

化学概念の理解の深化を促すマクロとミクロをつなぐ 大学の化学実験教材の研究 (I) —溶解熱測定によるイオンの水和構造の理解—

船山 智代* 長山 拓海** 当麻 由惟***

Research on University Chemistry Experiment teaching materials for the Connecting Macro and Micro to promote a Deeper Understanding of Chemical concepts (I)
Understanding the Hydration structure of ions measuring heat of dissolution

Tomoyo FUNAYAMA, Takumi NAGAYAMA, Yui TAIMA

要旨 筆者の船山は、2016年度の教育学部紀要において、ディープ・アクティブラーニングの観点から、化学の基本概念の深い理解には、「内的活動の高さ」と共に「化学の原理の知識化（原理を身についた知識として修得させること）」が必要と結論した。そして今後の課題は「内的活動を高める因子」と「化学の原理の知識化に必要な要因」を明らかにすることと報告した。

そこで本研究は、学生の化学の基本概念の深い理解（深化）を促す「化学の原理の知識化に必要な要因」を明らかにし、要因を踏まえて化学実験教材を作成することを目的として行った。対象は、本学化学研究室の卒業研究生とした。実験は、化学変化の一つである「溶解」をテーマに、マクロな世界のエネルギーである「溶解熱」を、熱力学の第一法則を介してエネルギー値を軸とし、ミクロな世界の水和に関わるパラメータである「溶解エンタルピー ΔH_{soln} 」「水和エンタルピー ΔH_{aq} 」「水和数」と結びつけることを試みた。金属イオン結晶の溶解熱測定の結果から算出した ΔH_{soln} を用いて、陽イオン半径 r^+ と ΔH_{soln} の間の正の相関、 r^+ と ΔH_{aq} の間の正の相関、 r^+ と水和数の間の負の相関を見出し、イオン-双極子相互作用が強くなると水和しやすいことを示した。また、第5、6周期の陽イオン、つまり最外殻が4p、5p軌道であるイオンの水和は、 r^+ や電荷だけでは説明できず、水分子の軌道と陽イオンの最外殻軌道の軌道間相互作用の影響を考慮する必要があることが示唆された。

卒業論文の論述から、学生の化学の基本概念の深化には、①周期表に基づく系統立てた物質の選択、②マクロな世界とミクロな世界を結びつける実験系の構築、③概念モデル、の3つの要素を含む教材が有用であり、これらは化学の原理の知識化に必要な要素であると結論した。本実験系は、「溶解」の概念の理解の深化を促す化学実験教材として適当である。

キーワード：溶解熱測定 水和 イオン結晶 周期表 ディープ・アクティブラーニング

1. はじめに

筆者は、これまで教員養成課程の理科専修の学生らを対象に、科学的思考の育成を目的として化学実験プログラムの作成を試み、検討を重ねて来

た^{1)~4)}。2016年度の文教大学教育学部紀要においては、理科専修の学生を対象に、化学の基本概念の理解と活用を繋ぐ因子についてディープ・アクティブラーニングの観点から考察し、化学の基本概念の深い理解には、「内的活動の高さ」と共に、「化学の原理の知識化（原理を身についた知識として修得させること）」が必要と結論した。

* ふなやま ともよ 文教大学教育学部学校教育課程理科専修
** ながやま たくみ 株式会社 学習指導(2019年度理科専修卒業生)
*** たいま ゆい 東京学芸大学大学院(2020年度理科専修卒業生)

そして、「内的活動を高める因子」と「化学の原理の知識化に必要な要因」を見出すことが今後の課題とした²⁾。

今回、学生の化学の基本概念の深い理解（深化）を促す「化学の原理の知識化に必要な要因」について明らかにする為、高校化学の大単元から「物質の変化」⁵⁾と「物質の状態」⁶⁾に着目し検討した。物質の変化には、大きく「状態変化」と「化学変化」があり、「状態変化」のエネルギーは、物質の状態変化によるエネルギーの変化量であり、熱化学に基づくマクロな変化である。「化学変化」のエネルギーは、原子・分子の構造、分子間力による分子同士の集合体形成等と結びついたミクロなエネルギーと、物質の合成・分解等に伴うマクロなエネルギーがある。よって、「化学変化とエネルギー」のテーマは、物質の変化をミクロからマクロまでエネルギーの値を軸として、結びつけることが出来、エネルギーの変化量を分子および分子間の相互作用により生成した集合体の構造に対応させて理解させることが出来ると期待された。そこで、化学変化の中でも幼少期から学生に馴染みがある「溶解」に着目し、化学の基本概念の深化を促す実験のテーマとして適当か研究することにした。なお、溶媒は水とした。

小学校理科の「物質のとけ方」の単元⁷⁾で、水に食塩やミョウバンを入れて攪拌した観察・実験による体験を通じた「物が水にとける」ことについての理解は、中学校理科の電解質物質を構成する粒子（原子・分子）、イオンの概念による「溶解」の理解⁸⁾、また化学変化に伴うエネルギー（反応熱）の理解⁹⁾に繋がる。高等学校では「溶解のしくみ」、つまり「溶ける」に関する化学現象の反応の過程や要因⁵⁾について理解を深める。水溶液の学習では、水分子が極性をもつことに起因する静電的な引力が働くことで生じる「水和」、「水和イオン」⁶⁾について学習する。大学の化学では、結晶が溶媒に溶ける際に放出もしくは吸収する溶解熱（溶解エンタルピー ΔH_{soln} ）と格子エネルギーとの和から水和熱（水和エンタル

ピー ΔH_{aq} ）を得て、水中におけるイオンと水分子の関係について考察する¹⁰⁾。水分子は溶質粒子と相互作用することで集団をつくる為、水和の概念は、イオンと水分子の相互作用、及び、相互作用により生成する「イオンの水和構造（水和殻）」の理解へとつながる。

イオンの種類により、水和の状態が異なることは、従来から知られており、その要因として、「イオン半径」や「電荷数」が挙げられるが、水溶液中のイオンの動きやすさが、結晶イオン半径と必ずしも相関しないことが知られて来た¹¹⁾。従来のモデルでは、「水和」における溶質粒子と水分子との相互作用は、主として水分子の電気双極子と溶質粒子の電荷との静電的作用および水素結合の形成によると考える。電解質では前者が主となる。イオン結晶は水に触れると、表面のイオンを水が取り囲み、水の部分電荷が固体中で隣り合うイオンの電荷と同じ役割をする。イオンの電荷と極性分子の部分電荷は、次式のポテンシャルエネルギー E_p で相互作用する。 E_p は、 r :距離、 z :イオンの価数、 μ :極性分子の双極子モーメントを用いて式1¹²⁾で表され、イオンの「水和」は、「イオン半径」と「電荷の大きさ（イオンの価数）と符号」により変化すると考えることが出来る。

$$E_p \propto -\frac{|z|\mu}{r^2} \quad \text{式1}$$

式1の r が小さい程作用距離が短く、イオンと双極子はほぼ接触してから相互作用する。陽イオンのサイズが小さい程、極性の水分子は強く引き寄せられる。イオンが水溶液中で取る水和イオン構造は、溶液X線回析法や分子動力学計算機シミュレーションにより明らかになっており、イオンにより水分子の分布は異なる¹³⁾。相田らは、アルカリ金属イオンの水溶液系に対し、量子化学計算と分子力場計算を併用し、溶媒水分子を含めた系の理論計算を行い、アルカリ金属イオンが溶媒水分子に及ぼす影響は、イオンの最外殻軌道と水分子

の軌道との軌道間相互作用に起因しており、イオンの種類によって影響する範囲が異なること、イオンの種類による電荷分布の違いには、イオン半径ではなく、イオンの最外殻軌道が到達する範囲の違いが重要であると結論し、「水和」の新たな概念を見出した¹⁴⁾。

「水和」は、生体のイオンチャンネル^{15)~17)}とも関わり、イオンに水が脱水和・再水和することでフィルタを選択的に透過することが出来る等、生体の機能との関連を考える上でも興味深い現象である。

そこで本研究は、金属イオン結晶の溶解熱を測定する実験を、本学化学研究室の卒業研究^{18), 19)}で実施し、学生らが「溶解」に伴う「水和」の概念の理解を深める為に必要な要因について考察した。水和に関する熱力学パラメータ (ΔH_{soln} , ΔH_{aq} , 水和数) を算出する際には、式1の関係を踏まえた従来の水和モデルを考察における起点とした。

2. 原理

2.1 系の熱容量測定について^{18), 19)}

熱容量は、物体の温度を1Kだけ変化させるのに必要な熱量である。定積条件下においては定積熱容量 C_V とよばれ式2で定義される。単位質量に対しては比熱容量とよばれる。

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{式2}$$

比熱容量 (比熱) c の定義は、物体の熱容量が $C(\text{J/K})$ で質量が $m(\text{g})$ のとき、 $c(\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K}))=C/m$ すなわち単位質量当たりの熱容量のことを指す。

熱容量 C は、温度の異なる同じ物体 (本実験では水) を混合後、温度平衡となったときの温度を測定し、最初の温度と平衡時の温度との温度差を測定することで算出した。最初の水の温度を T_{cold} 、最初のお湯の温度を T_{hot} 、温度平衡時の温度を T_{Θ} とする。水、お湯、それぞれの最初の温度と平衡時の温度との温度差を ΔT_{cold} 、 ΔT_{hot} とすると各々式3, 4で表される。

$$\Delta T_{\text{cold}} = T_{\Theta} - T_{\text{cold}} \quad \text{式3}$$

$$\Delta T_{\text{hot}} = T_{\text{hot}} - T_{\Theta} \quad \text{式4}$$

物質の質量を m 、水の比熱容量を $C_{\text{水}}$ とすると、エネルギー保存則から、お湯が失った熱量 ΔH_{hot} は、水が得る熱量 ΔH_{cold} と容器が得る熱量 ΔH_{con} に等しい。よって、それぞれ質量を m 、水の比熱容量を $C_{\text{水}}$ とすると各々式5~7で表される。

$$\Delta H_{\text{hot}} = m_{\text{hot}} C_{\text{水}} \Delta T_{\text{hot}} \quad \text{式5}$$

$$\Delta H_{\text{cold}} = m_{\text{cold}} C_{\text{水}} \Delta T_{\text{cold}} \quad \text{式6}$$

$$\Delta H_{\text{con}} = C_{\text{con}} \Delta T_{\text{cold}} \quad \text{式7}$$

よって、求める熱容量 C_{con} は式8より式9で求められる。

$$\Delta H_{\text{con}} = \Delta H_{\text{hot}} - \Delta H_{\text{cold}} \quad \text{式8}$$

$$C_{\text{con}} = \frac{m_{\text{hot}} C_{\text{水}} \Delta T_{\text{hot}} - m_{\text{cold}} C_{\text{水}} \Delta T_{\text{cold}}}{\Delta T_{\text{cold}}} \quad \text{式9}$$

2.2 溶解熱測定について^{18), 19)}

2.2.1 溶解熱、および溶解エンタルピー ΔH_{soln} の定義

溶解熱の定義は、定温定圧で溶質が溶媒に溶解するときの反応熱とする。溶媒の量によって変化する為、無限希釈極限の値を取る。標準溶解エンタルピー ΔH_{soln} の定義は、標準状態 (1 atm, 298.15 K) で理想気体あるいは純物質 1 mol が溶媒に溶解し、濃度が $m = 1 \text{ mol/kg}$ で部分モルエンタルピーが無限希釈濃度における値に等しいとした溶液を生じた場合の溶質 1 mol あたりのエンタルピー変化を意味している。

2.2.2 溶解エンタルピー ΔH_{soln} の算出

外圧 P_{ex} の環境にある系が、ある平衡状態へ変化するとき、系の体積変化 ΔV に伴う仕事以外の仕事がない場合、系が外部になす仕事 W は式10で表される。

$$W = P_{\text{ex}} \cdot \Delta V \quad \text{式10}$$

熱力学第一法則より系が外部から受け取る熱 q は式11で表される。

$$q = \Delta U + W = \Delta U + P_{ex} \cdot \Delta V \quad \text{式 11}$$

エンタルピーは $H = U + PV$ で定義され、等圧条件下では変化の前後で $P = P_{ex}$ (一定) であるため、 $\Delta H = \Delta U + P_{ex} \cdot \Delta V$ となる。よって $q_p = \Delta H$ と表される。また、温度 T の環境にある系内の化学反応において、系から外部に放出された熱は反応熱 q_p に等しい為、熱量 q_p は比熱 c を用いて式12で求められる。

$$q_p = mc \Delta T = \Delta H \quad \text{式 12}$$

熱量は熱容量 C を用いて式13で表される。

$$q_p = C \Delta T \quad \text{式 13}$$

本研究において、溶解熱は水の温度変化と容器の温度変化のそれぞれに使われる熱量であるため、水の密度を 1.00 g/mL 、水の比熱 c を 4.18 J/gK 、容器の熱容量 C_{con} (J/K) とすると、溶解エンタルピー ΔH_{soln} (kJ/mol) は、先の定義より式14で求められる。

$$\Delta H_{soln}(\text{kJ/mol}) = \frac{(\text{溶液の質量 } m(\text{g}) \times 4.18(\text{J/gK}) + C_{con}(\text{J/K}) \times \Delta T(\text{K}))}{\text{溶液のモル数}(\text{mol}) \times 1000} \quad \text{式 14}$$

図1には、イオン結晶 M^+X^- における水和に関するエンタルピーの準位図を示した。ヘスの法則より溶解エンタルピーは、式15で表される。

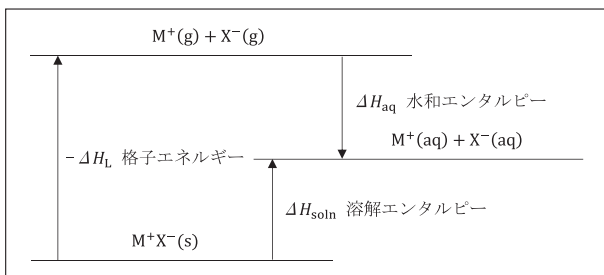


図1. イオン結晶 M^+X^- の水和に関するエンタルピー準位図

溶解エンタルピー ΔH_{soln} (kJ/mol)

$$= \text{格子エンタルピー } (-\Delta H_L(\text{kJ/mol}))$$

$$+ \text{水和エンタルピー } (\Delta H_{aq}(\text{kJ/mol})) \quad \text{式 15}$$

2.2.3 実験値からの標準溶解エンタルピー ΔH_{soln} の算出

標準溶解エンタルピーは、その定義から無限希釈濃度での値であるので、本研究においては、複数の重量モル濃度において溶解熱測定を行い、各濃度での溶解エンタルピーを算出し、最小二乗法を用いて外挿値を算出し(図2)、無限希釈濃度での溶解エンタルピーの値とした。なお最小二乗法による相関係数の判断基準はJohnらの著書²⁰⁾によった。

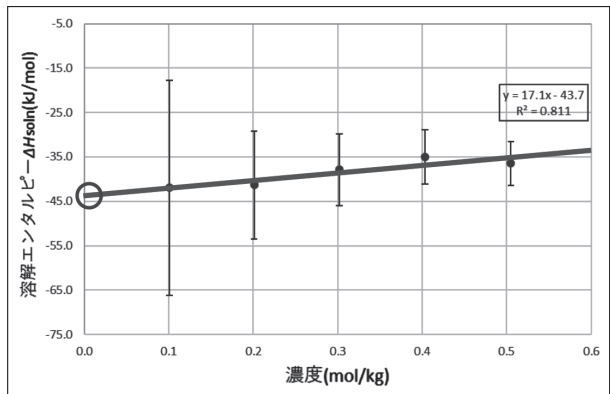


図2. 外挿値の算出方法

(濃度0の ΔH_{soln} の値が外挿値である。○印の箇所)

2.3 水和エンタルピー ΔS_{aq} の値と水和数の算出¹⁹⁾

まず、イオンが水分子で囲まれていることを表す3つの概念(水和数、水和自由エネルギー G 、水和エンタルピー ΔS_{aq})の定義について示した。

本報告において、水和数は大瀧の定義¹³⁾を参考に、イオンと直接結合している水分子を第一水和圏の水分子とし、その数を水和数と定義した。

なお、水溶液中のイオンは、第一水和圏の外側に存在する第二水和圏、第三水和圏の水分子とも相互作用を持つとされた¹³⁾。水和自由エネルギー

G (ギブス自由エネルギー) は, 熱力学的関数の1つであり, 式16で定義される.

$$G = H - TS \quad (T: \text{絶対温度}) \quad \text{式 16}$$

水和エントロピー ΔS_{aq} とは, 絶対温度 T の系に水和時に外界から熱量 Q を加えると, その系のエントロピーは関数 $\Delta S = \Delta Q/T$ と定義される. これをエントロピーという.

2.3.1 水和エントロピー ΔS_{aq} の算出

式15より求めた水和エンタルピー ΔH_{aq} と, 文献値の水和自由エネルギー (ΔG_{aq}):

$\Delta G_{aq}(\text{kJ/K} \cdot \text{mol}) = \Delta H_{aq}(\text{kJ/mol}) - T(\text{K})\Delta S_{aq}(\text{kJ/K} \cdot \text{mol})$ を用いて, 水和エントロピー (ΔS_{aq}) を式17より算出した. 温度 T は 298 K を用いた $\Delta S_{aq}(\text{kJ/K} \cdot \text{mol})$

$$= \frac{\Delta H_{aq}(\text{kJ/mol}) - \Delta G_{aq}(\text{kJ/mol})}{T(\text{K})} \quad \text{式 17}$$

2.3.2 水和数の算出²¹⁾

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 ($-25\text{J/K} \cdot \text{mol}$) に等しいとみなして, 式17で求めた ΔS_{aq} (1 mol につき) を上記の値 $-25\text{J/K} \cdot \text{mol}$ で除して式18から水和数を算出した.

$$\text{水和数}(\text{nH}_2\text{O}) = \frac{\Delta S_{aq}(\text{kJ/K} \cdot \text{mol})}{-0.025(\text{kJ/K} \cdot \text{mol})} \quad \text{式 18}$$

3. 実験系の構成^{18), 19)}

最初に溶解熱測定を行う実験系の構成について検討した. 実験系は, 大きくは①系 (溶質・溶媒), ②境界面 (容器), ③外界 (断熱材) の3つの部分で構成した. これらに加えて外界の温度を一定に保つ為に温度制御装置 (クールマグネスター) (柴田科学株式会社MGC-100, 温度調節精度 ± 0.5 °C) を用い, 溶質が溶解する間の系の温度変化と断熱材内の温度変化を, 温度センサ (理化学工業株式会社 DP-700用棒状温度センサ, 表示精度: \pm (表示値の0.1% + 1 digit) または ± 0.3

°Cの大きいほうの値) を用いて各々計測した. 測定値はデータロガーを用いて記録した.

3.1 実験系の選択

3.1.1 溶質の検討

陽イオン半径 r^+ やその電荷の大きさと, 溶解熱との関係を系統立てて考察できるように, 金属イオン結晶は周期表に基づき, 陽イオンの電荷が1価のアルカリ金属元素 (1族), 2価のアルカリ土類金属元素 (2族), および遷移元素から亜鉛 (12族) を選択した. 陰イオンは全ての試料で共通で Cl^- とした. なお, 溶媒である水への溶解度が比較的高いこと, 潮解性が低いことも考慮に入れて検討した. 以上より1族 (LiCl, KCl, RbCl, CsCl), 2族 (MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2), 12族 (ZnCl_2) の計9種の溶質を選択した. NaClは, 文献値から溶解の際の温度変化が, 今回測定に用いる温度センサの表示精度内であったので, 除外した.

3.1.2 溶媒の検討

金属イオン結晶の水和について調べる為, 溶媒として水 (脱イオン水) を選択した.

3.2 境界面 (容器) の選択

容器は, 硼珪酸ガラス (JIS 2級) (日電理化学硝子株式会社) (以下, ガラス容器) の小瓶 (高さ55 mm, $\Phi 25$ mm, 容積約45 mL) を用いた. 熱容量は, 原理の2.1に基づいて実測より10 J/Kと算出した.

3.3 断熱材の選択

測定系の保温に用いる断熱材は, 発泡スチロール (大きさ: 縦150 mm, 横150 mm, 高さ65 mm, 発泡率: 30, 40, 50, 60倍, 熱伝導率: 0.03 W/mK前後) と水 (約0.60 W/mK) の2種を候補として検討した. 断熱材のもつ温度の安定性は約150時間経時変化を測定し, その温度変化の標準偏差が最も小さいものを選択するとした. 発泡

スチロールの標準偏差は、30, 40倍で0.31, 50, 60倍で0.18といずれにおいても水を使用した場合の0.08より大きかった。断熱材中の温度変化は、発泡スチロールの場合は ± 2.0 ℃であり、標準偏差は0.41であった。一方、水の温度変化は ± 0.1 ℃、標準偏差は0.04と、発泡スチロールと比較すると数値のばらつきが小さく、精度が高かった。従って、水を断熱材として選択した。

3.4 実験系のまとめ

溶質は、陰イオン Cl^- を共通に持つ1族・2族・12族の元素から計9種を選択し、容器はガラス製で、断熱材は水（脱イオン水）とした。

実験系の模式図（図3）と実際の溶解度測定系の写真（図4）を示した。図4において、容器は

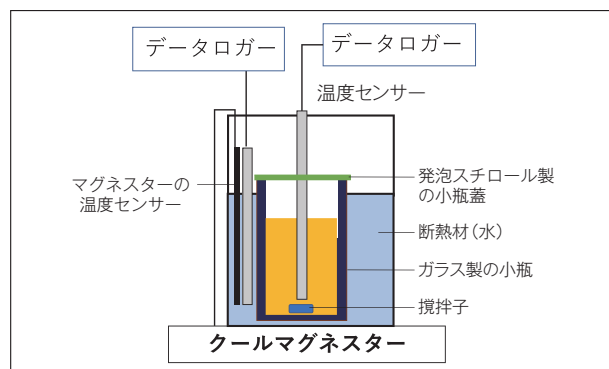


図3. 実験系の模式図（単位：mm）

- ：断熱材（脱イオン水：250 mL）
- ：脱イオン水 + 溶質

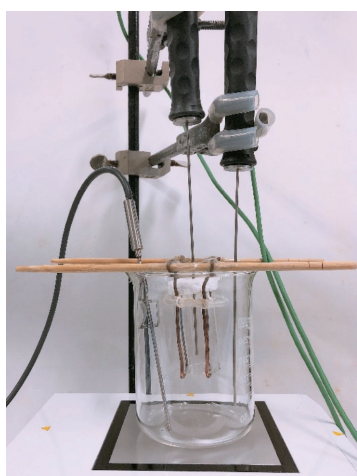


図4. 実際に用いた溶解度測定系の写真

割りばしに針金で受け口を作り、その中に収めた。

4. 試薬

1族の LiCl , KCl , RbCl , CsCl と12族の ZnCl_2 は富士フィルム和光純薬工業株式会社製、2族の MgCl_2 , SrCl_2 はキシダ化学株式会社製、 CaCl_2 は林純薬工業製、 BaCl_2 は関東化学株式会社製の製品を用いた。 RbCl 以外は試薬特級を用いた。脱イオン水は、G-5C形カートリッジ純水器（オルガノ株式会社）を用いて作製した。

5. 方法^{18), 19)}

5.1 測定に用いた溶質の量の決定

溶質の質量は、溶質 (g) = 溶質の式量(g/mol) × 溶液の濃度(mol/L) × 溶液の体積(L)の式に基づき計算した。ここで、溶液の体積は、脱イオン水15 mLに溶質の体積を足したものであることを考慮すると溶質 X (g)は、式量を M 、濃度を K 、溶質の密度を ρ (g/cm³)と置くと式19で表すことが出来る。文献値の密度、溶解度を用いて式19から実験で用いる溶質量を各々決定した。

$$X = \frac{15MK\rho}{1000\rho - MK} \quad \text{式 19}$$

5.2 溶解熱測定の手順

測定は、次の1)～5)の手順で行った。

1) 300 mLビーカーに約250 mLの脱イオン水を入れ、クールマグネスターを用いて25℃に設定し、温度を一定にした。2) ガラス容器に攪拌子と脱イオン水15 mLを入れ水中に浸し、容器の温度が25℃で一定になるまで放置した。3) ガラス容器の水の温度が一定になっていることを確認し、温度センサを用いて温度変化の測定を開始した。

4) 記録開始点を0分とし、5分後に電子天秤で測定した試薬を素早く小瓶内に入れ、攪拌して溶解させた。5) 試薬が完全に溶けきるまで10秒ごとに温度を測定した。その際に、温度のグラフが記録開始時と同じ温度（0ライン）に戻るまで測

定を継続することが重要である。測定時間は、1測定あたり約20分間であった。

この2)～5)の手順により、各試薬で0.1～0.5 mol/kgの範囲で0.1 mol/kg刻みで5濃度それぞれ複数回測定し、値の再現性を確認した。

6. 結果と考察

6.1 1価・2価の塩化物の溶解熱測定

1価の塩化物の溶解熱測定の結果を表1と図5に、2価の結果を表2と図6に示した。測定値から、1価の塩化物の温度変化は、LiClのみ発熱で他は吸熱だった。2価の塩化物の温度変化は、いずれも発熱だった。最小二乗法で、温度変化 ΔT と濃度の相関を調べた結果、1価、2価ともに相関係数が1に近く良い相関を示した。よって、標準溶解エンタルピーの算出に用いるに適した ΔT を得たと判断した。

表1 1価の塩化物の溶解熱測定の結果

		モル濃度 (mol/kg)					温度変化
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
温度変化の平均値 ΔT (K)	LiCl	0.90	1.7	2.3	2.9	3.7	発熱
	KCl	-0.40	-0.60	-0.80	-1.1	-1.2	
	RbCl	-0.50	-1.0	-1.2	-1.4	-1.7	
	CsCl	-0.50	-0.70	-1.0	-1.3	-1.6	

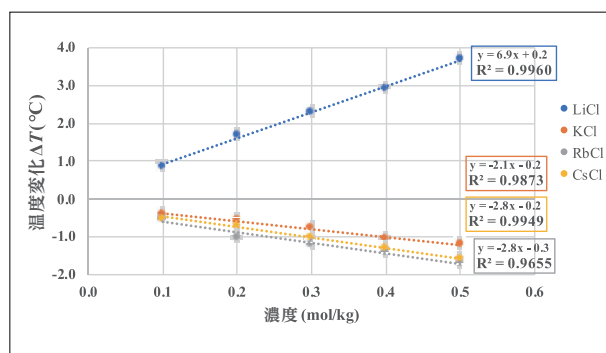


図5. 1価の塩化物の溶解熱測定の結果
(青: LiCl, 橙: KCl, 灰: RbCl, 黄: CsCl)

表2 2価の塩化物の溶解熱測定の結果

		モル濃度 (mol/kg)					温度変化
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
温度変化の平均値 ΔT (K)	MgCl ₂	3.4	7.6	11.0	16.0	18.6	発熱
	CaCl ₂	1.9	4.4	6.5	10.0	13.4	
	SrCl ₂	1.8	4.2	6.1	9.1	10.4	
	BaCl ₂	0.40	0.90	1.5	1.5	1.8	
	ZnCl ₂	0.90	2.3	3.8	4.2	6.2	

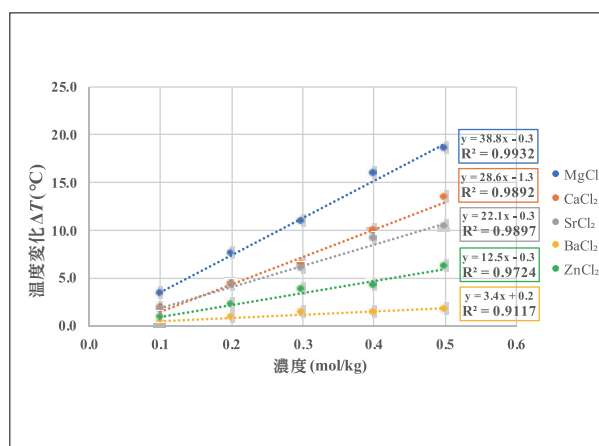


図6. 2価の塩化物の溶解熱測定の結果

(青: MgCl₂, 橙: CaCl₂, 灰: SrCl₂, 黄: BaCl₂, 緑: ZnCl₂)

なお、高濃度になると溶質分子間相互作用の影響が無視できなくなるので、濃度の設定には注意を要することを確認した。(unpublished data)

6.2 1価・2価の塩化物の標準溶解エンタルピー ΔH_{soln} 、水和エンタルピー ΔH_{aq} 、水和数

結果を表3にまとめた。上段4行が1価、中段4行が2族の2価、最下段が12族の2価の塩化物の結果である。 ΔH_{soln} 、 ΔH_{aq} 、水和数の実験値は、溶解熱の実測値を用いて先に示した原理に基づき算出した。文献値は、陽イオン半径は、大瀧¹¹⁾と横山の報告²²⁾の他、国際バカロレアディプログラムの2016年第1回 評価2014年版(バー

表3 1価・2価の塩化物の水和に関わるパラメータ（反応熱, ΔH_{soln} , ΔH_{aq} , 水和数）のまとめ

試料	陽イオン半径	温度変化	標準溶解エンタルピー			水和エンタルピー			水和数		
	r^+ (10^{-12}m)		$\Delta H_{\text{soln}}(\text{kJ/mol})$			$\Delta H_{\text{aq}}(\text{kJ/mol})$			nH ₂ O		
	文献値 ^{a),b)}		測定値	実験値	文献値 ^{a),c)}	相対誤差%	実験値	文献値 ^{d)}	相対誤差%	実験値	文献値 ^{e)}
LiCl	67	発熱	-44	-37.03	18	-908	-897	1	7.7	4.3±0.6	79
KCl	142	吸熱	19	17.22	10	-701	-699	0	3.2	5.5±1.3	42
RbCl	152 ^{g)}	吸熱	25	17.28	46	-670	-674	1	1.8	-	-
CsCl	168	吸熱	23	17.78	27	-647	-650	0	3.3	7.0±1.0	53
MgCl ₂	70	発熱	-167	-141	18	-2707	-2681	1	8.3	6.0±0.1	38
CaCl ₂	101	発熱	-84	-63	34	-2355	-2334	1	5.6	6.3±0.7	11
SrCl ₂	125	発熱	-91	-31	193	-2261	-2201	3	9.0	8.1±0.1	11
BaCl ₂	143	発熱	-22	5 ^{f)}	547	-2091	-2064	1	6.3	8.1	22
ZnCl ₂	72	発熱	-46	-88	48	-2794	-2836	1	5.9	6.0±0.3	2

a) ref.¹¹⁾, b) ref.²²⁾, c,e) ref.²⁴⁾, d) ref.²⁵⁾, f) 実験値と文献^{11), 24)}より算出した値の傾向が異なった。

ジョン 2) の資料も参照した。その出典はSI chemical data²³⁾とあった。RbClは、溶液中の文献なく、結晶中（水和数6）²⁴⁾の r^+ の値である。2価の ΔH_{soln} の文献値は無く、大瀧の報告¹¹⁾とCRC ハンドブック²⁴⁾から式15の関係に基づき算出した。文献値が複数あるものは、実験条件が示されており、溶液中の測定である本実験に条件が近く、同一文献で複数の試料の値が揃っている報告を引用した。この条件から、水和エンタルピーは、Roseinskyらの値²⁵⁾を選択した。なおRbClの水和数の文献値はなかった。

6.2.1 陽イオン半径 r^+ と溶解エンタルピー ΔH_{soln} の関係

図7に表3の r^+ と ΔH_{soln} を図示した。1, 2族のイオン結晶ともに、 r^+ が大きくなるのに伴い、 ΔH_{soln} の値は増加する傾向を示した。 r^+ と ΔH_{soln} の相関係数は両族とも $r=0.95$ となり、両者の相関は高度に有意であった。ただし、表3より2族の第5, 6周期の塩化物の ΔH_{soln} の相対誤差は100%以上を示したことから、2族の ΔH_{soln} 値の信頼度は低いと考えられた。これは、表3のBaCl₂の溶解熱の測定値は発熱であったが、文献値を用いた計算からは吸熱^{f)}であったことを考え合わせると、第5, 6周期では従来の水和モデルが成立していないことが示唆された。相対誤差は、式20に基づ

き算出した。

$$\text{相対誤差(\%)} = \frac{|\text{文献値} - \text{実験値}|}{\text{文献値}} \times 100 \quad \text{式 20}$$

既報の相田らの理論計算による先行研究¹⁴⁾では、水和に関係する因子として、水分子と陽イオンの軌道間相互作用の影響が示唆され、陽イオンの電荷分布の広がりが周囲の水分子に与える影響は、Li⁺, Na⁺, K⁺と周期が増加するに伴い順に大きくなるとの計算結果が示された。この報告に基づき考察すると、第5, 6周期の元素では軌道間相互作用の影響がより大きくなり、更に電荷分布の広がりが、第2水和圏以降の水分子に与える電荷分布の影響が無視できなくなった可能性が考えられた。

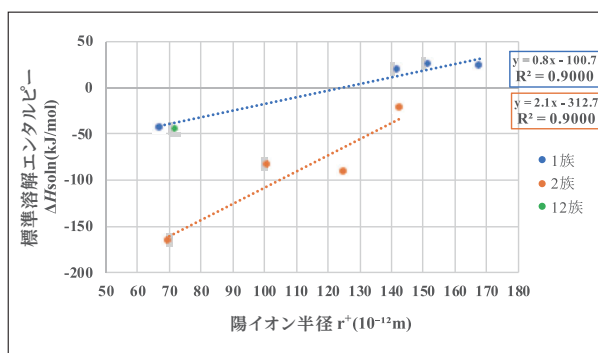


図7. 陽イオン半径 r^+ と ΔH_{soln}
(青: 1族, 橙: 2族, 緑: 12族)

6.2.2 陽イオン半径 r^+ と水和エンタルピー ΔH_{aq} の関係

図8に表3の r^+ と ΔH_{aq} を図示した。 r^+ の値が大きいほど、また電荷が小さいほど ΔH_{aq} の値は大きくなった。ヘスの法則を用いて式15より計算された水和エンタルピーの実験値は、文献値と相対誤差5%以内の結果となった。 r^+ と ΔH_{aq} の間の相関係数は1に極めて近い値となり、両者の相関は高度に有意であった。この結果より ΔH_{aq} には直接、結合に関わる粒子間の相互作用の影響が大きくはたらず、主として第一水和圏における水分子と陽イオンの軌道間相互作用が関わっていると考察した。

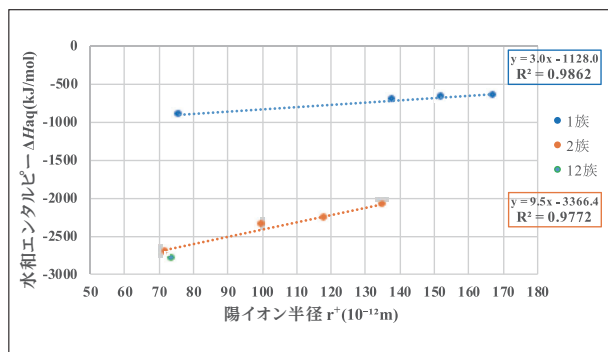


図8. 陽イオン半径 r^+ と ΔH_{aq}
(青: 1族, 橙: 2族, 緑: 12族)

6.2.3 陽イオン半径 r^+ と水和数の関係

図9に表3の水和数(実験値)と r^+ を、図10に表3の水和数(文献値)と r^+ を図示した。1価の塩化物は、実験値は r^+ の値が大きいほど、また電荷が小さいほど、水和数は減少する傾向にあった。一方、文献値の水和数は実験値と逆の傾向を示した。この違いは、水和数の算出方法によるものと考えられた。文献は水溶液中のX線回折の結果から水和数を算出していた。X線回折は、溶液中の各構成原子を中心とした動径分布関数を全原子について重ね合わせたものであり、その上で陽イオンからのある距離を第一水和圏として定め、その範囲内に存在する水分子の数を水和数としている。本研究は、熱力学的測定から求めたエント

ロピー変化より水和数を算出しており、水和イオンの熱運動の際に考慮している水和数は第一水和圏までである。また、イオンと水分子との静電的な相互作用は、イオン半径が大きくなるとその表面積が大きくなり、イオンに近接できる水分子の数が増える一方、イオンと水分子の距離が増え、イオン-水分子相互作用が弱くなり、図9にある様に、イオンの水和数が少なくなると考えられた。

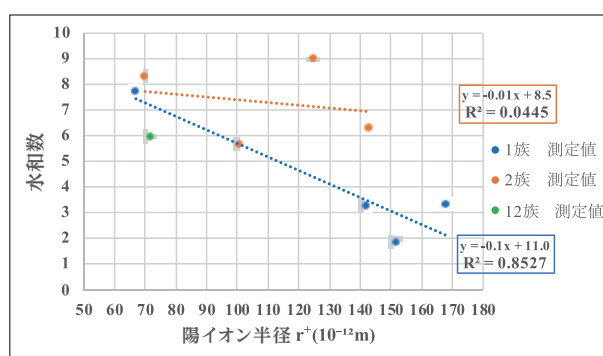


図9. 陽イオン半径 r^+ と水和数(実験値)
(青: 1族, 橙: 2族, 緑: 12族)

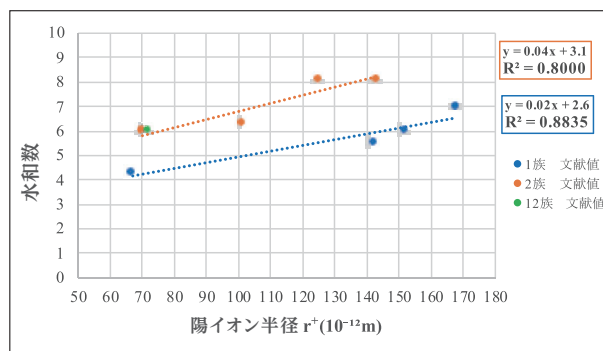


図10. 陽イオン半径 r^+ と水和数(文献値)
(青: 1族, 橙: 2族, 緑: 12族)

6.2.4 水和エンタルピー ΔH_{aq} と水和数(実験値)の関係

図11に表3の水和エンタルピーと水和数(実験値)を図示した。1族の塩化物の相関係数は $r=0.95$ 、2族の実験値の相関係数は $r=0.36$ であり、1族の負の相関は高度に有意で、2族に相関はなかった。水和数が大きい程、また電荷が大き

い程，水和エンタルピーは小さくなる傾向を示した。これはイオン半径が小さい程，又，電荷が大きい程，イオン-双極子相互作用が強くなるので，水和し水和物になり易い為と考えられた。

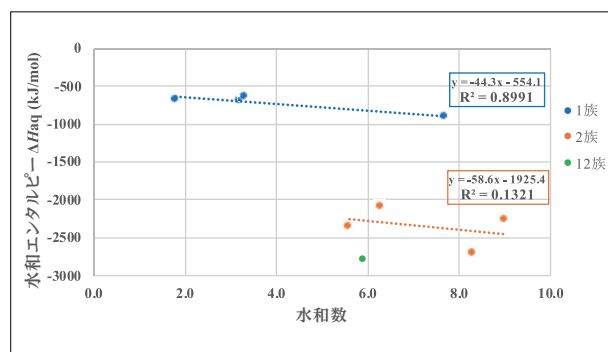


図11. ΔH_{aq} と水和数（実験値）

（青：1族，橙：2族，緑：12族）

6.2.5 1価・2価の塩化物の溶解熱測定の結果のまとめ

溶解熱測定の結果から， ΔH_{soln} を算出し，陽イオン半径 r^+ と ΔH_{soln} の間には正の相関があることを示した。 r^+ と ΔH_{aq} の間には正の相関が， r^+ と水和数の間には，負の相関があった。また，イオン-双極子相互作用が強くなると水和しやすいことを示した。第5，6周期の陽イオン，つまり最外殻が4p，5p軌道のイオンの水和は， r^+ や電荷だけでは説明できず，水分子の軌道とイオンの最外殻軌道の軌道間相互作用等の影響を考慮する必要があることが示唆された。

7. 結論

今回，溶解熱測定によりイオンの水和構造を理解する化学実験教材について検討・作成し卒業研究の授業に導入した。学生らは，周期表に基づき自身で試料を選択し，実験系を構築して溶解熱測定を行った。実験結果から，学生らは，標準溶解エンタルピーの結果を説明するには，従来考慮されている「イオン半径」と「電荷数」のみでなく，「陽イオンと水分子間の軌道間相互作用」を考慮する等，これまでに考慮していない因子の寄

与を含めて考察することが必要であることを理解した。また，「水に物質が溶ける」現象の理解を「水和」から「水和圏」に広げ，化学現象の理解における概念モデルの重要性を理解した。卒業論文の論述から，学生の化学の基本概念の深化には，①周期表に基づく系統立てた物質の選択，②マクロな世界とミクロな世界を結びつける実験系の構築，③概念モデル，の3つの要素を含む教材が有用で，これらは「化学の原理の知識化に必要な要素」であると結論した。本実験系は，「溶解」の概念の理解の深化を促す化学実験教材として適当である。

謝辞

本研究は，2019年度学長調整金による教育改善支援を受けて行った。申請を採択して下さい近藤研至先生に，この場を借りて深謝します。

引用・参考文献

- 1) 船山智代. 文教大学教育学部紀要. 2015. 第49集. p.231-240.
- 2) 船山智代. 文教大学教育学部紀要. 2016. 第50集. p.263-270.
- 3) 船山智代. 文教大学教育学部紀要. 2018 第52集. p.291-299.
- 4) 船山智代, 小畑謙仁. 文教大学教育学部紀要. 2019 第53集. p.139-148.
- 5) 辰巳敬 ほか16名. 改訂版 化学. 数研出版株式会社. 2017, p.101-116. ISBN978-4-410-81138-8.
- 6) 前掲5) p.64-71.
- 7) 毛利衛・黒田玲子 ほか32名. 新編 新しい理科 5年. 東京書籍株式会社. 2018, p.90-113. ISBN978-4-487-10455-0.
- 8) 岡村定矩・藤嶋 昭 ほか48名. 新しい科学 3年. 東京書籍株式会社. 2014, p.1-15. ISBN978-4-487-12078-9.
- 9) 岡村定矩・藤嶋 昭 ほか48名. 新しい科学 2年. 東京書籍株式会社. 2014, p.56-63. ISBN978-4-487-12077-2.

- 10) 池上雄作, 岩泉正基, 手老省三. 化学教科書シリーズ第2版 物理化学II 熱力学・速度論. 丸善株式会社. 1999, p.51. ISBN9784621042717.
- 11) H.Ohtaki and T.Radnai. Chem.Rev. 98(3) 1157-1204(1993).
- 12) Peter Atkins et al., 渡辺正訳. アトキンス一般化学(上) 株式会社東京化学同人. 2014, p.170-172. ISBN978-4-8079-0854-7.
- 13) 大瀧仁志. 化学と教育. 41(7), 444-450 (1993).
- 14) 相田美砂子, 田中雅人. 低温科学. 64, 21-30 (2006).
- 15) 曾我部正博. 蛋白質 核酸 酵素. 49(2), 165-170 (2004).
- 16) 倉智嘉久, 藤吉好則. 科学74(1), 104-110 (2004).
- 17) Mangesh I et al., Annu. Rev. Phys. Chem. 71, 461-484 (2020).
- 18) 長山拓海. 塩化物イオンを共通に持つイオン結晶の陽イオン半径による水和エンタルピーへの影響. 文教大学教育学部理科専修卒業論文. 62頁. 2019年3月.
- 19) 当麻由惟. 1価・2価の塩化物の陽イオン半径や電荷が水和エンタルピーと水和水に及ぼす影響. 文教大学教育学部理科専修卒業論文. 106頁. 2020年3月.
- 20) John R. Taylor. 計測における誤差解析入門. 東京, 東京化学同人. 2000, 328p. ISBN4-8079-0521-X.
- 21) J.O' M. Bockris, B. E. Conway. Modern Aspect of Electrochemistry, London, Butterworth Scientific Publications No.1, chapt. 2. 1954.
- 22) 日本化学会編. 季刊化学総説. 学会出版センター. 1995, No.25, p.39. ISBN4-7622-8795-4.
- 23) Aylward, G and Findlay, T. SI chemical data. (5th edition). Queensland, Australia, J.Wiley & Sons. 2008.
- 24) Haynes, WM, (ed). CRC Handbook of chemistry and Physics. 97th ed, Boca Raton, US. CRC Press, 2017, 2670p. ISBN978-1-4987-5428-6.
- 25) D.R.Roseinsky. Chem. Rev. 65 (4), p.467-490 (1965).

