

パソコンセンサーを用いた化学教材の開発(3)¹⁾²⁾ —中和熱は一定か?—

○那須悦代・喜多雅一

○Etsuyo NASU・Masakazu KITA

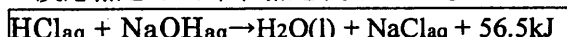
鳴門教育大学院生・鳴門教育大学

パソコンセンサー・中和熱・酸解離定数・アミン・ヘスの法則

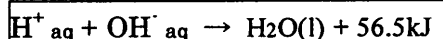
1. はじめに

高校化学の教科書で扱う「反応熱」の単元をみると、「燃焼熱」「溶解熱」「生成熱」は、各物質の値が例として表などで示されている。しかし、「中和熱」については、その記述は2タイプに分けられる。

I: 酸(塩酸)と塩基(水酸化ナトリウム水溶液)の反応熱として中和熱を例示したもの^{3)~5)}



II: 水素イオンと水酸化物イオンの反応熱を中和熱と定義したもの^{6)~8)}



中和熱の濃度による変化、または、弱酸および弱塩基の塩の中和熱についての説明はない。

本研究では、パソコンセンサーを利用した簡便な測定法による、「塩の中和熱」から「ヘスの法則」へつながる、発展的な探求教材の開発を検討した。

2. 測定方法

それぞれの濃度(0.1~1 mol/L)の酸(塩酸・塩化アンモニウム・塩化メチルアンモニウム・塩化ジメチルアンモニウム・塩化トリメチルアンモニウム)の水溶液50 mlを、発泡スチロール製のコップにいれ、マグネチックスターラでかき混ぜながら、同濃度の塩基(水酸化ナトリウム・アンモニア・メチルアミン・ジメチルアミン・トリメチルアミン)の水溶液50 mlをビュレットから連続して(約40秒)加えた。pHと温度の測定は、スズキ教育ソフト⁹⁾のセンサーを用いた。(図1)

パソコンに表示された結果から、放冷による効果を除くため、図1のようにして、混合開始時における温度上昇を内挿して求めた。

3. 結果と考察

測定の結果、温度変化は、酸の濃度つまり塩基の濃度に比例した(図2)。この濃度範囲における希釈熱は、わずかで無視できるとみなし、発熱は主に中和によると考え、そのグラフの傾きからHClaqとNaOHaqの中和熱を求めると、57.2 kJ/molとなり文献値¹⁰⁾の56.4 kJ/molとほぼ一致した。

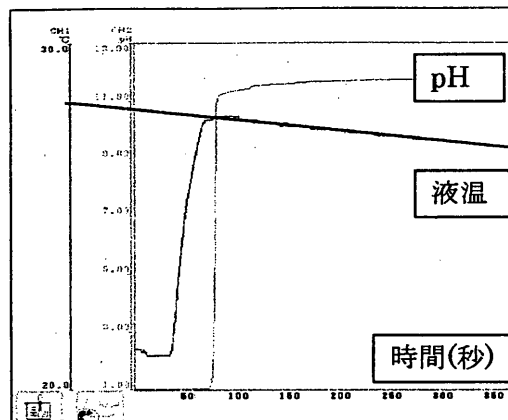


図1 センサーによる測定記録例
(1 mol/L HClaq 50 ml + 1 mol/L NaOHaq 50 ml)

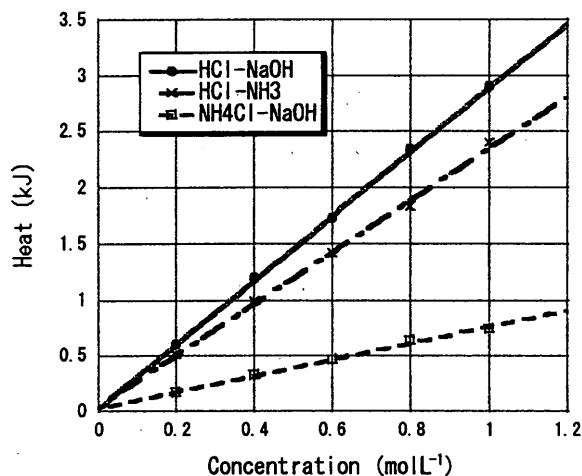
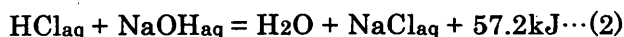
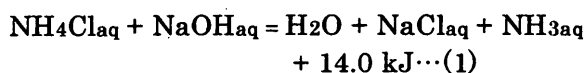


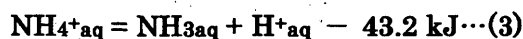
図2 中和による発熱

① 中和熱と解離平衡

「中和熱」の定義Iによれば、塩化アンモニウム溶液と水酸化ナトリウム溶液の反応熱14.0 kJ/molも中和熱である。しかし、定義IIでは、中和熱は56.5 kJ/molであり、この差が何に由来しているかを以下に考察した。



(1)式-(2)式より



また、塩酸とアンモニア水の反応の測定値から、



となる。

これらは、アンモニウムイオンの解離平衡を表している。つまり、酸解離定数 K_a を用いると、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_a$$

$$= -2.303 RT \log K_a = 2.303 RT \text{ p}K_a$$

ので、(4)式における $\Delta H = 47.0 \text{ kJmol}^{-1}$ と、25°Cにおける文献値¹¹⁾ の $\Delta S = -1.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を用いると、アンモニウムイオンの酸解離定数 $\text{p}K_a$ は、8.46 となり、25°Cにおける文献値¹⁰⁾¹¹⁾ の 9.25 よりも少し小さいが、ほぼ一致する。

弱酸や弱塩基の中和熱は、酸解離定数を含んだ反応熱であり、これより逆に酸解離定数を求めることができる。

② アミン類の中和

同様に、アミンと塩酸の中和による発熱量を測定し、これより求めたプロトン解離反応の ΔH と、計算による $\text{p}K_a$ を表1にまとめた。アミン類の $\text{p}K_a$ は文献値とよく一致する。

一般に、メチル基は電子供与基であり、メチル基の数が増えるにしたがって、アミンの塩基性が強くなるはずである¹²⁾。しかし、酸解離定数は $\text{NH}_4^+ < (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ < \text{CH}_3\text{NH}_3^+ < (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ の順であり、不規則になる。

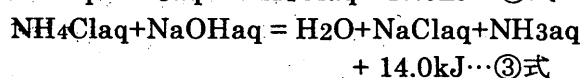
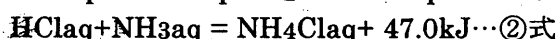
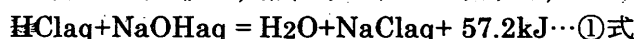
この原因については、メチル基が増加するとアンモニウムイオンの水和エネルギーによる安定化が小さくなるためと説明されている¹³⁾。

表1 アンモニアとアミンの中和から求めた
解離エンタルピーと酸解離定数

	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	$\text{p}K_a$	
	Obs.	Lit. ¹¹⁾	Calc.	Lit. ¹¹⁾
NH_4^+	47.0	-1.8	8.46	9.25
CH_3NH_3^+	51.4	-19.7	10.26	10.62
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	48.8	-39.7	10.77	10.77
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	37.6	-63.6	10.05	9.80

③ ヘスの法則の検証

今回の測定値を、熱化学方程式で表すと、



ここで、②式 + ③式は、①式とほぼ等しくなり、0.1~1.0 mol/L の濃度範囲の中和熱におけるヘスの法則が確認できる。アンモニアとアミン類について測定した結果を、表2にまとめた。

表2 中和反応による発熱量

(濃度範囲: 0.1~1.0 mol/l)

$\text{HClaq} + \text{NaOHaq}$	57.2 kJmol ⁻¹
$\text{NH}_3\text{aq} + \text{HClaq}$	47.0 kJmol ⁻¹
$\text{NH}_4\text{Claq} + \text{NaOHaq}$	14.0 kJmol ⁻¹
計	61.0 kJmol ⁻¹
$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{aq} + \text{HClaq}$	51.4 kJmol ⁻¹
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Claq} + \text{NaOHaq}$	6.6 kJmol ⁻¹
計	58.0 kJmol ⁻¹
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{aq} + \text{HClaq}$	48.8 kJmol ⁻¹
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Claq} + \text{NaOHaq}$	10.4 kJmol ⁻¹
計	59.2 kJmol ⁻¹
$(\text{CH}_3)_3\text{Naq} + \text{HClaq}$	37.6 kJmol ⁻¹
$(\text{CH}_3)_3\text{NHClaq} + \text{NaOHaq}$	20.6 kJmol ⁻¹
計	58.2 kJmol ⁻¹

4. おわりに

本研究は、中和熱の測定から、酸解離定数の決定へ発展させる化学教材となる。また、教科書における中和熱の定義は、あいまいな定義Iよりも定義IIにすべきである。

<参考文献およびホームページ>

- 1) 那須悦代, 喜多雅一, 村田勝夫, 「化学と教育」, 第52巻, p.328-331 (2004)
- 2) 那須悦代, ドラミニシフォ, 喜多雅一, 村田勝夫, 「化学と教育」, 第52巻, (2004) (印刷中)
- 3) 「高等学校 化学I」三省堂, (2004)
- 4) 「化学I」実教出版, (2004)
- 5) 「高等学校 化学I」第一学習社, (2004)
- 6) 「高等学校 化学I」啓林館, (2004)
- 7) 「高等学校 化学I」数研出版, (2004)
- 8) 「化学I」東京書籍, (2004)
- 9) <http://www.suzukisoft.co.jp/>
- 10) 日本化学会編, 化学便覧基礎編II, 丸善, (1984)
- 11) 大瀧仁志・田中元治・舟橋重信, 「溶液反応の化学」学会出版センター, (1997)
- 12) 田中元治, 基礎化学選書8「酸と塩基」裳華房, (1983)
- 13) 小林道夫, 岩波講座現代化学9「酸塩基と酸化還元」岩波書店 (1979)