

水和水をもつ固体の析出量の比例式 I

— 表を用いた導出 —

沢畠 博之 *

概要

高校化学の溶液の学習において飽和水溶液の冷却による無水物の析出量を算出する場合は、析出量を直接与える比例式が教科書に記載されている。一方水和水物が析出する場合はそのような比例式の記載は見られず、析出量は水溶液に溶解している無水物と飽和溶液の質量比を用いて算出される。この点について違和感を覚えるのは生徒だけではないであろう。そこで飽和溶液の溶質、溶媒、溶液の質量をの表を作って比例式を立て、それらの式変形から水和水物の析出量を直接与える式の導出することができた。さらに冷却操作だけでなく、冷却と溶媒蒸発の操作による水和水物の析出量を直接与える比例式も得られた。そしていずれも無水物の析出量を直接与える比例式に同じ補正因子をかけた形で表されることが分かった。

1 はじめに

精密に制御された結晶の析出技術は化学工学や製薬の分野などにおいてとても重要なテーマである。しかし、その過程は過飽和領域で起こるため非常に複雑であり、その再現性をもった厳密な制御は最先端技術をもってしても困難を伴う挑戦的な課題である。

現行の高校化学で学習する溶液の性質の一つに固体（結晶）の溶解度 (solubility) があり、ある温度における一定量の溶媒に溶解する溶質の最大量で表される。飽和溶液における溶液、溶質、溶媒のそれぞれの質量はその温度における溶解度を用いた比になる。また溶解度の温度変化が大きいとき飽和溶液を冷却すると溶解度を越えた溶質は溶けきれず析出するので、これをうまく利用すると結晶を精製することができる。これが再結晶である。特に飽和水溶液から無水物が析出する場合、その析出量と飽和溶液の溶質、溶媒、溶液それぞれの質量との比も一定になり、よって次のような比例式で表される。

$$\frac{\text{析出量 (無水物)}}{\text{飽和溶液の質量}} = \frac{x}{W} = \frac{S_H - S_L}{S_H + 100} \quad (1.1)$$

ここで、 W は飽和溶液の質量、 x は析出する溶質（無水物）の質量、 S_H 、 S_L はそれぞれ高温 t_H と低温 t_L の溶解度を表す。ここでは溶媒 100 g に溶ける溶質の最大値を溶解度とする。この比例式は高校化学の教科書や問題集では、特に導出の過程も示されず自明のこととして固体の析出量を算出する例題の解説に登場する [1]。

ところがこの比例式 (1.1) は析出過程で溶媒の水の質量が変化しない無水物の固体が析出する場合にのみ成立するものであり、硫酸銅 (II) 五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などのような水和水物の再結晶では使ってはいけない。それは水和水物が析出するとき、溶質が水と水和水した状態で結晶化するので溶液中の溶媒は減少するが、式 (1.1) ではそれが考慮されないので実際の析出量の値よりも小さく算出してしまうからである。教科書にはその点に関する注意の記載は特に見られず、水和水物が析出する場合にも式 (1.1) を用いて析出量の計算を試み、誤って困惑する生徒もいる。

そうすると誰しも“水和水物が析出する場合、式 (1.1) に相当する水和水物の析出量を直接与える比例式は存在するのだろうか？、もし存在するとすればどのような式で与えられるだろうか？”のような疑問を自然と持つはずである。そしてこれは探究的学び [2]、[3] の格好のテーマとなるのではないだろうか。

* Hiroyuki SAWAHATA
茨城県立日立第一高等学校
〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1
E-mail ; sawahata.hiroyuki@post.ibk.ed.jp

そこで、溶質、溶媒、飽和溶液の質量を表にするとそれらの質量間に成立する比例式が得られ、それらをうまく組合せて式 (1.1) に対応するような水和物の析出量を与える比例式を導出試みた。また析出は溶媒を蒸発させることでも起こる。そこで冷却および溶媒蒸発の操作を併せて行った場合に対しても同様の方法で式の導出を試みたところ、無水物、水和物の析出量を満たす 1 つの方程式が得られたのでそれについても報告する。

2 表と比例式

温度 t で溶解度が S であるような溶質の飽和溶液 A を考える。質量が W の飽和溶液 A に含まれる溶質 (無水物) の質量を w とすると溶媒の質量は $W - w$ と表せる。また溶媒 100 g で作った飽和溶液を基準溶液 SA と表すと、溶液 A と溶液 SA の溶質、溶媒、溶液の質量はいずれの 2 つの質量の組合せに対しても比例関係が成り立つ。初等教育の数学で比例関係にある量は表にできることを学習しており、右のような表 1 が与えられる。

そしてこの表 1 の 1、2 行目の比を用いると次のような比例式を書くことができる。^{*1}

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{w}{W - w} = \frac{S}{100} \quad (2.1)$$

同様に 1、3 行目、2、3 行目の比を用いることでそれぞれ次のような比例式が得られる。^{*2}

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{w}{W} = \frac{S}{S + 100} \quad , \quad \frac{\text{溶媒の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{W - w}{W} = \frac{100}{S + 100} \quad (2.2)$$

ここで、溶液の質量は溶質と溶媒の質量の和であるから、溶質、溶媒、溶液のそれぞれの質量は独立ではない。したがって式 (2.1)、(2.2) の 3 つの式は線形従属の関係にあり、いずれの式も他の 2 つの式を変形して得ることができる。

3 冷却による飽和溶液からの固体の析出

3.1 冷却による無水物の析出

飽和溶液の冷却により固体が析出する場合で、その固体が無水物であるような溶質を考える。温度 t_H での溶解度が S_H である質量 w の溶質を含む飽和溶液 A_H があり、その質量が W とする。このとき溶媒の質量は $W - w$ であるから、温度 t_H の飽和溶液 A_H に対して次の表 2 を作ることができる。次に飽和溶液 A_H を温度 t_L に冷却したとき質量 x の溶質 (無水物) が析出し、飽和溶液 A_L になったとする。ただし、 t_L におけるこの溶質の溶解度を S_L とし、温度 $t_H > t_L$ のとき溶解度は $S_H > S_L$ とする。ここで得られた質量 $W - x$ の飽和溶液 A_L に含まれる溶質の質量は $w - x$ であり、溶媒の質量は飽和溶液 A_H と同じく $W - w$ となる。よって温度 t_L における飽和溶液 A_L に対して次の表 3 を作ることができる。

そして与えられた W 、 S_H 、 S_L の量から冷却による無水物の析出量 x を算出する式 (1.1) を求めるには、ま

^{*1} 比例式は、 $A : B$ の比の値 $\frac{A}{B}$ と $C : D$ の比の値 $\frac{C}{D}$ が等しいとき、それを

$$A : B = C : D \quad , \quad \text{もしくは} \quad \frac{A}{B} = \frac{C}{D}$$

と表わした式のことである。

^{*2} 特に溶質と溶液の質量の比を 100 倍すれば質量パーセント濃度である。

表 2 t_H の飽和溶液

	飽和溶液 A_H	基準溶液 SA_H
溶質	w	S_H
溶媒	$W - w$	100
溶液	W	$S_H + 100$

冷却
 $\xrightarrow{x \text{ g 析出}}$

表 3 t_L の飽和溶液

	飽和溶液 A_L	基準溶液 SA_L
溶質	$w - x$	S_L
溶媒	$W - w$	100
飽和	$W - x$	$S_L + 100$

ず表 3 より温度 t_L の溶質と溶媒の質量の比例式より、

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{w - x}{W - w} = \frac{S_L}{100} \quad (3.1)$$

であり、 x について整理すると、

$$x = \frac{S_L + 100}{100}w - \frac{S_L}{100}W \quad (3.2)$$

である。また、表 2 より温度 t_H の溶質と溶液の質量の比例式より、

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{w}{W} = \frac{S_H}{S_H + 100} \quad (3.3)$$

である。式 (3.2)、(3.3) より w を消去すると式 (1.1) が得られる。

$$\frac{\text{析出量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{x}{W} = \frac{S_H - S_L}{S_H + 100}$$

ここで、右辺の分子の溶解度の差 $S_H - S_L$ は基準溶液 SA_H を温度 t_H から t_L へ冷却したときの析出量に相当し、分母の $S_H + 100$ は基準溶液 SA_H の溶液の質量である。したがって右辺も基準溶液 SA_H を冷却したときの析出量と高温 t_H の溶液の質量との比を表していることが分かる。また式 (1.1) は式 (3.3) や表 2 の溶媒と溶液の質量の比を用いると、さらに次のような析出量 x と溶質の質量 w の比や析出量 x と溶媒の質量 $W - w$ の比も得られる。

$$\frac{\text{析出量}}{\text{溶質の質量}} = \frac{x}{w} = \frac{S_H - S_L}{S_H} \quad , \quad \frac{\text{析出量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{x}{W - w} = \frac{S_H - S_L}{100} \quad (3.4)$$

3.2 冷却による水和物の析出

次に飽和水溶液から冷却によって固体が析出する場合で、その固体が水和物であるような溶質を考える。そしてこの溶質の無水物、水和水の式量をそれぞれ m_s 、 m_w とすると析出する水和物の式量は $M = m_s + m_w$ である。温度 t_H 、質量 W の飽和溶液 A_H に含まれる溶質の無水物の質量を w とすると、溶媒の質量は $W - w$ である。溶質の高温 t_H と低温 t_L のそれぞれの溶解度を S_H 、 S_L とする。ここで、水和物の溶解度は飽和溶液の水 100 g に溶けている溶質の無水物の質量で与えられることになっている。飽和溶液 A_H と基準溶液 SA_H の表中の溶質の質量は無水物の質量で表されることに注意しなければならない。そうすると高温 t_H の飽和水溶液 A_H は次の表 4 のように表すことができる。これは 3.1 節の表 2 と同じである。

そして飽和溶液 A_H を温度 t_L に冷却して溶質の水和物が質量 y だけ析出した飽和溶液を A_L とすると、析出した水和物に含まれる無水物と水和水の質量はそれぞれ $y \frac{m_s}{M}$ 、 $y \frac{m_w}{M}$ と表せる。そうすると低温 t_L の飽和溶液 A_L に含まれる溶質の無水物の質量は、高温 t_H の飽和溶液 A_H に含まれる溶質の無水物の質量から析出した溶質の無水物の質量 $y \frac{m_s}{M}$ の分だけ少ないので $w - y \frac{m_s}{M}$ と表せる。同様に溶媒、飽和溶液の質量についてもそれぞれ $W - w - y \frac{m_w}{M}$ 、 $W - y$ と表せるから、低温 t_L の飽和溶液 A_L と基準溶液 SA_L に対して表 5 が与えられる。

表 4 t_H の飽和水溶液

	飽和溶液 A_H	基準溶液 SA_H
溶質 (無水物)	w	S_H
溶媒	$W - w$	100
溶液	W	$S_H + 100$

冷却
→
水和物が
 y g 析出

 表 5 t_L の飽和水溶液

	飽和溶液 A_L	基準溶液 SA_L
溶質 (無水物)	$w - y \frac{m_s}{M}$	S_L
溶媒	$W - w - y \frac{m_w}{M}$	100
溶液	$W - y$	$S_L + 100$

表 4 および 5 の溶質 (無水物)、溶媒、溶液のそれぞれの質量はそのいずれの 2 つの組み合わせに対しても無水物の場合 (3.1 節) と同様に比例式をつくることができる。高校化学の冷却による水和物の析出量を求める例題など解説では、表 5 の溶質 (無水物) の質量と溶液の質量の比例式、

$$\frac{\text{溶質 (無水物) の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{w - y \frac{m_s}{M}}{W - y} = \frac{S_L}{S_L + 100} \quad (3.5)$$

を用い、与えられた W 、 w 、 M 、 m_s 、 m_w 、 S_H 、 S_L の数値を代入して析出量 y を算出している。ここで式 (3.5) を y について整理すると、

$$y \left(\frac{m_s}{M} - \frac{S_L}{S_L + 100} \right) = w - \frac{S_L}{S_L + 100} W$$

であり、右辺の w を式 (3.3) を用いて消去し、 $M = m_s + m_w$ に注意してさらに整理すると最終的に、

$$\frac{\text{析出量 (水和物)}}{\text{飽和溶液の質量}} = \frac{y}{W} = \frac{S_H - S_L}{S_H + 100} \left(\frac{M}{m_s - \frac{S_L}{100} m_w} \right) \quad (3.6)$$

が得られる。ただし、 $S_H > S_L$ のときは $m_s > \frac{S_L}{100} m_w$ である。得られた式 (3.6) は水和物の析出量 y と飽和水溶液の質量 W が比例し、比例定数 (右辺) は溶質の溶解度と式量のみに依存していることがわかる。そして無水物の比例式 (1.1) の右辺に次の補正因子をかけたものである。

$$(\text{水和による補正因子}) = \frac{M}{m_s - \frac{S_L}{100} m_w} \quad (3.7)$$

これは析出する水和物の式量 M と無水物と水和水の式量 m_s 、 m_w と析出する温度の溶解度 S_L より決まり、さらに $m_w \rightarrow 0$ (つまり式 (3.6) から水和水を除く) とすると $m_s \rightarrow M$ であるから補正因子 (3.7) は 1 である。よって式 (3.6) から式 (1.1) が得られる。すなわち式 (3.6) は無水物の析出量 x の比例式 (1.1) を水和物の析出量 y に拡張した式とみなすことができる。

3.3 水和物が水溶液中でも水和しているとみなす場合

これまで飽和水溶液から固体が析出する場合それが無水物、水和物のいずれであっても、溶液中の溶質の質量 w は無水物を用いて比例式を表した。これは溶解度 S が一定の溶媒に溶解する無水物の質量をもとに表されているためである。しかし水和物の析出量を求める場合、溶液中の溶質の質量を水和物の質量で表すことも考えられる。^{*3} そして水和水以外の自由な水のみを溶媒とみなして自由水と呼ぶことにする [6]。

^{*3} 実際、溶質の水和水のすべてが溶液中でも水和物の化学式の通りに水和したままではある訳ではない。例えば硫酸銅 (II) 五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は水溶液中では $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 SO_4^{2-} 、 H_2O となっているであろう。

そうするとこれまでの表と異なり溶質の質量は水和物の質量、溶媒の質量は自由水の質量を用いることになり、温度 t_H の飽和水溶液 A_H の質量 W に溶解している水和物の質量を w_h とすると、自由水の質量は $W - w_h$ である。また基準溶液 SA_H に対しては、溶質の温度 t_H の溶解度 S_H 、水和物の式量を M 、その中の無水物、水和水の式量をそれぞれ m_s 、 m_w とすると、水和物の質量は $S_H \frac{M}{m_s}$ 、自由水の質量は $S_H + 100 - S_H \frac{M}{m_s} = 100 - S_H \frac{m_w}{m_s}$ と与えられる。したがって高温 t_H の飽和水溶液は次の表 6 を作ることができる。

次にこの飽和溶液 A_H を温度 t_L に冷却したとき、質量 y の水和物が析出して飽和溶液 A_L になったとすると、含まれる溶質 (水和物) の質量は $w_h - y$ である。一方飽和溶液 A_L 中の自由水は水和物が析出しても質量は変わらないので $W - w_h$ のままである。また、温度 t_L の溶解度 S_L は無水物の質量であるから、これらを水和物の質量に換算するとそれぞれ $S_H \frac{M}{m_s}$ 、 $S_L \frac{M}{m_s}$ と表せる。したがって溶質 (水和物)、溶媒 (自由水)、飽和溶液の質量を表にまとめると表 7 のようになる。

表 6 t_H の水和物と自由水			冷却 → 水和物が y g 析出	表 7 t_L の水和物と自由水		
飽和溶液 A_H	基準溶液 SA_H			飽和溶液 A_L	基準溶液 SA_L	
溶質 (水和物)	w_h	$S_H \frac{M}{m_s}$		溶質 (水和物)	$w_h - y$	$S_L \frac{M}{m_s}$
溶媒 (自由水)	$W - w_h$	$100 - S_H \frac{m_w}{m_s}$		溶媒 (自由水)	$W - w_h$	$100 - S_L \frac{m_w}{m_s}$
溶液	W	$S_H + 100$		溶液	$W - y$	$S_L + 100$

そうすると温度 t_H 、 t_L における溶質 (水和物) と溶媒 (自由水) の質量の比例式はそれぞれ次式のように与えられ、

$$\frac{w_h}{W - w_h} = \frac{S_H \frac{M}{m_s}}{100 - S_H \frac{m_w}{m_s}}, \quad \frac{w_h - y}{W - w_h} = \frac{S_L \frac{M}{m_s}}{100 - S_L \frac{m_w}{m_s}} = \frac{S_L}{100} \left(\frac{M}{m_s - \frac{S_L}{100} m_w} \right) \quad (3.8)$$

これらの差より水和物の析出量 y と溶媒 (自由水) の質量 $W - w_h$ の比は、

$$\begin{aligned} \frac{\text{析出量}}{\text{溶媒の質量}} &= \frac{y}{W - w_h} = \frac{S_H \frac{M}{m_s}}{100 - S_H \frac{m_w}{m_s}} - \frac{\frac{S_L}{100} M}{m_s - \frac{S_L}{100} m_w} \\ &= \frac{(S_H - S_L) M}{\left(100 - S_H \frac{m_w}{m_s} \right) \left(m_s - \frac{S_L}{100} m_w \right)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

が得られる。つぎに表 6 の溶媒 (自由水) と溶液の質量の比例式、

$$\frac{W - w_h}{W} = \frac{100 - S_H \frac{m_w}{m_s}}{S_H + 100}$$

と式 (3.9) の積をとり整理すると、当然再び式 (3.6) が得られる。溶質を無水物とした表 4、5 に比べ、溶質を水和物とした表 6、7 の方が温度差に対して対称的であることがわかる。また比例式や式変形も無水物の場合と似ている。

4 溶媒の蒸発による飽和溶液からの固体の析出

4.1 溶媒蒸発による無水物の析出

飽和溶液から溶媒を蒸発させて固体が析出する場合で、その固体が無水物である溶質を考える。温度 t の溶解度が S である溶質の飽和溶液 A があり、その溶液 A の質量 W に含まれる溶質の質量が w とする。このとき溶媒蒸発前の溶質 (無水物)、溶媒、溶液の質量にたいする表 8 を作ることができる。次にその飽和溶液 A から質量 E の溶媒を蒸発させた後温度 t に戻した結果、質量 x の溶質の無水物が析出した。この飽和溶液を A' とする。ただし、 $W - w > E$ である。この飽和溶液 A' について表 8 と同様にまとめると次の表 9 が得られる。

表 8 蒸発前			溶媒 $-E$ g → 無水物が x g 析出	表 9 蒸発後		
飽和溶液 A	基準溶液 SA			飽和溶液 A'	基準溶液 SA'	
溶質	w	S		溶質	$w - x$	S
溶媒	$W - w$	100		溶媒	$W - w - E$	100
溶液	W	$S + 100$		飽和	$W - E - x$	$S + 100$

表 8、9 のそれぞれの溶質と溶媒の質量の比より、

$$\frac{w}{W - w} = \frac{S}{100} \quad , \quad \frac{w - x}{W - w - E} = \frac{S}{100} \quad (4.1)$$

が与えられる。この 2 つの式をまとめると次式を得る。

$$\frac{\text{析出量 (無水物)}}{\text{溶媒の蒸発量}} = \frac{x}{E} = \frac{S}{100} \quad (4.2)$$

これは蒸発による無水物の析出量 x が蒸発した溶媒の質量 E に比例することを示している。

4.2 溶媒蒸発による水和物の析出

次に飽和水溶液から溶媒の蒸発によって固体が析出する場合で、その固体が水和物であるような溶質を考える。析出する水和物の式量を M 、その中に含まれる無水物、水和水の式量をそれぞれ m_s 、 m_w とすると、 $M = m_s + m_w$ である。前節 4.1 と同様に温度 t での溶解度が S である溶質の飽和水溶液 A の質量を W であり、その溶液 A に含まれる溶質 (無水物) の質量を w とすると、飽和溶液 A は次の表 10 のようになる。そしてこの溶液 A から質量 E の溶媒を蒸発させた後の温度を t に戻したとき、溶質の水和物が質量 y 析出し、このとき生じた飽和水溶液を A' とする。そうすると温度 t の飽和溶液 A' に含まれる溶質の無水物の質量は、析出した溶質の水和物の質量 y のうち無水物の質量 $y \frac{m_s}{M}$ の分だけ少ないので $w - y \frac{m_s}{M}$ と表せる。また溶媒は蒸発させた E と析出した溶質の水和物の質量 y のうち水和水の質量 $y \frac{m_w}{M}$ の分が減少するので $W - w - E - y \frac{m_w}{M}$ である。ただし、 $W - w > E + y \frac{m_w}{M}$ である。飽和溶液 A' の質量は溶質と溶媒の質量の和より $W - E - y$ と表せるから、温度 t の飽和溶液 A' と基準溶液 SA' に対して次の表 11 のようになる。

そうすると表 10、11 のそれぞれの溶質と溶媒の質量の比より、

$$\frac{w}{W - w} = \frac{S}{100} \quad , \quad \frac{w - y \frac{m_s}{M}}{W - w - E - y \frac{m_w}{M}} = \frac{S}{100} \quad (4.3)$$

表 10 蒸発前

	飽和溶液 A	基準溶液 SA	溶媒 −E g
溶質 (無水物)	w	S	→
溶媒	$W - w$	100	水和物が y g 析出
溶液	W	$S + 100$	

表 11 蒸発後

	飽和溶液 A'	基準溶液 SA'
溶質 (無水物)	$w - y \frac{m_s}{M}$	S
溶媒	$W - w - E - y \frac{m_w}{M}$	100
溶液	$W - E - y$	$S + 100$

が与えられる。この2つの式をまとめると次式を得る。

$$\frac{\text{析出量 (水和物)}}{\text{溶媒の蒸発量}} = \frac{y}{E} = \frac{S}{100} \left(\frac{M}{m_s - \frac{S}{100} m_w} \right) \quad (4.4)$$

ここで右辺の括弧は3.2節の水和による補正因子(3.7)であり、 $m_s > \frac{S_L}{100} m_w$ である。水和水を除く（すなわち $m_w \rightarrow 0$ とする）と $m_s \rightarrow M$ より、式(4.4)は溶媒蒸発による無水物の析出量 x を与える式(4.2)と一致する。また、式(4.4)は蒸発前後の溶液の温度が一定であれば無水物の析出の場合と同様、蒸発による水和物の析出量 y と蒸発した溶媒の質量 E が比例すること、そしてその比例定数（右辺）は溶質の溶解度と式量のみ依存している定数であり、蒸発により無水物が析出する場合の式(4.2)の比例定数に水和による補正因子の式(3.7)を掛けた形をしている。

すなわち3節の冷却による飽和水溶液からの固体の析出の場合と同様、蒸発による飽和水溶液からの固体の析出においても無水物の析出量 x が満たす比例式(4.2)の溶解度 S に水和による補正因子(3.7)をかけると水和物の析出量 y が満たす比例式(4.4)が得られることが分かった。

5 冷却と蒸発による固体の析出

飽和溶液に冷却と溶媒蒸発の2つの操作を行って水和物が析出する場合を考える。操作前の温度 t_H の飽和溶液 A_H は3.2節と同様に次の表12で表せる。この飽和溶液 A_H から溶媒を蒸発させ温度 t_L に冷却した結果、溶媒の質量が E 減少し、質量 y の水和物が析出したとする。この生じた飽和溶液を A_L とする。析出した水和物に含まれる無水物と水和水の質量はそれぞれ $y \frac{m_s}{M}$ 、 $y \frac{m_w}{M}$ であるから飽和溶液 A_L に含まれる溶質の無水物の質量は $w - y \frac{m_s}{M}$ である。また溶媒は蒸発した E と析出した水和物の水和水 $y \frac{m_w}{M}$ の質量が減少するので $W - w - E - y \frac{m_w}{M}$ である。ただし、 $W - w > E + y \frac{m_w}{M}$ である。溶液の質量は溶質と溶媒の質量の和より $W - E - y$ と表せる。したがって、低温 t_L の飽和溶液 A_L と基準溶液 SA_L に対して表13のように与えられる。

表 12 t_H °C

	飽和溶液 A_H	基準溶液 SA_H	冷却 蒸発
溶質 (無水物)	w	S_H	→
溶媒	$W - w$	100	水和物が y g 析出
溶液	W	$S_H + 100$	

表 13 蒸発後 t_L °Cに冷却

	飽和溶液 A_L	基準溶液 SA_L
溶質 (無水物)	$w - y \frac{m_s}{M}$	S_L
溶媒	$W - w - E - y \frac{m_w}{M}$	100
溶液	$W - E - y$	$S_L + 100$

表12、13より、温度 t_H 、 t_L における溶質（無水物）と溶媒の質量の比例式がそれぞれ次式のように与え

られ、

$$\frac{w}{W-w} = \frac{S_H}{100} \quad , \quad \frac{w - y \frac{m_s}{M}}{W - w - E - y \frac{m_w}{M}} = \frac{S_L}{100} \quad (5.1)$$

これらの差をとると、

$$\begin{aligned} \frac{w}{W-w} - \frac{w - y \frac{m_s}{M}}{W - w - E - y \frac{m_w}{M}} &= \frac{y \frac{m_s}{M} - \left(E + y \frac{m_w}{M}\right) \frac{w}{W-w}}{(W-w) \left\{1 - \left(E + y \frac{m_w}{M}\right) \frac{1}{W-w}\right\}} = \frac{S_H - S_L}{100} \\ y \frac{m_s}{M} - \left(E + y \frac{m_w}{M}\right) \frac{w}{W-w} &= \frac{S_H - S_L}{100} \left\{W - w - \left(E + y \frac{m_w}{M}\right)\right\} \end{aligned}$$

y について整理すると、

$$y \left\{ \frac{m_s}{M} - \frac{m_w}{M} \left(\frac{w}{W-w} - \frac{S_H - S_L}{100} \right) \right\} = \frac{S_H - S_L}{100} (W - w) + E \left(\frac{w}{W-w} - \frac{S_H - S_L}{100} \right)$$

を得る。ここで上の式中の括弧内に式 (5.1) の第 1 式を用いて、

$$\frac{w}{W-w} - \frac{S_H - S_L}{100} = \frac{S_L}{100}$$

に注意すると上の式は、

$$y \left(\frac{m_s}{M} - \frac{S_L}{100} \frac{m_w}{M} \right) = (S_H - S_L) \frac{W - w}{100} + E \frac{S_L}{100}$$

となる。さらに表 12 の溶媒と溶液の比、

$$\frac{W - w}{W} = \frac{100}{S_H + 100}$$

を右辺第 1 項に用いて整理すると、飽和溶液に対して冷却と溶媒の蒸発の操作により水和物が析出するときの析出量 y を直接与える式、

$$y = \left(W \frac{S_H - S_L}{S_H + 100} + E \frac{S_L}{100} \right) \left(\frac{M}{m_s - \frac{S_L}{100} m_w} \right) \quad (5.2)$$

が得られた。この式はちょうど冷却による水和物の析出の式 (3.6) と溶媒蒸発による水和物の析出の式 (4.4) の和であることが分かる。

さらに式 (5.2) に対して $m_w \rightarrow 0$ とすると $m_s \rightarrow M$ より、冷却と溶媒の蒸発により無水物が析出するときの析出量 x が満たす式、

$$x = W \frac{S_H - S_L}{S_H + 100} + E \frac{S_L}{100} \quad (5.3)$$

が得られることが分かる。

同様に、式 (5.2) に対して次のような条件を適用するとこれまで得られた 4 種類の析出量の満たす式 (1.1)、(3.6)、(4.2)、(4.4) も得られることがわかる。まず冷却による無水物の再結晶の式 (1.1) は $m_w \rightarrow 0$ と $m_s \rightarrow M$ と $E = 0$ により得られる。冷却による水和物が析出するときの式 (3.6) は $E = 0$ により得られる。蒸発による無水物の析出量の式 (4.2) は $m_w \rightarrow 0$ と $m_s \rightarrow M$ と $S_H = S_L$ により得られる。蒸発による水和物の析出量の式 (4.4) は $S_H = S_L$ とすると得られる。つまり式 (5.2) は、冷却、溶媒蒸発の操作で無水物または水和物が析出するときの質量を直接与える式をすべて含んでいる式であることがわかる (図 1 参照)。

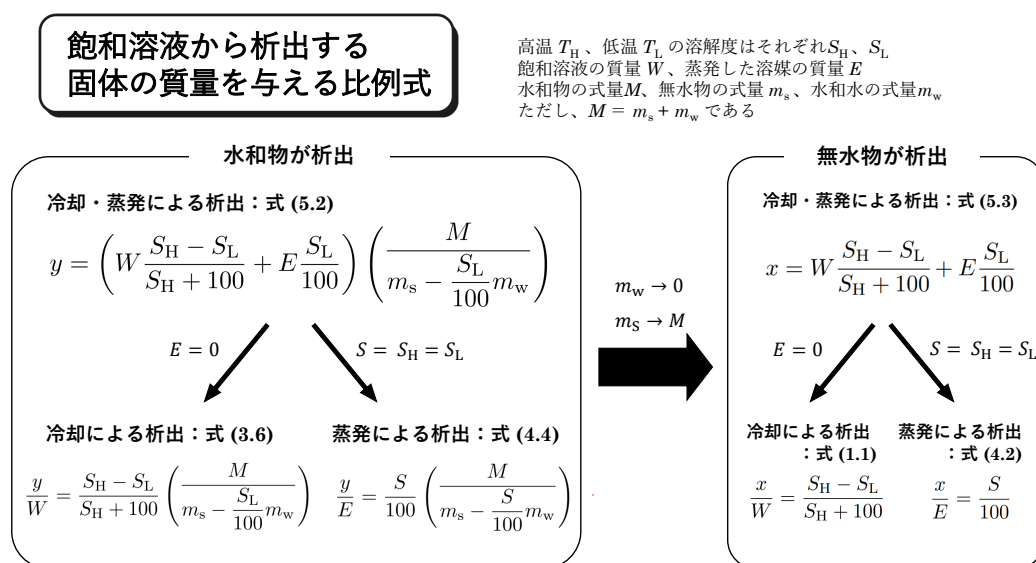


図1 飽和溶液から析出する固体の質量を与える比例式の関係図 飽和溶液の冷却と溶媒蒸発により水和物が析出したときの析出量を与える比例式 (左上の式 (5.2)) から、 $E = 0$ とすると溶液冷却による水和物の析出量の式 (3.6) が、 $S = S_H = S_L$ とすると溶媒蒸発による水和物の析出量の式 (4.4) が得られる。また式 (5.2) において $m_w \rightarrow 0$ とすると $m_s \rightarrow M$ となるので溶液冷却と溶媒蒸発による無水物の析出量の式 (5.3) が得られ、さらに式 (5.3) を $E = 0$ とすると溶液冷却による無水物の析出量の式 (1.1) が、 $S = S_H = S_L$ とすると溶媒蒸発による無水物の析出量の式 (4.2) が得られることがわかる。

6 結論

飽和水溶液を冷却したときの固体の析出量を直接算出する比例式は、現行の高校化学の教科書には無水物の固体が析出する場合のみ使える式が記載されている。そこで、水和物が析出する場合にも成立する拡張した析出量の比例式の導出を試みた。その結果、無水物が析出する場合と同様に析出量と飽和溶液の質量の間に成立する比例式が得られ、その比は無水物の析出量を与える式の比例定数に式 (3.7) で与えられる水和による補正因子 (水和物因子) をかけた形で得られることが分かった。さらに、飽和水溶液の冷却と溶媒の蒸発の操作を両方行ったときの水和物の析出量を与える式も導出され、こちらも無水物の析出量を与える比例式に水和物因子 (3.7) をかけた形で得られた。

また、これら一連の式の導出で必要なものは式変形を続ける粘り強さであり、3.1 節の内容を元にすれば、その後の比例式の導出は生徒の探究的学びにも十分適した研究課題となり得る。

参考文献

- [1] 辰巳敬 ほか、『高等学校 化学』(数研出版、2023、p65)
- [2] 後藤謙一、飯田寛志、野内頼一、西原寛、渡部智博、『「資質・能力」を育む高校化学』(化学同人、2003)
- [3] 鮫島朋美、化学と教育、2019、67、400-403
- [4] 相馬一彦 ほか、『新版 数学の世界 1』(大日本図書、2019、108-109)
- [5] 日本学術会議、初等中等教育における算数・数学教育の改善についての提言、2016、7-8
- [6] 久保田徳昭、平沢泉、小針昌則、『晶析工学』(東京電機大学出版局、2016)