

化学基礎・化学における指導法の工夫について

上宮太子高等学校 講師 卜部 吉庸

[I] 水のイオン積の指導

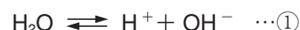
1. はじめに

化学基礎において、塩基の水溶液のpHを求める場合、 $[\text{OH}^-]$ を $[\text{H}^+]$ に変換する必要がある、教科書では、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の対照表を使って互いに交換することになっている。しかし、多くの高校現場では、前もって水のイオン積 K_w について学習した後、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ との変換を指導されていることと思う。私自身、これまでの教員生活の中では、毎年、後者のような方法で指導してきた。

さて、化学(4単位)では、平衡定数をすでに学習しているので、水の電離平衡から水のイオン積 K_w の関係を導くのは、さほど困難さは感じない。しかし、化学基礎の段階で、平衡定数や平衡移動の考え方を使わずに、 K_w を覚えておきなさいという天下りの指導ではなく、生徒に納得させるにはかなりの困難さを感じる。そこで、私が実際に行った授業の内容を、生徒に話した口調で紹介する。

2. 化学基礎における水のイオン積の指導

何回も蒸留を繰り返した純水であっても、ごくわずかに電気を流します。これは、水分子の一部が電離し、イオンが存在していることの証拠に他なりません。これより、水の電離は次のように表せます。



また、純水の電気伝導度の測定値から、25℃では、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ はともに等しく、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{2}$$

であることがわかっています。

さて、純水に酸を溶かした酸性の水溶液を考えます。この水溶液には酸の電離で生じた H^+ が多く存在しますが、 OH^- もわずかに存在します。実は、この OH^- は、水の電離で生じたものなのです。

②式で、25℃の純水中には、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ が $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ずつ存在すると学習しましたが、水の電離(①式)は、水の電離を妨げようとする邪魔者(H^+ と OH^-)が最も少ない状態、つまり、純水のときが最も電離しやすいのです。

酸性の水溶液では、酸の電離で生じた H^+ が多く存在し、この H^+ という邪魔者の存在により、水の電離は純水のとくよりも抑制されるので、 OH^- は減少します。つまり、酸性の水溶液では、 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ となります。

一方、純水に塩基を溶かした塩基性水溶液では、塩基の電離で生じた OH^- が多く存在し、この OH^- という邪魔者の存在により、水の電離は純水のとくよりも抑制されるので、 H^+ は減少します。つまり、塩基性水溶液では、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ となります。

このように、酸性や塩基性水溶液では、 $[\text{H}^+]$ を増やすと $[\text{OH}^-]$ は減り、 $[\text{OH}^-]$ を増やすと $[\text{H}^+]$ は減ることから、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ は互いに反比例の関係にあることがわかります。

この関係を式で表すと、 $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = k$ (一定)となり、もし、 k の値がわかれば、上式を用いて $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ を互いに交換することが可能となります。

25℃の純水では②式が成り立つことから、この比例定数 k の値を求めることができます。

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

この k の値は、特に、水のイオン積 K_w と呼ばれています。

$$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

この関係は、純水中の $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の値を使って求めたものですが、純水に限らず、酸・塩基、各種の塩類を溶かしたすべての希薄な水溶液で成立します。これは、薄い水溶液であれば、溶質の存在によっても、水分子の電離が影響を受けないからです。

これまで、酸性の程度は $[\text{H}^+]$ の大小で、塩基性の程度は $[\text{OH}^-]$ の大小という、2つの基準を用いて表してきました。しかし、 K_w の関係をを用いると、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ を相互に変換できることから、酸性・塩基性の程度はいずれも $[\text{H}^+]$ の大小という、1つの基準で表すことが可能となり、その取り扱いがとても便利になったのです。

3. おわりに

化学基礎の段階で、平衡定数の考え方を使わずに、 K_w を生徒に理解させることはなかなか難しいことだが、水の電離を妨げるイオンである H^+ と OH^- を邪魔者とみなすことによって、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の間に反比例の関係があることに気づかせ、その関係を式に誘導することによって、 K_w を導くことができた。しかし、純水のとくきの $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ との値を使って求めた $K_w = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ を、純水だけでなく、すべての希薄な水溶液に拡大適用できることについては、その説明に多少の強引さが残っていることは否めない。

[II] 結合エネルギーによる反応熱の計算

1. はじめに

「 H_2 のH-Hの結合エネルギー 436kJ/mol、 N_2 の $\text{N} \equiv \text{N}$ の結合エネルギー 945kJ/mol、 NH_3 のN-Hの結合エネルギー 391kJ/molをもとにして、次の熱化学方程式の反応熱 Q [kJ]を求めよ。」という問題がある。



この問題の①式中の、 $\text{N}_2(\text{気})$ 、 $3\text{H}_2(\text{気})$ 、 $2\text{NH}_3(\text{気})$ に対して、各結合エネルギーの値をそのまま代入して、反応熱 Q [kJ]を求めた生徒が、理系クラスの約20%もいることに驚いた。この事態に対処するために、結合エネルギーを用いた反応熱の計算方法について再考した結果、誤答の原因が明らかになったので、先生方に紹介したいと思う。

2. 結合エネルギーを用いた反応熱の計算法

①式の $\text{N}_2(\text{気})$ に945kJ、 $3\text{H}_2(\text{気})$ に $(436\text{kJ} \times 3)$ 、 $2\text{NH}_3(\text{気})$ に $(391\text{kJ} \times 6)$ の結合エネルギーの値をそれぞれ代入すると、

$$945\text{kJ} + (436\text{kJ} \times 3) = (391\text{kJ} \times 6) + Q[\text{kJ}]$$

$$Q = (945\text{kJ} + 436\text{kJ} \times 3) - (391\text{kJ} \times 6)$$

$$= -93\text{kJ} \quad \text{誤答}$$

この「誤答」は「正答」である93kJとは符号が逆になっている。なぜ、こんな結果になったのだろうか。

まず、熱化学方程式(①式)の表す化学的な内容は、次の通りである。

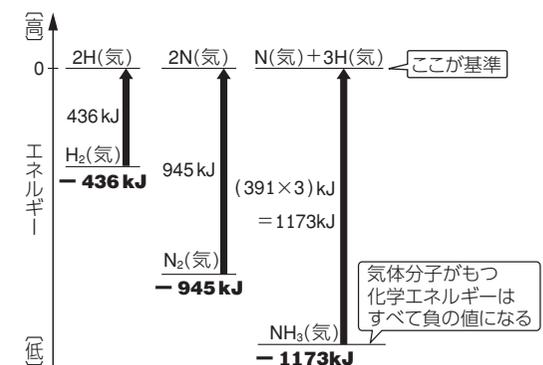
$$\begin{aligned} & (\text{N}_2 \text{ 1mol がもつエネルギー}) \\ & + (\text{H}_2 \text{ 3mol がもつエネルギー}) \\ & = (\text{NH}_3 \text{ 2mol がもつエネルギー}) + (\text{反応熱 } Q[\text{kJ}]) \end{aligned}$$

上記の「誤答」では、(N_2 1mol がもつエネルギー)

に $\text{N} \equiv \text{N}$ の結合エネルギーの945kJ、(H_2 3mol がもつエネルギー)にH-Hの結合エネルギー 436kJの3倍 $= (436 \times 3)\text{kJ}$ 、(NH_3 2mol がもつエネルギー)にN-Hの結合エネルギー 391kJの6倍 $= (391 \times 6)\text{kJ}$ を、そのまま①式に代入している。

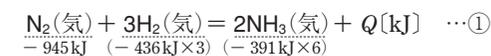
なぜ、熱化学方程式(①式)には、各結合エネルギーの総和(解離エネルギー)をそのまま代入してはいけないのだろうか。

一般に、各物質がもつエネルギーの絶対値は不明である。私たちが知り得るのは、各物質がもつエネルギーの相対的な大小関係(相対値)だけである。したがって、各気体分子がもつエネルギーを相対値で表したい場合、何らかの基準が必要となる。そこで、下図に示すように、ばらばらの状態の原子がもつエネルギーを0(基準)とすると、(各気体分子がもつエネルギー)の相対値は、すべて負の値で表されることに留意しなければならない。



よって、(各気体分子がもつエネルギー)は、すべて、各結合エネルギーの総和(解離エネルギー)に負(-)の符号をつけた値に等しいのである。このことを考慮すると、結合エネルギーを負の値で①式に代入しなければならないのに、正の値で①式に代入してしまったことに、本問の誤りの根本原因がある。

つまり、①式中の、 $\text{N}_2(\text{気})$ 、 $3\text{H}_2(\text{気})$ 、 $2\text{NH}_3(\text{気})$ に対して、各結合エネルギーの総和(解離エネルギー)に負(-)の符号をつけた値を代入すると、次のようなエネルギーに関する等式(②式)が成り立つ。



$$\begin{aligned} & -945\text{kJ} + (-436\text{kJ} \times 3) \\ & = (-391\text{kJ} \times 6) + Q[\text{kJ}] \quad \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

$$Q = (391\text{kJ} \times 6) - (945\text{kJ} + 436\text{kJ} \times 3)$$

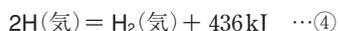
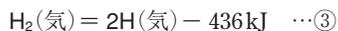
$$= +93\text{kJ} \quad \text{正答}$$

また、上記の反応熱 Q を求めた計算式より、次の関係式が成り立つこともわかる。

$$\text{(反応熱)} = \text{(生成物の結合エネルギーの総和)} - \text{(反応物の結合エネルギーの総和)}$$

3. おわりに

「結合エネルギーは、気体分子中の共有結合 1 mol を切断してばらばらの原子の状態にするのに必要なエネルギーである。」と定義されており、通常、結合の切断(吸熱反応)と、結合の生成(発熱反応)のどちらにも使えるように、結合エネルギーの数値は絶対値で表されている。したがって、「H-H の結合エネルギーは 436 kJ/mol である。」という内容を熱化学方程式で表す場合、H-H 結合が切断されるときは吸熱反応なので、③式のように-の符号が必要であり、一方、H-H 結合が生成されるときは発熱反応なので、④式のように+の符号が必要となる。



また、結合エネルギーを用いて反応熱を正しく求めるときは、反応物・生成物ともに気体に限られることをよく理解しておく必要がある。

【Ⅲ】酸化剤の半反応式の書き方

1. はじめに

酸化剤・還元剤の半反応式のつくり方には、次の2通りがある。

第1法

- ①着目原子の酸化数の変化を、電子 e^- で合わせる。
- ②両辺の電荷を、水素イオン H^+ で合わせる。
- ③両辺の O、H 原子の数を、水 H_2O で合わせる。

第2法

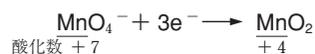
- ①両辺の O 原子の数を、水 H_2O で合わせる。
- ②両辺の H 原子の数を、水素イオン H^+ で合わせる。
- ③両辺の電荷を、電子 e^- で合わせる。

第1法はオールマイティーな半反応式のつくり方である。一方、第2法は着目原子の酸化数の変化を求める必要がないので、半反応式をつくる方法として、生徒達にはかなり好評である。この第2法では $KMnO_4$ (中・塩基性条件) の酸化剤としての半反応式はつくりにくいと考えられているが、工夫をすればつくりことができるので、その方法を紹介する。

2. 酸化剤の過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ (中・塩基性条件) の半反応式

第1法

- (1)左辺に反応物 MnO_4^- を、右辺に生成物 MnO_2 を書く。
- (2)酸化数の変化した原子を調べ、その変化量だけ電子 e^- を加える。



- (3)両辺の電荷を合わせるため、 H^+ (酸性条件のとき) の代わりに、 OH^- (中・塩基性条件のとき) を加える。



- (4)両辺の O、H 原子の数を合わせるため、 H_2O を加える。



第2法

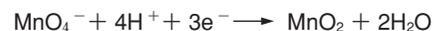
- (1)左辺に反応物 MnO_4^- を、右辺に生成物 MnO_2 を書く。
- (2)両辺の O 原子の数を合わせるため、 H_2O を加える。



- (3)両辺の H 原子の数を合わせるため、 H^+ を加える。(OH^- を加えて H 原子の数を合わせても、(2)で合わせた O 原子の数が合わなくなる。よって、中・塩基性条件のときは、まず、 H^+ を加えて H 原子の数を合わせた後、最後に両辺に OH^- を加え、液性の調整を行うとよい。)



- (4)両辺の電荷を合わせるため、電子 e^- を加える。



- (5)中・塩基性条件のとき、 $[H^+]$ は極めて小さいので、左辺に H^+ を残すのは適切でない。そこで、上式の両辺に $4OH^-$ を加えて、左辺において水 H_2O が反応した形に書き改めると、適切な半反応式が得られる。これは第1法で得られたものと全く同じである。



3. おわりに

このように、第2法では、着目した原子の酸化数を求める必要がない分だけ、第1法よりも簡単に半反応式をつくりることができる。したがって、第2法で指導すると、生徒にはわかりやすいと思われる。

【Ⅳ】加熱を要する気体の発生反応

1. はじめに

気体の発生反応において、加熱の必要性を問う問題がある。加熱を要する反応には、

- 1) 固体どうしを反応させる場合。
- 2) MnO_2 を酸化剤として塩素を発生させる場合。
- 3) 濃硫酸を使用する場合。

などが挙げられる。これらの理由を考えてみたい。

2. 固体どうしを加熱して反応させる理由

固体はいくら細かく砕いて粉末にしたつもりでも、固体粒子間の接触面積はごくわずかである。かつ、固体粒子の熱運動はとても穏やかであるから、加熱して固体粒子の熱運動を活発にして、反応物どうしの衝突回数を増加してやらない限り、反応が進行しないからであると説明できる。

3. 酸化剤 MnO_2 を加熱して塩素を発生させる理由

酸化マンガン(IV) MnO_2 と濃塩酸を加熱して塩素を発生させる反応式は次の通りである。



酸化剤である MnO_2 と Cl_2 および、 MnO_4^- の標準電極電位 E° を比較すると、次の通りである。



標準電極電位 E° の値だけから判断すると、酸化力は Cl_2 の方が MnO_2 よりもわずかに強いので、常温では①式の反応は右向きには進行せず、平衡状態となるはずである。しかし、加熱すると、気体の Cl_2 が反応系から出ていくので、この平衡は右方向に移動して Cl_2 が発生する。加熱を止めると、再び平衡状態となり、 Cl_2 の発生は停止する。この方法は、有毒な気体の発生・停止を加熱の有無で調節できるのでとても便利である。したがって、有毒な塩素の製法として適切である。

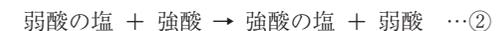
一方、酸化力の強い $KMnO_4$ を濃塩酸と反応させると、常温でも Cl_2 が発生するが、発生し始めた Cl_2 の発生を止めることができない。したがって、この方法は、有毒な塩素の製法としては不適である。

4. 濃硫酸 H_2SO_4 を加熱して反応させる理由

濃度 96 ~ 98% の濃硫酸はほとんど水を含まないため、その電離度は小さく、弱い酸性しか示さない。したがって、濃硫酸を気体の発生に用いる場合は、

酸としてではなく、酸以外の性質(不揮発性、酸化作用、脱水作用)を利用しているのである。

ところで、希塩酸や希硫酸などを用いた気体発生反応(②式)は、なぜ加熱を必要としないのだろうか。



これは、電離度の大きい強酸から生じた H^+ を、電離度の小さい弱酸のイオンが受け取って、弱酸の分子が遊離するという典型的なイオン反応であるからである。このとき、弱酸の陰イオンと H^+ の間には、静電的な引力がはたらくので、お互いに衝突しなくても、接近しただけで合体して、弱酸の分子が遊離する反応が進行するのである。つまり、イオン反応の活性化エネルギーは小さく、加熱しなくても容易に反応が進行すると考えられる。

一方、濃硫酸のもつ不揮発性、酸化作用、脱水作用などの性質は、なぜ加熱しないとあらわれないのだろうか。

濃硫酸中では、 H_2SO_4 はほとんど電離しておらず、分子のまま存在する。したがって、濃硫酸のもつ酸以外の性質は、有機化合物



どうしの反応にみられるような、典型的な分子反応である。分子間にはイオン反応のときのように静電的な引力ははたらかないので、分子反応が進行するには、分子どうしが一定以上のエネルギーで、かつ、その反応に都合のよい方向から衝突する必要がある。つまり、このような分子反応の活性化エネルギーは大きく、加熱しないと反応は進行しないと考えられる。

5. おわりに

希酸を用いた気体の発生反応は、典型的なイオン反応であるが、なかでも H^+ の授受を伴う酸・塩基反応の活性化エネルギーは非常に小さく、加熱しなくても反応は進行すると考えられる。一方、濃硫酸のもつ酸以外の性質(不揮発性、酸化作用、脱水作用)を利用した気体の発生反応では、 H_2SO_4 分子がほとんど電離していないため、典型的な分子反応となり、その活性化エネルギーは大きく、加熱しなければ反応は進行しないと考えられる。以上のように、気体の発生反応を、分子反応とイオン反応という反応のしかたの違いから説明すれば、加熱の必要性の有無の理解は得られやすいのではないかと思う。