

糖溶液での凝固点降下度の理論値とのズレ

静岡県立清水東高等学校
自然科学部化学班 2年 山下明日香 望月啓靖 大村和樹

1 はじめに

凝固点降下とは、希薄溶液において、溶媒に不揮発性の物質を溶かしたときに、粒子の質量モル濃度に比例して、凝固点が下がる現象のことで、 $\Delta t = K_f \times m$ の式から求められる。

Δt = 凝固点降下度 [K]
 K_f = モル凝固点降下 [K・kg/mol]
 m = 粒子の質量モル濃度 [mol/kg]
 今回は、水の $K_f = 1.85$ [K・kg/mol] を使用)

塩化ナトリウム(NaCl) M=58.5

濃度	最低値	2	平均	Δt	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(CaCl₂) M=111

濃度	最低値	最高値	平均値	Δt	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(K₃PO₄) M=212

濃度	最低値	最高値	平均値	Δt	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

グルコース(C₆H₁₂O₆) M=180

濃度	最低値	最高値	平均値	Δt	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(C₁₂H₂₂O₁₁) M=342

濃度	最低値	最高値	平均値	Δt	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

図1 各溶液の濃度と凝固点

図1は一昨年度の本校化学班の研究結果であり、各溶液の値を表にしたものである。無機塩では理論値より実測値が高く、有機物では実測値が理論値より低いことが分かる。

昨年度の本校化学班の研究より、1. 濃度が高くなるほど凝固点と理論値のずれが大きくなる。2. 溶液の濃度が高いほど過冷却が起きやすい。3. 過冷却から脱して温度上昇するときの変化は濃度が高いほうが緩やか。の3つの傾向がみられるということが分かっている。

図2から、低濃度では実測値、高濃度では理論値のほうが高いことが分かる。

また、理論値とのズレが大きくなった0.50mol/kgと0.60mol/kgの溶液の間では、どのような違いが生まれるかを調べるため、0.50mol/kgと0.60mol/kgの濃度のグルコース水溶液でのチンダル現象について調べた。次頁の写真のように、0.60mol/kgより、0.50mol/kgの方がはっきりとチンダル現象が確認された。0.50mol/kgの濃度の方が0.60mol/kgの濃度より、理論値のズレが大きくなることになるので、擬似クラスターとチンダル現象については、更なる考察が必要であると考えられる。

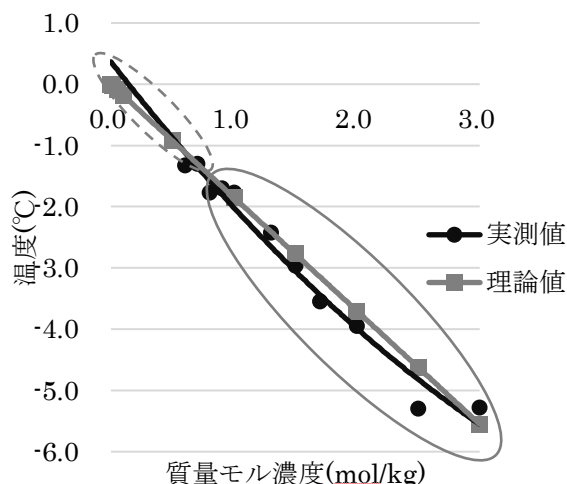


図2 グルコース溶液の実測値と理論値



0.5mol/kg

0.6mol/kg



0.6mol/kg

0.5mol/kg

図3、4 チンダル現象の様子

また、温度の通減率について、ある温度で一定時間緩やかな温度下降が見られた後、更に急な温度下降の現象が見られた。このため、私たちは冷却した後の溶液を湯煎で加温し、温度の挙動を調べた。溶液を冷やした時の温度変化の仕方と、温めた時の温度変化のグラフが対称形であり、他のどの濃度についても同様の結果が得られた。このことから、凝固点降下を起こした後の温度変化は溶液が凍り切った後の温度変化だと再認識した。凝固点の場合と同様の方法で融点の算出を試みたがうまくできなかった。これは、お湯を使って温めたので試験管に継続して一定の熱量を加えることができなかったことや、途中で氷が剥がれたことで急激に温度が上昇するので正確に計測することができなかったことが原因に挙げられる。

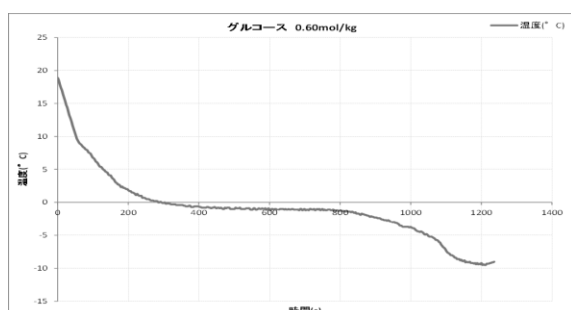


図5 0.60mol/kg のグルコース溶液を冷却した場合

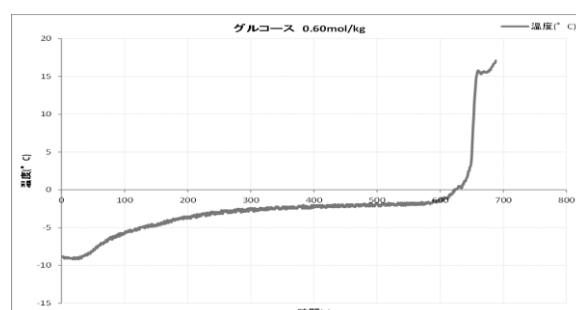


図6 0.60mol/kg のグルコース溶液を冷却した後加熱した場合

これらの実験から、昨年度たてた仮説は以下のとおりである。

- ・グルコース高濃度時の水和クラスターの形成
- ・高濃度における単位面積あたりに占める水量減少による溶液比熱の低下

2 実験 I

(1) 目的

- ・グルコースと同じ有機塩であるスクロースでも、同じような傾向が見られるのか。
- ・無機塩である塩化ナトリウム、塩化カルシウムでも、同じような傾向が見られるのか。

(2) 方法

右図7のように、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)、氷(−18°Cに設定したもの)、PC、水、食塩、プラスチック製容器を用いて写真1のような実験装置を組み立てた。溶液を入れた大型試験管に温度計を挿入、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10000秒まで測定した。各溶液で3回以上測定した。温度測定にはMicrosoft Excel



図7 実験装置の様子

2010、Science Cube for Excel を使用し、下のようなグラフを得た(図8・図9)。

凝固点は昨年度と同様に測定した。

過冷却が起きた場合は、①過冷却後の温度の上下が小さい部分に沿って線を引き、②グラフとの交点から横軸に平行に線を引き、縦軸との交点を凝固点とした。過冷却が起きなかった場合は、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。

(3) 結果

スクロース

- ・1.0mol/kg 未満では、溶液の凝固点 0°C を上回る。

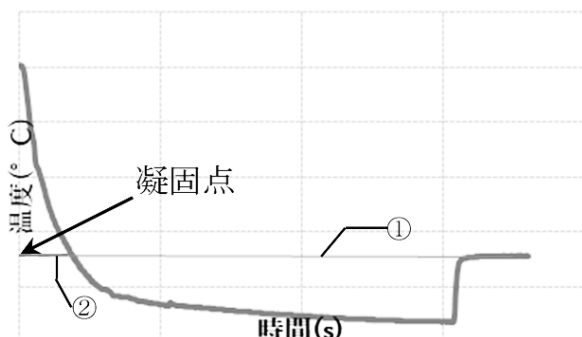


図8 凝固点の求め方(過冷却が起きた場合)

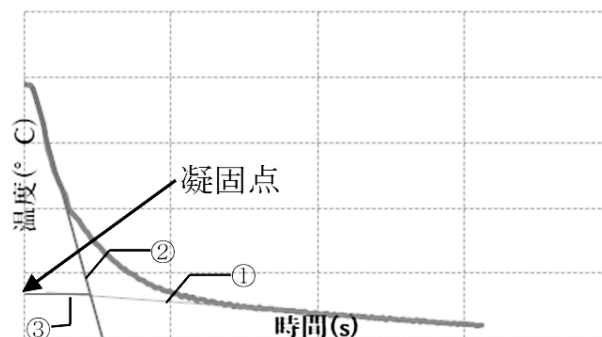


図9 凝固点の求め方(過冷却が起きなかった場合)

- ・低濃度では、理論値より実測値のほうが、凝固点が高い。
- ・高濃度では、理論値より実測値のほうが、凝固点が高い。
- ・実測値が理論値を下回ったのち、濃度が高くなるほど理論値と実測値の差が大きい。
- ・過冷却が起こるか、起こらないかに関わらず、凝固中に温度が一定になりやすい傾向がある

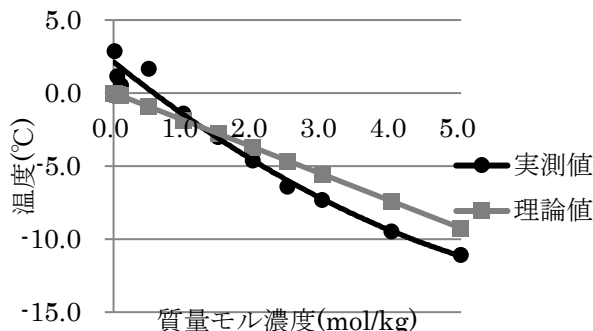


図10 スクロース溶液の実測値と理論値

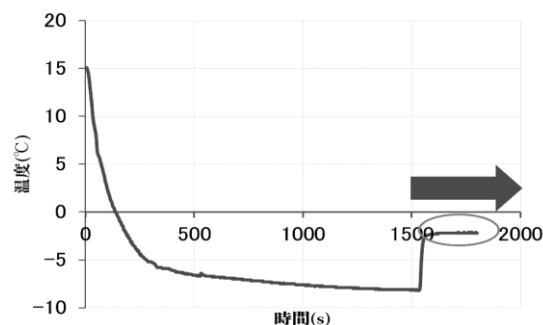


図11 スクロース溶液の冷却中の温度変化

塩化ナトリウム

- ・質量モル濃度が 0.1mol/kg 以下のときに水の凝固点よりも高い温度で凝固が始まっている。
- ・全体を通じて凝固点が理論値よりも高い。
- ・実験時のグラフにおいて、過冷却が起こるか、起こらないかに関わらず、凝固中も温度が下降し続けやすい傾向がある。

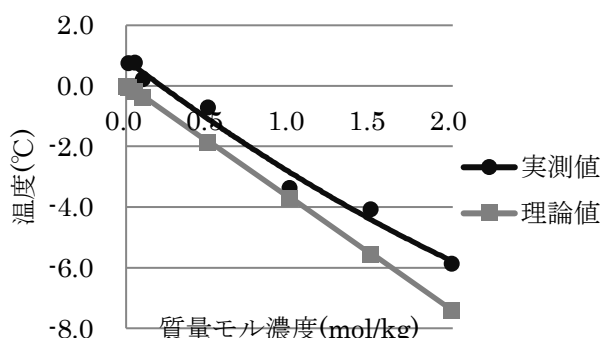


図12 塩化ナトリウム溶液の理論値と実測値

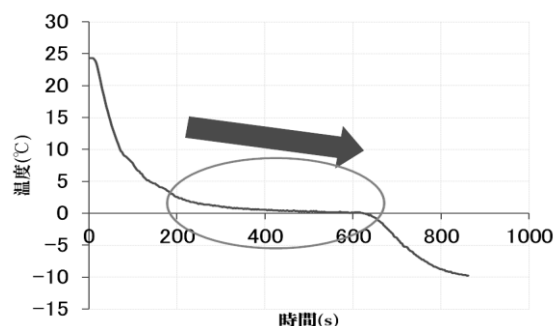


図13 塩化ナトリウム溶液の冷却中の温度変化

(4) 考察

塩化ナトリウムやスクロースにおいても、昨年度の報告で示された、

- ・溶液の濃度が高いほど過冷却が起きやすい。
- ・過冷却から脱して温度上昇するときの変化は濃度が高いほうが緩やか。

といったグルコースとほぼ同様の傾向が見られた。

さらに、スクロースではグルコース同様に、低濃度では凝固点が 0°C を上回るが、濃度が上がると理論値を下回る傾向がみられた。しかし、塩化ナトリウムでは理論値を下回ることにはなかった。また、高濃度とき、約 -10°C 以下に下げているときは、固体部分が融解する、ということが起きた。これは、私たちの実験装置では一番低いときは -18°C を下回るものの、実験の終わり頃の温度は、 $-12\sim-15^{\circ}\text{C}$ 程度まで上がり、冷却させたい液体をより低い温度で冷却させ続けられないことが原因だと考えられる。このことから、私たちの実験装置では、スクロースでは 5.0mol/kg 以上、食塩では 2.5mol/kg 以上、の濃度の凝固点の測定は不可能であると判断した。

凝固中の温度変化は、有機物か、無機塩かで差が出ていると考えられる。低濃度の測定による結果において、凝固点が 0°C を上回るのは誤差かどうかを調べる必要がある。

3 実験 II

(1) 目的

考察で生まれた疑問である、①低濃度の測定による結果において、凝固点が 0°C を上回るのは誤差かどうか、②凝固中の温度変化は、有機物、無機塩で差が出ているのか、を調べる。

(2) 方法

ア 塩化カルシウムの傾向も実験 I 同様に調べる。

イ 塩化ナトリウム水溶液、スクロース溶液と純溶媒の同時測定を行う。

(3) 結果

ア 塩化カルシウムの傾向

- ・実測値が理論値を上回り、高濃度において、実測値が理論値を上回ることはない。
- ・質量モル濃度が 0.10mol/kg 以下の時に 0°C 以上で凝固する。
- ・実測値と理論値のグラフはほぼ平行である。

イ 純溶媒との同時測定

黒が水の、灰色が各溶液の温度変化を表す。

スクロース溶液と水の同時測定

- ・凝固中の温度変化はほぼ一定である。

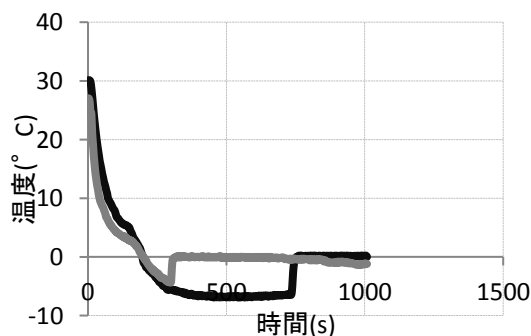


図 15 スクロース溶液と水の同時測定時の温度変化

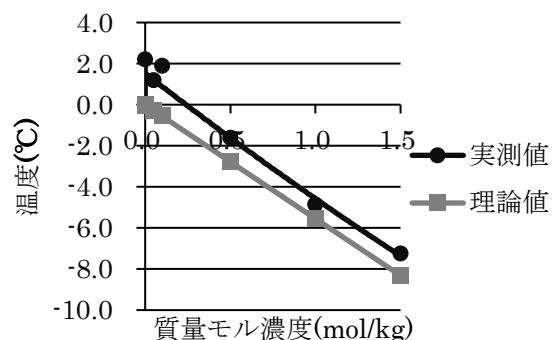


図 14 塩化カルシウム溶液の理論値と実測値

塩化ナトリウム溶液と水の同時測定

- ・凝固中も温度が緩やかに下降する。

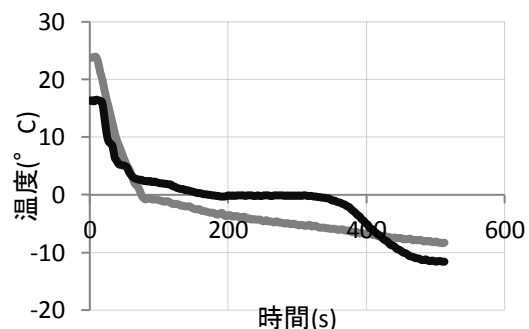


図 16 塩化ナトリウム溶液と水の同時測定時の温度変化

(4) 考察

①より、塩化カルシウムの傾向が塩化ナトリウムと同様であり、また、それらが有機物であるグル

コース、スクロースの傾向とは異なることから、無機塩と有機物で、温度変化や挙動に違いがみられると考えられる。

また、②より、純溶媒である水と同時に測っても、凝固点が 0°C を上回る可能性があることが分かる。このことから、低濃度の各溶液について、 0°C を上回ったのは誤差ではないことが示された。

4. 結論

実験結果から、私たちは以下のような仮説を立てた。

低濃度で凝固点が 0°C を上回ることに対する仮説として、以下の図のように考えた。

●は水分子、●は分子や無機塩の電離後のイオン、●は糖分子をあらわす。

純溶媒の場合

溶媒のみが集まり、凍る。この時、凝固する核がないため、ある場合と比較して、凝固の開始までにやや遅れが出るものと考えている。

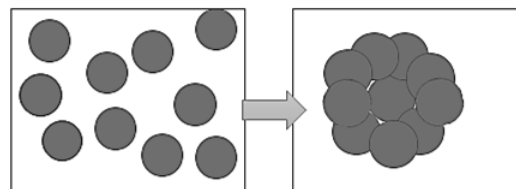


図 17 純溶媒の場合

スクロース低濃度及び無機塩の水溶液の場合

溶質の分子やイオンが核となって凍るため、純溶媒より凍りやすいと考えられる。そのため、凝固中の温度変化が純溶媒のときより大きく、外挿したときに 0°C を上回ってしまうことも起こりえる。

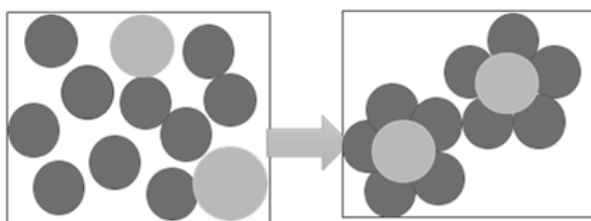


図 18 スクロース低濃度及び無機塩の場合

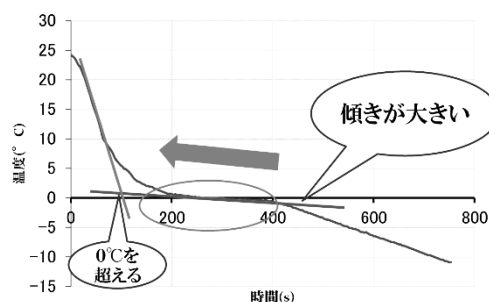


図 19 外挿して 0°C を超えるグラフ

スクロース高濃度の水溶液の場合

水溶液中に糖と水分子による水和クラスターが発生すると仮定する。水和クラスターの生成により、溶媒としての水分子が減少し、実際の糖の質量モル濃度より高濃度になり、凝固点降下がより大きくなると考えられる。

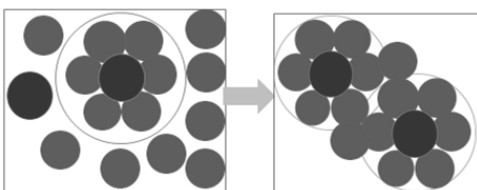


図 20 糖溶液高濃度の水溶液の場合

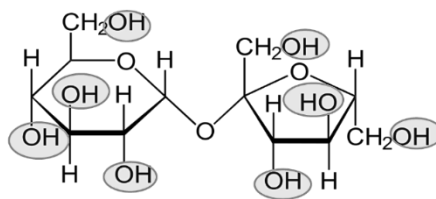


図 21 スクロースの分子構造

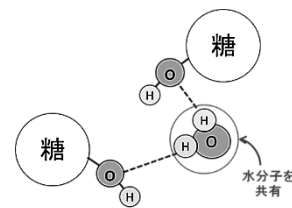


図 22 水和クラスターの予想図

スクロース分子にはヒドロキシ基($-\text{OH}$)が8つ存在する(図 21)。これらのヒドロキシ基に水分子が水素結合すると考える。幾つものスクロース分子が水分子と水素結合することにより、図 22 のような水和クラスターが生成されると考える。この時、一部の水分子は水和クラスターの生成に使用されるため、溶媒として利用される水分子は少なくなるので、実質的な質量モル濃度が高くなる。

5 今後の展望

- ・より多くの物質で実験を行い、今回見られた傾向が普遍的なものかを調べる。
- ・水以外の溶媒を用いたときの凝固点降下の傾向を調べる。

6 参考・引用文献

- ・化学図録(数研出版)
- ・凝固点降下の測定において見つかった理論値と実測値のズレについて(第2報)