

(3) 測定上の留意事項

Mg, Ca, Li の塩化物は、長く保存したものをそのまま用いると、溶解熱の値が小さくなる。使用前に加熱して、乾そうさせるとよい。

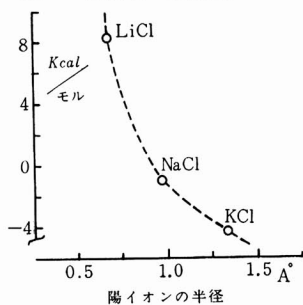
表 4 保存物の測定例

塩化物	溶解熱 kcal/モル	
	測定値	文献値
LiCl	+ 5.6	+ 8.5
CaCl <sub>2</sub>	+16.5	+19.8

(4) 測定後の指導

① 陰イオンは共通なので陽イオンだけを考察の対象にして、陽イオンのイオン半径と各塩化物の溶解熱の関係を比較させる。図 1 のようなグラフを書かせると、陽イオンの半径が大きいと溶解熱の値が小さくなることを、直観的にとらえさせることができる。

図 1 塩化物の溶解熱



② 陽イオンの価数の違いと溶解熱の関係をイオン半径が同じ位のものについて、表 5 のように比較させ、イオンの電荷量の違いも大きく影響することをつかませる。

表 5 陽イオンの価数と塩化物の溶解熱

陽イオン	Li <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
イオン半径	0.68 Å	0.66 Å	0.97 Å	0.99 Å
塩化物の溶解熱	8.4 kcal	37 kcal	-1 kcal	19 kcal

③ 水分子の極性や結晶の格子エネルギー (表 6) を導入し、強く結合しているイオン結晶が簡単に溶解するのは、溶媒と溶質の相互作用にもとづくこと、溶解によって水と陽イオンや陰イオンの間に新たな結合が生じることをモデル図などで説明する。

図 2 イオンの水和

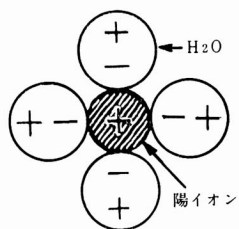


表 6 結晶格子エネルギー

塩化物	格子エネルギー	塩化物	格子エネルギー
LiCl	202 kcal/モル	MgCl <sub>2</sub>	598 kcal/モル
NaCl	184 "	CaCl <sub>2</sub>	535 "
KCl	169 "		

<実験> これらの塩類が有機溶媒にはほとんど溶けないことを観察させる。

④ 溶解熱の測定値、結晶格子エネルギーの値を用い

て、各状態のサイクル図を書かせ、溶解熱に正・負があることを、水とエネルギーと格子エネルギーの関係からとらえさせる。

水とエネルギー > 格子エネルギーの場合：溶解熱は正  
水とエネルギー < 格子エネルギーの場合：溶解熱は負

図 3 エネルギーサイクル

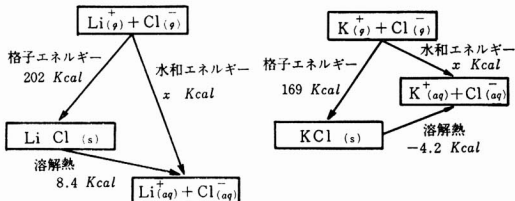
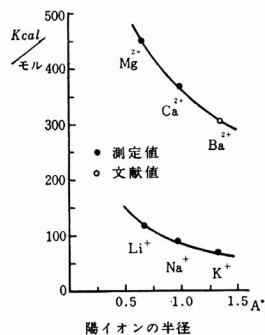


図 3 を書かせる場合、矢印の方向を特に注意する。

⑤ ヘスの法則を適用して、各塩化物の水とエネルギーを計算させる。

⑥ Cl<sup>-</sup> の水とエネルギーの値 (92 kcal/モル) を与え、塩化物の水とエネルギーから Cl<sup>-</sup> の分を除いた値、すなわち陽イオンだけの水とエネルギーを求めさせ、図 4 のようなグラフを書かせる。クーロンの法則  $f \propto \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2}$  などからグラフを解釈させる。

図 4 陽イオンの水とエネルギー



3. 液体を混合した際の温度変化 (エンタルピー変化)

Nuffield Advanced Science では分子間力、水素結合の導入に、つぎのような測定をおこなっている。

<方法> (1) 等体積ずつのアセトンと CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, をそれぞれ混合し、温度変化を測定する。

(2) エタノールとシクロヘキサン, 1-プロパノールと 2-プロパノールについても同じように測定する。

<測定例> 20 ml ずつをポリエチレンびんの中で混合する。

混合系	温度変化	<考察>
a. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	+ 6.8°	(1) CH <sub>4</sub> の塩素置換体やアセトンの構造式、極性、測定結果から、分子間結合は塩素置換体の H 原子とアセト
b. CHCl <sub>3</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	+12.2°	
c. CCl <sub>4</sub> — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	- 0.3°	
d. エタノール — シクロヘキサン	- 3.5°	
e. 1-プロパノール — 2-プロパノール	+ 0.2°	

ンの O 原子との間におきていることを見つけさせる。

(2) c, e の場合は分子間の相互作用がほとんどなく、d の場合は混合により結合が切断されたと推論させる。