

安全な質量保存則の実験法

Experimental method of safe law of conservation of mass

Takayoshi Kimura and Takahito Arai

Science and Technology Research Institute, Kindai University

(Received March 2, 2019)

概要

近代化学の父といわれているラヴォアジエが質量保存の法則を発見した。この法則を確認する実験に関しては、義務教育課程の教科書に種々の方法が提案されている。ここでは、大勢の受講生を対象に安全で精度よく確認できる方法であり、化学量論や化学反応熱などの法則も合わせて確認できる実験法を開発した。さらに、この実験法では理想気体の状態方程式の理解を促すことができる。

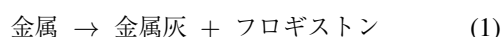
Lavoisier called modern chemical father discovered the law of conservation of mass. The experimental methods were written in the textbook of the compulsory education process in elementary and junior high school, to checks the law. In this paper, a new experimental method was proposed for students experiment. It is important to satisfy with safely and sufficient accuracy for large number of attendance student in a class room. Moreover, some fundamental laws, such as the stoichiometry and enthalpies and reaction rate of chemical reaction, can also be united and checked. Furthermore, a gas state equation may be adapted for higher applications.

keywords: the law of conservation of mass, stoichiometry, enthalpy of reaction

1 初めに

古代ギリシアでは万物の根源 (アルケー) として、タレスは水、アナクシメネスは空気、クセノパネスは土、ヘラクレスは火であるとした。その後エンペドクレスは、物質は「火・空気・水・土」の4つのアルケーから構成され、これらが拡散集合して自然界の変化が生じるとした。この論理はプラトンによって引き継がれ、アリストテレスによって「温・冷」「湿・乾」のそれぞれ対峙する2つの性質から4アルケーが成り立ち、あらゆる物性が相互転換可能であるとされ、錬金術の理論的基礎となった。ヨハン・ベッヒャー^{1,2)}は、1669年に出版した“Physica subterranean”において、物質は「空気、水、3つの土 (溶ける石、燃える土、流動土)」から成ると提唱をし、古代ギリシア時代から漠然と考えられていた可燃性の本体に「燃える土」という名を与えた。ドイツの医師ゲオルク・エルンスト・シュタールは、1697年の著書『化学の基礎』でこの燃える土にフロギストンの名称を与え、フロギストン説を展開した。フロギスト

ン説によれば、物質はフロギストンと灰が結合したものである。そして、物を燃焼させると、物質からフロギストンが放出され、灰が残る。例えば金属の場合、



となり、金属灰はフロギストンがないからそれ以上燃えないと説明された。しかし、金属の燃焼で重量が増えることを説明するためフロギストンが負の重量を持つなどと考えられていた。プリーストリーの水銀灰 (酸化水銀) の還元、ギュイトン・ド・モルヴォアの金属の燃焼による重量増の結果などから、Antoine-Laurent de Lavoisier (アントワン・ローラン・ド・ラヴォアジエ) の詳細な実験により、燃えるとは Oxidizing Principle (空気の基、酸素) との反応であり、化学量論³⁾でフロギストン説が間違いであると証明した。古代からフロギストン説など色々な考えはあったが、定量的実験及びその考察より酸素の発見と酸化反応の証明がなされた。酸素は目には見えないが、空気中にどれだけあるのか、反応してどのようになるのかなどを実験的に確認して質量保存則などを理解することは理科の実験の中によく

取り上げられている。この事象を確認する方法として、スチールウールやマグネシウム、塩化アンモニウム、炭酸水素ナトリウムなどを用いたさまざまな演示・体験実験がある。

本研究では、より安全で楽しく、身の回りにある材料を使って質量保存の法則と空気中の酸素の割合、酸化などを総合的に理解する簡単な方法を開発した。この方法は、高校生にはドルトンの分圧の法則やボイル・シャルルの法則などと合わせて説明が可能であり、数式だけでの演習から現象を見ながらの理想気体の状態方程式の意味を体得することが出来る材料として利用できる。

2 実験

ラヴォアジエが 1775 年、熱素（フロギストン）説を間違いであると証明するまで、しばらくの間は燃えるとはフロギストンが飛び出すと信じられていた。しかし、定量的な実験および考察より、酸素の発見と燃焼は酸素との結合であることが証明された。ここでは、以下の 4 項目について安全に体得できる実験を開発した。

- (i) 空気中の酸素が鉄と反応し、酸化鉄が出来ても全体の重さは変わらない質量保存則を確認する。
- (ii) 空気中の酸素量が 20 %であることを確認する。
- (iii) 化学反応によって熱の出入りがあることを確認する。
- (iv) 酸素濃度により熱の出方が違うことを確認し、化学反応速度の概念を理解する。

2.1 器具

メスシリンダー (2 L 以上)、天秤 (精度 0.01 g 程度)、ペットボトル (100 ml、500 ml、出来るだけ薄く柔らかいものと炭酸飲料用の物)、ハサミ、試験管 (10 ml 程度)、ステンレス皿、ガスバーナー、三脚、温度計 (0.01 °C 精度)、保温弁当箱 (1 L 程度)、電圧計、電流計

2.2 試薬材料

市販の使い切りカイロ、酸素、窒素、食紅、重曹 (炭酸水素ナトリウム)、銅粉

2.3 従来の実験

2.3.1 質量保存則のみの確認実験 (1)

- (a) 炭酸飲料の用のペットボトルを秤量し、約 5 g の重曹 (炭酸水素ナトリウム) を入れて、正確に秤量する。
- (b) 図 1 のように、小型の試験管に希塩酸 5 ml を入れたものをペットボトルに入れ、蓋で密閉したのち正確に秤量する。密閉が悪いと発生ガスが逃げるので注意する。
- (c) ペットボトルを倒して重曹と塩酸を反応させる。
- (d) 反応終了後、ペットボトルが室温になってから秤量し、重量変化を測定する。



- (e) ペットボトルの蓋を開けると減量する。この実験では発生する気体としては二酸化炭素のみではないので、定量的な扱いは難しい。



図 1 A, 重曹 ; B, 希塩酸

2.3.2 質量保存則のみの確認実験 (2)

教科書などにも紹介されている実験で科学量論係数が決定できる。

- (a) ステンレス皿に銅粉を入れ、秤量する。
- (b) ステンレス皿を三角架に載せて加熱し、空気中の酸素と反応させる。過熱中ステンレス葉さじなどでよく混ぜ、銅粉が黒色になることを確かめる。
- (c) 室温に戻ってから秤量し、重量変化を調べる。



- (d) 重量変化から銅と酸素の重量比と化学量論係数を調べる。(b) で完全に反応が終わっていないことが多く、化学反応式から反応量を計算し、なぜ完全に反応しないのかなどを検討することもできる。加熱時、冷却時にやけどなどに注意が必要である。

2.4 安全で比較的精度が高い4項目を体得できる実験

本研究で開発した方法は、火や強酸などを使わないで、比較的精度が高く定量的に扱える実験で、化学量論はもちろん化学反応熱や化学反応速度などの概念がつかめる。

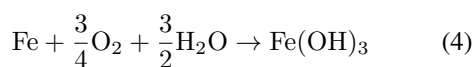
2.4.1 質量保存則の確認

- (a) 内部の乾いた柔らかいペットボトルを秤量する。
 (b) 使い切りカイロの隅を切り取り、図2のように中身をペットボトルに入れ、密閉したのちに秤量する。



図2 : ペットボトルへの使い切りカイロの中身の投入

- (c) ゆっくり振盪すると、ペットボトルが温かくなり、ペットボトルが収縮していくことが確認できる。
 (d) 発熱が終わり、ペットボトルが室温に戻り収縮が終われば秤量して、重量変化を算出する。



- (e) 使い切りカイロの内の鉄が空気中の酸素と反応して発熱し、酸化鉄になり、酸素が消費されることによってペットボトルが収縮することが理解

できる。これを秤量すると重量変化がないことが確認できる。ただし、精度の高い天秤では浮力の問題があるので注意が必要である。(図3左図)

- (f) 次に、同様にして使い切りカイロの中身をペットボトルに入れ、ペットボトル内に酸素を充填し、ペットボトル内を酸素で置換した後に密閉して秤量する。
 (g) ゆっくり振盪すると、ペットボトルが熱くなり、ペットボトルが大きく収縮していくことが確認できる。
 (h) 発熱が終わり、ペットボトルが室温に戻り収縮が終われば秤量して、重量変化を算出する。精度の高い天秤では浮力の問題があるので注意が必要である。(図3右図)



図3 : 空気並びに酸素をペットボトル内で反応させた後の秤量。(左図) 空気を充填;(右図) 酸素のみを充填

2.4.2 化学量論の確認

- (a) 柔らかいペットボトルに純水を入れ秤量し、ペットボトル内の体積を水の密度から決定する。(精度が必要でなければこの過程は省略してもよい)(図4A)
 (b) 内部の乾いた柔らかいペットボトルを密閉し、図4Bのようにメスシリンダー(2L以上)にペットボトルの首まで沈め、ペットボトルの体積を測定する。(図4は見やすいように食紅で着色している)
 (c) 使い切りカイロの隅を切り取り、中身をペットボトルに入れ、密閉する。
 (d) ゆっくり振盪し、ペットボトルが温かくなること、

またペットボトルが収縮することを確認する。

- (e) 発熱が終わり、ペットボトルの収縮が終われば、(a)と同様に収縮したペットボトルの体積をメスシリンダーで測定する。(図4C)
- (f) 反応前後の体積差から酸素との反応量を算出する。
- (g) 次に、使い切りカイロの中身を別のペットボトルに入れたのち、酸素を充填し、ゆっくり振盪し、発熱が終わり、ペットボトルの収縮が終われば、(a)と同様に収縮したペットボトルの体積をメスシリンダーで測定する。(図4C)
- (h) 最後に、使い切りカイロの中身を別のペットボトルに入れたのち、窒素を充填し、ゆっくり振盪し、発熱が起こらないことを確認し、ペットボトルの体積をメスシリンダーで測定する。(図4D) 空気、酸素、窒素を充填したペットボトルの反応後の体積変化から消費した酸素量を算出し、空気中の酸素量を求める。

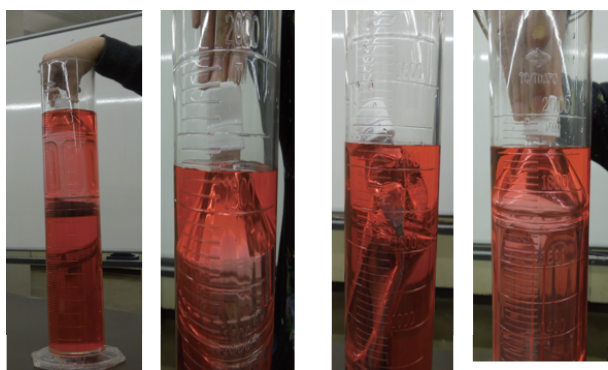


図4 : 反応の化学量論の測定: A, 空容器の測定 B, 空気を充填した容器の測定; C, 酸素を充填した容器の測定; D, 窒素を充填した容器の測定

2.4.3 簡便な反応熱の測定

反応中のペットボトルに触れるのみで空気と酸素の反応熱の大きさは感じる事が出来る。非常に荒い実験であるが、以下の手順で反応熱の大きさが推定できる。反応熱はラヴォアジエが氷熱量計を作成し、無機物や有機物の反応熱、さらには生物の代謝熱などを系統的に測定したのが始まりであり、種類としては断熱熱量計、等温壁熱量計、伝導型熱量計、および等温熱量計などがある。⁴⁻⁹⁾ここでは、簡易な等温壁熱量計を作成し、酸素との反応熱を決定する。

- (a) 1 L 程度の保温弁当箱で作成した装置を図5の様に組み立てる。攪拌機が温度計や既知熱供給用ヒーターをこすらない様に配置する。
- (b) 水を約 700 ml 秤量し、反応容器に移して上蓋を締める。
- (c) 静かに攪拌しながら 30~60 秒毎に温度を測定し、プロットする。図6(A)のAB間の温度変化が15~30分間なければ、基準熱供給用ヒーターに既知量の電力を供給する。図6(A)のような曲線が得られるが、図中の破線で示した補外を行うため十分な長さである少なくとも30分以上の直線CDが描ければ測定を終了してもよい。

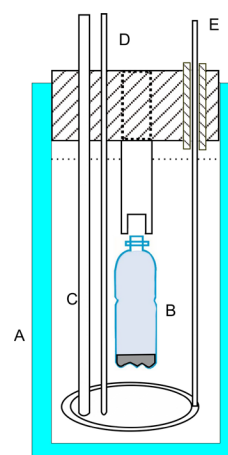


図5 : 反応の化学量論の測定

この熱量計は外部との熱交換を出来るだけ小さくする為、真空ジャケットで外界と遮断している。しかし、このような簡単な構造では外界との熱交換を完全に防ぐことはできない。そこで、熱量計が外界との熱交換によって、どのような温度-時間曲線が示されるかを測定し、そのデータを用いて熱量計の外界との熱交換を補正すれば仮想的な断熱熱量計で測定した場合と同じ結果が得られる。図6(A)の要領で、ハッチで示された面積が等しくなる様にMからM'の垂線を引けば、 $\Delta T_s = MM'$ によりジュール熱による温度上昇 ΔT_s が求まり(5)式でCが決定される。

$$Q_s = C\Delta T_s \quad (5)$$

ヒーターに既知の電気エネルギー (E/V , I/A , t/s) を加え、発生したジュール熱による温度上昇 ΔT_s であれば、Cは

$$C = \frac{E \cdot I \cdot t}{\Delta T_s} \quad (6)$$

を用いて決定できる。

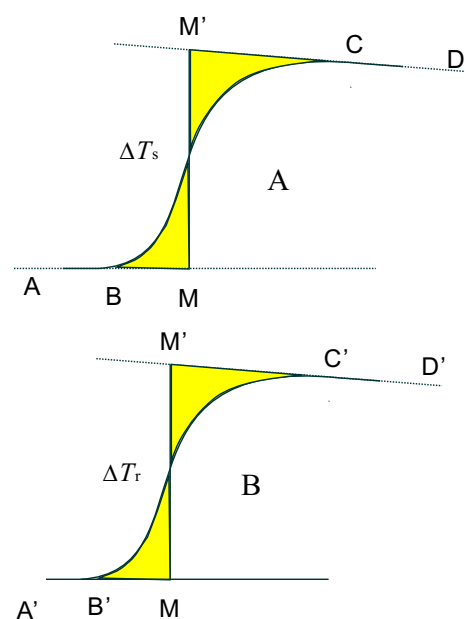


図 6 : 熱量計のサーモグラム

- (d) 静かに攪拌しながら空気あるいは酸素の入っている 100 ml 程度のペットボトルに 2.4.1 でしたように使い切りカイロの隅を切り取り、中身をペットボトルに入れ、浸透し、素早く熱量計に沈めて上蓋をする。
- (e) 静かに攪拌しながら (c) と同様に反応が終了し、図 6(B) の破線で示した補外を行うため十分な長さである少なくとも 30 分以上の直線 C'D' が描ければ測定を終了してもよい。既知量の電力を供給した (c) と同様に温度差 ΔT_r を決定する。また時間があれば温度が安定してから (c) の過程を繰り返し、反応後の熱量計の熱等量を求める。この際、できるだけ ΔT_r と同程度の温度差になる様に通電時間を決める。反応熱

$$Q_r = C\Delta T_r \quad (7)$$

となり、ペットボトル内の酸素量から鉄との反応エンタルピー $\Delta_r H$ が決定できる。しかし、時間の制限がある場合は水の比熱容量 (4.2 kJ/kg·K) で発熱量を計算することもできる。

2.4.4 比較的精度の高い反応熱の測定

2.4.3 の方式では、ペットボトル内での反応開始から測定開始までの間の熱の逃げに問題があり、精度を求めるのは難しい。図 7 のような装置を作成すると少し精

度が確保できる。

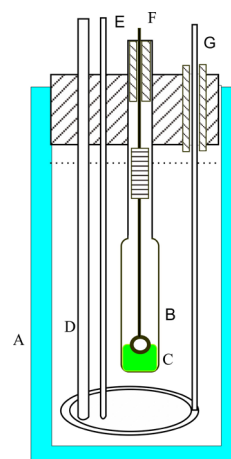


図 7 : 反応の化学量論の測定

- (a) 1 L 程度の保温弁当箱で作成した装置を図 7 の様に組み立てる。攪拌機が反応容器、温度計や既知熱供給用ヒーターをこすらない様に配置する。
- (b) 水を約 700 ml 秤量し、反応容器に移し、上蓋を締める。
- (c) 反応容器内を酸素で置換する。
- (d) 2.4.3(c) と同様に、反応前の熱量計内の温度が安定するのを確認する。次いで、既知量の電力を供給し、熱量計の熱当量を決定する。
- (e) 反応容器内に約 5 g の使い切りカイロの中身を入れ、蓋をする。
- (f) 2.4.3(e) と同様に、反応が終わるまで熱量計内の温度を測定し、発生した反応による温度差を決定する。反応が完全に終わるようにカイロの中身を攪拌する。
- (g) 精度よく発生した熱量を決定するには反応終了後、(d) と同様に既知量の電力を加え、熱量計の熱当量を決定し、(7) 式から Q_r を決定する。

3 まとめ

2.3.1 の方法は強酸をつかうので試験管に注ぐ時やペットボトル内に挿入する際に注意が必要である。2.3.2 の方法はバーナを使わなければならない、火傷への注意が必要である。また、ステンレス皿上の銅粉が完全に反応しているのかを確認する必要があり、2.3.2(b) で銅粉の攪拌が不十分であることが多い。いずれにしても、40 名程度の大勢の実験者を 1 名の教員が指導するのは目が届かない可能性がある。一方、2.4 では強酸や火な

どを使わなく、酸素を入れた場合に少し熱くなるが大きな問題ではない。また、材料の調達もあまり問題にはならない。2.4.1 の質量保存則の精度は 0.1 g 程度で十分な再現性がある。2.4.2 の反応酸素量の測定は、注意すれば 3 % 以下の誤差で測定可能である。2.4.3 の反応熱測定は 10 % 程度の誤差で確認できる。拡張として、高校生程度では 2.4.2 の体積減少からドルトンの分圧の法則を確認することができる。さらに、ペットボトル内の空気が理想気体であると仮定して、反応後の圧力や反応量の計算問題も可能である。また、高精度の秤量を行うと、ペットボトルの収縮による浮力補正の問題を取り扱うことができる。

参考文献

- 1) H. Smith, Pamela, The Business of Alchemy: science and culture in the Holy Roman Empire. Princeton: Princeton University Press. (1994).
- 2) 青木国夫・市場泰男・立川昭二・板倉聖宣・鈴木善次・中山茂 『思い違いの科学史』 朝日新聞社、(1981)
- 3) A. Lavoisier *Traité élémentaire de chimie* (Elementary Treatise of Chemistry) (1789) .
- 4) E. Calvet and H. Prat, “Recent Progress in Microcalorimetry” , Pergamon (1963).
- 5) R. P. Gray ”Analytical Calorimetry”, Prentice Hall (1982).
- 6) 日本化学会編, 実験化学講座 4, 「熱・圧力」, 丸善, (1992).
- 7) 日本熱測定学会編, ”熱量測定・熱分析ハンドブック” 丸善 (1998)
- 8) S. Gaisford, M.I. A. A. O’Neill, *Pharmaceutical Isothermal Calorimetry* CRC Press; (2006)
- 9) 日本化学会編, 実験化学講座 6, 「温度・熱・圧力」, 丸善, (2007).