



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物理化学実験 : KC1の溶解熱の測定(fulltext)
Author(s)	生尾, 光; 吉永, 裕介; 長谷川, 貞夫; 小川, 治雄
Citation	東京学芸大学紀要. 自然科学系, 59: 27-35
Issue Date	2007-09-00
URL	http://hdl.handle.net/2309/70830
Publisher	東京学芸大学紀要出版委員会
Rights	

パソコンを活用した物理化学実験

—— KClの溶解熱の測定 ——

生尾 光・吉永 裕介・長谷川 貞夫・小川 治雄

分子化学分野*

(2007年5月25日受理)

IKUO, A., YOSHINAGA, Y., HASEGAWA, S., and OGAWA, H.: An experiment program of physical chemistry utilizing PC – Determination of heat of dissolution of KCl-. Bull. Tokyo Gakugei Univ. Natur. Sci., **59**: 27-35 (2007) ISSN 1880-4330

Abstract

We have developed an experiment program, “Determination of heat of dissolution”, for an undergraduate physical chemistry laboratory class of junior (third year) level students of a teacher’s college, Tokyo Gakugei University (TGU). The program is composed of three parts: i) determination of heat of dissolution of KCl to water; ii) statistical processing of the data obtained in i) by use of a spreadsheet program on personal computer (PC), such as Microsoft Excel; and iii) calculation of enthalpy of hydration of KCl from the Born-Haber cycle, and further, estimation of hydration number of KCl by entropy calculation. (in Japanese)

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

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

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応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、本報告の塩化カリウムの溶解熱測定の外に、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、そしてジフェヘニルピクリルヒドラジル (DPPH) 及びベリレンの 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。我々は塩化カリウムの溶解熱を測定し、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る。

* 東京学芸大学 (184-8501 小金井市貫井北町 4-1-1)

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18年度の受講生は合計36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3授業枠分で実験が行われ，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4人の教員と3～4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（TT）により運営される。実験場所としては，物理化学実験室を中心に，物理化学準備室，化学共通機器室，ESR室，X線測定室，情報処理センター端末教室，および物理化学の研究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

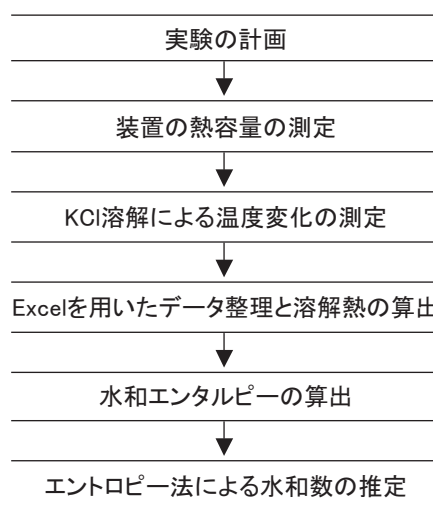
本実験で実測した物理パラメータを用いて熱力学的なデータの解釈の手法や統計的取り扱いを習得することを目標とする。具体的には塩化カリウムの水への溶解による温度変化を測定することにより塩化カリウムの溶解熱を求める。得られた溶解熱の値と文献値から塩化カリウムのボルン・ハーバーサイクルを完成させ，水和のエンタルピー変化を算出する。さらに，水和のエンタルピーの計算をすることで塩化カリウムの水和数を推定する。本実験を通じて，シンプルな実験から熱力学則の理解や計算手法など多くのことを習得することが期待される。

3.2 実験の概要

実験操作については，学生に配布されるプリント（資料1）と，パワーポイントを併用し，予めガイダンスが行われる。以下にプリントに基づく実験内容の概略を週単位でまとめたものを示す。また，これらの実験の内容を基にした実験プログラムの流れをスキーム1に示す。

第1週

1. 塩化カ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. 塩化カ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カリウムの質量と



スキーム1 実験プログラムの流れ

温度変化を作図し，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. 直線の傾き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エンタルピーを算出する。
5. 水和のエントロピーを計算し，水和数を推定する。

第1週は，解析に値するデータを得ることに焦点をし，実験から得られるデータをその場で整理する。第2週は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6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) 塩化カ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) 塩化カリウムのボルン・ハーバーサイクルを作図し，溶解エンタルピーを示せ。
- 5) 格子エンタルピーと溶解エンタルピーから水和エンタルピーを算出せよ。
- 6) 水和のエントロピーを計算し，水和数を推定せよ。

課題を設定する狙いは，課題に沿って順に計算を進めることにより，統計処理により求めた溶解熱の実測値を使ってボルン・ハーバーサイクルを作成する意図の理解を促し，更には，水和のエントロピー計算を通して水和数の推定に必要な熱力学的パラメータの理解とその取扱

をスムーズに習得できるようにすることにある。

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

実験は配布プリント（資料1）に従って行われた。実験プログラムを通じて、得られた結果の一例を示す。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、電子温度計により測定装置を構成した。実験に先立ち、電子温度計の補正を氷により行い、使用した。測定装置の熱容量は、約40℃の湯400cm³の温度変化により測定され、105.9 J℃⁻¹と求まった（表1）。

溶解熱の測定に際しては、予め質量を測った塩化カリウムを試料管に密栓し、測定装置とともに水槽中で温度を一致させた上で実験を行った。デュワー瓶に試料と同温度の水400cm³が入れられ、試料投入後、マグネチック

スターラーで攪拌することで溶解した（表2）。

塩化カリウムの物質質量と溶解によるエネルギー変化の関係が直線となることを資料2のフローチャートに従って検証した。まず、Excelを用いて両者の関係を示す散布図を作図した。散布図の吟味から、このデータが統計的管理状態にあると見なし、単回帰直線を適用した（図1）資料3-2を参考に、サンプル数5から自由度が3と求められ、有意水準 α に対応するt分布⁴⁾を用いて信頼区間が設定された。t分布と統計検定量の比である τ は、Excelによる単回帰計算からの寄与率(r^2)を用い、資料2に従って求められた。その結果、 τ が1より小さくなり、塩化カリウムの物質質量と溶解によるエネルギー変化の関係が直線であると結論された。塩化カリウムの物質質量と溶解によるエネルギー変化の関係が直線を与えることより、その直線の傾きから本実験条件下における溶解熱は17.1 kJmol⁻¹と求められた。この値は文献値⁵⁾の18 kJmol⁻¹と良い一致をみた。

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（資料4）を作成した。そこでは、格子エンタルピーが-718kJmol⁻¹と計算され、水和エンタルピーは-701kJmol⁻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)}をした結果、水和数⁸⁾は約5と見積もられた。

表1 測定装置の熱容量の測定

$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$	$(T_1 - T_2) / ^\circ\text{C}$	$(T_2 - T_3) / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^3$	$C_s / \text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$
39.8	38.9	24.4	0.9	14.5	0.9928	103.1
42.9	41.8	24.6	1.1	17.2	0.9916	106.1
41.8	40.8	25.5	1.0	15.3	0.9920	108.5
平均値						105.9

T_1 : デュワー瓶に入れる前のお湯の温度

T_2 : デュワー瓶中のお湯の温度

T_3 : お湯を入れる前のデュワー瓶の温度

d : 各温度における水の密度(文献値¹⁾を内挿)

$C_s = (C_w \times d \times V \times (T_1 - T_2)) / (T_2 - T_3)$

ただし、 $C_w = 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $V = 400 \text{ cm}^3$

1) 日本化学会編, 化学便覧基礎編II, 丸善(1975).

表2 KCl溶解による温度変化の測定

KCl / M	$T_3 / ^\circ\text{C}$	$T_4 / ^\circ\text{C}$	$(T_3 - T_4) / ^\circ\text{C}$	E / J
0.26023	23.2	20.9	2.3	4063.1
0.46067	23.0	18.7	4.3	7596.2
0.77943	22.7	15.5	7.2	12719.3
1.06219	22.5	12.4	10.1	17842.4
1.31302	22.4	9.9	12.5	22082.1

T_3 : KClを溶かす前の水温 $E = (C_s + V \times C_w \times d) \times (T_3 - T_4)$

T_4 : KClを溶かした後の水温 ただし、 $C_s = 105.9 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $V = 400 \text{ cm}^3$, $C_w = 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

d : 各温度における水の密度(文献値¹⁾を内挿)

1) 日本化学会編, 化学便覧基礎編II, 丸善(1975).

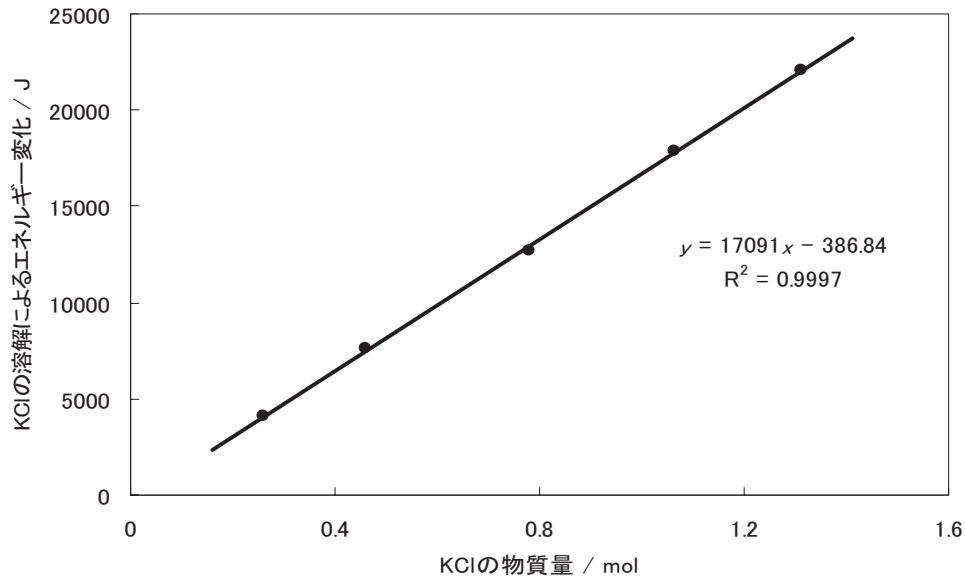


図1 回帰分析の例

4. おわりに

本実験プログラムの終了後、学生に対してこの実験プログラムで学んだ点をレポートに記させた。その結果、「簡単な実験からエンタルピー変化などが求められる事がわかった。」や「吸熱反応を実感した。」のような記述があった。本実験プログラムはシンプルな実験ながら、反応熱を実感することができ、学生の興味を引いたものと考えられる。さらに、「実験から求めた値を使って順を追って計算してみることで実際に値を求めることができ、自信につながった。熱力学の計算もこれからは自分の力でやってみようと思うようになった。」という意見や、「ボルン・ハーバーサイクルによって未知のエンタルピー変化を求めることができ、理解が深まった。」や「溶解熱を求めることでボルン・ハーバーサイクルを完成させたり、エントロピーも求めることができ有意義だった。」のように、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続きに興味を覚えたと解答する学生もいた。ボルン・ハーバーサイクルの課題では、実験系におけるエンタルピーの相関図を作成し、実測値の位置付けをさせた。「エントロピーやエンタルピー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、式にすることでエントロピーやエンタルピーの関係についてわかった。」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、塩化カ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) 久米 均, 飯塚悦功, 回帰分析, 岩波書店 (1987).
- 5) D. A. ジョンソン, 無機化学, p.115, 培風館 (1970).
- 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).

資料1 配布プリント

熱測定

温度計の補正

予習: 使用する物質の性質(毒性, 融点等の温度, 密度)を各自調べ, 実験ノートに記録しておく。この予習が行われていない場合には実験に入れない。

実験の目的: 温度計には器差がある。したがって正確な温度や温度変化を読みとるにあたっては, 純物質の相転移点等を用いて温度計の誤差を補正しておく必要がある。本実験では, 水の三重点を利用して温度計の表示を補正する。

使用する実験器具: デジタル温度計, ロート

使用する試薬(基準物質) 水

実験方法

- ①文献で水の三重点, 水の密度の温度依存性を調べる(予習)。
- ②ロートに氷を入れてしばらく置き, 液体と気体と固体の共存状態をつくり, その部分の温度を測定する(温度計はなるべく奥までさすが壁面につけない)。

溶解熱の測定

予習: 塩化カリウムの物性(毒性, 水に対する溶解度, 溶解熱, 等)を調べ, 各自, 実験ノートに記録しておく。

実験の目的: 予め, 熱容量を測定した実験装置を用いて塩化カリウムが水に溶けるときの温度変化を測定し, 溶解のエンタルピー変化を求める。

使用する実験器具: 発砲スチロール(デュワー瓶のふた), デュワー瓶, メスシリンダー, 温度計, マグネチック・スターラー, マグネチック・バー

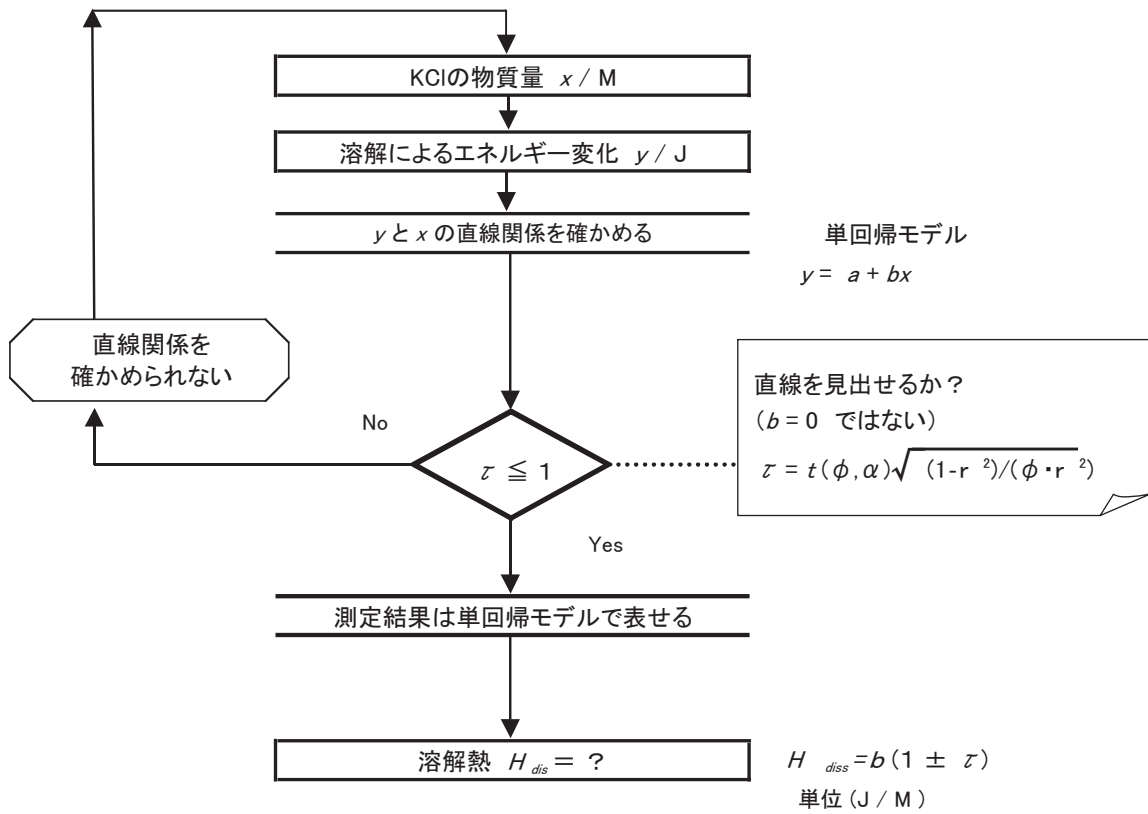
使用する試薬: 塩化カリウム

実験方法

- (1) 発砲スチロールを, デュワー瓶の口に合うようなサイズに切りとり, ふたにする。
- (2) マグネチック・バーをデュワー瓶にいれ, マグネチック・スターラーの上に置く。(この際, マグネチック・バーが装置のセンターに位置するように調整する)
- (3) デュワー瓶の熱容量を測定する。
 - ①水道水でデュワー瓶を冷却し, 水を7分目以上残して水温を記録する。
 - ②やかんの水を40℃位に加熱して, メスシリンダーで400ml計り温度を記録する。
 - ③先の①を捨て, ②をデュワー瓶にいれてふたをして攪拌しながら温度が一定になるまで記録する。データは直ちにグラフ化する。5回以上繰り返し, 熱容量を計算する(計算には密度から求めた水の質量, 及び, 水の比熱容量: $4.184 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ を用いる(日本化学会編, 化学便覧基礎編II, 丸善, 1975))
- (4) 塩化カリウムの溶解潜熱を測定する。
 - ①(3) ①と同様にデュワー瓶を水温と一致させた後, 水を400ml入れ, 温度を測定する。
 - ②あらかじめ質量を量った塩化カリウム(サンプル瓶に入れ, 水温と一致させて置いたもの)を入れて溶かし, 温度変化を記録し, グラフ化する。

【注意】実験に用いる塩化カリウムの質量は, 溶解度曲線から溶けきる範囲の中で設定し, 試料が溶け残っていた場合はやり直すこと。サンプル瓶に残った試料の量は瓶の重量を再度量る事でわかる。

- ③ 以上の実験を試料の質量を変えて最低5回測定し, ただちにグラフ化して5点の直線関係を確認する。



資料2 データ処理の流れ

資料3-1 回帰分析

回帰分析と測定値の表示について

<散布図>

2つの変数 x と y の関係を示すため、2つの値を2次元平面上にプロットしたものを散布図という。散布図における x と y の関係には、正相関、負相関、無相関がある。

<相関係数と寄与率>

2変数 x と y の値の関連の強さは相関係数 r で示される。

$$r = S_{xy} / \sqrt{S_{xx}S_{yy}}$$

S_{xx} , S_{yy} はそれぞれ x と y の偏差平方和、 S_{xy} は x と y の偏差積和と呼ばれる。

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

ただし

$$\bar{x} = \sum x_i / n \quad \bar{y} = \sum y_i / n$$

相関係数の2乗 r^2 は寄与率と呼ばれる。

<単回帰モデル>

x と y の散布図において、 x_i を説明変数 (独立変数)、 y_i を目的変数 (従属変数) と呼ぶ。目的変数 y が説明変数 x の1次関数であるとするとき、単回帰モデルという。 y の期待値が表す直線

$$E(y) = a + bx$$

を回帰直線といい、 a を切片、 b を回帰係数という。

資料3-2 回帰分析 (続き)

<最小二乗法と信頼区間>

回帰分析にもとづく予測値と実測値との差, すなわち残差 e_i の平方和 Se が最小になるように回帰母数 a と b を定める方法を最小二乗法という。「誤差 e_i が互いに独立に, 平均 0, 分散 σ^2 の正規分布に従う (不偏性, 等分散性, 無相関性, 正規性)」という条件が満たされる場合は, 最小二乗法による推定量がよい推定量となる。(条件が変われば, 残差の絶対値を最小にすることがよい推定量を与えることがある)。

$$\hat{b} = S_{xy} / S_{xx}$$

$$\hat{a} = \bar{y} - (S_{xy} / S_{xx}) \bar{x}$$

$$Se = S_{yy} (S_{xy}^2 / S_{xx})$$

が最小になる。

推定した \hat{b} の確かさは信頼区間で示される。100 (1- α) % 信頼区間 $\hat{b} \pm \xi$ は次式で与えられる。

$$\hat{b} \pm \xi = \hat{b} \pm t(\phi, \alpha) \sqrt{Ve / S_{xx}}$$

ここで $t(\phi, \alpha)$ は自由度 $\phi (= n-2)$, 有意水準 α の t 分布の値である。

$\sqrt{Ve / S_{xx}}$ は標準誤差と呼ばれる。Ve は次式で定義され, 誤差分散 σ^2 の不偏推定量である。

$$Ve = Se / (n-2)$$

Q 標準誤差は寄与率 r^2 と \hat{b} で表すことができる。確かめよ。

<測定値の表示>

測定値の誤差を表すには, 不偏分散の平方根にもとづく平均誤差か信頼区間にもとづく統計誤差が用いられる。精密な測定値の誤差は最確誤差で表記される。

推定値 \hat{b} の確かさ (つまり, 不確かさ) を ξ / \hat{b} で表すこととし, 不確定度 τ と定義すると,

$$\hat{b} \pm \xi = \hat{b} (1 \pm \tau) \text{ (有意水準 } \alpha \text{)}$$

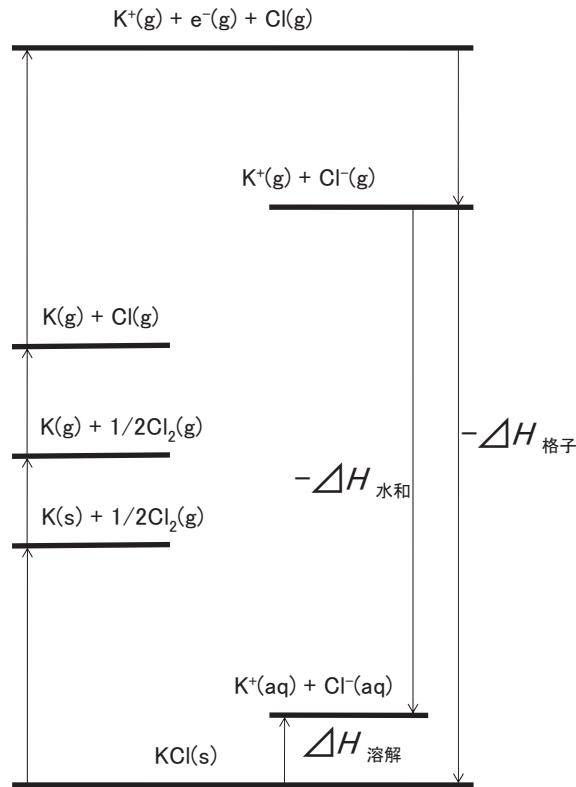
と表示できる。

零仮説による検定では, 統計検定量 t_0 が所定の t 分布の値より大きければ, 零仮説が否定され, その結果, 直線が帰結される。 $t(\phi, \alpha) / t_0$ は τ に等しいので,

$$\tau \leq 1 \text{ (有意水準 } \alpha \text{)}$$

であれば, 直線を結論することができる。

参考文献: 久米 均, 飯塚悦功, 回帰分析, 岩波書店 (1987) .



資料4 塩化カリウムのボルン・ハーバーサイクル

資料5 水和のエントロピー

水和のエントロピー

水和のエントロピーもエンタルピーの場合と同じように、気体状のイオンと水溶液中のイオンとの二つの状態についてエントロピー変化を求める。

気体状態の単原子イオンのエントロピーはSackur-Tetrode式

$$S(g) = 2.303R \left[\frac{3}{2} \log M + \frac{5}{2} \log T - \log p + \log Qe - 0.5055 \right]$$

により計算できる。ここで、 M は原子量、 T は絶対温度、 p は圧力、 Qe は基底状態の電子の縮重から生ずる項 ($2J + 1$) で、 Qe を無視しても、それによる誤差は ΔS の実験誤差以内である。

このようにして $[S_{M^{+o}}(g) + S_{A^{-o}}(g)]$ が得られる。また水溶液中におけるイオンのエントロピー $S^o(aq)$ は起電力や溶解度の測定と熱力学第3法則とから求めることができる。たとえば、溶解度測定から溶解の標準Gibbsエネルギー ΔG^o を、また溶解熱測定から ΔH^o を得て標準エントロピー ΔS^o を求めると、溶液中のイオンの部分モルエントロピーの和 ($\bar{S}_{M^{+o}} + \bar{S}_{A^{-o}}$) を次式により計算することができる。

$$\Delta S^o = (\bar{S}_{M^{+o}} + \bar{S}_{A^{-o}}) - S_{MA}^o$$

ここで、 MA の標準エントロピー S_{MA}^o は次式で与えられる：

$$S_{MA}^o = \int_0^T C_p d \ln T + \sum \frac{Q}{T}$$

ただし、 C_p は定圧熱容量、 $\Sigma(Q/T)$ は転移によるエントロピー変化である。したがって、水和の標準エントロピー ΔS_h^o は、

$$\Delta S_h^o = (\bar{S}_{M^{+o}} + \bar{S}_{A^{-o}}) - [S_{M^{+o}}(g) + S_{A^{-o}}(g)]$$

の関係から求められる。

エントロピー変化による水和数の決定

水分子1個が水和する際のエントロピー変化は水分子1個が固体の状態に結晶化する際のエントロピー変化 ($-25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) に等しいとみなして, 水和エントロピー (1モルにつき) を上記の値で除して水和数を求める。

参考文献: 日本化学会編, 化学総説11 イオンと溶媒, pp.81-83 (1976).