



Title	化学教科書の問題点-5-
Author(s)	浜田, 圭之助
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.34, p.21-24; 1983
Issue Date	1983-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/32561
Right	

This document is downloaded at: 2018-11-14T18:12:02Z

化学教科書の問題点(V)

浜 田 圭 之 助

長崎大学教育学部化学教室
(昭和57年10月31日)

Some Problems in High School Text Books of Chemistry (V)

Keinosuke HAMADA

Department of Chemistry, Faculty of Education
Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan
(Received Oct. 31, 1982)

This paper deals with the following problems;

- (1) Can an azeotropic mixture be separated by fractional distillation?
- (2) Is an endothermic reaction the reverse of exothermic reaction?

今回は問題点として次のものを扱った。

- (1) 共沸混合物は分別蒸留により分離できるか
- (2) 吸熱反応は発熱反応の逆反応か

I. 共沸混合物は分別蒸留により分離できるか。

共沸点を持つ共沸混合物は、分留によっても分離できないというのが定説になっているが、二段階に分留すれば分離できるとする意見が出てきたので紹介する。

意見例(1): エタノール (b. p. 78.26 °C) と水 (b. p. 100 °C) の混合液は、次の図1に示すような沸点組成曲線を示す。つまり極小沸点Mを持つ(表1参照)¹⁾。組成の混合液は、一定温度 t_M において沸騰し、その組成が変わることなく蒸留され

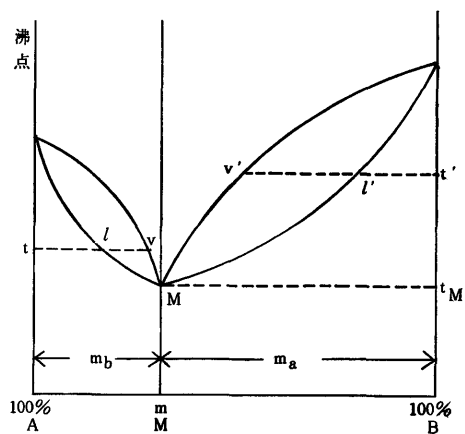


図1. 極小沸点を持つ系

表 1. 1気圧で極小沸点を持つ混合液¹⁾

A	b. p. (°C)	B	b. p. (°C)	A(mole%)	b. p. (°C)
CH ₃ COOC ₂ H ₅	77.1	C ₂ H ₅ OH	78.26	53.6	71.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	77.1	H ₂ O	100.00	69.5	70.4
C ₂ H ₅ OH	78.26	H ₂ O	100.00	89.4	78.15
CCl ₄	76.5	C ₂ H ₅ OH	78.26	60.3	64.95

る。此のMの組成の液体のように、純粋物質ではないが一定の沸点で組成が変わることなく蒸留される液体を共沸混合物 (azeotropic mixture) という。ただし組成Mの混合物は、その沸点および組成が圧力と共に変化するので、決った化合物ではないことが分る。図1において、組成*l*の液体は温度*t*で沸騰する。その蒸気の組成は*v*であるので、先の液体(組成*l*)より高沸点成分Bを多く含む。蒸留が進むにつれて、フラスコ中の残液は次第に低沸点物質Aに富むようになる。遂には蒸気は組成Mに達する。かくして分留により究極的には留分は組成Mになり、残留液は純粋のA液になる。次に留分(組成M)に高沸点物質Bを加えて、組成*l'*の混合液体を生じたとする。これを蒸留すると、組成*v'*の蒸気を生ず。したがって残液は高沸点物質Bに富むことになる。かくして分留を続けると、留分は組成Mとなり残留液は純粋の液Bとなる。つまり2段階に分留すると、純粋の液体A, Bに分けることができる。

意見例(2) 先の2段階蒸留は、図1を次の図2の様に分割したものを頭に描いて、頭の中で都合よく実験しているに過ぎない。先ず共沸混合物は化合物ではないので、一定の沸点で組成が変わることなく蒸留されるというのは間違いである。表1の示すところも、A液とB液の共沸混合物は、例えばA(C₂H₅OH)とB(H₂O)の場合C₂H₅OHが89.4mole%のときであって、その沸点は78.15°C(1気圧)であるということを示している。沸点78.15°Cで蒸発して出てくる気体が常に組成Mと変わらないということであれば、もはや此の物質は共沸混合物ではなく純粋の化合物である。したがって共沸混合物の場合図1を図2のように分割できない。逆に云えば図2のような状態図つまり極小(大)沸点を持たない状態図がかけられる場合、物質は共沸混合物と関係ないのである。

仮りに図2のように分割できたとしよう。分別蒸留を行なうことにより、高沸点物質Aが残留するというが、図2-(i)の場合AとM(C₂H₅OHとH₂Oの場合C₂H₅OH89.4mole%)が原点となるので、残留する液は100%のAではなく*m_b*%のAにすぎない。共沸混合物は決して蒸留によって分離できないのである。

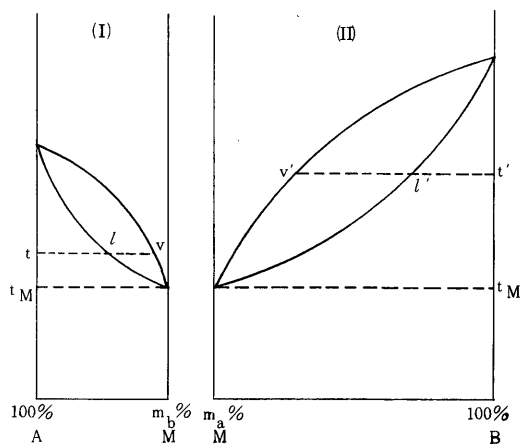


図 2. A, M および M, B 沸点・組成曲線

II. 発熱反応は吸熱反応の逆反応か

昭和57年度共通一次化学I試験問題Ⅲ問3 [32] において、選択肢③「発熱反応 $\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + Q_1 \text{ kcal} \cdots (1)$ の逆反応は吸熱反応である」を正しいものとしている。すなわち反応(1)の逆反応は SO_2 が熱 ($Q_1 \text{ kcal/mol}$) を吸収して進むので、吸熱反応であるということのようである。一方 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 - Q_2 \text{ kcal} \cdots (2)$ のように、反応の結果熱 ($Q_2 \text{ kcal/mol}$) が吸収されて、系の温度が下がる反応を吸熱反応であるとする人もある。一体、何れが吸熱反応なのであろうか。

意見例(1) 反応(1)の逆反応の方程式 $\text{SO}_2 + Q_1 \text{ kcal} \longrightarrow \text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \cdots (1)'$ の示すように、反応が進むためには反応系 SO_2 に熱を加える、つまり系の側から言うと、熱を吸収する必要があるので反応 (1)' が吸熱反応である。

意見例(2) 意見例(1)では重大な誤認がある。すなわち SO_3 が独立した容器に存在し、これに熱を加えた結果生じた $\text{SO}_2, \frac{1}{2}\text{O}_2$ が、直ちに別の容器に移されるわけではなく、 $\text{SO}_3, \text{SO}_2, \frac{1}{2}\text{O}_2$ は同じ容器中に混在するわけである。したがって、 SO_3 に熱を加えれば、同時に生成した SO_2 と $\frac{1}{2}\text{O}_2$ にも熱が加わることになる。そうすると、発熱反応と云われている反応(1)も吸熱反応ということになってしまう。かくして SO_3 は外部から熱を吸収して分離するので吸熱反応であるとは云えなくなる。吸熱反応とは、反応(2)のように反応の結果反応熱が吸収されて、系の温度が下がる反応のことである。

意見例(3) (入試センターの見解) 発熱反応とは「反応進行の途中で系の温度がどのように上昇するか」とは全く別の概念で、「反応に伴う熱量の収支が正である」ことだけを意味します。熱化学方程式はこの熱量の収支を表現したものですから、発熱反応の逆向きの反応は吸熱反応です。

意見例(4) 反応熱はカロリメーター中で測定する。カロリメーターは外界との間にエネルギーの授受は全くない。したがって意見例(1)のようにカロリメーター中の系 SO_3 に熱を加えることも、意見例(2)のようにカロリメーター中の系から熱を吸収することもできない*1)。したがって意見例(1)および(2)の吸熱反応の定義、つまり外部から熱を加える反応あるいは反応熱を吸収される反応はあり得ない。

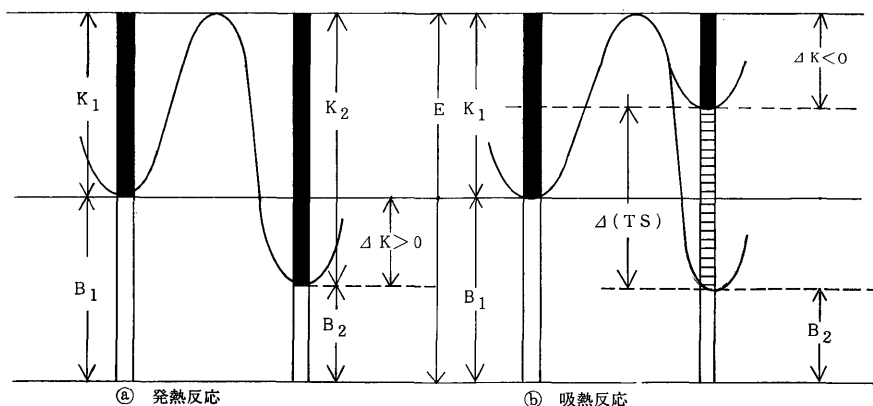


図 3. 発熱反応と吸熱反応のエネルギー関係

熱化学における基礎は、「孤立系においては如何なる変化・反応が起っても系のエネルギーの総和は変化しない」という熱力学第一法則つまり「エネルギー不変の法則」である。つまりどのような反応が起っても、内部エネルギーの変化がないということである。それでは反応の結果、系の温度が上ったり下ったりするのは何故かということになる。

図1に発熱反応と吸熱反応のエネルギー関係を示している。反応前の系(例えば SO_2 と O_2)の持つ全エネルギーすなわち内部エネルギーを E とする。このうち分子の結合エネルギーが B_1 、運動エネルギーが K_1 である。すなわち $E=K_1+B_1$ である。化学反応は原子間の結合が変わることである。したがってその結合エネルギーも変わる。全エネルギーは反応の前後で変わらないので、反応後は $E=K_2+B_2$ となる。したがって、結合エネルギーが増(減)しただけ、運動エネルギーが減(増)する。運動エネルギーは熱エネルギーに比例するので、反応の結果結合エネルギーが減少して運動エネルギーが増加する反応が発熱反応で、その逆が吸熱反応である。反応熱はひとりでに進む反応が対象である。ひとりでに進む反応は、系のポテンシャルエネルギー(結合エネルギー)が減少する方向に進む。しかし、図1-(a)に示す発熱反応の場合はよいとして、図1-(b)に示す吸熱反応の場合はポテンシャルエネルギーが増加する方向に進んだことになる。この反応は図1-(b)に示すように、ポテンシャル(結合エネルギー)の減少に伴って運動エネルギーが増大するが、この一部が固体から気体への変化に使用され、結果的にはポテンシャルエネルギーは減少しているのである²⁾。

以上のように発熱反応は、反応の結果運動エネルギーが増加して系の温度が上昇する反応で、吸熱反応は反応の結果運動エネルギーが減少して系の温度が下降する反応である。系が熱を吸収して進む反応〔意見例(1)〕とか、反応熱が吸収されて系の温度が下がる反応〔意見例(2)〕という意見は正しいものではないことは明らかである。

意見例(3)の場合 $\text{SO}_3 \longrightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_2 - Q_1 \text{ kcal} \cdots (1)'$ 、 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 - Q_2 \text{ kcal} \cdots (2)$ のように、熱化学方程式に表われる熱量 Q の符号が、負のとき吸熱反応であるということのようである。つまり反応(1)'も反応(2)も吸熱反応であるというのであるが、両者の反応熱生成の機構は全く違うのである²⁾。

*1) カロリメーター中に点火装置を備えて、外部から火花を与えることもあるが、これは活性化エネルギーを与えて反応を促進するためであって、加えたエネルギーは無視できる。

1) S. Glasstone. "Elements of Physical Chemistry" Maruzen, Tokyo(1954) p.355

2) 浜田圭之助、「化学教科書の問題点(1)」化学教科書研究会、長崎(昭和56年) p.45