



第6回 科学の甲子園 全国大会

実技競技①「袋田の滝の凍結」

解答例と解説

【解答例】（試行実験結果）

課題 1 (1)

1. 実験で使用したビフェニルの質量

10.00 g

2. ビフェニルの冷却時間と温度〔℃〕の測定データ

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	79.0	77.8	76.8	75.7	74.5
1 分	73.5	72.4	71.4	70.5	69.5	68.8
2 分	68.3	68.2	68.3	68.3	68.3	68.3
3 分	68.3	68.3	68.3	68.3	68.3	68.3
4 分	68.3	68.3	68.3	68.3	68.3	68.3
5 分	68.3					

3. 冷却曲線 グラフ用紙 1 参照

4. ビフェニルの凝固点

68.3 ℃

課題 1 (2)

1. 課題 1 (1)のビフェニルに加えた未知物質 X の質量（積算値）

1 回目	2 回目	3 回目
0.20 g	0.40 g	0.80 ^{注)} g

注) 試行実験のため、約 2 倍の量を溶かした。

2. 未知物質 X のビフェニル溶液の冷却時間と温度〔℃〕の測定データ

1 回目の測定結果

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	78.8	77.7	76.5	75.5	74.4
1 分	73.4	72.4	71.3	70.3	69.5	68.6
2 分	67.9	67.0	66.5	66.1	67.0	67.0
3 分	67.0	67.0	67.0	67.0	67.0	67.0
4 分	67.0					
5 分						

2 回目の測定結果

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	79.0	77.7	76.6	75.5	74.5
1 分	73.6	72.7	71.6	70.6	69.7	68.9
2 分	68.0	67.1	66.2	65.5	64.8	65.6
3 分	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8
4 分	65.8					
5 分						

3 回目の測定結果

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	78.8	77.7	76.7	75.6	74.5
1 分	73.5	72.5	71.4	70.4	69.5	68.6
2 分	67.7	66.8	65.8	65.0	64.2	63.5
3 分	62.8	62.2	61.5	60.9	60.3	62.4
4 分	63.0	63.2	63.3	63.3	63.3	63.4
5 分	63.4	63.3				

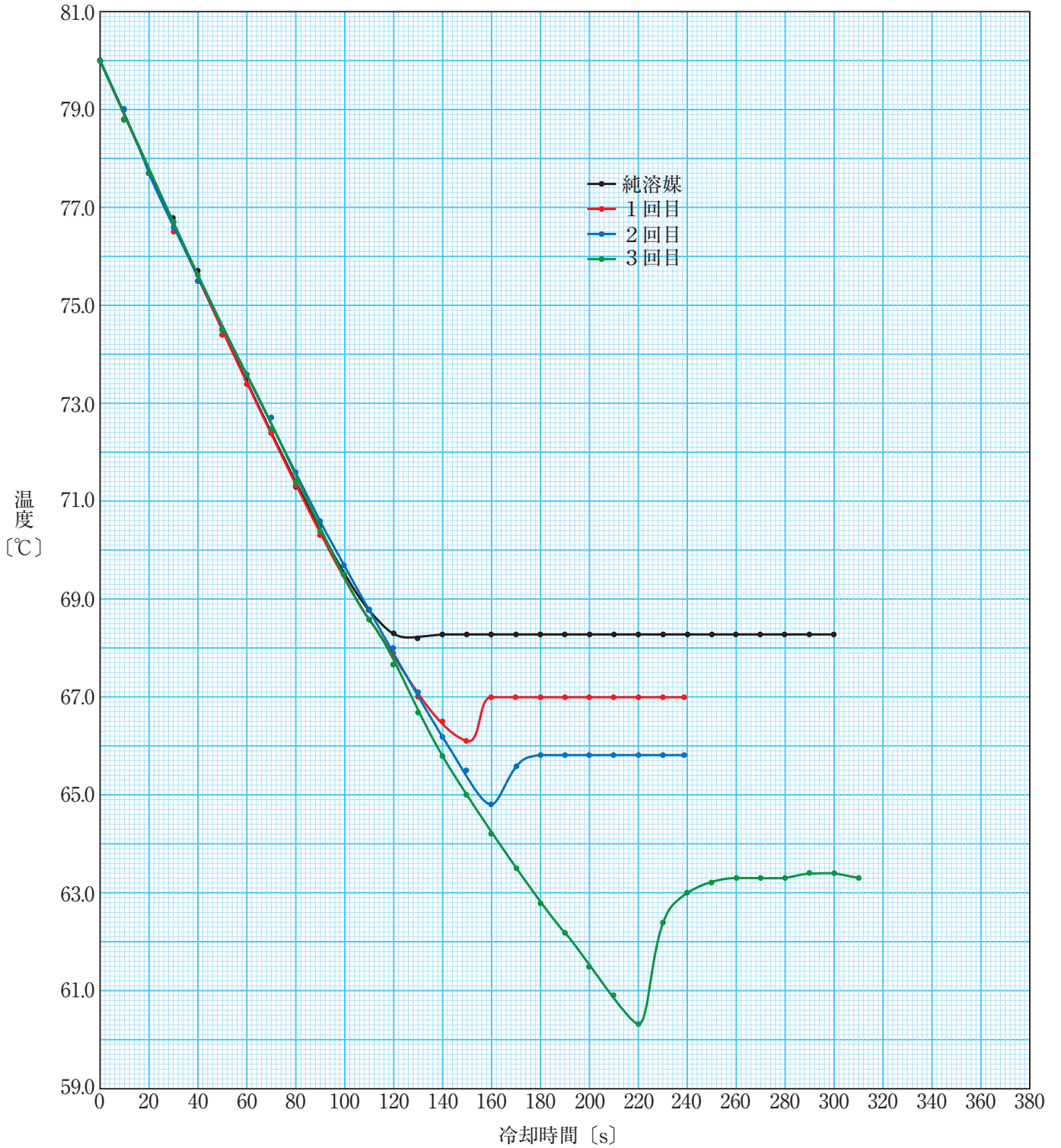
3. 冷却曲線 グラフ用紙 1 参照

4. 未知物質 X のビフェニル溶液の凝固点

1 回目	2 回目	3 回目
67.0 ℃	65.8 ℃	63.3 ℃

グラフ用紙 1

課題 1 (1), (2)



ビフェニルと未知物質 X のビフェニル溶液の冷却曲線

課題 2 (1)

1. 実験で使用したビフェニルの質量

10.00 g

2. ビフェニルの冷却時間と温度〔℃〕の測定データ

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	78.7	77.7	76.4	75.3	74.2
1 分	73.2	72.2	71.3	70.2	69.5	68.7
2 分	68.1	68.2	68.3	68.3	68.3	68.3
3 分	68.3	68.3	68.3	68.3	68.3	68.3
4 分	68.3					
5 分						

3. 冷却曲線 グラフ用紙 2 参照

4. ビフェニルの凝固点

68.3 ℃

課題 2 (2)

1. 課題 2(1)のビフェニルに加えた未知物質 Y の質量 (積算値)

1 回目	2 回目	3 回目
0.20 g	0.40 g	0.80 ^{注)} g

注) 試行実験のため、約 2 倍の量を溶かした。

2. 未知物質 Y のビフェニル溶液の冷却時間と温度〔℃〕の測定データ

1 回目の測定結果

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	78.9	77.8	76.7	75.6	74.6
1 分	73.7	72.7	71.8	70.9	70.0	69.1
2 分	68.3	67.6	67.0	67.4	67.6	67.6
3 分	67.6	67.6	67.6	67.5	67.5	67.5
4 分	67.5					
5 分						

2 回目の測定結果

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	78.8	77.7	76.7	75.7	74.7
1 分	73.8	72.9	72.0	71.0	70.0	69.2
2 分	68.4	67.6	66.7	66.0	66.7	66.9
3 分	66.9	66.9	66.9	66.9	66.8	66.8
4 分	66.8					
5 分						

3 回目の測定結果

冷却時間	0 秒	10 秒	20 秒	30 秒	40 秒	50 秒
0 分	80.0	79.0	77.9	76.8	75.7	74.8
1 分	73.9	72.9	72.0	71.0	70.1	69.3
2 分	68.5	67.7	66.9	66.0	65.2	64.5
3 分	64.0	65.2	65.5	65.5	65.5	65.5
4 分	65.5					
5 分						

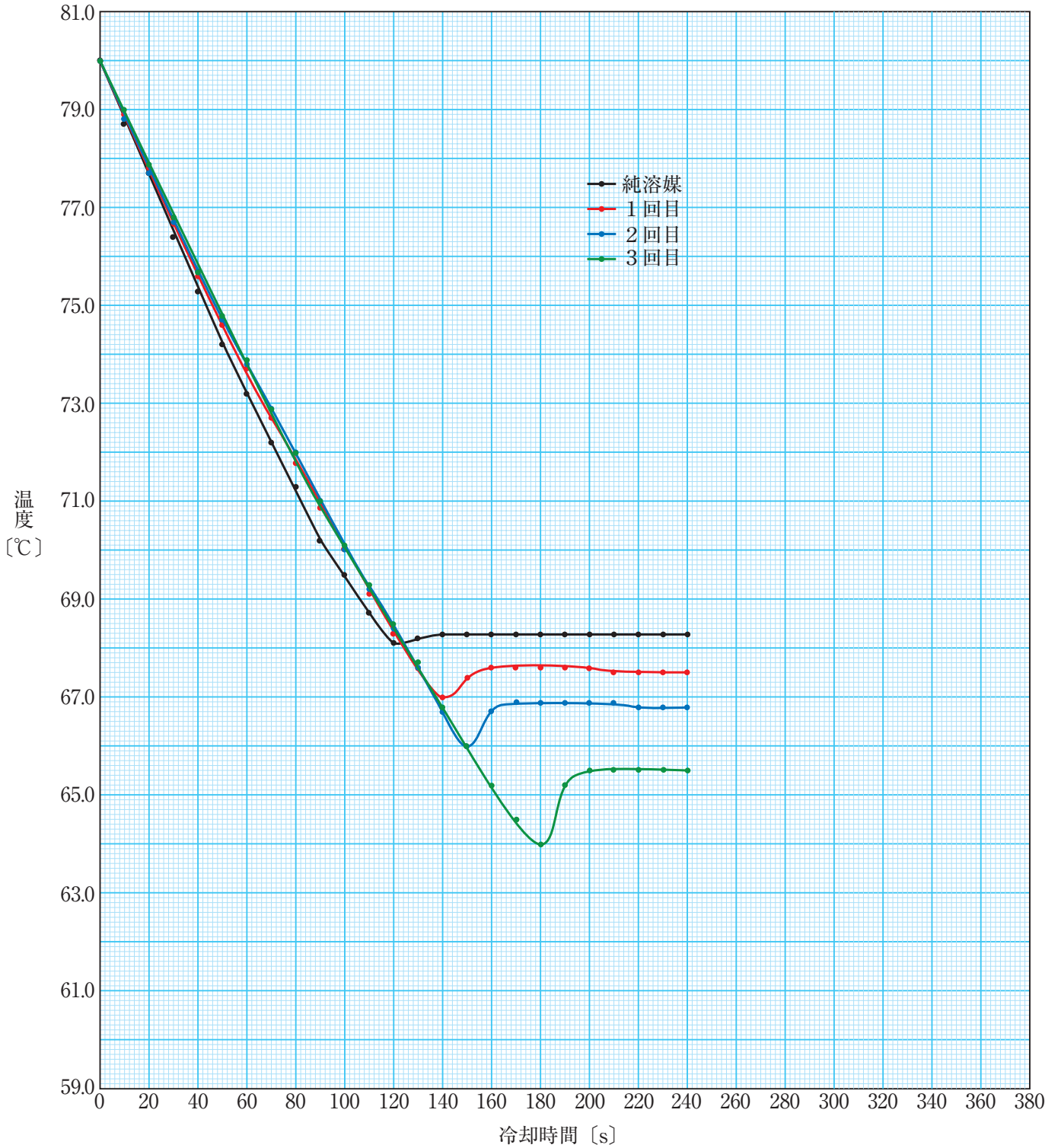
3. 冷却曲線 グラフ用紙 2 参照

4. 未知物質 Y のビフェニル溶液の凝固点

1 回目	2 回目	3 回目
67.5 ℃	66.8 ℃	65.5 ℃

グラフ用紙 2

課題 2 (1), (2)



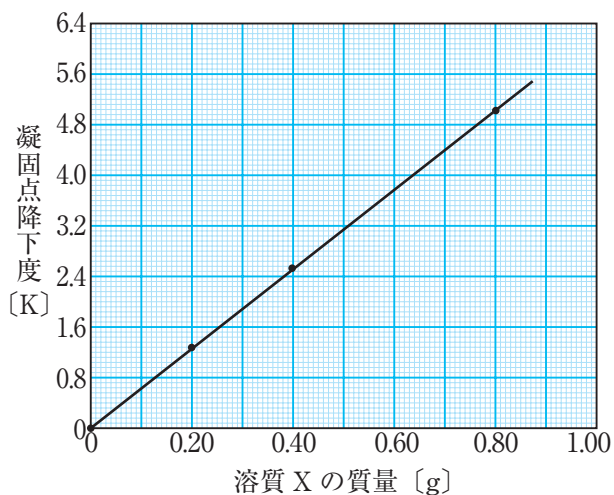
ビフェニルと未知物質 Y のビフェニル溶液の冷却曲線

課題 3

(1) 溶質の質量 w [g] と凝固点降下度 Δt [K] の関係を表すグラフ

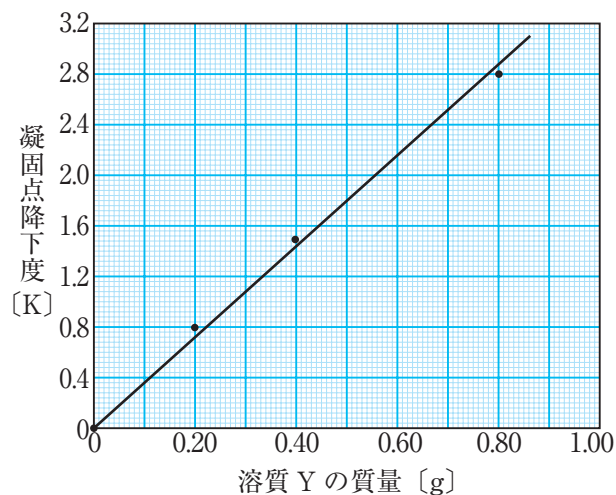
溶質 X	w	0	0.20	0.40	0.80
	Δt	0	1.3	2.5	5.0
溶質 Y	w	0	0.20	0.40	0.80
	Δt	0	0.8	1.5	2.8

グラフ用紙 3



未知物質 X の質量と凝固点降下度の関係

グラフ用紙 4



未知物質 Y の質量と凝固点降下度の関係

(2) 未知物質 X, Y を同定した結果

未知物質の候補	グルコース	安息香酸	ナフタレン	カンファー	アントラセン	ステアリン酸
分子量 (理論値)	180	122	128	152	178	284

分子量の計算結果

・ w - Δt グラフ (グラフ用紙 3, 4) の直線の傾きから求めた分子量

X	Y
125	219

同定の結果

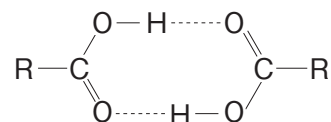
未知物質	X	Y
物質名	ナフタレン	安息香酸

(3) 未知物質 X, Y の同定の根拠

1) 未知物質 X について、課題 3(1)グラフ用紙 3 の直線の傾きは $\frac{K_f}{M \cdot W}$ を表し、 $K_f = 7.8 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、 $W = 10 \times 10^{-3} \text{ kg}$ であるから、未知物質 X の分子量 M は 125 となる。また、1 回目～3 回目の実験データから $M = \frac{K_f \cdot w}{\Delta t \cdot W}$ で求めた分子量の平均値は 123 となる。分子量の値から未知物質 X の候補は安息香酸とナフタレンに絞られるが、安息香酸は未知物質 Y の候補であることを考慮することにより、未知物質 X はナフタレンであると同定した。

2) 未知物質 Y について、グラフ用紙 4 の直線の傾きから求めた分子量及び 3 回の実験結果のデータから求めた平均分子量は、それぞれ 219, 209 となったが、これらの分子量の実験値と未知候補物質の分子量を比較すると該当する物質がない。なお、グルコースの分子量(180)は比較的实验値に近いが、グルコースはヒドロキシ基を多く持つため無極性溶媒のビフェニルには溶解しないと考え、候補から除外した。

しかし、安息香酸及びステアリン酸はカルボキシ基を持ち、図のように分子間水素結合により二量体を形成する可能性が考えられるため、二量体を 100 % 形成するものと仮定して、それぞれの(見かけの)分子量を求めると、安息香酸は 244、ステアリン酸は 568 となり、二量体形成が 90 % 程度と仮定すれば、安息香酸の実験値はさらに理論値と近い値になる。



また、安息香酸はフェニル基を持つことから、ビフェニルに十分溶解することが想定される。

以上の考察により、未知物質 Y は安息香酸であると同定した。

課題 4 (考察例)

例 1 なぜ、凝固点は降下するのか

水を例に考察する。図 A では 0°C の水を 0°C の水に入れた状態を表している。 0°C では、氷も水も両方とも存在することができるので、図では氷から水に変化する分子と、水から氷に変化する分子を 3 本ずつの矢印で表し、平衡状態にあることを示している。これにより、氷の大きさは変化せず、一定である。図 B では図 A の状態に 0°C に冷やしたシヨ糖を加えて、シヨ糖の水溶液にした状態を表している（シヨ糖の分子を \bigcirc で表す）。すると、シヨ糖は水の中に分散するので、水から氷に変化する分子を妨害するが、氷から水に変化する分子の数は変わらない。その結果、温度は 0°C のままだが、凝固する水分子の方が融解する水分子よりも少なくなるので、氷は融ける。この融けた水を再び凍らせるには 0°C よりも温度を下げなくてはならない。これが凝固点降下の理由である。

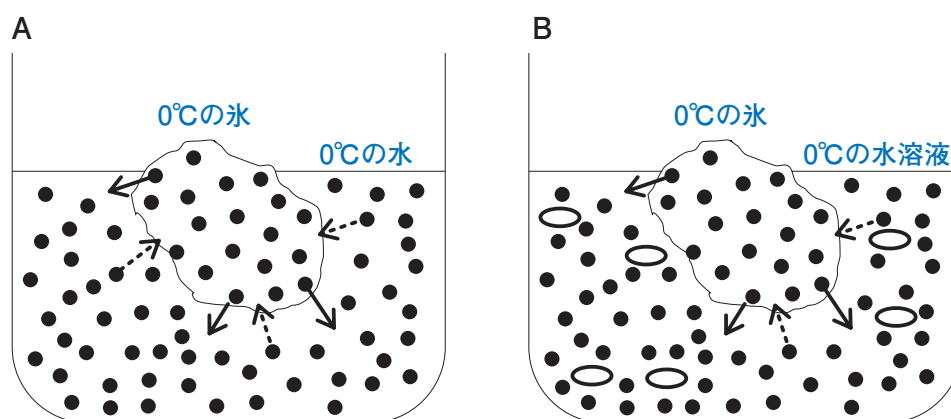


図 純溶媒(A)と希薄溶液(B)の模式図

例 2 過冷却について

液体のビフェニル分子が凝固する過程に移行するためには、物理的刺激によって核となる微小な相を生成させる必要があるが、安定した状態では微小相の発達が不十分で、相転移が起こらず、凝固点以下でも液体状態が継続する過冷却となる。微小相の発達によって凝固が急速に起こると固液平衡の状態に達し、この間の温度は凝固点で一定となる。

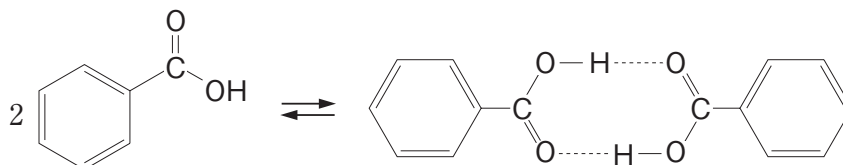
例 3 実験誤差について

ナフタレンについて、試行実験で求めた分子量の誤差は 2.3 ~ 3.9 % である。誤差の原因としては、電子天秤やデジタル温度計などによる測定の誤差のほか、薬品を秤量する際の誤差、攪拌の仕方による溶液の不均一性に起因する誤差が考えられる。本実験における温度及び溶質の質量は有効数字 2 桁で測定を行っている。このことから、数パーセントの誤差を含む結果となることは致し方ないと考えられる。

例 4 課題 3 について

グラフ用紙 4 で直線の傾きが安息香酸の濃度が増えるにつれて小さくなっているのは、安息香酸の濃度が増えるにつれ、分子同士の距離が縮まるために下図のように、二量体を形成する割合が増えるためである。(データをもとに会合率を、2分子会合している安息香酸の割合を x [%] とし、

「 $244 \times \frac{x}{100} + 122 \times \frac{100-x}{100} = \text{実験値で算出された分子量}$ 」の計算式で求めることができる。)



例 5 安息香酸の二量体形成について

ビフェニルに溶けた安息香酸の物質質量が増加すると、安息香酸 2 分子間の水素結合形成が進んで二量体が多く存在するようになり、凝固点降下度から求めた平均分子量は、安息香酸二量体の分子量 ($122 \times 2 = 244$) に近づいていくと考えられる。

ここで、安息香酸の X [%] が二量体を形成したとき、凝固点降下度から求めた平均分子量 M_{av} は、加えた安息香酸の物質質量を a [mol]、分子量を M とすると、

$$M_{av} = \frac{aM}{\left(\frac{a}{2} \times \frac{X}{100}\right) + a\left(1 - \frac{X}{100}\right)} = \frac{200M}{200 - X}$$

で求められるから、ビフェニル 10.00 g (6.5×10^{-2} mol) に溶かす安息香酸を 0.20 g (1.6×10^{-3} mol), 0.40 g (3.3×10^{-3} mol), 0.80 g (6.6×10^{-3} mol) と増加させたとき、凝固点降下度から求めた平均分子量によって安息香酸の二量体の割合を計算すると、75 %, 83 %, 91 % と二量体の割合が増加していることが考えられる。

【解説】

凝固点降下の定量実験は、水溶液で広く行われており、一部の教科書には有機溶媒を用いた方法も記載されている。いずれも氷水やこれに塩類を加えた冷媒を用いて行うことが一般的である。本実験では、常温で固体の有機化合物であるビフェニルを加熱して溶媒に用いた。これにより冷媒が不要となり、冷媒の準備が必要なくなるとともに、状態変化の様子が観察しやすくなる。また、ビフェニルは水に比べてモル凝固点降下が大きく、凝固点降下における温度変化が測定しやすい。

本実験では、溶媒にビフェニルを用いた凝固点降下の実験から、溶質のナフタレン(分子量 128)、安息香酸(分子量 122)、それぞれを同定することを目的とした。なお、安息香酸を溶質とする凝固点降下では、液体のビフェニル中において、安息香酸分子が分子間水素結合によって二量体を形成していることを推定することができる。

課題 1, 2

各サンプルについて、加える前・1回添加・2回添加・3回添加の4回の温度変化を測定し、グラフを作成する。さらにグラフから凝固点を読み取る。これを2種類のサンプルそれぞれについて行う。

ビフェニルの凝固点は 70.5°C (化学便覧)、 69.5°C (米国国立標準技術研究所 NIST データベース、1980 年以降のデータ平均) など文献によって差はあるが、本実験の条件ではおおむね $69.0 \sim 69.4^{\circ}\text{C}$ となった。なお、ビフェニルは試薬特級(重量パーセント 98.0)をそのまま使用した。

ビフェニルに溶質となる物質を添加すると、凝固点降下が見られる。冷却曲線のグラフから、それぞれの凝固点、及び凝固点降下度を求める。この際に、冷却曲線の冷却中の部分と、過冷却が終了した後の部分を結んで凝固点を求める必要がある。

溶媒のみでは凝固点から凝固が終わるまで温度は理論上一定となる。しかし多くの物質の場合には、溶液にすると過冷却が破れて凝固が観察された以降も温度の低下が見られる(図)。本実験では凝固後も温度の低下はごくわずか、あるいはほぼ見られないことから、それぞれの凝固点は比較的容易に求めることができる。

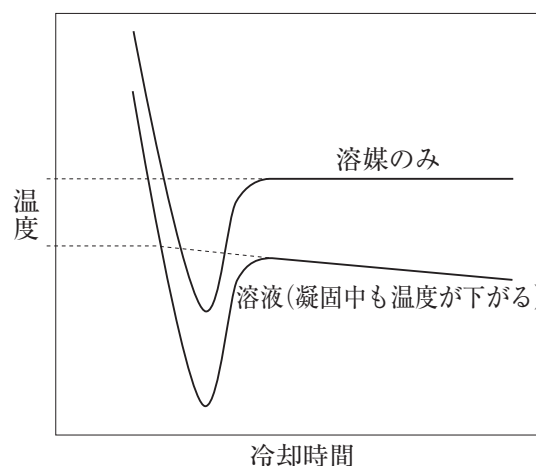


図 凝固点の求め方

課題 3

各サンプルについて、横軸を加えた溶質の質量、縦軸を凝固点降下度とするグラフを作成する。その傾きと、与えられたビフェニルのモル凝固点降下 $K_f = 7.8 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ (化学便覧) から、それぞれのおよその分子量を求める。凝固点降下度 Δt と、溶質として加えた物質の質量から、有効数字 2 桁で求められればよい。

結果から、Xは120～130、Yが200～250程度の分子量であることが求められる。そこからXはナフタレンであることが推定される。しかしYは、これだけでは選択枝の物質のいずれにもあてはまらないように思われる。しかし構造式から考察すると、ビフェニルは無極性物質であるが、選択枝にあげられている安息香酸とステアリン酸は、カルボキシ基同士で分子間の水素結合を形成し、二量体としてビフェニル中に存在している可能性を考慮する必要がある。そのことを踏まえると、Yは安息香酸と決することができる。

なお、選択枝にあげた他の物質について実験を行った結果を紹介したい。

カンファーはビフェニルに溶解し、凝固点降下度もほぼ予想通りの結果となった。

ステアリン酸はビフェニルに溶解し、凝固点降下度は予想よりも小さい値となり、有効数字1桁からは議論が難しいが、二量体を形成していることが考えられる結果となった。

アントラセンはビフェニルに溶解せず、ビフェニル(液体)中に分散する様子が見られた。

グルコースはビフェニルに溶解せず、下層に沈んでいた。

課題4

解答例として5つほど考察例をあげたが、実験の観察や結果、課題に対して、様々な視点で考察をする習慣を身につけてほしい。

実験の誤差については、温度及び溶質の質量は有効数字2桁で測定している。このことから、数%の誤差は受け入れなければならないことを考慮した上で考察しているかどうかを判断したい。

濃度による安息香酸の会合度については、差が見られる場合もあるが、低濃度の場合には、凝固点降下度から有効数字1桁の場合もあるので、有為な差が見られない場合もある。

ここで、高等学校「化学」の教科書に記載されている凝固点降下の実験と本実験を比較してみる。

- ・ 教科書では、溶媒として、水(凝固点 0°C)やシクロヘキサン(凝固点 6.5°C)を使用している場合が多いが、いずれも冷媒として氷(氷+塩)を必要とする。冷媒があることによって、凝固の様子を観察を妨げる。本実験では加熱→空冷なので状態変化を観察しやすいが、加熱操作におけるやけどの注意が必要になる。
- ・ 水はモル凝固点降下が $1.85\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ と小さく、溶液の濃度を上げるか、より精密な温度計を用いることが必要となる。
- ・ シクロヘキサンはモル凝固点降下が $20.2\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ と大きく、低濃度の溶液で凝固点降下が観察できるが、温度低下とともに粘性が上がり、温度を均一に保つことが難しくなる。

参考文献 平松茂樹, 平成28年度全国理科教育研究大会発表要旨集(2016年)