

## 化学実験 レポート

### ナフタレンのシクロヘキサン溶液における凝固点降下

2008 年度前期、木曜  
学部・学科 00A00000 シュナツペル

担当: ●●先生

実験日: 200Y 年 M 月 DD 日 天候: 晴、室温 22°C、湿度 70%

レポート提出: 200Y 年 M 月 DD 日

共同実験者: ●● ▲▲



希薄溶液では濃度に比例して凝固点の温度が低くなり、この比例係数はモル凝固点降下係数と呼ばれ溶媒に固有の値である。凝固点測定装置を使ってシクロヘキサンにナフタレンを溶かしたときの凝固点降下度を測定し、シクロヘキサンのモル凝固点降下係数を求めた。その結果、純粋なシクロヘキサンの凝固点は 6.52°C で、そのモル凝固点降下定数は 6.06 K・kg/mol であった。

## 初めに

純物質の化学ポテンシャルは一定圧力のもと温度の関数である。固体状態の化学ポテンシャル  $\mu^*(s)$  および液体状態の化学ポテンシャル  $\mu^*(l)$  と温度の関係は図 1 のようになる。狭い温度領域では両者は直線に近似できる。二つの直線の交点は固体と液体の化学ポテンシャルが等しい状態で、二つの相が共存する凝固点である。

$$\mu^*(s) = \mu^*(l)$$

希薄溶液における溶媒の化学ポテンシャルは

$$\mu(l) = \mu^*(l) + RT \ln \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

となる。ここで R は気体定数、T は温度、 $n_a$  は溶液中の溶媒の物質量、 $n_b$  は溶液中の溶質の物質量である。右辺第二項は負であるから、溶液の化学ポテンシャルは純粋溶媒の化学ポテンシャルよりも小さくなる。その結果、固体の化学ポテンシャルとの交点は低温側にシフトし、凝固点は  $\Delta T$  だけ下がる。

溶媒のモル分率を  $x_a$ 、溶質のモル分率を  $x_b$  とすると  $x_a + x_b = 1$  であり、溶液中の溶媒の化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu(l) &= \mu^*(l) + RT \ln \frac{x_a}{x_a + x_b} \\ &= \mu^*(l) + RT \ln(1 - x_b) \end{aligned}$$

と書き換えられる。希薄溶液では  $x_b \approx 0$  であるので、 $\ln(1 - x_b) \approx -x_b$  と近似すると

$$\mu(l) = \mu^*(l) - x_b RT$$

となる。溶液中の溶媒の化学ポテンシャルはモル分率に比例して減少するので、固体中の化学ポテンシャルとの交点もモル分率に比例して低温側に移動する。モル分率は溶液の重量モル濃度 C (mol/kg) に比例するから、凝固点の降下度  $\Delta T$  (K) は重量モル濃度 c に比例し

$$\Delta T = K_f c$$

と書ける。ここで  $K_f$  (K・kg/mol) はモル凝固点降下係数である。この係数は溶媒固有の値で溶質の種類には依存しない。

本実験ではシクロヘキサンのモル凝固点降下係数を求めた。凝固点測定装置によりシクロヘキサンの凝固点を測定した後、ナフタレンを溶かした時の凝固点を二つの濃度で測定しモル凝固点降下係数を求めた。

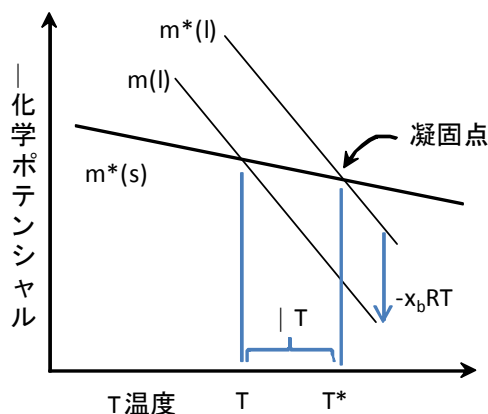


図 1. 純物質と溶液の化学ポテンシヤル

$\mu^*(s)$ : 固体純物質の化学ポテンシヤル、 $\mu^*(l)$ : 液体純物質の化学ポテンシヤル、 $\mu(l)$ : 希薄溶液中の溶媒の化学ポテンシヤル、 $T^*$ : 純物質の凝固点、 $\Delta T$ : 凝固点降下度、 $x_b$ : 溶質のモル分率、 $R$ : 気体定数。

## 実験試料・器具と実験手順

### 実験試料と実験器具

溶媒にはシクロヘキサン(特級、純度 99.5 %以上)を使用した。溶質にはナフタレン(M.W.=128.17、純度不明)を使用した。

凝固点降下度は凝固点測定装置で計測した。この装置は、溶液を入れた平底試験管を約 0 °C の冷媒を循環させたウォータージャケットの内部に設置することにより冷却する装置で、溶液の温度は白金熱電対を使用したデジタル温度計で測定できる。温度測定中はマグネティックスタラーにより溶液を攪拌できる。

### 実験手順

三角フラスコにシクロヘキサン約 30 ml とり、全体の質量を上皿天秤で計測した。そこから約 15ml のシクロヘキサンを平底試験管に移した後、再び三角フラスコの全質量を計測し平底試験管に取ったシクロヘキサンの量を計算した。凝固点測定装置を使いマグネティックスタラーで平底試験管の中のシクロヘキサンを攪拌しながら冷却した。シクロヘキサンの温度が約 8 °C まで下がった任意の時刻を時間 0 とし、それから 10 分間は 15 秒間隔で、10 分から 20 分の間は 30 秒間隔で温度を測定した。計測した温度から冷却曲線を描き、固体が発生した後の直線状の領域を冷却曲線の液体領域に外挿し凝固点を求めた。

シクロヘキサンを室温に戻した後、ナフタレン約 30mg を計りとりシクロヘキサンに溶かした。ナフタレンを入れた秤量瓶の全体量と平底試験管にナフタレンを入れた後の残りの秤量瓶の全体量を電子天秤で測定し、その差から平底試験管に加えたナフタレンの量を計算した。前述の方法でナ

フタレンのシクロヘキサン溶液における凝固点を計測した。同様に更に約 30 mg のナフタレンをシクロヘキサン溶液に加えて凝固点を計測した。

計測した凝固点から凝固点降下度を計算し、その値と質量モル濃度の関係からモル凝固点降下係数を求めた。

## 実験結果

平底試験管に入れたシクロヘキサンは 15.80 g であった。最初に加えたナフタレンは 29.9 mg であった。追加したナフタレンは 27.9 mg であった。

温度の計測結果は表 1 の通りであった。

15.80 g のシクロヘキサンは平底試験管の底から約 5 cm を満たした。ナフタレンを加えない時には、温度が約 6.5 °C まで下がったときに約 1 mm の大きさの結晶が溶液中に発生した。温度が下がるとともに固体は大きくなり、計測終了時にはシクロヘキサン溶液のメニスカス近傍から約 1 cm が固体となっていた。

ナフタレンを加えた時にも温度が約 6.5 °C よりも下がると小さな結晶が発生した。温度が下がるとともにシクロヘキサンの固体の体積が増え、計測終了時には平底試験管の下から約 1.5 cm が液体、それより上部は固体となっていた。このとき温度計センサーの先端分は液体領域にあった。



時間 (分:秒)	シクロヘキサン溶液の温度(°C)		
	ナフタレンを 含まない	ナフタレン 29.9mg を含 む	ナフタレン 57.8mg を含 む
00:00	8.957	7.971	7.495
00:15	8.840	7.875	7.411
00:30	8.719	7.768	7.318
00:45	8.599	7.669	7.232
01:00	8.480	7.576	7.143
01:15	8.371	7.493	7.063
01:30	8.261	7.392	6.981
01:45	8.161	7.310	6.900
02:00	8.051	7.220	6.820
02:15	7.950	7.138	6.745
02:30	7.844	7.052	6.670
02:45	7.750	6.969	6.602
03:00	7.646	6.885	6.525
03:15	7.555	6.811	6.459
03:30	7.456	6.735	6.388
03:45	7.370	6.661	6.324
04:00	7.278	6.581	6.255
04:15	7.190	6.513	6.191
04:30	7.098	6.442	6.126
04:45	7.017	6.372	6.067
05:00	6.935	6.302	6.004
05:15	6.854	6.234	5.944
05:30	6.775	6.172	5.883
05:45	6.695	6.107	5.828
06:00	6.630	6.077	5.779
06:15	6.545	6.132	5.788
06:30	6.482	6.165	5.838
06:45	6.420	6.175	5.863
07:00	6.449	6.179	5.871
07:15	6.491	6.178	5.870
07:30	6.504	6.179	5.869
07:45	6.512	6.181	5.869
08:00	6.512	6.183	5.865
08:15	6.512	6.182	5.864
08:30	6.512	6.180	5.861
08:45	6.512	6.174	5.854
09:00	6.512	6.175	5.850
09:15	6.512	6.177	5.849
09:30	6.513	6.173	5.850
09:45	6.512	6.170	5.842
10:00	6.511	6.166	5.844
10:30	6.508	6.161	5.835
11:00	6.508	6.158	5.830
11:30	6.507	6.152	5.824
12:00	6.506	6.146	5.819
12:30	6.502	6.142	5.813
13:00	6.501	6.136	5.806
13:30	6.497	6.130	5.798
14:00	6.494	6.124	5.790
14:30	6.492	6.117	5.782
15:00	6.491	6.112	5.773
15:30	6.488	6.108	5.765
16:00	6.487	6.102	5.753
16:30	6.483	6.096	5.743
17:00	6.480	6.090	5.733
17:30	6.480	6.083	5.725
18:00	6.478	6.077	5.715
18:30	6.476	6.070	5.708
19:00	6.472	6.063	5.697
19:30	6.469	6.056	5.689
20:00	6.468	6.050	5.682

表1. ナフタレンのシクロヘキサン溶液における温度変化

15.80 g シクロヘキサンを凝固点計測装置で冷却したときの温度変化。ナフタレン 22.9 mg および 57.8 mg を入れたときの濃度はそれぞれ  $1.47 \times 10^{-2}$  mol/kg および  $2.87 \times 10^{-2}$  mol/kg。

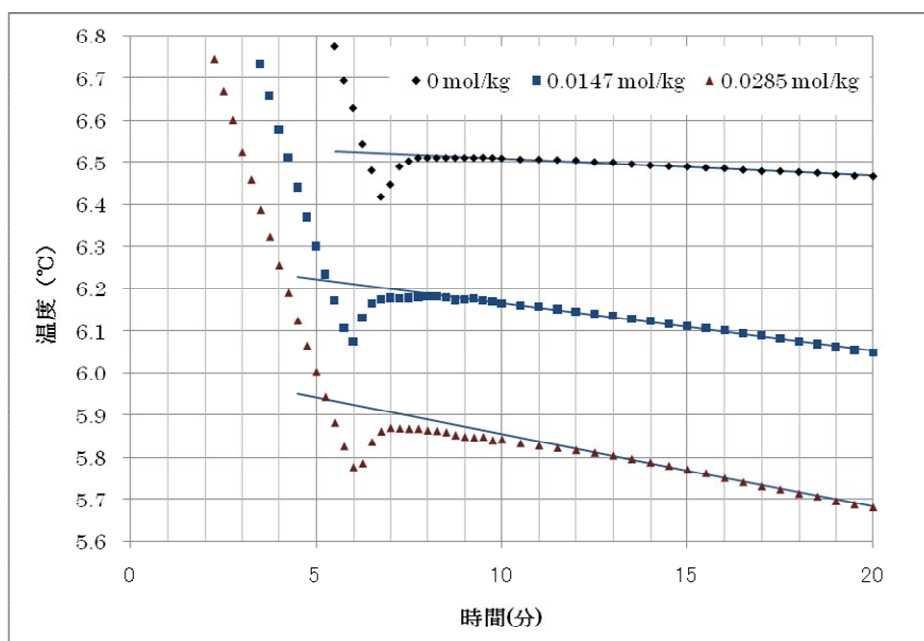


図 2. ナフタレンのシクロヘキサン溶液における冷却曲線

シクロヘキサンとナフタレンのシクロヘキサン溶液における冷却曲線。●:シクロヘキサン、■: $1.47 \times 10^{-2}$  mol/kg ナフタレン、▲: $2.85 \times 10^{-2}$  mol/kg ナフタレン。

## 考察

計りとったシクロヘキサンは 15.80 g であり、最初と二回目に加えたナフタレンの量はそれぞれ 29.9 mg と 27.9 mg であった。ナフタレンのシクロヘキサン溶液濃度は

$$\frac{29.9(\text{mg})}{15.80 \times 10^{-3}(\text{kg})} \times \frac{1}{128.17} = 1.47 \times 10^{-2}(\text{mol/kg})$$

$$\frac{(29.9 + 27.9)(\text{mg})}{15.80 \times 10^{-3}(\text{kg})} \times \frac{1}{128.17} = 2.85 \times 10^{-2}(\text{mol/kg})$$

よりそれぞれ  $1.47 \times 10^{-2}$  mol/kg、 $2.87 \times 10^{-2}$  mol/kg であった。

表 1 の結果より、凝固点を求めるために必要な領域を図示すると図 2 のようになった。シクロヘキサン 15.80 g で計測した凝固点はグラフより 6.52 °C。ナフタレン濃度が  $1.47 \times 10^{-2}$  mol/kg と  $2.87 \times 10^{-2}$  mol/kg のときの凝固点はグラフよりそれぞれ 6.22 °C と 5.93 °C であったので、凝固点降下度はそれぞれ 0.30 °C および 0.59 °C であった。

目視により直線を引いたため直線の傾きに誤差が生じるが、凝固点の読み取り精度は 0.01 °C と考えられる。

ナフタレン濃度に対して凝固点降下度を図示すると図 3 のようになった。原点を通る直線の傾きからシクロヘキサンのモル凝固点降下係数として 20.6 K·kg/mol を得た。

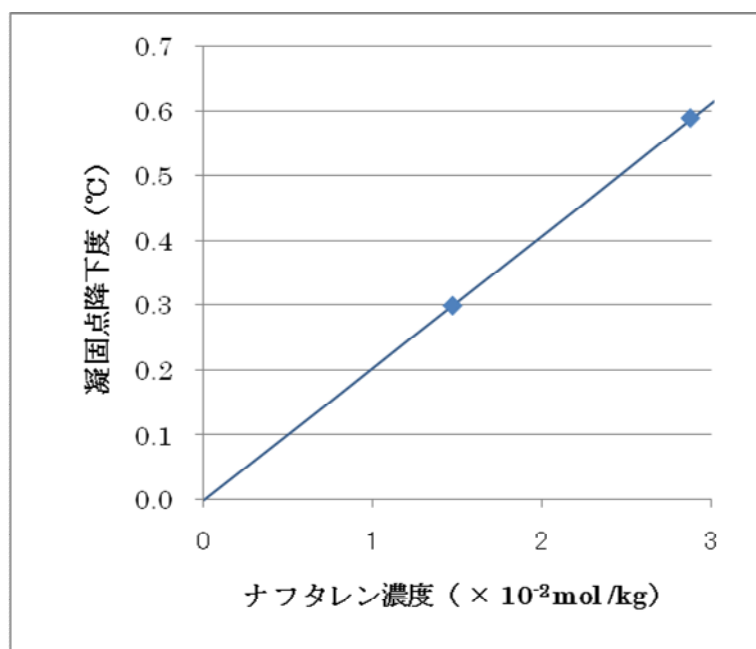


図 3. シクロヘキサンにおける凝固点降下度  
ナフタレンのシクロヘキサン溶液における凝固点降下度。原点を通る直線の傾きは  $20.6 \text{ K}\cdot\text{mol/kg}$



## 結論

今回の実験で得られたシクロヘキサンの凝固点  $6.52^{\circ}\text{C}$  ( $279.67 \text{ K}$ ) は文献 1 に記載のデータ  $279.6 \pm 0.3 \text{ K}$  とよく一致した。

図 3 より得られたモル凝固点降下係数は文献 2 (pII-143) に記載の値  $20.2 \text{ K}\cdot\text{mol/kg}$  とよく一致した。



## 引用文献

- (1) NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>)
- (2) 化学便覧基礎編 I、II (改訂 5 版)、日本化学会編、丸善、2004。