

デュマ法によるマイクロスケールモル質量測定実験に おける浮力の影響

中川徹夫*、大橋一隆**、若月洋次***、吉國忠亜****

The Effect of Buoyancy on Dumas' Molar Mass Measurement using Microscale Chemistry Experiment

NAKAGAWA Tetsuo*, OHASHI Kazutaka**,
WAKATSUKI Yōji***, YOSHIKUNI Tadatsugu****

Abstract

Dumas' molar mass measurement using a microscale experiment is useful for high school and university practical lessons. Firstly, a liquid sample is heated to a gaseous one in a container, and the generated gas is regarded as the ideal one. Secondly, it is cooled to a gas-liquid mixture, and its mass is measured. The molar mass is determined from the mass of a sample, the atmospheric pressure ($\approx 1.01325 \times 10^5$ Pa), the volume of a container, the temperature of boiling water (≈ 373.15 K). It is noticed that the buoyancy of the liquid component is negligible, but that of the gaseous one is not. Therefore, the buoyancy correction is inevitable in order to obtain the precise molar mass. Although the quantitative consideration for the buoyancy effects on measured molar masses is of great importance in practical lessons, it has been hardly carried out. In this paper, the seven organic liquids such as cyclohexane (C_6H_{12}), hexane (C_6H_{14}), methanol (CH_3OH), ethanol (C_2H_5OH), 2-propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$), acetone (CH_3COCH_3), and ethyl acetate ($CH_3COOC_2H_5$), which are all popular with high school and university chemistry classes, are chosen as samples, and the relation between their molar masses and the buoyancies generated by sample gases is theoretically investigated. From the viewpoints of microscale experiments, cyclohexane, hexane, and ethyl acetate are more suitable as molar mass measurement samples for university practical lessons.

キーワード：マイクロスケール実験，モル質量，デュマ法，浮力補正，浮力パラメーター

Key words: microscale experiment, molar mass, Dumas' method, buoyancy correction, buoyancy parameter

*本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科教授

**電気通信大学基礎科学実験担当非常勤講師

***電気通信大学技術部情報系職員

****群馬大学教育学部理科教育講座化学教室教授

連絡先：中川徹夫 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
nakagawa@mail.kobe-c.ac.jp

1 はじめに

デュマ法によるモル質量測定実験では、液体試料を容積一定の容器内で完全に蒸発させ、容器内の空気を試料の蒸気と置換する。そして、試料の蒸気を理想気体と見なし、状態方程式からモル質量を算出する。このように、実験内容が単純で分かりやすいため、高等学校や大学の生徒・学生実験で広く取り入れられている¹⁻⁴⁾。とりわけ大学の学生実験においては、容積の小さい比重瓶（ピクノメーター）が多用される。このため、モル質量測定実験は、一種のマイクロスケール実験⁵⁾と見なすことができる。ところが、実験操作に時間を要するため、所定の授業時間内に終了させるのが困難である。そこで我々は、実験操作の迅速化を図るために、計算過程において、RTP 定数や浮力パラメーターを導入した⁶⁾。そして、これらの物理量の導入により、実験時間が大幅に短縮することを明らかにした。

試料の蒸気を冷却して凝縮させる際、完全に液化せずに、容器内に一定量の試料の蒸気が残存する。換言すれば、容器内で、試料は気液平衡の状態で存在している。そのため、試料の質量を測定する際に、試料の蒸気に対して働く浮力分だけ小さく表示されるので、補正が必要となる。浮力の大きさは、試料物質の種類や温度、容器の容積に依存し、モル質量の値にも影響を及ぼす。したがって、モル質量に対する浮力の影響に関して十分に検討する必要がある。前報⁶⁾では、モル質量測定実験における浮力補正について論じたが、実験時間を短縮させるための浮力パラメーター（buoyancy parameter、以下、BP と略記）の導入にとどまり、詳細な議論には至っていない。

本研究では、前報⁶⁾で扱ったエタノール (C_2H_5OH)、2-プロパノール ($CH_3CH(OH)CH_3$)、酢酸エチル ($CH_3COOC_2H_5$) に、新たにシクロヘキサン (C_6H_{12})、ヘキサン (C_6H_{14})、メタノール (CH_3OH)、アセトン (CH_3COCH_3) を加え、総計7種類の有機化合物を試料とした。そして、これらのモル質量に対する浮力の影響について理論的に検討を行ったので、報告する。

2 原理と手順

まず、デュマ法の原理を述べる。容積 V の容器内に試料の蒸気を充満させる。その圧力を P 、絶対温度を T 、物質量を n 、質量を w 、モル質量を M 、気体定数を R とすれば、試料の蒸気は理想気体と見なせるので、

$$PV = nRT = wRT/M \quad (1)$$

が成立する。式(1)は、

$$M = wRT/(PV) \quad (2)$$

と変形でき、式(2)より、モル質量 M が算出できる。

続いて、デュマ法の実験手順の概要を述べる。容器内にモル体積未知の試料を入れ、圧力、温度一定の条件で試料を気化させて充満させる。室温あるいはそれ以下の温度で容器を充分冷却して凝縮させた後、試料の質量を測定する。ただし、試料は気液平衡の状態で容器内に存在

するため、液体部分に関しては浮力補正の必要はないが、気体（蒸気）部分に関しては浮力補正を行う必要がある。

少量の試料を容器に入れ、大気圧下で沸騰している水中で加熱して試料蒸気を容器内に充満させた状態を想定する。この場合、近似的に $P \approx 1.01325 \times 10^5$ Pa、 $T \approx 373.15$ K と見なすことができる。気体定数 R は、 $R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ だから、 RT/P は近似的に定数となり、 $RT/P = 0.030619740 \dots \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 3.0620 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と $= 3.0620 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ なる。前報でこの値を、RTP 定数⁶⁾と定義した。式(2)より、RTP 定数に w/V を乗じれば、簡便に M が算出できる。

3 試料と計算

試料として、シクロヘキサン、ヘキサン、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトンおよび酢酸エチルを選んだ。その理由は、(1)教科書に記載されているごくありふれた液体であり、高校生や大学生にとって馴染み深いこと、(2)沸点が水の沸点以下であるために、湯浴中で加熱可能であることに加え、(3)蒸気圧曲線⁷⁾が既知で、これと容器の体積および空気の密度⁸⁾により、試料の質量の浮力補正が可能なることによる。

モル質量に及ぼす浮力の影響を検討するにあたり、事前に試料蒸気の質量 w の理論値を算出しておく必要がある。本報では、試料物質を気化させてその蒸気を一定容積の容器（厳密に、25、50、100、および200 mL とする）に満たし、中の空気と完全に置換させ、1.0000 atm (= 1.01325×10^5 Pa)、100.00°C (373.15 K) の条件に保つものと仮定する。この場合、 w は式(2)より、

$$w = PVM/(RT) \quad (3)$$

となる、

式(3)に、 $P = 1.01325 \times 10^5$ Pa、 $V = (2.500 \times 10^{-5}, 5.000 \times 10^{-5}, 1.000 \times 10^{-4}, 2.000 \times 10^{-4} \text{ m}^3)$ 、 $R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $T = 373.15$ K、原子量から算出したモル質量の理論値 M を代入して、 w の値を算出した。結果を表1に示す。

高等学校の生徒実験では最小秤量値10 mg の電子天秤を、また、大学の学生実験では最小秤量値1 mg の電子天秤を用いる場合が多い。本研究では、実験手法としてマイクロスケール実

表1 浮力補正後の試料の質量 w の予想値

	シクロヘキサン	ヘキサン	メタノール	エタノール	2-プロパノール	アセトン	酢酸エチル
$V = 25.00 \text{ mL}$	0.068713	0.070359	0.026161	0.037613	0.049066	0.047420	0.071935
$V = 50.00 \text{ mL}$	0.13743	0.14072	0.052322	0.075226	0.098131	0.094839	0.14387
$V = 100.0 \text{ mL}$	0.27485	0.28144	0.10464	0.15045	0.19626	0.18968	0.28774
$V = 200.0 \text{ mL}$	0.54970	0.56287	0.20929	0.30090	0.39252	0.37936	0.57548

単位：g、 $P = 1.01325 \times 10^5$ Pa、 $T = 373.15$ K の場合の値。

質量の最小秤量可能値は、大学の学生実験では1 mg、高等学校の生徒実験では10 mg の場合が多い。

表2 試料のモル質量 M の予想値

	シクロヘキサン	ヘキサン	メタノール	エタノール	2-プロパノール	アセトン	酢酸エチル
最小秤量値10 mg	86	86	31	46	61	58	86
最小秤量値1 mg	83.9	86.3	32.2	45.9	60.0	58.2	88.2
理論値	84.16	86.18	32.04	46.07	60.10	58.08	88.11

単位：g・mol⁻¹

験を想定しているので、試料の質量はいずれも100 mgのオーダーである。したがって、前者および後者の天秤を用いた場合には、試料の質量は、それぞれ有効数字2桁および3桁で測定され、これらに対応するモル質量も、それぞれ有効数字2桁および3桁で算出される。表1より、この測定精度を満足するためには、シクロヘキサン、ヘキサン、酢酸エチルに関しては50 mL以上の容器が、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトンに関しては100 mL以上の容器が必要となる。計算上は、50 mLと100 mLの間の任意の容積の容器を想定できるが、市販の比重瓶が入手不可能なため、このように判断した。

本研究では、マイクロスケールモル質量測定実験を、実際に高等学校や大学で生徒・学生実験として実施することを念頭に置いている。そこで、上記の2種類の測定精度を有する電子天秤と、前三者の試料に関しては50.00 mLの容器を、後四者の試料に関しては100.0 mLの容器を用いることを前提に、式(2)を用いてモル質量を算出した。マイクロスケール実験といえども、電子天秤の精度を勘案した場合、これより小さな容器の使用は実際問題として不可能である。表2に、試料物質の予想されるモル質量の値を示す。これらの値は、試料蒸気を理想気体と見なし、天秤の精度と試料蒸気の浮力補正を考慮した値である。有効数字2桁でモル質量を算出する場合、シクロヘキサン、ヘキサン、酢酸エチルのそれぞれの予想値はいずれも86となり、差異が認められないがやむを得ない。今回の測定系が、マイクロスケール実験によりモル質量を測定できる限界であると考えられる。

4 浮力の補正

試料の質量 w のうち、浮力補正を行う前の値を w_1 、浮力による寄与を w_2 とすると、

$$w = w_1 + w_2 \quad (4)$$

$$w_2 = (p/P) V d_{\text{air}} \quad (5)$$

となる⁶⁾。ここで、 p は試料の蒸気圧、 P は大気圧、 V は容器の容積、 d_{air} は空気の密度である。

式(5)で、 $P \approx 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ と見なすことができる。また、 p は通常 Antoine の式⁷⁾

$$p/\text{Pa} = \exp[A(1) - A(2) / \{(T/\text{K}) - A(3)\}] \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 T は試料の蒸気圧が p となるときの絶対温度、つまり、試料を冷却して凝縮させ、気液平衡の状態に到達したときの温度である。 $A(1)$ 、 $A(2)$ 、および $A(3)$ は物質固有の定数であり、これらの値を表3に示す。

式(5)で、圧力 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、セルシウス温度 θ (または絶対温度 T) における d_{air} は、次

表3 式(6)の係数

	シクロヘキサン	ヘキサン	メタノール	エタノール	2-プロパノール	アセトン	酢酸エチル
A (1)	20.682	20.749	23.593	23.584	22.718	21.299	21.189
A (2)	2789.0	2708.1	3697.1	3674.5	3131.9	2795.8	2838.0
A (3)	-49.281	-48.251	-31.317	-46.702	-75.557	-43.148	-56.563

単位：K

式で与えられる⁸⁾：

$$d_{\text{air}}/\text{gcm}^{-3}=0.0012932/(0.00367\theta/^\circ\text{C}+1)=0.0012932/(0.00367T/\text{K}-0.00246) \quad (7)$$

式(5)において、 p および d_{air} はいずれも T の関数であるが、 T が一定の場合は定数となる。 P は前述のとおり定数とみなせるので、試料蒸気の温度が定まれば、 $(p/P)d_{\text{air}}$ も一義的に定まる。これは前報で導入したBP⁶⁾である。

試料のBPの温度依存性を、図1に示す。図1より、いずれの試料に関してもBPの値は温度上昇とともに増大した。これより、定性的に、温度が高くなるほど、試料の質量に対する浮力の影響が大きくなることが分かる。式(7)に示されるように、 d_{air} の温度依存性は僅少であるので、温度上昇に伴う浮力の増大は、式(5)における試料の蒸気圧の増大が大きく寄与していると考えられる。それゆえ、実験時に浮力補正を省略する場合には、BPの小さいエタノールや2-プロパノールが有効である。

各試料の蒸気を273 Kから310 Kにおいて冷却した場合に算出されるモル質量の値を、図2に示す。

Aのシクロヘキサンに関しては、最小秤量値10 mgの天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、原子量から求めた理論値よりもおよそ2%増大する。ただし、288 K以下では、浮力補正の影響は観察されない。そこで、室温をこの温度以下に保つ、あるいは、この

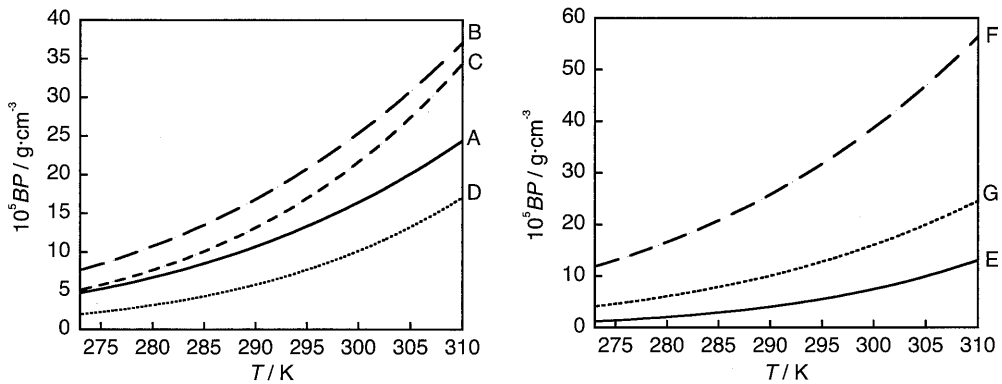


図1 浮力パラメーター (BP) の温度依存性

A：シクロヘキサン、B：ヘキサン、C：メタノール、D：エタノール、
E：2-プロパノール、F：アセトン、G：酢酸エチル

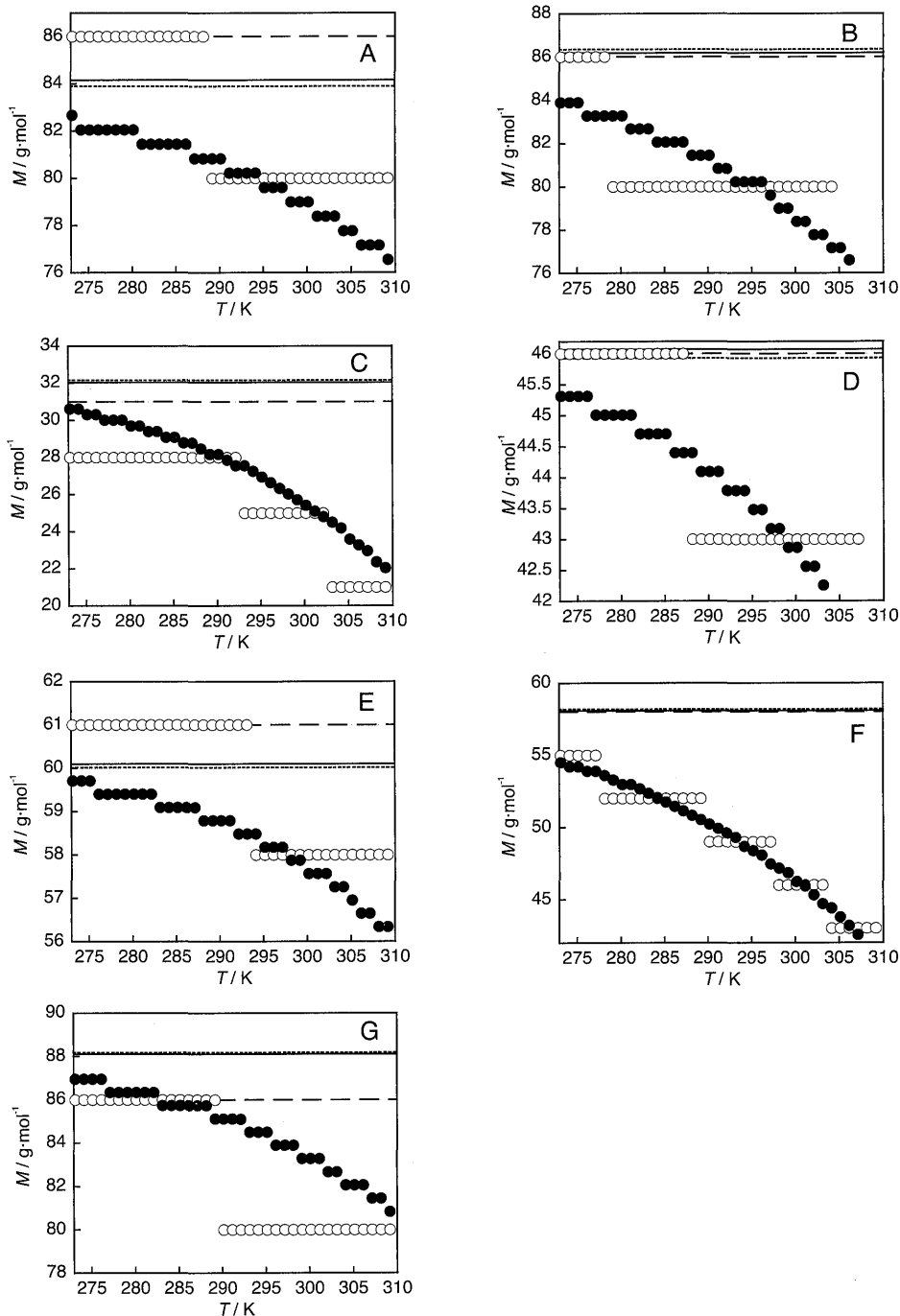


図2 算出したモル質量

A: シクロヘキサン、B: ヘキサン、C: メタノール、D: エタノール、E: 2-プロパノール、
F: アセトン、G: 酢酸エチル

実線: 原子量から求めた理論値、破線: 浮力補正した計算値 (最小秤量値10 mg の天秤を用いた場合)、

点線: 浮力補正した計算値 (最小秤量値1 mg の天秤を用いた場合)、

○: 浮力補正していない計算値 (最小秤量値10 mg の天秤を用いた場合)、

●: 浮力補正していない計算値 (最小秤量値1 mg の天秤を用いた場合)。

温度以下で冷却して即座に質量測定を行えば、浮力補正を省略できる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、低温部でも理論値よりもおよそ 2 % 程度減少する。

B のヘキサンに関しては、最小秤量値 10 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。また、278 K 以下では、浮力補正の影響は観察されない。そこで、この温度以下で即座に質量測定を行えば、浮力補正を省略できる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合も、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、シクロヘキサンの場合と同様、低温部でも理論値よりおよそ 2 % 程度減少する。

C のメタノールに関しては、最小秤量値 10 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値よりもおよそ 3 % 減少する。さらに、浮力補正を行わない場合には、低温領域でもモル質量はさらに 10 % 程度減少するので、浮力補正が必要となる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、低温領域でも理論値よりおよそ 7 % 程度減少するので、この場合も浮力補正が必要となる。

D のエタノールに関しては、最小秤量値 10 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。また、287 K 以下では、浮力補正の影響は観察されない。そこで、室温をこの温度以下に保つ、あるいは、この温度以下で冷却して即座に質量測定を行えば、浮力補正を省略できる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合も、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、低温領域においても理論値よりおよそ 2 % 減少する。

E の2-プロパノールに関しては、最小秤量値 10 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値よりもおよそ 2 % 増大する。また、293 K 以下では、浮力補正の影響は観察されない。そこで、室温をこの温度以下に保つ、あるいは、この温度以下で冷却して即座に質量測定を行えば、浮力補正を省略できる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、低温部でも理論値よりも 1 % 程度減少する。

F のアセトンに関しては、最小秤量値 10 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。ただし、浮力補正を行わない場合には、低温領域でもモル質量は 5 % 程度減少するので、浮力補正が必要となる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合も、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、モル質量は 5 % 程度減少するので、やはりこの場合も、浮力補正が必要となる。

G の酢酸エチルに関しては、最小秤量値 10 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値よりもおよそ 3 % 減少する。ただし、289 K 以下では、浮力補正の影響は観察されない。そこで、室温をこの温度以下に保つ、あるいは、この温度以下で冷却して即座に質量測定を行えば、浮力補正を省略できる。最小秤量値 1 mg の天秤を用いた場合、浮力補正をしたモル質量の計算値は、理論値とほぼ一致する。しかし、浮力補正を行わなければ、

低温部でも理論値よりおよそ1%減少する。

以上の計算結果より、以下の事柄が明らかになった。

(1)有効数字2桁でモル質量を算出する場合、シクロヘキサン、ヘキサン、エタノール、2-プロパノールおよび酢酸エチルについては、低温領域では、浮力補正の効果が認められない。そこで、試料蒸気を低温に保ったままその質量を測定すれば、浮力補正を省略できる。これに対して、メタノールやアセトンについては、低温で試料の質量を測定する場合でも、浮力補正を避けることができない。

(2)有効数字3桁でモル質量を算出する場合、3%以内の誤差まで許容するのであれば、シクロヘキサン、ヘキサン、エタノール、2-プロパノールおよび酢酸エチルについては、試料蒸気を低温に保ったままその質量を測定すれば、浮力補正を省略できる。しかし、メタノールやアセトンについては、誤差がこの範囲を超えるので、浮力補正を避けることができない。

これらの事実より、マイクロスケールモル質量測定実験を高校の生徒実験で取り扱う場合には、浮力補正を省略する機会が多いので、試料としては、シクロヘキサン、ヘキサン、エタノール、2-プロパノール、酢酸エチルが適している。また、大学の学生実験で取り扱う場合には、いずれの試料でも取り扱いが可能である。ただし、少量の試薬で実験可能であるというマイクロスケール実験の長所を最大限に活かし、かつ精度の高い実験結果が期待できるということをお勧めすれば、50 mLの容器でモル質量を3桁の精度で算出できるシクロヘキサン、ヘキサン、酢酸エチルを用いるのが好ましい。

5 おわりに

高等学校や大学の生徒・学生実験で取り扱われるデュマ法によるマイクロスケールモル質量測定法における浮力の影響について、理論的に検討した。

いずれの試料も、温度上昇とともに蒸気圧が上昇し、結果的にそれらの浮力が増大する。したがって、浮力補正を行わない場合には、試料の蒸気をできる限り低温で冷却し、その状態で即座に質量測定を行なう必要がある。マイクロスケールモル質量測定実験を高校の生徒実験で扱う場合には、試料として、シクロヘキサン、ヘキサン、エタノール、2-プロパノール、酢酸エチルが、また、大学の学生実験で扱う場合には、シクロヘキサン、ヘキサン、酢酸エチルが適している。

今後、マイクロスケール実験の視点から実験的な研究も並行して実施し、本報の計算結果と比較検討する予定である。

本研究の一部は、科学研究費補助金 [中川徹夫 代表、基盤研究(C)20500748] および第5回日産科学振興財団理科/環境教育助成 (中川徹夫 代表) により行なわれた。

文献と註

- 1) 佐野博敏他：高等学校化学Ⅱ（文部科学省検定済教科書 高等学校理科用，化Ⅱ007），第一学習社，2006，pp.40-41.
- 2) Beran, J. B.: Laboratory Manual for Principles of General Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, New York, 2000, pp.229-236.
- 3) 後藤廉平編：物理化学実験法改訂版，共立出版，1965，pp.57-58.
- 4) 電気通信大学編：基礎科学実験B，共立出版，2007年度版，2007，pp.22-27.
- 5) 日本化学会編（荻野和子代表）：マイクロスケール化学実験，日本化学会，2003.
- 6) 中川徹夫：電気通信大学紀要，21，67-71（2009）.
現実問題として，加熱温度 T が水の沸点に達しないことも考えられる．その場合は，RTP 定数に温度補正を施す必要があり，次式を用いる。
$$RT/P = (8.20575 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot T = (82.0575 \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot T$$
- 7) Lide, D. R. and Kehiaian, H. V.: CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data, CRC Press, Boca Raton, 1994, pp.49-59.
- 8) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ，改訂5版，丸善，2004，pp.3-15.

（原稿受理 2009年10月1日）