



Tokyo Gakugei University Repository

東京学芸大学リポジトリ

<http://ir.u-gakugei.ac.jp/>

Title	パソコンを活用した基本的な物理化学実験 : NaClの溶解熱の測定(fulltext)
Author(s)	生尾,光; 吉永,裕介; 小川,治雄
Citation	東京学芸大学紀要. 自然科学系, 65: 17-21
Issue Date	2013-09-30
URL	http://hdl.handle.net/2309/134195
Publisher	東京学芸大学学術情報委員会
Rights	

パソコンを活用した基本的な物理化学実験

—— NaClの溶解熱の測定 ——

生尾 光*・吉永 裕介*・小川 治雄*

分子化学分野

(2013年5月28日受理)

IKUO, A., YOSHINAGA, Y. and OGAWA, H.: A basic experiment program of physical chemistry utilizing PC - Determination of heat of NaCl dissolution-. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Div. Nat. Sci., **65**: 17-21. (2013)

ISSN 1880-4330

Abstract

An experiment program titled "Determination of heat of NaCl dissolution" was developed for an undergraduate physical chemistry laboratory class of the third year level students in Tokyo Gakugei University. The program is composed of four parts: i) determination of heat of the dissolution to water; ii) statistical data processing using a spreadsheet-type program on personal computer; iii) calculation of enthalpy change of the hydration; and iv) estimation of the hydration number by entropy calculation.

Key words: experiment program, physical chemistry laboratory, heat of dissolution, NaCl

Department of Molecular Chemistry, Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501, Japan

要旨: 実験プログラム「NaClの溶解熱の測定」を東京学芸大学の3年生に開講している「物理化学実験」向けに開発した。プログラムは4つの部分からなる: i) 水への溶解熱の測定; ii) パソコン中の表計算ソフトを用いた統計処理; iii) 水和のエンタルピー変化の計算; iv) エントロピー計算による水和数の推定。

* 東京学芸大学 (184-8501 小金井市貫井北町 4-1-1)

1. 緒言

系統的な分子化学分野のカリキュラム体系にあって、3年前期の専攻に関する科目として3つの専門実験（物理化学実験、無機分析化学実験、および有機化学実験）が設定されている¹⁾。専門実験はこれまで履修してきた化学の基礎科目を基に应用展開する授業として位置づけられている。また、この3つの専門実験は卒業研究をおこなうために必要な科目であり、4年次の卒業研究に生かされる化学的技能、能力を養う授業でもある。物理化学実験は、3つの専門実験のうちの一つであり、本報告の塩化ナトリウムの溶解熱測定のために、塩化ナトリウムの結晶を用いたアボガドロ定数の測定²⁾、安息香酸のアルミナへの吸着¹⁾や、そしてジフェニルピクリルヒドラジル（DPPH）及びペリレンのESRシグナル測定等の実験テーマが設定・運用されている。

熱力学に関する実験は物理化学の基礎として重要なため、多くの大学の化学実験書にその記載が認められる³⁾。その多くが、反応熱を題材とした実験テーマであり、内容は実験から直接導かれるエンタルピー変化の扱いまでにとどまり、エントロピーについての内容は見受けられない。我々は物質としてもなじみ深い塩化ナトリウムを対象としてその溶解熱を測定し、エントロピー計算により水和数を導出する迄を到達点とした専門実験プログラムを開発した。プログラムは熱量の測定原理の習得ばかりでなく、データの解析に基づく物理化学的考察（熱力学的な系の取扱い）や、Excelを利用した統計処理技術などの技能の獲得がなされるように配慮されている。

2. 物理化学実験の受講対象と運営

受講対象は、本学教育学部における理科教室または自然環境科学教室に所属する学生のうち分子化学分野に配属されている学生（教育系：初等教育教員養成課程・理科選修、中等教育教員養成課程・理科専攻、教養系：環境教育課程・自然環境科学専攻）であり、平成24年度の受講生は合計35名であった。

学生は3人で班を構成し、割り振られた同じテーマを3班が平行して実験を行う。1テーマは、週1日、午後の2授業枠分で実験が行われ、原則として2週間をかけて完結する。

物理化学実験担当は、物理化学の領域を担当する3人の教員と2～3人のティーチングアシスタント（TA）からなるチームティーチングにより運営され

る。実験場所としては、化学第3実験室を中心に、化学実験準備室、化学作業室、化学共通機器室、ESR測定室、および情報処理センター端末教室の設備を駆使して実験が展開される。

3. 実験の展開

3. 1 実験の目標

具体的には塩化ナトリウムの水への溶解による温度変化を測定することにより得られた値から溶解熱を求める。得られた溶解熱の値と文献値から塩化ナトリウムのボルン・ハーバーサイクルを完成させ、水和のエンタルピー変化を算出する。さらに、水和のエントロピーの計算をすることで塩化ナトリウムの水和数を推定する。本実験を通じて、シンプルな実験から熱力法則の理解や計算手法など多くのことを習得することが期待される。本実験で実測した物理パラメータを用いて熱力学的なデータの解釈の手法や統計的取り扱いを習得することを目標とする。

3. 2 実験の概要

具体的な実験内容の概略を週単位でまとめたものを示す。

第1週

1. 塩化ナトリウムの溶解度に基づき実験条件を決定する。
2. 氷を用いて電子温度計の補正をする。
3. 実験装置の熱容量の測定をする。
4. 塩化ナトリウム溶解による温度変化を測定する。（実験ノートのグラフ欄に塩化ナトリウムの質量と温度変化の関係を作図し、直線関係を確認しながら実験を行う）

第2週

1. Excelを利用して回帰直線を作図する。
2. t-分布表を利用し、直線性を検定する。
3. 直線の切片から溶解熱を求める。
4. ボルン・ハーバーサイクルを作成し水和のエンタルピー変化を算出する。
5. 水和のエントロピー変化を計算し、水和数を推定する。
6. 溶解や水和におけるギブスの自由エネルギー変化を計算する。

第1週は、解析に値するデータを得ることに焦点を

表1 実験装置の熱容量

	T_1 / K	T_2 / K	T_3 / K	$T_3 - T_1 / K$	$T_2 - T_3 / K$	d / gcm^{-3}	$C_s / \text{J K}^{-1}$	
1	289.4	314.4	313.2	23.8	1.20	0.9913	83.7	83.7
2	289.4	314.7	313.7	24.3	1.00	0.9912	68.3	
3	289.4	314.9	313.8	24.4	1.10	0.9911	74.8	
4	289.4	315.0	313.8	24.4	1.20	0.9911	81.6	81.6
5	289.4	315.0	313.8	24.4	1.20	0.9911	81.6	81.6
6	289.4	315.3	313.9	24.5	1.40	0.9910	94.8	
7	289.4	314.7	313.5	24.1	1.20	0.9912	82.6	82.6
							average	82.3

T_1 : 開始前の水温, T_2 : 投入前の水温, T_3 : 投入後の水温

d : 温度 T_2 における水の密度 (文献値¹⁾ を内挿)

$$C_s: \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \times d \times 400 \times (T_2 - T_3)}{(T_3 - T_1)}$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$: 温度 T_2 における水の比熱 $4.178 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1) 日本化学会編, 化学便覧基礎編Ⅱ改訂第3版 (1975) 251.

しほり, 実験から得られるデータをその場で整理する。第2週はデータロガー中のデータをPCに取り込み, PCを用いたデータの統計的処理や熱力学的演習に集中できるように構成されている。

3. 3 学生への課題

学生には以下の7つの課題が与えられる。

- 1) 実験装置の熱容量とその誤差範囲を示せ。
- 2) 塩化ナトリウムの溶解によるエネルギー変化と物質量の関係の回帰分析の結果を示せ。
- 3) 溶解熱の値を示せ。
- 4) 塩化ナトリウムのボルン・ハーバーサイクルを作図し, 溶解のエンタルピー変化を示せ。
- 5) 格子生成のエンタルピー変化と溶解のエンタルピー変化から水和のエンタルピー変化を算出せよ。
- 6) 水和のエンタルピー変化を計算し, 水和数を推定せよ。
- 7) 溶解や水和におけるギブスの自由エネルギー変化を計算せよ。

実験から得られたデータを統計処理し, 溶解熱を求めた後に, ボルン・ハーバーサイクルの作成を行うことで実験結果の位置付けの理解を促し, 更に, 水和のエンタルピー変化の値からの水和数の推定やギブスの自由エネルギー変化を通して熱力学的パラメータの取扱を習得できるよう構成されている。

3. 4 レポートの評価

本実験テーマは, 課題に基づくレポートの作成とその報告を, 担当教員のオフィスアワー内における面接

形式で行い, レポートの受理をもって完結される。これを通じて一応の理解度 (熱測定の実験原理や熱力学的理論) と獲得技能 (データの統計処理や図表およびレポート作成), 討論能力 (与えられた課題についての質疑応答) が評価される。これら理解度や獲得技能が基準に達しない学生については, 基準に達するまでレポートの再提出が指示される。

3. 5 実験により得られた結果

実験プログラムを通じて, 得られた結果の一例を示す。測定装置は, ステンレス製デュワー瓶と発泡ポリスチレン製の蓋, マグネチック・スターラー, データ・ロガー付き電子温度計 (testo-735, 分解能: 0.001°C) により構成された。実験に先立ち, 電子温度計は氷により補正され, 使用された。

測定装置の熱容量は, 恒温槽で一定とした約 40°C の湯 400cm^3 を計り取り, 測定装置に入れた後の温度変化により測定された。7回の測定から中央値に近い4つのデータの平均から, 82.3 JK^{-1} と求めた (表1)。溶解熱の測定に際してはこの値を測定装置の熱容量とみなして測定を行った。

溶解熱の測定に際しては, 予め約 25°C の室温で2日以上保存された塩化ナトリウムと蒸留水が用いられた。まず, 質量を量った塩化ナトリウムが試料管に密栓され, 次にデュワー瓶に蒸留水 400 cm^3 が入れられ, 塩化ナトリウムを投入後, 素早く蓋と電子温度計がセットされ, マグネチック・スターラーで攪拌することで測定が開始された。塩化ナトリウムの質量を変えて5回の測定が行われた (表2)。塩化ナトリウムの質量と溶解による温度変化の関係がほぼ直線となるこ

表2 NaClの溶解熱測定の結果

	T_1 / K	T_4 / K	n / mol	$C_w / \text{mol kg}^{-1}$	$T_1 - T_4 / \text{K}$	Q / J	$\Delta H_{\text{dissol}} / \text{kJ mol}^{-1}$
1	297.447	297.403	0.017	0.043	0.044	77.17	4.4753
2	297.356	297.289	0.026	0.065	0.067	117.51	4.4996
3	297.438	297.350	0.034	0.086	0.088	154.34	4.4987
4	297.395	297.284	0.043	0.107	0.111	194.68	4.5355
5	297.365	297.231	0.052	0.129	0.134	235.02	4.5471

n : NaClの物質質量

C_w : NaClの重量モル濃度

Q : 溶解エネルギー: $Q = (C_s + d \times V \times C_{\text{H}_2\text{O}}) \times (T_1 - T_4)$

ΔH_{dissol} : 溶解エンタルピー: $\Delta H_{\text{sol}} = \frac{Q}{n}$

とが実験ノートのグラフ用紙への作図で確認された後、データ・ロガーをパソコンに接続し、Excelを用いて温度の経時変化を表示させ、温度変化後の直線から溶解開始時における外挿値を読み取った。各試料量における塩化ナトリウムの溶解熱が重量モル濃度に対してプロットされ、無限希釈における外挿値が読み取られた。本実験条件下では、溶解熱が 4.48 kJmol^{-1} と結論された(図1)。この値は文献値⁴⁾の 3.88 kJmol^{-1} より若干大きい値となった。

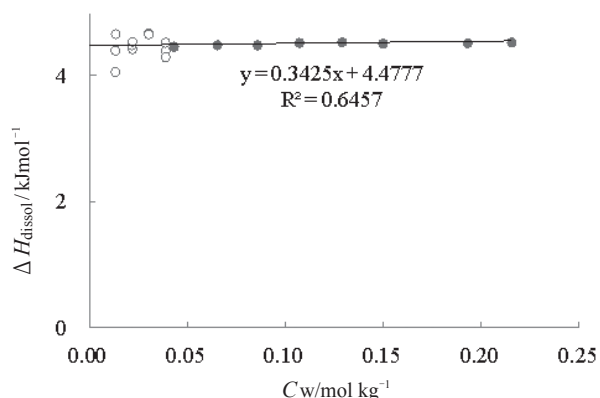


図1 NaCl溶解熱の濃度依存性

溶解熱の実測値と文献値を基にボルン・ハーバーサイクルが作成された。そこでは、格子エンタルピーが -787 kJmol^{-1} と計算され、水和エンタルピーは -783 kJmol^{-1} と求められた。資料⁵⁾に従い、水和のエントロピーの計算^{6, 7)}がなされ、水和数⁸⁾は約8と見積もられた。

4. おわりに

本実験プログラムの終了後のレポート提出の際の面接において、学生に対してこの実験プログラムに興味深かった点を述べさせた。その結果、「高校化学の教

科書に載っている実験を実際にやることができよかつた。」との意見があった。本実験プログラムで用いた実験手法は基本的だが高校の教育現場ではなかなか行われぬ実験であったことが窺われる。また、「簡単な実験ながら実験から求めた値を使って実際に熱力学的パラメータが求められる事がわかつた。」や「熱力学的パラメータの意味を実感した。」のような意見があり、実験から得られたデータを基に熱力学パラメータを導き出す一連の手法に興味を覚えたことが窺える。課題では、実験系における熱力学的パラメータの相関図を作成し、実測値の位置付けをさせた。「食塩が水に溶けるわけが分かるようになりました。」という意見や、「エネルギーを図やグラフ、式にすることで熱力学的パラメータの関係についてわかつた。」という意見からも分かるように、熱力学パラメータを具体的なイメージを持って習得できたものと考えられる。

以上、塩化ナトリウムの溶解熱の測定によるシンプルな実験とボルン・ハーバーサイクルやエントロピー計算を組み合わせることにより、データの統計的処理や熱力学の演習を含む学生実験向けの実験プログラムの提供が可能となった。

引用文献

- 1) 小川治雄, 井出裕子, 生尾 光, 長谷川貞夫, 寺谷敏介, 東京学芸大学紀要第4部門, 52, 13 (2000).
- 2) 生尾光, 江沼直樹, 寺谷敏介, 長谷川貞夫, 宍戸哲也, 小川治雄, 化学教育ジャーナル (CEJ), 8 (2), 採録番号 8-10 (2005).
- 3) 例えば, 千原秀明編, 物理化学実験法 第3版, p.168-172, 東京化学同人 (1988).
- 4) 日本化学会編, 化学便覧基礎編第3版, II-277, 丸善 (1984).

- 5) 生尾 光・吉永 裕介・長谷川 貞夫・小川 治雄, 東京学芸大学紀要 自然科学系, 59, 27 (2007).
6) 日本化学会編, 化学総説11 イオンと溶媒, p. 81 (1976).
7) J. P. Hunt, Metal Ions in Aqueous Solution, chapt. 2, Benjamin, New York (1963).
- 8) B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry, I chapt. 2, Butterworths, London (1954).