



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 19 浸透圧による分子量の決定

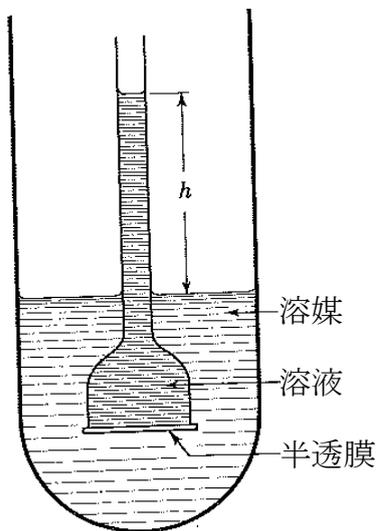
浸透圧の測定は、高分子のような大きな分子の分子量を決定するために用いられる手法の一つである。浸透圧を測定する装置である浸透圧計は、純溶媒と溶液を隔てる半透膜から構成される。半透膜を通じて純溶媒側から溶液側へ向かう、濃度勾配に由来する溶媒の流れは浸透と呼ばれる。

ポリ塩化ビニル(PVC)は汎用的に用いられるプラスチックであり、連鎖重合反応によって合成される。連鎖重合反応では単量体が成長鎖に付加する。典型的な連鎖重合反応は、開始、成長および停止反応と呼ばれる三つの主な段階を伴う。停止段階では、二本の成長鎖が反応し、一本の不活性鎖（再結合による停止）もしくは二本の不活性鎖（不均化による停止）が形成される。

PVC の分子量を浸透圧測定によって決定するため、295K において 7.0g の PVC をシクロヘキサノン($C_6H_{10}O$)に溶解し、1.0L の溶液を調整した。浸透圧計の一室に密度 $0.980g\cdot cm^{-3}$ の溶液を、もう一室には純溶媒であるシクロヘキサノンを同じ水位で満たした。ある時間が経った後、溶液側の水位が上昇し、平衡状態での水位差は 5.10cm となった。

- 浸透圧と PVC の平均分子量を求めよ。(水銀の密度は $13.6 g\cdot cm^{-3}$ 、重力加速度 g は $9.81 m\cdot s^{-2}$ である。) (訳注：なお、半透膜を通じた溶媒の移動による溶液の濃度変化は無視できるとする。)
- 速度論的連鎖長 \bar{v} は、開始段階で生成された活性中心の数と消費された単量体の数の比であり、停止反応機構を推定するために用いられる。塩化ビニルから PVC を合成する連鎖重合反応において、開始段階で生成された活性中心の濃度は $1.00\times 10^{-8} mol/L$ 、単量体濃度の変化量は $2.85\times 10^{-6} mol/L$ であった。速度論的連鎖長 \bar{v} を計算せよ。
- 停止反応は再結合と不均化のどちらか。
- 純溶媒であるシクロヘキサノンの蒸気圧は、 $25^{\circ}C$ で 4.33torr である。PVC 溶液の蒸気圧を計算せよ。
- 純溶媒であるシクロヘキサノンの凝固点は $-31.000^{\circ}C$ である。PVC 溶液の凝固点が $-31.003^{\circ}C$ であるとしたとき、シクロヘキサノンのモル凝固点降下定数を求めよ。

訳注：浸透圧計について



左図に浸透圧計の模式図を示す。溶液を溶媒と半透膜で隔てられた中央の容器に入れ、溶液側の水位の上昇 h を読み取ることで浸透圧を決定する。

図は D. P. Shoemaker & C. W. Garland, "Experiments in physical chemistry" (McGraw-Hill, 1962) p274 より引用