

## 1 目的

私たちは高校化学で学習する凝固点降下という現象に興味を持った。

凝固点降下とは、希薄溶液においては溶媒に不揮発性の溶質を溶かすと溶質の種類に関わらず、質量モル濃度(mol/kg)に比例して、溶液の凝固点が降下する現象である。しかし、溶液の濃度が高くなるとどうなるのかは詳しく知られていない。そこで、凝固点降下度  $\Delta t$  を求める式  $\Delta t = K_f \cdot m$  が成立する溶液のモル濃度はどこまで、その濃度を越えるとどのようなズレを生じるのかを検証したいと考え実験を行った。

## 2 方法

大型試験管、スタンド、USB センサー温度計 (5RF4-307、ケニス株式会社製)、パソコン、プラスチック製容器、氷、水、食塩を用いて写真 1 のような実験装置を組み立てた。

プラスチック製容器の中に約 500g の氷と約 250 g の水、約 100 g の食塩を加え、約  $-18^{\circ}\text{C}$  まで下げた後、サンプルを入れた大型試験管に温度計を挿入し、温度を測定し、様子を観察した。温度の計測は 3 秒ごとに行い、およそ 600 秒まで測定した。

温度の測定には Microsoft Excel 2010、Science Cube for Excel を使用し、以下のようなグラフを得た (図 1・図 2)。過冷却が起こった場合は、①過冷却後の温度の上下が小さい部分に線を引き、②グラフの交点から横軸と平行に線を引き、縦軸との交点を凝固点とした。過冷却が起こらない場合は、①冷却後の温度の上下が小さい部分に沿って線を引き、②実験直後の降下部分に沿った線との交点を取り、③交点から横軸に平行な線を引き、縦軸との交点を凝固点とした。測定は、各サンプルごとに 5 回以上行い、その平均値を求めた。



写真 1 実験装置

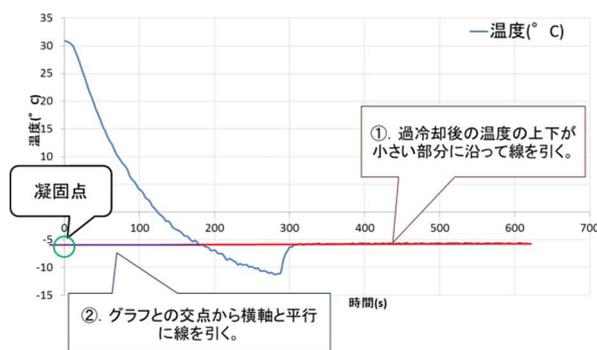


図 1 過冷却が起こった場合のグラフ

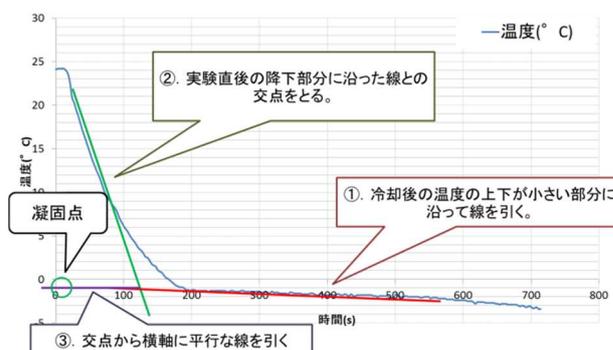
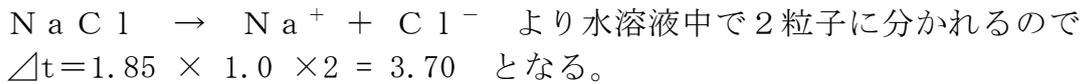


図 2 過冷却が起こらない場合のグラフ

## 3 結果

$$\Delta t = K_f \cdot m$$

(水のモル凝固点降下定数  $K_f = 1.85$  [(K・kg)/mol]、粒子のモル濃度  $m$  [mol/kg]) を用いて、理論値を求めた。例えば 1.0mol/kg 塩化ナトリウム水溶液の  $\Delta t$  は



### (1) 塩類

塩化ナトリウム水溶液では、質量モル濃度 1.0mol/kg のとき、理論値と測定値のズレは  $-0.1\text{K}$ 、3.0mol/kg のときは  $-1.7\text{K}$  となった。

塩化カルシウム水溶液では、質量モル濃度 0.50mol/kg のとき、理論値と測定値のズレは  $-0.30\text{K}$ 、1.0mol/kg のときは  $-0.1\text{K}$  となった。

リン酸三カリウム水溶液、質量モル濃度 0.36mol/kg および 0.72mol/kg では理論値と測定値のズレは見られなかった。

今回、私たちが自作した測定装置では、同じ濃度の溶液の測定結果に最大  $1.7\text{K}$  の幅があり、大まかな傾向を捉えることしかできなかったが、質量モル濃度 1.0mol/kg 以下の濃度においては、3つの溶液とも、理論値と測定値のズレは  $0.3\text{K}$  以内となったので、この濃度以下の溶液においては、モル凝固点降下の公式  $\Delta t = K_f \cdot m$  は成立すると考えた。

一方、質量モル濃度 3.0mol/kg の塩化ナトリウム水溶液においては、理論値と測定値のズレが  $-1.7\text{K}$  となり、濃度を高くすると、理論値よりも明らかに測定値が小さくなる傾向 (負のズレ) が見られた。

### (2) 糖類

糖類は、グルコース・スクロースともに質量モル濃度 0.50mol/kg では、理論値と測定値のズレは  $0.10\text{K}$  以下で、測定誤差を考えるとこの濃度以下の溶液においては、モル凝固点降下の公式  $\Delta t = K_f \cdot m$  は成立すると考えた。

一方、質量モル濃度 1.0mol/kg 以上では、理論値より測定値から求めた  $\Delta t$  が明らかに大きくなり、さらに濃度が高くなるにつれて理論値より測定値が大きくなる傾向 (正のズレ) が見られた (表 2)。

塩化ナトリウム(NaCl) M=58.5

濃度	最低値	2	平均	$\Delta t$	理論値	ズレ
1.0mol/kg	-4.3	-3.2	-3.6	3.6	3.7	-0.10
3.0mol/kg	-10.2	-8.4	-9.4	9.4	11.1	-1.7

塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>) M=111

濃度	最低値	最高値	平均値	$\Delta t$	理論値	ズレ
0.50mol/kg	-2.6	-0.90	-2.0	2.0	2.3	-0.30
1.0mol/kg	-6.1	-5.0	-5.5	5.5	5.6	-0.10

リン酸三カリウム(K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) M=212

濃度	最低値	最高値	平均値	$\Delta t$	理論値	ズレ
0.36mol/kg	-3.3	-2.1	-2.7	2.7	2.7	0.0
0.70mol/kg	-6.2	-4.7	-5.2	5.2	5.2	0.0

表 1 塩類の測定値及び理論値とのズレ

グルコース(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) M=180

濃度	最低値	最高値	平均値	$\Delta t$	理論値	ズレ
0.50mol/kg	-1.4	-0.63	-0.93	0.93	0.93	0.0
1.0mol/kg	-3.1	-1.0	-2.8	2.8	1.8	1.0
2.0mol/kg	-5.9	-4.6	-5.3	5.3	3.7	1.6

スクロース(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) M=342

濃度	最低値	最高値	平均値	$\Delta t$	理論値	ズレ
0.50mol/kg	-1.3	-0.8	-1.0	1.0	0.9	0.10
1.0mol/kg	-3.5	-2.5	-2.9	2.9	1.9	1.0
2.0mol/kg	-7.3	-4.0	-5.6	5.6	3.7	1.9
3.0mol/kg	-8.4	-7.8	-8.0	8.0	5.6	2.4

表 2 糖類の測定値及び理論値とのズレ

塩類と糖類にみられる測定値と理論値とのズレをズレAとする。

#### 4 考察

##### (1) 塩類

塩類は質量モル濃度が 1.0mol/kg を超えると、理論値より測定値が小さくなり、濃度が高くなると、そのズレは大きくなっていくことがわかった。

そのことから、水溶液中の粒子の濃度が何らかの原因で、設定した濃度よりも小さくなっていると考えた。

水溶液中では、イオンは複数の水分子と水和している。

私たちは、粒子の濃度が小さくなる要因として、水分子を介してイオン同士が集まり、結果として複数の粒子とクラスター形成しているのではないかと、推測した。

このとき、水分子は、イオンと静電的な引力で引き合っているだけで、他の水分子と容易に入れ替わることができるため、溶媒として作用できると考えられる。

##### (2) 糖類

糖類では質量モル濃度が 0.50mol/kg を超えると、理論値より測定値が大きくなり、濃度が高くなるにつれて正のズレが大きくなった。

糖類における理論値とのズレのグラフは、図3のとおりである。

そこで、糖類の測定値  $\Delta t$  が理論値と正のズレを起こす原因を考えた。

糖類の分子構造に注目すると、ヒドロキシ基が、 $\alpha$ -グルコースで1分子あたり5個、スクロースで1分子あたり8個あることがわかる。そしてヒドロキシ基は水分子と水素結合する。

グルコースの場合、グルコース分子中のヒドロキシ基は3つの水分子と図4のように水素結合する。

拡大図の中央部の丸で囲まれているヒドロキシ基がグルコース由来のヒドロキシ基である。グルコース分子中には1分子あたり5つのヒドロキシ基がある

ので、グルコース1分子あたり15個の水分子が水素結合すると考えられる。

水に糖を溶かすと、糖と水が水素結合をはじめて、結合水が増加する。すると、その結合によって

溶媒として働くことのできる自由水の粒子が少なくなる質量モル濃度の増加図

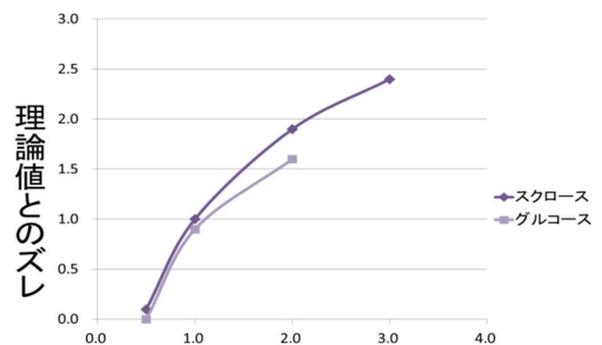


図3 糖類における理論値との正のズレ

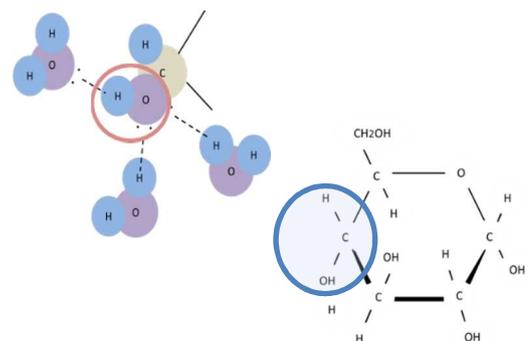


図4 グルコースの水素結合

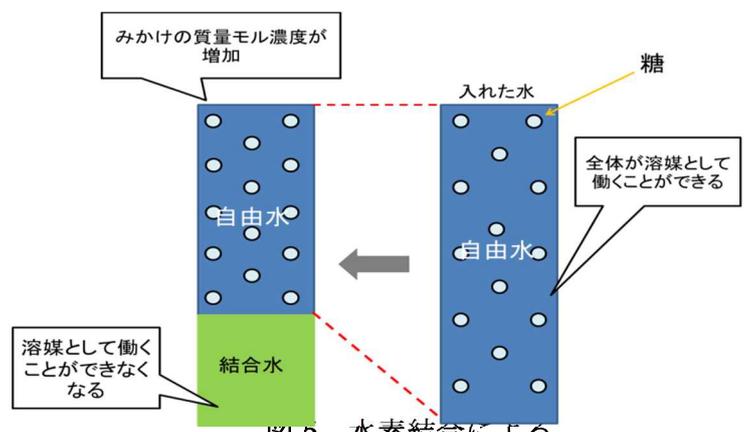


図5 水素結合による

自由水の粒子が少なくなる質量モル濃度の増加図

自由水とは、糖と水素結合していない水のことである。結合水とは、糖と水素結合している水のことである。その結果、溶媒として働くことのできる自由水が減少するが、溶けている糖の物質量は変わらないので、溶液の見かけの質量モル濃度が高くなり  $\Delta t = K_f \cdot m$  にそれぞれの物質量を代入したときの理論値よりも凝固点の  $\Delta t$  が大きくなったと考えた(図5)。そこで、結合水を考慮して改めて期待値として計算した。私たちが考察に基づいて求めた式は図6のようになった。

先ほど述べたように、グルコース 1 分子あたり 15 個の水分子が結合するため、グルコース nmol あたり、15nmol の水が結合する。これが結合水である。

分母は存在する自由水の質量、分子はそれぞれの物質量である。

これを計算すると、見かけの質量モル濃度が導き出せる。

これを  $\Delta t = k_f \cdot m$  に代入すると私たちが考える凝固点の期待値となる。

この期待値から理論値をひくと、ズレが生じる。これをズレBとする。

スクロースでは1分子あたり 24 個の水分子が結合するため、スクロース nmol あたり 24nmol の水が結合する。以下同様の手順でスクロースの期待値を求め、ズレを計算する。ズレBの一覧は表3ようになった。

ここでズレAとズレBをグラフにして比較した。(図13)

### スクロース n mol/kgの場合

$$\text{結合水} = n \text{ mol} \times 3 \times 8 = 24n \text{ mol}$$

$$m = \text{質量モル濃度} = \frac{n}{\frac{1000 - 18 \text{ g/mol} \times 24n \text{ mol}}{1000}}$$

図6 スクロースの場合

ズレB	0.5mol/kg	1.0mol/kg	2.0mol/kg
グルコース	0.14	0.69	4.3
スクロース	0.26	1.41	23.5

表3 ズレB

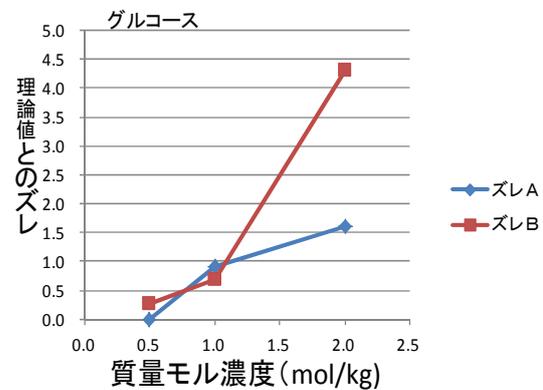
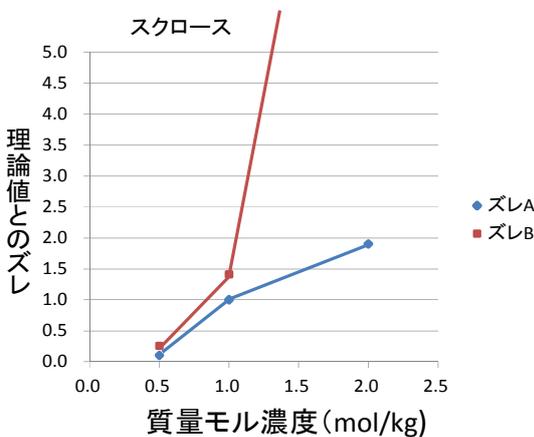


図7 ズレAとズレBの比較

すると、先ほど私たちが述べたとおり、水素結合のみが理論値と測定値がずれる原因ならば、ズレA とズレB は一致するはずだが、このように大きな違いが見られた。よって私たちは、水素結合以外に別のずれる要因があると考えた。

そこで私たちは「水分子を挟んで複数の糖のヒドロキシ基が結合している」という仮説を立てた。

図8のように異なる糖のヒドロキシ基が水分子を共有することによってクラスターの状態で存在し、それにより粒子数が減少するとともに、糖と

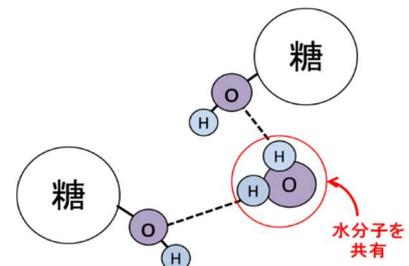


図8 予想される糖の結合状態

の水素結合に必要な結合水の物質質量も減少するため、図6の式の分子の値が減少し、分母の値が増加するため、みかけの質量モル濃度が小さくなり、それに伴いズレAとズレBに違いが見られたと考えられる。

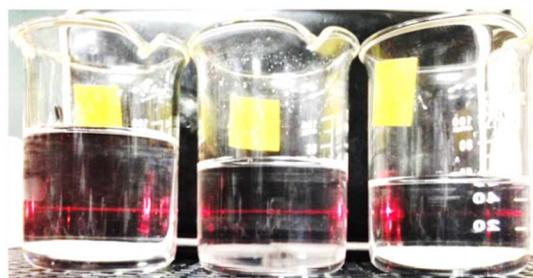
## 5 検証

仮説が正しければ、塩類、糖類の水溶液中ではどちらともクラスターが形成されているので、濃度を大きくすれば、水溶液中でコロイド粒子になると考えられる。

そこで、仮説を検証するために、ヘリウムネオンレーザーを用いて、チンダル現象の実験を行った。チンダル現象とは透明なコロイド溶液にレーザーを当てると、その道筋が光って見える現象のことである。粒子が結合してクラスターとなっているのなら溶液中の粒子はある程度の大きさを持ったコロイドの状態となっているので、レーザーが見えるはずである。

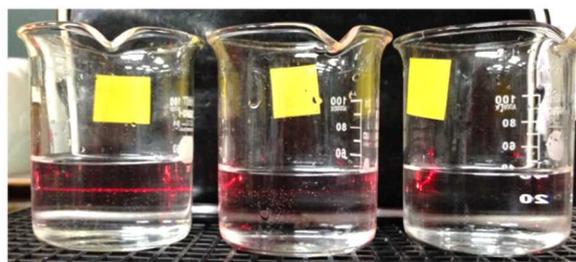
そこで、それぞれ0.1mol/kg、1.0mol/kg、3.0mol/kgのスクロース水溶液を用意し、

### スクロース水溶液のチンダル現象 塩化ナトリウム水溶液のチンダル現象



3.0mol/kg 1.0mol/kg 0.10mol/kg

写真2



3.0mol/kg 1.0mol/kg 0.10mol/kg

写真3

レーザーを当て、様子を比較したところ、結果は写真2のようになった。

写真2のように、スクロース濃度が高い水溶液ではチンダル現象が確認され、より濃度が高いほどレーザー光がはっきりと見えた。

この結果より、高濃度の溶液中では「水分子を挟んで複数の糖のヒドロキシ基が結合してクラスターを形成している」という仮説が検証されたと言える。

次にそれぞれ0.1mol/kg、1.0mol/kg、3.0mol/kgの塩化ナトリウム水溶液を用意し、同様にレーザーを当て、様子を比較したところ、結果は写真3のようになった。

写真3のとおり、塩化ナトリウム水溶液においては、質量モル濃度3.0mol/kgのときのみチンダル現象が観察される。塩化ナトリウム水溶液においては、実験結果より質量モル濃度1.0mol/kgまでは理論値と測定値のズレは生じていない。しかし、質量モル濃度3.0mol/kgの溶液においては負のズレが生じていた。糖の溶液と異なり、塩類の溶液では水素結合を生じないため正のズレは起こらないが、高濃度の溶液においては糖類の溶液と同様に「水分子を共有してイオン同士がクラスターを形成したため、負のズレが生じた」という仮説は支持された。

## 6 反省と課題

今回の実験では、同じ濃度の溶液で行った測定でも凝固点にかなりの幅が出てしまった。測定条件を可能な限り同じにしたり、測定回数を増やしたりすることで、より正確で信頼性の高いデータをとっていきたい。また、メタノール、シュウ酸等の他のサンプルについても調べたい。そして、凝固点降下だけでなく、沸点上昇についても調べたい。

〈参考文献〉 数研出版 改訂版 フォトサイエンス化学図録