, ナフタレン, 安息香酸の各試薬

日本精化株式会社製・・・和服しょうのう (藤澤樟脳) の商品