高校化学 L01 第 81 講 沸点上昇と凝固点降下

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 質量モル濃度から沸点上昇度と凝固点降下度を求められる。
- 温度差である上昇度・降下度と、実際の沸点・凝固点を区別できる。
- 質量モル濃度の分母が溶液ではなく溶媒の質量であることを使って計算できる。
- 溶液の一部が凍ったとき、残液の濃度と凝固点が変化する理由を説明できる。

1. 不揮発性溶質を溶かすと沸点が上がる

蒸気圧降下と沸点

沸点とは、液体の蒸気圧が外圧に達する温度である。同じ外圧で純溶媒と、不揮発性溶質を含む希薄溶液を比べると、同じ温度では溶液の蒸気圧の方が低い。

そのため、溶液が外圧と同じ蒸気圧に達するには、純溶媒より高い温度が必要になる。この現象を**沸点上昇**という。

沸点上昇度

純溶媒の沸点を t_b^0、溶液の沸点を t_b とすると、沸点上昇度 ΔT_b は正の温度差として表す。

$$\Delta T_b = t_b - t_b^0$$

希薄な非電解質溶液では、質量モル濃度 m を用いて次の近似式で計算する。

$$\Delta T_b = K_b m$$

K_b は溶媒ごとに決まる**モル沸点上昇定数**である。実際の沸点は $t_b = t_b^0 + \Delta T_b$ で求める。

2. 溶質を含むと凝固点が下がる

凝固点降下

本講でいう凝固点は、冷却した溶液から純溶媒の結晶が析出し始める平衡温度である。過冷却によって一時的に達した最低温度を凝固点とはしない。

不揮発性の溶質を含む液相は純溶媒より凍りにくくなり、純溶媒の結晶が析出し始める温度は低くなる。この現象を**凝固点降下**という。

©ミライコーチング

凝固点降下度

純溶媒の凝固点を t_f^0、溶液の凝固点を t_f とすると、凝固点降下度 ΔT_f は正の温度差として表す。

$$\Delta T_f = t_f^0 - t_f$$

希薄な非電解質溶液では、次の近似式で計算する。

$$\Delta T_f = K_f m$$

K_f は溶媒ごとに決まる**モル凝固点降下定数**である。実際の凝固点は $t_f = t_f^0 - \Delta T_f$ で求める。

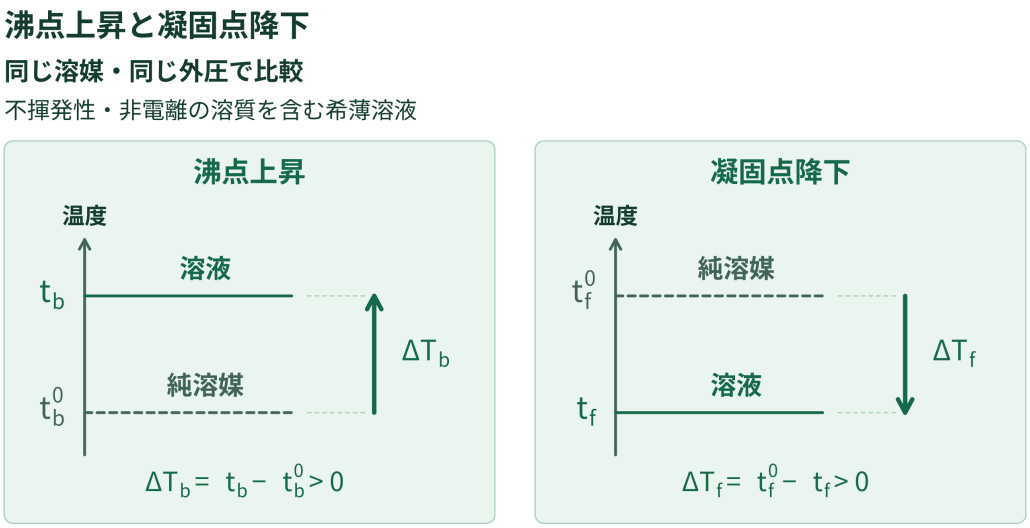


図 1　同じ外圧で比較した純溶媒と希薄溶液の沸点・凝固点の関係。

温度差と実際の温度を区別する

ΔT_b と ΔT_f はどちらも正の**温度差**である。温度差では 1 K と 1 ℃の大きさは等しいため、計算した上昇度・降下度をそのまま℃の差として用いることができる。

一方、実際の凝固点は純溶媒の凝固点から ΔT_f を引く。水溶液では凝固点が 0 ℃より低くなるため、実際の温度に負号が付くことがある。

3. 質量モル濃度を使う

質量モル濃度

質量モル濃度 m は、溶質の物質量を溶媒の質量で割った濃度である。

$$m = \frac{\text{溶質の物質量}}{\text{溶媒の質量（kg）}}$$

単位は $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。分母は**溶液の質量ではなく溶媒の質量**なので、計算前に水などの溶媒だけを取り出して kg へ直す。

本講で近似式を使う条件

本講では、次の条件を満たす希薄溶液について計算する。

- 溶質は不揮発性・非電離の分子性物質である。
- 溶質は溶媒と反応せず、全量溶けている。
- 純溶媒と溶液は同じ外圧で比較する。
- 沸点では、沸騰開始時の組成を用い、蒸発による濃度変化を無視する。
- 凝固では、析出する結晶は純溶媒からなり、溶質を取り込まないものとする。

電解質による粒子数の補正や、濃厚溶液でのずれは本講では扱わない。

4. 凝固が進むと残液は濃くなる

純溶媒だけが結晶になる

溶液を冷却して純溶媒の結晶が析出すると、溶質は液相側に残る。そのため、凝固が進むほど残った液相に対する溶質の割合が大きくなり、質量モル濃度も大きくなる。

したがって、残液の凝固点はさらに低くなり得る。溶液全体が最初の凝固点で一度に同じ温度のまま固まるとは考えない。

本講で使う共通データ

次の値を本講の計算で用いる。

量	値
外圧	$1.013 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
純水の沸点	$100.00\ ^{\circ}\mathrm{C}$
純水の凝固点	$0.00\ ^{\circ}\mathrm{C}$
水の K_b	$0.520\ \mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$
水の K_f	$1.86\ \mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$
グルコースのモル質量	$180\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$
尿素のモル質量	$60.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$

これらは本講の計算条件として与える値である。

©ミライコーチング

例題

例題 1

本講の共通データを用いる。グルコース 9.00 g を水 100 g にすべて溶かし、希薄水溶液とした。沸騰開始時まで水の蒸発による濃度変化は無視する。

1. この水溶液の質量モル濃度を求めよ。
2. 沸点上昇度と、この水溶液の沸点を求めよ。

解答・解説

1.
グルコースの物質量は $\frac{9.00}{180} = 0.0500\,\mathrm{mol}$ である。溶媒である水 100 g は 0.100 kg なので、質量モル濃度は $m = \frac{0.0500}{0.100} = 0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。 答えは**$\mathbf{0.500\,mol\,kg^{-1}}$**である。

2.
沸点上昇度は $\Delta T_b = K_b m$ を用いる。$\Delta T_b = 0.520 \times 0.500 = 0.260\,\mathrm{K}$ である。

上昇度は正の温度差なので、実際の沸点は $100.00 + 0.260 = 100.260\,^\circ\mathrm{C}$ となる。答えは**沸点上昇度 0.260 K、沸点 100.260 ℃**である。

例題 2

本講の共通データを用いる。尿素 3.00 g を水 200 g にすべて溶かし、希薄水溶液とした。

1. この水溶液の質量モル濃度を求めよ。
2. 凝固点降下度と、純水の氷が析出し始める温度を求めよ。

解答・解説

1.
尿素の物質量は $\frac{3.00}{60.0} = 0.0500\,\mathrm{mol}$ である。水 200 g は 0.200 kg なので、$m = \frac{0.0500}{0.200} = 0.250\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。 答えは**$\mathbf{0.250\,mol\,kg^{-1}}$**である。

2.
凝固点降下度は $\Delta T_f = K_f m$ より、$\Delta T_f = 1.86 \times 0.250 = 0.465\,\mathrm{K}$ である。

降下度 0.465 K 自体は正の温度差である。実際の凝固点は $0.00 - 0.465 = -0.465\,^\circ\mathrm{C}$ なので、答えは**凝固点降下度 0.465 K、凝固点 −0.465 ℃**である。

例題 3

本講の共通データを用いる。水 100 g に尿素 3.00 g をすべて溶かした希薄水溶液をゆっくり冷却する。

純水の氷 20.0 g が析出して液相から分離した状態を考える。尿素はすべて液相に残り、水の蒸発や尿素の析出はなく、残液にも凝固点降下の近似式を適用できるものとする。氷と残液はその状態でつり合っているものとする。

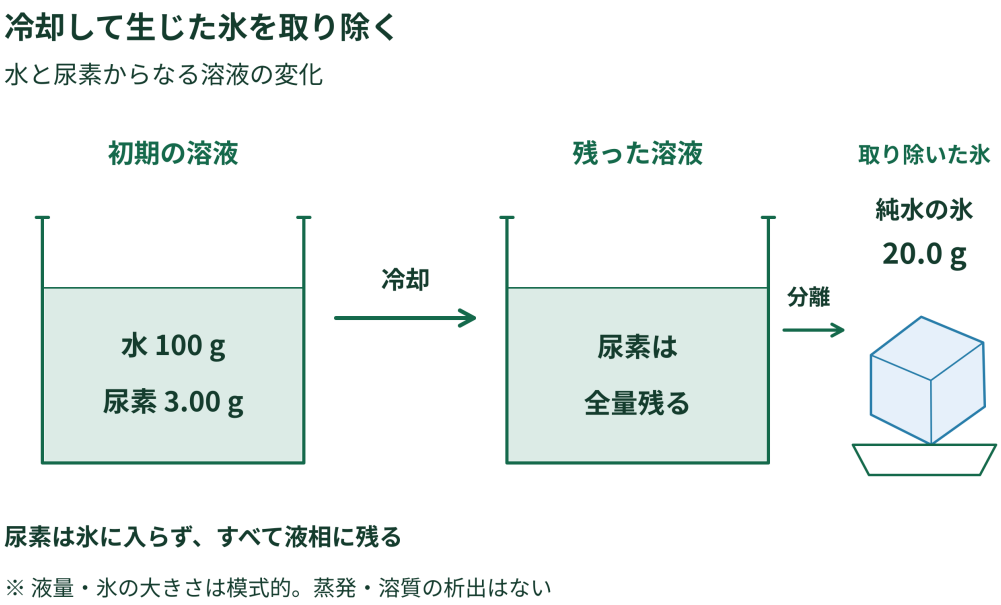


図 2　尿素水溶液から純水の氷が分離したときの条件。

1. 氷 20.0 g が析出した後、残液中の水の質量と質量モル濃度を求めよ。
2. 残液の凝固点を求め、初めに氷が析出し始めた温度より高いか低いかを理由とともに答えよ。

解答・解説

1.

尿素 3.00 g の物質量は 0.0500 mol で変わらない。水 100 g のうち 20.0 g が純水の氷として分離したので、残液中の水は $100 - 20.0 = 80.0\,\mathrm{g} = 0.0800\,\mathrm{kg}$ である。

したがって、残液の質量モル濃度は $m = \dfrac{0.0500}{0.0800} = 0.625\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。答えは**水 80.0 g、$\mathbf{0.625\,mol\,kg^{-1}}$**である。

2.

残液の凝固点降下度は $\Delta T_f = 1.86 \times 0.625 = 1.1625\,\mathrm{K}$ なので、凝固点は約**−1.16 ℃**である。

初めの溶液は $0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ であり、凝固点は $0.00 - 1.86 \times 0.500 = -0.930\,℃$ であった。純水の氷が析出すると残液の水だけが減って濃度が上がるため、残液の凝固点は初めより**低くなる**。

演習問題

以下の演習では、特に断らない限り本講の共通データを用いる。溶質は不揮発性・非電離で水と反応せず、すべて溶解し、希薄溶液として近似式を適用できるものとする。

演習 1

グルコース 18.0 g を水 200 g にすべて溶かした。沸騰開始時まで蒸発による濃度変化は無視する。

1. この水溶液の質量モル濃度を求めよ。
2. 沸点上昇度と実際の沸点を求めよ。

演習 2

尿素 1.50 g を水 100 g にすべて溶かした。

1. この水溶液の質量モル濃度を求めよ。
2. 凝固点降下度と実際の凝固点を求めよ。

演習 3

同じ水 100 g を溶媒として、次の二つの希薄水溶液 A、B をつくる。

- A：グルコース 3.00 g を溶かす。
- B：尿素 3.00 g を溶かす。

1. A と B の質量モル濃度をそれぞれ求めよ。
2. A と B の凝固点降下度をそれぞれ求め、どちらの凝固点が低いか説明せよ。

演習 4

グルコース 9.00 g を水 100 g に溶かした水溶液へ、さらに水 100 g を加えた。グルコースの損失や水の蒸発はなく、全量が均一な希薄溶液となるものとする。

1. 水を追加した後の質量モル濃度を求めよ。
2. 水を追加した後の沸点を求め、追加前と比べてどのように変化したか説明せよ。

演習 5

尿素 3.00 g を水 100 g に溶かした水溶液から、水だけを 50.0 g 蒸発させた。尿素はすべて液相に残り、析出せず、残液も近似式を適用できるものとする。その後、温度を下げて凝固開始温度を考える。

1. 水を蒸発させた後の質量モル濃度を求めよ。
2. 濃縮後の凝固点を求め、濃縮前の凝固点と比較して説明せよ。

©ミライコーチング

演習 6

本講の共通条件を満たす、質量モル濃度 $0.400\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ の希薄な非電離分子性水溶液を考える。

1. この水溶液の沸点と凝固点を求めよ。
2.「同じ質量モル濃度なら、沸点上昇度と凝固点降下度は等しい」という説明が誤りである理由を説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

グルコース 18.0 g の物質量は $\frac{18.0}{180} = 0.100\,\mathrm{mol}$ である。水 200 g は 0.200 kg なので、$m = \frac{0.100}{0.200} = 0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。 答えは**$0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$**である。

2.

沸点上昇度は $\Delta T_b = 0.520 \times 0.500 = 0.260\,\mathrm{K}$ である。

実際の沸点は $100.00 + 0.260 = 100.260\,^\circ\mathrm{C}$ なので、答えは**沸点上昇度 0.260 K、沸点 100.260 ℃**である。

解答 2

1.

尿素 1.50 g の物質量は $\frac{1.50}{60.0} = 0.0250\,\mathrm{mol}$ である。水 100 g は 0.100 kg なので、$m = \frac{0.0250}{0.100} = 0.250\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。 答えは**$0.250\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$**である。

2.

凝固点降下度は $\Delta T_f = 1.86 \times 0.250 = 0.465\,\mathrm{K}$ である。

実際の凝固点は $0.00 - 0.465 = -0.465\,^\circ\mathrm{C}$ なので、答えは**凝固点降下度 0.465 K、凝固点 −0.465 ℃**である。

解答 3

1.

A では、グルコースの物質量は $\frac{3.00}{180} = 0.01666\ldots\,\mathrm{mol}$ なので、$m_A = \frac{\frac{3.00}{180}}{0.100} = 0.1666\ldots\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。

B では、尿素の物質量は $\frac{3.00}{60.0} = 0.0500\,\mathrm{mol}$ なので、$m_B = \frac{0.0500}{0.100} = 0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。答えは **A が約 $0.167\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$、B が $0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$**である。

2.

A の凝固点降下度は $\Delta T_{f,A} = 1.86 \times \frac{\frac{3.00}{180}}{0.100} = 0.310\,\mathrm{K}$、B は $\Delta T_{f,B} = 1.86 \times 0.500 = 0.930\,\mathrm{K}$ である。

B の方が凝固点降下度が大きいため、凝固点は B の方が低い。同じ 3.00 g でも、モル質量が異なるため溶質の物質量が異なることが原因である。

解答 4

1.

グルコース 9.00 g は 0.0500 mol であり、水を加えても溶質の物質量は変わらない。水は合計 200 g、すなわち 0.200 kg になる。

したがって、$m = \frac{0.0500}{0.200} = 0.250\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。答えは**$\mathbf{0.250\,mol\,kg^{-1}}$**となる。

2.

追加後の沸点上昇度は $\Delta T_b = 0.520 \times 0.250 = 0.130\,\mathrm{K}$ なので、沸点は **100.130 ℃**である。

追加前は $0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ で沸点 100.260 ℃だったため、水を加えると沸点は下がる。ただし、溶質は残っているので純水の 100.00 ℃よりは高い。

解答 5

1.

尿素 3.00 g は 0.0500 mol である。水 100 g から 50.0 g だけ蒸発するので、残る水は 50.0 g、すなわち 0.0500 kg となる。

したがって、$m = \frac{0.0500}{0.0500} = 1.00\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。答えは**$\mathbf{1.00\,mol\,kg^{-1}}$**であり、尿素を含む溶液全体の質量を分母にはしない。

2.

濃縮後の凝固点降下度は $\Delta T_f = 1.86 \times 1.00 = 1.86\,\mathrm{K}$ なので、凝固点は**−1.86 ℃**である。

濃縮前は $0.500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ で凝固点は−0.930 ℃だった。水だけが減って質量モル濃度が高くなったため、濃縮後の凝固点はさらに低くなる。

解答 6

1.

沸点上昇度は $\Delta T_b = 0.520 \times 0.400 = 0.208\,\mathrm{K}$ なので、沸点は $100.00 + 0.208 = 100.208\,℃$ である。

凝固点降下度は $\Delta T_f = 1.86 \times 0.400 = 0.744\,\mathrm{K}$ なので、凝固点は $0.00 - 0.744 = -0.744\,℃$ である。

答えは**沸点 100.208 ℃、凝固点−0.744 ℃**である。

2.

沸点上昇度と凝固点降下度はどちらも質量モル濃度に比例するが、比例定数は同じではない。

水では $K_b = 0.520\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$、$K_f = 1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$ なので、同じ m でも二つの温度差は異なる。また、これらの定数は溶媒ごとに異なるため、どの溶媒でも同じ値になるわけではない。