高校化学 L01 第 82 講 凝固点降下による分子量測定

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 凝固点降下の測定値から質量モル濃度を求められる。
- 質量モル濃度と溶媒質量から、溶質の物質量を求められる。
- 溶質の質量と物質量からモル質量を求め、分子量と区別できる。
- 過冷却の最低温度ではなく、純溶媒の結晶が析出し始める凝固点を用いる理由を説明できる。

1. 凝固点降下から粒子の量を逆算する

測定するのは凝固点の差

不揮発性の分子性溶質を溶かした希薄溶液では、純溶媒より凝固点が低くなる。本講では、純溶媒の凝固点 t_f^0 と溶液の凝固点 t_f の差から、未知物質のモル質量を逆算する。

凝固点降下度 ΔT_f は正の温度差として次のように表す。

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

凝固点降下度と質量モル濃度

希薄な非電解質溶液では、凝固点降下度と質量モル濃度 m の間に次の関係を用いる。

$$\Delta T_f = K_f m$$

したがって、凝固点降下度を測定すれば、質量モル濃度は $m = \frac{\Delta T_f}{K_f}$ として求められる。

2. モル質量までの逆算手順

四つの段階で考える

未知物質のモル質量は、次の順序で求める。

- 純溶媒と溶液の凝固点から ΔT_f を求める。
- $m = \frac{\Delta T_f}{K_f}$ から質量モル濃度を求める。
- $n = m \times$ **溶媒質量**（kg）から溶質の物質量を求める。
- $M = \frac{\text{溶質質量}}{n}$ からモル質量を求める。

この順序では、凝固点降下という温度差から溶質粒子の物質量を求め、最後に 1 mol あたりの質量へ変換している。

©ミライコーチング

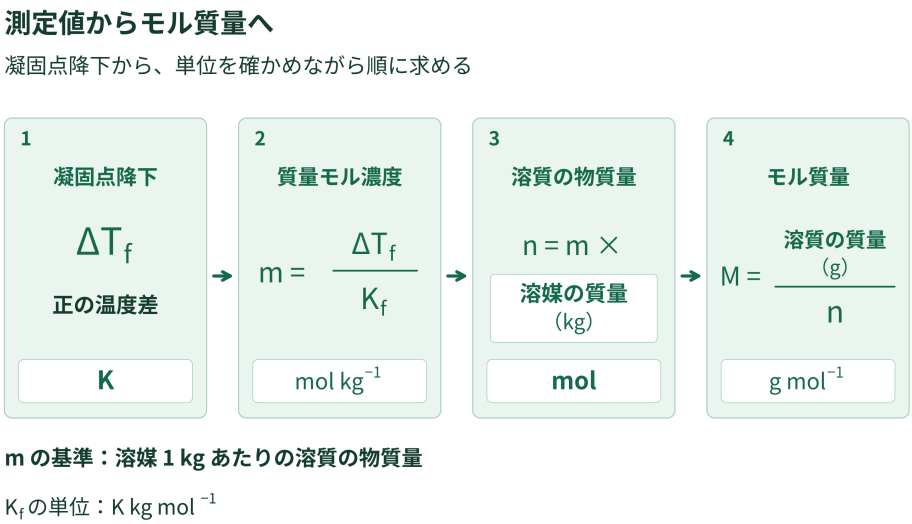


図 1　凝固点の測定値からモル質量までを逆算する手順。

分母は溶媒の質量

質量モル濃度の分母は、溶液全体の質量ではなく**溶媒の質量**である。溶媒 100 g なら 0.100 kg として計算し、100 をそのまま kg として代入してはいけない。

溶液全体の質量しか与えられていない場合は、そこから溶質の質量を差し引いて溶媒の質量を求める。

3. 直接式でも意味は同じ

途中の関係を一つにまとめる

溶質の質量を w g、溶媒の質量を W kg とする。$m = \frac{\Delta T_f}{K_f}$、$n = mW$、$M = \frac{w}{n}$ を順に代入すると、次の形にもまとめられる。

$$M = \frac{K_f w}{\Delta T_f W}$$

この式でも、W は**溶媒の質量を kg で表した値**である。直接式だけを暗記するのではなく、温度差から粒子量を求めていることを理解して使う。

4. 分子量とモル質量

モル質量と分子量

モル質量 M は 1 mol あたりの質量であり、単位は $\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。分子量は相対的な値なので単位をもたない。

純粋な分子性物質では、モル質量を $\mathrm{g\,mol^{-1}}$ で表した数値と分子量の数値が対応する。

5. 測定で用いる凝固点

過冷却の最低温度を使わない

本講でいう凝固点は、純溶媒の結晶が析出し始める平衡温度である。冷却中に過冷却が起こって一時的にさらに低い温度まで下がっても、その最低温度を凝固点として計算に用いてはいけない。

問題で与える凝固点は、過冷却などの影響を適切に補正して得た凝固開始温度として扱う。また、計算には凝固が始まる前の溶液組成を用い、多量の純溶媒が凍った後の濃い残液の温度とは区別する。

本講で使う条件

本講では、特に断らない限り次の条件を用いる。

- 溶質は純粋な分子性物質である。
- 溶質は不揮発性で、溶媒と反応しない。
- 溶質は完全に溶解し、電離や会合をしない。
- 希薄溶液として凝固点降下の近似式を適用できる。
- 純溶媒と溶液は同じ外圧で比較する。

水を溶媒とする場合は、$K_f = 1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$、純水の凝固点を 0.00 ℃とする。

例題

例題 1

未知の純粋な分子性物質 X 1.80 g を水 100 g に完全に溶かした。得られた希薄水溶液の凝固点は −0.186 ℃であった。

本講の共通条件を満たし、水の $K_f = 1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$、純水の凝固点を 0.00 ℃とする。

1. 凝固点降下度と質量モル濃度を求めよ。
2. X のモル質量と分子量を求めよ。

解答・解説

1.
凝固点降下度は $\Delta T_f = 0.00 - (-0.186) = 0.186\,\mathrm{K}$ である。

$m = \frac{\Delta T_f}{K_f}$ より、$m = \frac{0.186}{1.86} = 0.100\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。答えは **0.186 K、0.100 mol kg^{-1}**である。

2.
水 100 g は 0.100 kg なので、X の物質量は $n = 0.100 \times 0.100 = 0.0100\,\mathrm{mol}$ である。 したがって、$M = \frac{1.80}{0.0100} = 180\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ となる。X は純粋な分子性物質なので、答えは**モル質量 180 g mol^{-1}、分子量 180** である。

例題 2

未知の純粋な分子性物質 Y 1.20 g を水に完全に溶かしたところ、溶液全体の質量は 101.20 g となった。溶液の凝固点は−0.372 ℃である。

本講の共通条件を満たし、水の $K_f = 1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$、純水の凝固点を 0.00 ℃とする。

1. 溶媒である水の質量と、Y の物質量を求めよ。
2. Y のモル質量を求めよ。また、溶液全体 101.20 g を質量モル濃度の分母に使えない理由を説明せよ。

解答・解説

1.
溶液全体 101.20 g から溶質 Y 1.20 g を差し引くと、水は $101.20 - 1.20 = 100.00\,\mathrm{g} = 0.10000\,\mathrm{kg}$ である。

凝固点降下度は 0.372 K なので、$m = \frac{0.372}{1.86} = 0.200\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。したがって、$n = 0.200 \times 0.10000 = 0.0200\,\mathrm{mol}$ となり、答えは**水 100.00 g、Y 0.0200 mol** である。

2.
モル質量は $M = \frac{1.20}{0.0200} = 60.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。

質量モル濃度の分母は溶液全体ではなく溶媒の質量なので、101.20 g をそのまま分母には使えない。答えは**$60.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$**である。

例題 3

架空の溶媒 S 50.0 g に、未知の純粋な分子性物質 X 0.500 g を完全に溶かした。この教材の計算条件として、純溶媒 S の凝固点を 5.50 ℃、溶液の凝固点を 5.00 ℃、S の凝固点降下定数を $5.00\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$ とする。

本講の共通する適用条件を満たし、与えた温度は凝固開始時の平衡温度として扱う。

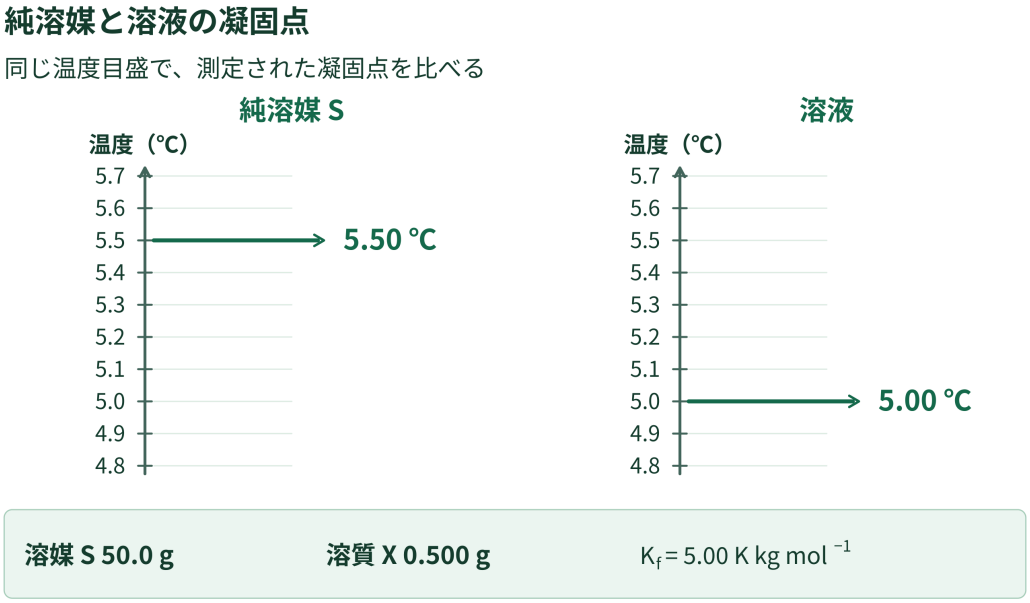


図 2　溶媒 S と溶液の凝固点、および計算に用いる条件。

1. 凝固点降下度と質量モル濃度を求めよ。
2. X のモル質量と分子量を求めよ。

解答・解説

1.

凝固点降下度は $\Delta T_f = 5.50 - 5.00 = 0.50\,\mathrm{K}$ である。

$m = \frac{0.50}{5.00} = 0.100\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。答えは **$0.50\,\mathrm{K}$、$0.100\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$** である。

2.

溶媒 S 50.0 g は 0.0500 kg なので、X の物質量は $n = 0.100 \times 0.0500 = 0.00500\,\mathrm{mol}$ である。したがって、$M = \frac{0.500}{0.00500} = 100\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ となる。X は純粋な分子性物質なので、答えは**モル質量 $100\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$、分子量 100** である。

演習問題

以下の演習では、特に断らない限り本講の共通条件を満たし、水の $K_f = 1.86\,\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$、純水の凝固点を 0.00 ℃とする。

演習 1

未知の純粋な分子性物質 A 0.900 g を水 50.0 g に完全に溶かした。溶液の凝固点は−0.186 ℃である。

1. 凝固点降下度と A の物質量を求めよ。
2. A のモル質量と分子量を求めよ。

演習 2

未知の純粋な分子性物質 B 0.600 g を水に完全に溶かしたところ、溶液全体の質量は 50.60 g となった。溶液の凝固点は−0.372 ℃である。

1. 溶媒である水の質量と、溶液の質量モル濃度を求めよ。
2. B のモル質量を求めよ。

演習 3

同じ未知の純粋な分子性物質 C について、別々に次の二つの実験を行った。

- 実験 A：C 0.600 g を水 100 g に溶かすと、凝固点は−0.186 ℃であった。
- 実験 B：C 1.20 g を水 100 g に溶かすと、凝固点は−0.372 ℃であった。

1. 実験 A、B から求めた C のモル質量をそれぞれ求めよ。
2. C の濃度と凝固点は二つの実験で異なるのに、求めたモル質量が同じになる理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 4

未知の純粋な分子性物質 D 1.20 g を水 100 g に完全に溶かした。冷却実験では、純水の氷が析出し始める平衡温度が−0.186 ℃であり、その前に過冷却によって最低−0.250 ℃まで一時的に温度が下がった。

その後、同じ D をすべて含む溶液に水 100 g を追加して完全に混合した。D や水の損失・蒸発はなく、追加後も本講の近似式を適用できるものとする。

測定項目	温度
凝固開始時の平衡温度	−0.186 ℃
過冷却時の最低温度	−0.250 ℃

1. モル質量測定に採用すべき温度を答え、その温度から D の正しいモル質量を求めよ。
2. 誤って過冷却時の最低温度−0.250 ℃を凝固点として用いた場合のモル質量を求め、正しい値より過大か過小か答えよ。
3. 水 100 g を追加した後の凝固点を予測せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

凝固点降下度は $\Delta T_f = 0.00 - (-0.186) = 0.186\,\mathrm{K}$ である。したがって、$m = \frac{0.186}{1.86} = 0.100\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。

水 50.0 g は 0.0500 kg なので、A の物質量は $n = 0.100 \times 0.0500 = 0.00500\,\mathrm{mol}$ である。答えは **0.186 K、0.00500 mol** である。

2.

モル質量は $M = \frac{0.900}{0.00500} = 180\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。 A は純粋な分子性物質なので、答えは**モル質量 $\mathbf{180\,g\,mol^{-1}}$、分子量 180** である。

解答 2

1.

溶液全体 50.60 g から B 0.600 g を差し引くと、水は $50.60 - 0.600 = 50.00\,\mathrm{g} = 0.05000\,\mathrm{kg}$ である。

凝固点降下度は 0.372 K なので、$m = \frac{0.372}{1.86} = 0.200\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ となる。答えは**水 50.00 g、$\mathbf{0.200\,mol\,kg^{-1}}$**である。

2.

B の物質量は $n = 0.200 \times 0.05000 = 0.0100\,\mathrm{mol}$ である。 したがって、$M = \frac{0.600}{0.0100} = 60.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ となる。答えは**$\mathbf{60.0\,g\,mol^{-1}}$**である。

©ミライコーチング

解答 3

1.

実験 A では $\Delta T_f = 0.186\,\mathrm{K}$ なので、$m_A = \frac{0.186}{1.86} = 0.100\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。水 0.100 kg より、$n_A = 0.100 \times 0.100 = 0.0100\,\mathrm{mol}$ となり、$M_A = \frac{0.600}{0.0100} = 60.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。

実験 B では $\Delta T_f = 0.372\,\mathrm{K}$ なので、$m_B = \frac{0.372}{1.86} = 0.200\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。$n_B = 0.200 \times 0.100 = 0.0200\,\mathrm{mol}$ より、$M_B = \frac{1.20}{0.0200} = 60.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ となる。答えは**どちらも $\mathbf{60.0\,g\,mol^{-1}}$**である。

2.

実験 B では実験 A より C の物質量が多いため、質量モル濃度が大きくなり、凝固点降下も大きくなる。

一方、モル質量は同じ純物質 1 mol あたりの質量を表す物質固有の量である。試料の量や濃度が変わっても、同じ C である限りモル質量は変わらない。

解答 4

1.

採用するのは、純水の氷が析出し始める**平衡温度 $\mathbf{-0.186}$ ℃**である。過冷却時の最低温度 −0.250 ℃は凝固点として用いない。

$\Delta T_f = 0.186\,\mathrm{K}$ より、$m = \frac{0.186}{1.86} = 0.100\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。水 0.100 kg なので $n = 0.100 \times 0.100 = 0.0100\,\mathrm{mol}$、したがって $M = \frac{1.20}{0.0100} = 120\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ となる。答えは**$\mathbf{-0.186}$ ℃、$\mathbf{120\,g\,mol^{-1}}$**である。

2.

誤って −0.250 ℃を凝固点とすると、$\Delta T_f = 0.250\,\mathrm{K}$ となる。したがって、$m = \frac{0.250}{1.86}$、$n = \left(\frac{0.250}{1.86}\right) \times 0.100$ である。

このとき $M = \frac{1.20}{\left\{\left(\frac{0.250}{1.86}\right) \times 0.100\right\}} = 89.28\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ なので、3 桁では**$\mathbf{89.3\,g\,mol^{-1}}$**となる。正しい 120 より**過小**であり、実際より大きな凝固点降下を用いたことで物質量を過大に見積もったためである。

3.

水をさらに 100 g 加えると、溶媒である水は合計 200 g、すなわち 0.200 kg となる。D の物質量 0.0100 mol は変わらないため、質量モル濃度は $m = \frac{0.0100}{0.200} = 0.0500\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ である。

凝固点降下度は $\Delta T_f = 1.86 \times 0.0500 = 0.0930\,\mathrm{K}$ なので、新しい凝固点は**$\mathbf{-0.0930}$ ℃**である。