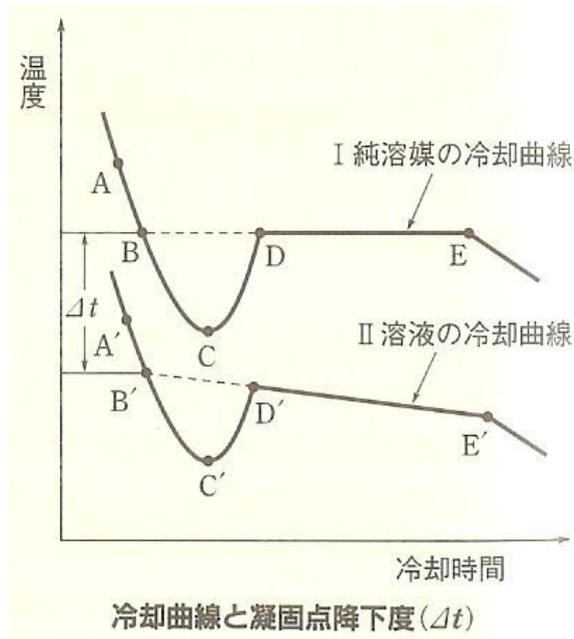
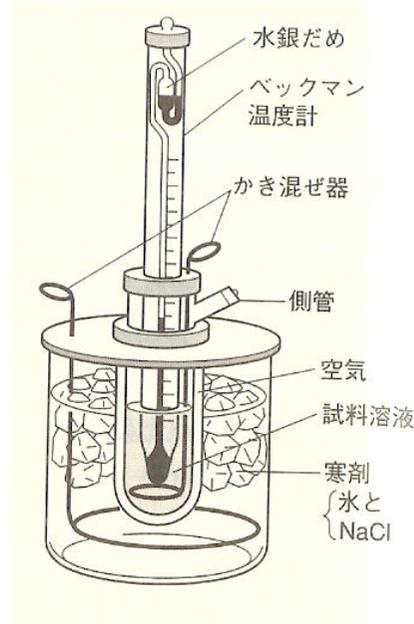


凝固点降下

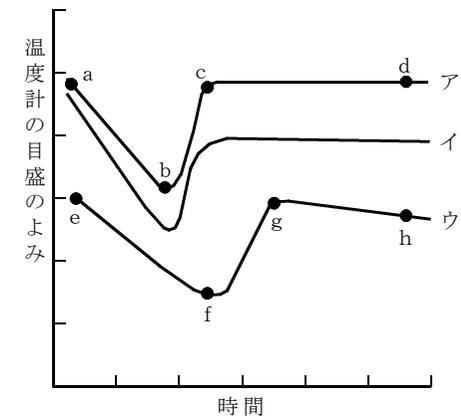
ベックマン温度計[Beckmann thermometer]

熱量や温度の変化のきわめて精密な測定に用いる水銀の液体温度計。

ベックマン, E. O. が考案した。球部Aの体積は1~2cm³で、ふつうの水銀温度計より大きい。B部は2重管で、内部のものはきわめて細い。細管とならべて約6Kの範囲を0.01Kまで目盛ったスケールがおかれ、細管の上部には目盛の付されたガラス管Cが接続してある。使用したい温度より数K高い温度にあたためて、逆さにし軽く振って適量の水銀をAにおくようにしてから正立させれば、目盛の零点を望みの温度に調整できて、その温度付近の温度変化を細かく測定することができる。



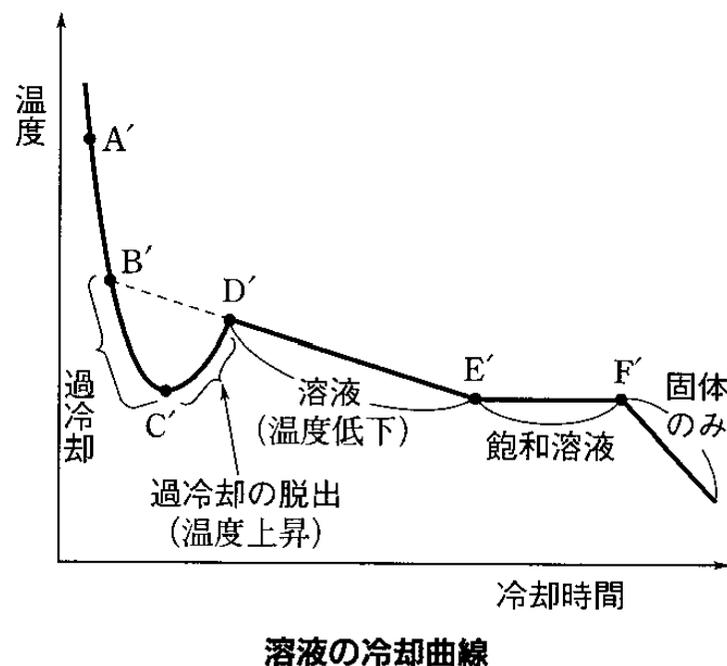
【問題】 次の各問いに答えなさい。



- (1) 冷却曲線アを示す液が凝固し始める点はa, b, c, dのどの点か。
- (2) 冷却曲線アのa→bの状態を何と呼ぶか。
- (3) 冷却曲線アのb→cは、なぜ起こるのか。その理由を述べよ。
- (4) 冷却曲線アのc→dでは温度が一定だが、冷却曲線ウのg→hでは温度が低下している。その理由を述べよ。
- (5) 冷却曲線イを示す液は、下記の①, ②, ③のどれか。記号で答えなさい。
 - ① ベンゼン約30gに、0.15gのナフタレンを溶かした溶液
 - ② ベンゼン約30gに、0.50gのナフタレンを溶かした溶液
 - ③ ベンゼン約30gの溶液

(1)	b	(2)	過冷却
(3)	凝固熱を放出するから、液温が上がる。		
(4)	溶液中の溶媒が凝固することにより、残った溶液の濃度が大きくなり、凝固点が徐々に低下するため。		
(5)	①		

溶液の冷却曲線



- (D'からE')では、水だけが氷になり、溶液の濃度は濃くなる。

溶液の冷却曲線でさらに温度が下がるとどうなるか。

溶液の凝固では、先に溶媒だけが凝固するので、溶液の濃度は次第に濃くなっていく。

やがて、飽和溶液になると、あたかも純物質であるかのように溶媒の凝固と溶質の析出が一緒に行われるようになる。(図のE')

これ以後(E'からF')では、溶液の濃度は一定(飽和溶液)に保たれるから、凝固点降下はこれ以上進行せず、温度は一定に保たれる。この温度を共晶点といい、このとき析出するのは溶媒と溶質の二成分からなる微結晶の混合物で、これを共晶という。

- 飽和溶液のとき凝固点は、一番低い。
└─ 一番濃い(濃度が高い)溶液
- 飽和溶液のときは、溶媒だけではなく溶質も結晶化する。つまり、溶液全体が結晶化する。
- 凝固点降下は、希薄溶液についての性質である。
- 例えば、食塩水は、だんだん濃くなって飽和食塩水になる。飽和食塩水を冷却すると、食塩と氷の微細な結晶が同時にできる。(水と食塩の結晶が混じり合った混合物の共晶ができる。)

共晶

2成分以上を含む液体から同時に析出する2種以上の結晶の混合物で、共析晶 eutectoid, 共融混合物 eutectic mixture とも呼ばれる。

2成分 A, B が液体状態では溶けあい、固体では混じり合わない場合の融点 - 組成関係は平衡状態図として図のように表現される。

この平衡状態図は熱分析法によって種々の組成の溶液の冷却曲線を系統的に測定して作られる。

極小融点に対応する特定の組成(A成分を x_A mol%, Bを $1-x_A$ mol%)の溶液を冷却してある温度に達すると、ちょうど一成分純液体のように溶液全体が結晶化するまで温度が一定に保たれる。

2種の結晶が細かく混合してできた機械的混合物でありながら、溶けるときにも一定温度を保つ純粋結晶のごとき挙動を示す。

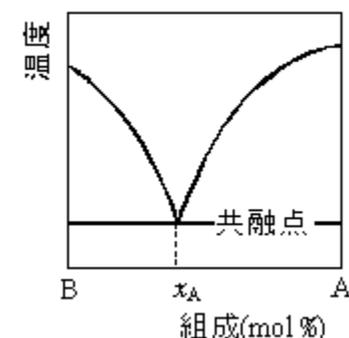
その融解温度を共晶点または共融点 eutectic point と呼ぶ。

共融組成以外の溶液では最初に純成分 A または B が析出し、温度の低下とともにしだいにその量を増しながら最終的に共融点で共融混合物が析出する。

ベンゼン - ナフタレン2成分系を例にとると、1気圧下で共融組成はナフタレン13mol%に相当し、共融点は -5°C である。

加圧下では共融組成、共融点ともに変化する。成分数を増やしていくと、三元共晶、四元共晶などが析出する。

図一 共晶



共融混合物[eutectic mixture]

溶液となって互いに混ざり合っている物質AおよびBの二成分系が、ある一定の組成であるとき、固溶体をつくらずに、ある温度でともに凝固したときに得られる固体混合物。AおよびBの微細な結晶が混ざり合った混合物であり、共晶eutectic crystalともいう。共融混合物を加熱すると、凝固温度と同じ温度で融解し、見かけ上純物質と似た挙動を示す。この温度を共融点eutectic pointという。組成が変わると融点は上昇し、共融現象はおこらない。一方が水で、他方が水に可溶性な塩の場合には、その共融混合物を含氷晶(がんひょうしょう) cryohydrateという。鉛 - アンチモン、ベンゼン - ナフタレン、水 - 塩化カリウムなどが共融混合物をつくる。共融点は、それぞれの成分の融点より低い温度となるので、共融現象を利用して低温度を得ることもできる。

食塩NaClは、水溶液中でNa⁺やCl⁻だけでなく、イオン対 (Na⁺Cl⁻) やクラスタとなって、水溶液中に存在する。イオン対をNaCl分子と呼ぶ人もいる。また、会合という表現をしている人もいる。イオン対やクラスタは、粒子ではあるが、イオンに分かれているのではないから、このことを考慮すると、NaClの実際の電離度は、濃度・温度によって異なるが、だいたい0.9前後である。

ファンツォッフ係数

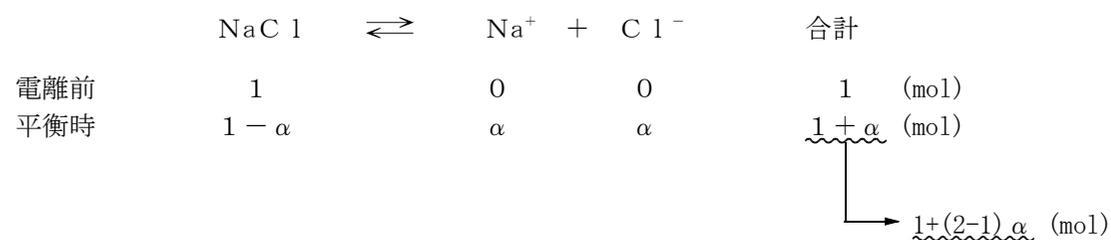
※電解質は、非電解質の*i*倍の働きをする。

$$i = 1 + (n - 1) \alpha$$

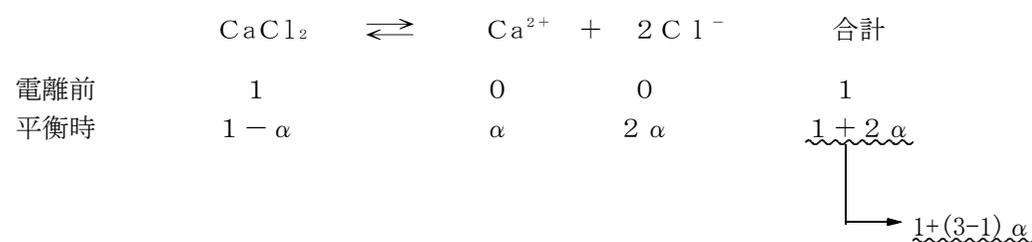
i : ファンツォッフ係数 n : 電解質 1 mol から生じるイオンの mol 数 α : 電離度

電解質 1 mol から 2 mol のイオンが生じるとき

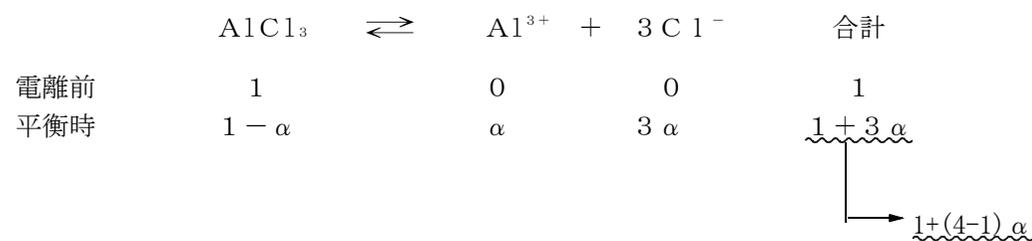
(水溶液 1 l 中において)



電解質 1 mol から 3 mol のイオンが生じるとき



電解質 1 mol から 4 mol のイオンが生じるとき



NaCl の式量は、58.5 である。

NaCl は、58.5 g で 2 mol 分の働きをする。

ということは、NaCl は 29.25 g で、1 mol 分の働きをすることになる。

よって、凝固点降下による NaCl の式量は、29.25 と測定されるから、電解質ということ を考慮

し、ファンツォッフ係数 (*i* = 2) を、見かけの式量に掛けて、2 × 29.25 = 58.5 とする。

文字を下記のとおり定義すると

W : 溶媒の質量 (g)

w : 溶質の質量 (g)

M : 溶質の分子量

Δt : 沸点上昇度 (or 凝固点降下度) (K)

K : 溶媒 1 Kg に非電解質 1 mol を溶かしたときの沸点上昇度 (or 凝固点降下度) (K)

溶媒 1000 g (= 1 Kg) について次の式が成立する。

i : ファンツォッフ係数

$$1000 \times \frac{w}{W} : \frac{M}{i} = \Delta t_{(K)} : K_{(K)} \quad \text{..... ①}$$

↑ 溶媒 1000 g に溶けている溶質の質量のグラム数 (g)

溶媒 500 g に、溶質 40 g 溶けているということは、
溶媒 1000 g には、1000 × 40 / 500 = 80 (g) 溶けている。

【問題】

上記の①式を式変形すると Δt = K *i* n (n : 質量モル濃度) になることを示せ。

$$1000 \times \frac{w}{W} : \frac{M}{i} = \Delta t : K$$

$$\therefore 1000 \times \frac{w}{W} \times K = \frac{M}{i} \times \Delta t$$

$$\therefore \Delta t = \frac{1000 \times \frac{w}{W} \times K}{\frac{M}{i}} = K \frac{i \times \frac{w}{M}}{\frac{W}{1000}} = K \times i \times \frac{\frac{w}{M}}{\frac{W}{1000}}$$

$$= K \times i \times n$$

温度測定で 0.1℃ の読み違いは、それぞれの分子量に何%の誤差として表れるか。

【モル沸点上昇 K_b とモル凝固点降下 K_f 】

モル沸点上昇 K_b ……溶媒1000 g (= 1 Kg) に非電解質 1 mol を溶かしたときの沸点上昇度
 モル凝固点降下 K_f ……溶媒1000 g (= 1 Kg) に非電解質 1 mol を溶かしたときの凝固点降下度

K_b 、 K_f は (溶質にはかかわらず) 溶媒によって決まる。
 例) 水の $K_b=0.52$ (K·Kg/mol), $K_f=1.86$ (K·Kg/mol)

$$\Delta t = K_f i n \quad \dots\dots \textcircled{1}$$

溶媒 1 kg について

$$\left(1000 \times \frac{w}{W} \right)_{(g)} : \frac{M}{i}_{(g)} = \Delta t_{(K)} : K_{(K)} \quad \dots\dots \textcircled{2}$$

上記の式は、単純な比例式である。難しく考える必要はない。

W : 溶媒の質量 (g)

w : 溶質の質量 (g)

M : 溶質の分子量

Δt : 沸点上昇度 (or 凝固点降下度) (K)

K : 溶媒 1 Kg に非電解質 1 mol を溶かしたときの沸点上昇度 (or 凝固点降下度) (K)

i : ファントフォッフ係数

K は、溶媒 1 Kg に非電解質 1 mol を溶かしたときの凝固点降下度であって、モル凝固点降下 (比例定数) ではない。

どこが違うの?

K の単位は、(K)。 K_f の単位は、(K·Kg/mol) である。

①と②は、結局は同じ式である。これらに、浸透圧の式③を加え、適宜使えるようにすべし。

$$\Pi V = i n R T$$

$$\therefore \Pi = i C R T \quad \dots\dots \textcircled{3}$$

$$\text{誤差} = \left| \frac{\text{測定値(実験値)} - \text{理論値(真の値)}}{\text{理論値(真の値)}} \right| \times 100 \quad (\%)$$

$$M = \frac{1000 \times \frac{w}{W} \times K_f}{\Delta t}$$

$$= \frac{a}{\Delta t} \quad (a : \text{定数})$$

Δt が、 ± 1 (K) のとき

$$\text{誤差} = \left| \frac{\text{測定値(実験値)} - \text{理論値(真の値)}}{\text{理論値(真の値)}} \right| \times 100 \quad (\%)$$

$$= \frac{\left| \frac{a}{\Delta t \pm 0.1} - \frac{a}{\Delta t} \right|}{\frac{a}{\Delta t}} \times 100$$

$$= \frac{\left| \frac{a \Delta t - a (\Delta t \pm 0.1)}{\Delta t (\Delta t \pm 0.1)} \right|}{\frac{a}{\Delta t}} \times 100$$

$$= \left| \frac{a \times 0.1}{\Delta t (\Delta t \pm 0.1)} \right| \times \frac{\Delta t}{a} \times 100$$

$$= \frac{0.1}{\Delta t \pm 0.1} \times 100 \quad (\%)$$

過冷却[supercooling] について

相転移温度(融点や沸点)以下に冷却しても、液体や蒸気に転移がおこらずもとの相を保っている状態をいう。不純物のない容器の中で結晶の種などが存在せず、静かにゆっくり冷却する場合に実現する。たとえば水は−12℃まで過冷却の状態に保つことができる。一種の準安定状態であり、結晶の種を入れたり、急に振ったりすると、ただちに相転移をおこし、安定な状態に変わる。融解したガラスを冷却していくと、結晶状態をとらず、非晶質の ガラス状態をとることが多いが、これも一種の過冷却の状態である。純粋液体の過冷却を過融解(superfusion)ということもある。(理化学辞典)

物質を冷却したとき転移温度を過ぎても相の転移がみられない現象をいい、単に過冷ともいう。蒸気の温度が下がって露点以下になっても気体のままであったり、液体が冷却されて凝固点以下になっても固化しないような現象である。一般に低温側で安定な相が生成、成長する速度が、系の冷却速度よりも遅いときにおこる。過冷却は準安定状態で、安定な相の物質を核として添加したり、振動を与えると、ただちに安定な状態に転移する。過冷却状態の液体を過冷液体という。温度をさらに下げると、しだいに粘度が大きくなりガラス状態に転移するものもある。(日本大百科)

○凝固速度が冷却速度に追いつかない。

- 1) 結晶核ができにくい場合
- 2) 冷却速度が速すぎる場合

準安定状態 [metastable state]

熱力学では、第1種相転移にとまなう非常に寿命の長い非平衡状態をいう。

温度を変えていくとき、転移点で異なる相(または変態)に移らず、もとの相(または変態)がそのまま続くことがある。この踏越し現象(独 berschreitungerscheinunge n)によって生ずる状態は準安定相(metastable phase)とよばれる。転移点を高温側から越えるとき 過冷却状態、低温側から越えるとき 過熱状態とよぶ。

初期温度、温度変化の速さによらない定まった状態である。

相転移が臨界点をもつ場合(臨界状態には、そこで準安定状態は消失する。

また不純物、触媒、外界からの刺激などにより寿命がいちじるしく短縮され、その温度に対応する熱平衡状態に移る。準安定状態が存在する理由は、相間の境界面に働く表面張力などの影響で 最小仕事が相転移過程の途中に極大部を生ずることにある。例えば気体中に生ずる液滴はある限界以下の小半径では存在できず消えてしまう。この限界以上の半径をもつ液滴が ゆらぎとして発生し、これが成長して液相に移る確率は臨界点から遠方では極めて小さい。これが過冷却気体の生ずる理由である。合金などを急冷(quench)して得られる状態は、初期温度、冷却の速さに依存し、むしろ不安定であるが低温度であるために真の熱平衡への移行が極端におそくなっている場合で、準安定状態とは厳密には区別される。(理化学辞典)

寒剤 [freezing mixture]

実験室などで手軽に低温度を得るための混合物。また、液体窒素、液体ヘリウムなどを総称するのにも用いる。氷と塩類とを混合すると、氷は融解して融解熱を吸収し、塩類の結晶はその融けた水に溶解して熱を吸収するから、温度は漸次低くなり、あらかじめ共融混合物(含氷晶)の組成に調整しておけば、混合物の温度は氷とその塩類との共融点(含氷晶点)まで下がり、不変系となる。実際に使用される寒剤の例を表に示す(組成は質量%)。

氷を用いなくても共融点の低いものは寒剤として用いられる。たとえばエチルアルコールとドライアイスとの混合物では−72℃、エチルエーテルとドライアイスとでは−77℃の低温が得られる。(理化学辞典)

2種またはそれ以上の物質を混合して低温を得る材料。氷と塩類の混合物は、氷の融解熱とその溶けた水への塩の溶解熱がいずれも吸熱のため混合物の温度が低下するのを利用する。温度低下は混合物の共融点で止まって一定値になる。実験室で利用する氷と塩類の組合せを到達最低温度とともに表1に示す。しかし、氷と塩類の混合物を共融点に到達させることは技術的に容易ではない。ドライアイスと有機溶媒を混ぜて有機溶媒の融点近くの泥状物質を利用する場合も多い。この場合は、ドライアイスの蒸発熱による有機溶媒の温度降下を利用する。各種有機溶媒とドライアイスの混合物の到達温度を表2に示す。さらに低温を得る寒剤として、液体窒素を有機溶媒に入れてかくはんし、泥状にして用いる。混合溶媒(たとえば n-ペンタン64.5%、メチルシクロヘキサン24.4%、n-プロパノール11.1%)を液体窒素とともに用いると−180℃以下の寒剤ができる。この場合も液体窒素の蒸発熱を利用したものである。なお、液体酸素や液体空気と有機溶媒の混合は、きわめて危険であり絶対に行ってはいけない。(世界大百科)

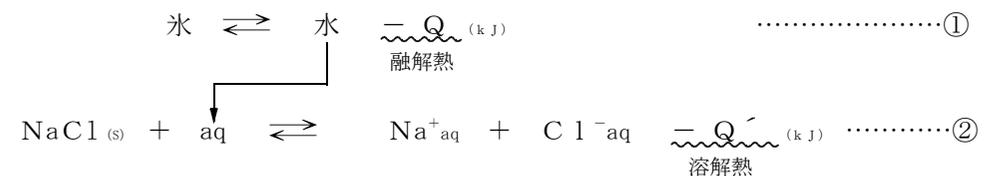
表1-氷と塩類の寒剤

[塩]	[氷100gに対する塩の量]	[到達最低温度]
炭酸ナトリウムNa ₂ CO ₃	20g	−2.0℃
塩化カルシウム6水和物CaCl ₂ ・6H ₂ O	41g	−9.0℃
塩化カリウムKCl	30g	−10.9℃
塩化アンモニウムNH ₄ Cl	25g	−15.4℃
硝酸アンモニウムNH ₄ NO ₃	45g	−16.8℃
塩化ナトリウムNaCl	33g	−21.3℃
塩化カルシウム6水和物CaCl ₂ ・6H ₂ O	81g	−21.5℃
硫酸H ₂ SO ₄ (66.2%)	23g	−25℃
	40g	−30℃
塩化マグネシウムMgCl ₂	85g	−34℃
硫酸H ₂ SO ₄ (66.2%)	81g	−37℃
塩化カルシウム6水和物CaCl ₂ ・6H ₂ O	123g	−40.3℃
	143g	−55℃

表2-有機溶媒とドライアイス混合物の寒剤

[有機溶媒]	[到達最低温度]
エチレングリコール	−15℃
四塩化炭素	−23℃
3-ヘプタノン	−38℃
アセトニトリル	−42℃
シクロヘキサン	−46℃
ジエチルカルビトール	−46℃
クロロホルム	−77℃
エチルアルコール	−72℃
アセトン	−77℃
ジエチルエーテル	−100℃

○濃度大の食塩水では、氷は溶けて水になる(凝固点降下)。その水に食塩が、また溶け込む。それを繰り返す。



①も②も、どちらも吸熱反応。また、どちらも エントロピー (乱雑さ) は増大。

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ($\Delta H < T\Delta S$) のときは、吸熱反応・融解・溶解を継続するが、温度が下がり到達最低点(共晶点)になると融解・溶解は起きなくなる。このとき、 $\Delta G = 0$ であり、 $\Delta H = T\Delta S$ となっている。

