

理想気体の状態方程式を用いた分子量測定に関する一考察

(理科教育講座 化学教室) 熊谷隆至

(松山東雲中・高等学校) 三浦孝之

A Study on Determination of Molecular Weight using Ideal Gas Equation

Takashi KUMAGAI and Takashi MIURA

(平成 30 年 6 月 20 日受理)

抄録：The experiment of the molecular weight measurement using the ideal gas equation is effective to understand the usefulness of the equation. An experiment listed in some textbooks includes the risk of the fire. Therefore we examined the experiment method that we considered in safety.

キーワード：理想気体の状態方程式 (Ideal Gas Equation)、分子量 (molecular weight)、ヘキサン (hexane)、エタノール (ethanol)、理科実験Ⅱ (Practice in Science II)

1. はじめに

高等学校理科学習指導要領解説の化学分野には、『1「化学」の性格』において、以下のような記述がある。“化学は物質を対象とする科学であり、その特徴は、観察、実験を通して、物質の構造や性質、反応を調べることでより物質の特徴を理解し、物質に関する原理・法則を見いだすとともに、その知識を生かして物質を利用したり目的にかなった物質をつくり出したりすることにある。「化学」は、このような特徴を踏まえた科目であるので、観察、実験などを通して探究的な活動を行うことが極めて重要である。”¹⁾ このことから、化学を学習する上での観察・実験の担う役割の大きさが伺える。そこで本研究では、高等学校化学分野および大学初年次における有機化合物を用いた化学教材として、理想気体の状態方程式を用いた分子量測定実験について検討を行った。

理想気体の状態方程式は、気体の体積と圧力、温度との関係を理解するためにとっても重要な要素であり、現行の高校理科学習指導要領の化学分野では、“気体について

は、ボイル・シャルルの法則から理想気体の状態方程式が導かれることを扱う。その際、気体の状態方程式を用いた分子量測定にも触れる。”¹⁾ また、“ここで扱う実験としては、気体の分子量を測定する実験などが考えられる。”¹⁾ との記述があり、各社の教科書に実験方法が記載されている。これは理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ (P : 圧力、 V : 体積、 n : モル数、 R : 気体定数、 T : 絶対温度) から $M=RTD/P$ (M : 分子量、 D : 気体の密度) に誘導可能であるからである。したがって気体の温度、質量、測定容器の容積、圧力を求めることにより、分子量を計算することができる。この状態方程式は、理想気体に対応するものであり、実在気体に適用する場合は修正が必要となる。しかしながら、ある程度の誤差は含まれると予想されるが、実在気体であっても比較的近い分子量が求められると期待される。

以前はこの実験に試料として四塩化炭素が使用されていた。四塩化炭素がこの実験の試料として適していたのは、沸点が 100°C 以下であり、尚且つ可燃性をもたない

ため、水を加熱しながら気化させることが可能であるという理由からである。しかし平成 26 年 11 月 1 日より、労働安全衛生法施行令及び特定化学物質障害予防規則等の改正によってクロロホルムほか 9 物質は有機溶媒から特定化学物質（第 2 類物質）へと変更された。四塩化炭素もその 1 つであり、以前より発がん性が疑われていたことからこの実験への使用が不適切なものとなった。各出版社の教科書「化学」も、それらに対応するように試料等の変更が認められる。「化学」には気体の状態方程式を用いた分子量測定の実験が記載されており、それらを比較すると、その内容に関しては共通しているが、試料や加熱方法に差が見られた。なお、比較に用いた教科書の出版会社は啓林館、数研出版、第一学習社、東京書籍、第一学習社、実教出版である²⁾。またこの中で実教出版は実験ではなく、実験方法を図示した例題から分子量を求めさせている。

表 1 教科書の分子量測定実験における試料と加熱方法

出版社	試料	加熱方法
啓林館	シクロヘキサン	ガスバーナー
数研出版	シクロヘキサン	ガスバーナー
第一学習社	アセトン	ガスバーナー
東京書籍	ヘキサン	ホットプレート

使用されている試料は全て可燃性であり、3 社についてはこれらの試料を気化させる際に付近でガスバーナーによる加熱を行っており、引火の危険性が考えられることから、安全面においては必ずしも十分であるとはいえない。

そこで、これらの実験方法について、分子量測定に適した試料と、加熱時に火を使わずより安全に行うことのできる実験方法の検討を行うことにした。また得られた知見をもとに、愛媛大学教育学部における 1 年生対象の学生実験「理科実験Ⅱ」（平成 28 年度より「理科実験 2」に名称変更）でその有効性を裏付けることとした。さらに、その受講生の実験結果を検討し、さらなる実験の改良を行うこととした。「理科実験Ⅱ（理科実験 2）」は、現在の学校教員養成課程中等教育コース理科教育専攻の学生には必修の授業であり、また中学校理科または高校

理科の教員免許状を取得する場合は、必修科目となっている。「理科実験 2」は 1 年次後期後半に開講されており、基礎的な実験を通して、化学実験によく使われる器具等の使い方を理解することを目的としている。二人一組で実験を行い、実験終了後にはレポートの提出を義務づけている。ここで分子量測定の実験は、実験器具の都合で第 4,5 回目に全グループの半分ずつ行うようにしている。

2. 結果および考察

試料については沸点が 100℃以下の有機溶媒であり、入手が比較的容易であることが条件となる。そこで教科書に記載されているものからヘキサンとアセトンを、エステルから酢酸エチルを、アルコールからエタノールを選択して検討を行うこととした。実験を行うにあたり、特に、加える有機溶媒の量に着目した。また、実験の信頼度をあげるためと実験時間を考慮して、1 回目の測定終了後、有機溶媒を再度追加して測定することとした。なお、それぞれの分子量と沸点は以下の通りである。

表 2 分子量および沸点³⁾

試料	沸点 (°C)	分子量
ヘキサン	68.7	86.17
アセトン	56.5	58.08
酢酸エチル	77.1	88.10
エタノール	78.3	46.07

実験方法を以下に示す。

- ① 100 mL 丸底フラスコを精秤し、ヘキサンを 1 mL 加え中央に穴を開けたアルミホイルで蓋をする。
- ② クランプを用いて 500 mL ビーカー内に丸底フラスコを固定する。
- ③ 電気ポットからビーカーに湯を注ぎ、湯温を測定して 10 分間静置する。
- ④ 10 分後に再び湯の温度を測定し、フラスコを取り出して放冷する。
- ⑤ フラスコの外壁についている水をろ紙で吸い取り、その後、精秤する。
- ⑥ 試料を 0.5 mL 追加し、同様に実験を行う。

- ⑦ 丸底フラスコを乾燥した後、内部を精製水で満たして質量を測定する。精製水の水温を測定し、その密度⁴⁾より丸底フラスコの容積を求める。
- ⑧ 最初の実験結果と、試料を追加後の実験結果から、それぞれ試料の分子量を計算する。

まずヘキサンを用いて3回実験を行い、それぞれの結果から分子量を計算した。なお、実験③と④で2回水温を測定しているのは、気化している時の温度をその平均とするためである。また実験データより、有効数字は4桁とした。実験結果は67.07、69.05、68.95(平均値68.36)、ヘキサンを追加したときには71.40、69.71、72.60(平均値71.24)となり、理論値より低い値が得られた。次に、実験で使用する試料の量は少ない方が望ましいと考えられることから、初めに加える試料を0.5mL、追加する試料を0.3mLとして同様の実験を行うことにした。その結果、最初の実験結果から求めた分子量は57.52、追加後は56.74であった。これらの結果も理論値より低い値となった。この実験方法ではこの程度の誤差は十分考えられるところであり、特に問題はないと思われる。しかしながら、ここで実験に用いた丸底フラスコについて考察を行った。この実験においてはクランプで丸底フラスコの首上部を支えるため、どうしてもフラスコ全体がお湯に浸からず、気化が完全にはおきていないことが予想された。また、アルミホイルの蓋がずれることや、少し浮いてしまうこともあった。これはフラスコ内に水蒸気が入り込む可能性もあるため、今後の実験においては丸底フラスコではなく市販の比重瓶(ゲーリュサック型)を用いることにした。比重瓶は、首より上部の容器体積が非常に小さく、より好ましい結果が得られると期待された。

比重瓶を用いた実験結果を表3に示す。

表3 分子量測定結果

試料	実験結果
ヘキサン	89.18, 78.27, 89.97, 104.20, 87.52
	平均値：89.83 標準偏差：8.31
ヘキサン (追加)	91.48, 83.98, 88.55, 95.56, 82.12
	平均値：88.34 標準偏差：4.89

試料：0.5mL 追加試料：0.3mL 加熱時間：10分

丸底フラスコを用いたときよりも、理論値に近い値が得られている。そこで、今度はお湯につける時間を10分から5分に変更して実験を行った。

表4 分子量測定結果

試料	実験結果
ヘキサン	84.86, 93.73, 92.13, 90.61, 90.25
	平均値：90.31 標準偏差：2.99
ヘキサン (追加)	90.80, 91.26, 88.14, 90.93, 92.07
	平均値：90.64 標準偏差：1.33

試料：0.5mL 追加試料：0.3mL 加熱時間：5分

加熱時間については、短くしても実験結果から大きな差は認められなかった。そこでアセトン、酢酸エチル、エタノールについても、比重瓶を用いて同様の実験を行った。なおすべての実験において、試料の最初に加える量は0.5mL、追加量は0.3mLとし、お湯につける時間は5分とした。また実験回数はすべて5回行った。実験結果より求めた分子量を表5に示す。

表5 分子量測定結果

試料	実験結果
アセトン	49.93, 61.54, 50.68, 47.65, 49.64
	分子量：58.08 平均値：51.89 標準偏差：4.93
アセトン (追加)	47.91, 48.65, 48.23, 48.10, 48.88
	平均値：48.35 標準偏差：0.36
酢酸エチル	89.53, 102.45, 89.43, 89.44, 102.39
	分子量：88.10 平均値：94.65 標準偏差：6.34
酢酸エチル (追加)	90.88, 90.74, 85.00, 115.24, 129.42
	平均値：102.26 標準偏差：17.12
エタノール	74.35, 46.77, 85.50, 71.80, 70.97
	分子量：46.07 平均値：69.88 標準偏差：12.67
エタノール (追加)	56.54, 49.18, 56.71, 51.54, 54.31
	平均値：53.66 標準偏差：2.92

これらの結果より明らかなように、アセトンではその平均値は理論値より小さいが、比較的よい結果が得られているように思われる。また酢酸エチルは他の試料より理論値により近い値が出たが、誤差の大きいものが多く

存在した。さらに、アセトンと酢酸エチルの場合は、その臭いが気になることがあった。エタノールの場合は水素結合の影響で会合しており、多少分子量が大きく出ていると思われる。匂いなども考慮し、最も適しているのはヘキサンであると思われた。また学生実験においては、水素結合の影響を考えさせる点で、エタノールも十分利用可能であるように思われた。

実際に学生実験での実施を考えると、電気ポットで沸かせるお湯の量には限りがあるため、すべての班の分のお湯をまかなうことは難しい。そこで、次は実際に学生実験で行うことを想定した方法で、実験を行うこととした。また、この分子量測定の実験を行うにあたり、試料としてヘキサンとエタノールを使用することにしたため、ここではこれらを用いて再度実験を行った。

変更した実験方法の一部を示す。

- ① 沸騰石を入れた 500mL ビーカーの注ぎ口のあたりまで水を加え、ガスバーナーで加熱する。
- ② 乾燥した比重瓶を精密天秤で精秤し、試料 0.5mL を加え栓をする。
- ③ 水が沸騰したら、ガスバーナーの火を消し、比重瓶をクランプに取り付け、ビーカーの注ぎ口にクランプを当て、なるべく深く比重瓶が湯に浸かるようにして固定する。
- ④ 5 分後、湯の温度を測定し比重瓶を湯からあげる。比重瓶を冷やしたのち、質量を測る。
- ⑤ 試料を 0.3mL 新たに加え、同様の操作を行う。
- ⑥ ヘキサンの実験が終了した後、ドラフトチェンバー内でドライヤーを用いて比重瓶を乾燥後、エタノールの実験を行った。
- ⑦ 2 度目の質量の測定を終えたら、比重瓶を洗浄した後内部を精製水で満たして質量を測定する。また、このときの精製水の水温を測定しておく。

これらについて、3 回実験を行った。結果を表 6 に示す。

表 6 分子量測定結果

試料	実験結果	平均値
ヘキサン	81.00, 81.11, 87.11	83.07
ヘキサン (追加)	81.07, 76.34, 85.51	80.97

エタノール	91.24, 61.78, 120.32	92.33
エタノール (追加)	65.78, 61.78, 95.57	74.37

実験操作および結果から、この実験方法は適切であると判断し、学生実験を行うこととした。また、今回の実験では湯に浸ける時間は 3 分とし、ヘキサンは 2 回、エタノールは 1 回測定を行い、再実験する場合は、再び水の加熱を行うこととした。

これらの有効性を確認するため、平成 26 年度における「理科実験Ⅱ」の受講生を対象にその実験結果を検証することから着手した。

年月日：平成 27 年 1 月 9 日、23 日

受講者数：19 名

学生に配布した実験手順書を最終ページの資料に示した。なお、この資料で書かれている A は目的、B は実験操作、C は課題であり、「理科実験Ⅱ」で行われている他の実験の記述方法に合わせるようにしている。また実験は 2 名 1 組で行わせているが、受講者が奇数だったため一組だけ 3 名で実験をしている。

表 7 平成 26 年度学生実験の結果

班	ヘキサン	ヘキサン(追加)	エタノール
1	95.22	93.13	69.54
2	89.56	95.60	86.56
3	83.81	—	188.19
4	96.83	145.27	143.25
5	92.66	121.20	87.26
6	94.11	95.32	135.09
7	96.99	107.31	163.72
8	72.02	—	158.87
9	95.22	93.63	80.61
平均値	90.71	107.35	123.68
標準偏差	7.68	18.13	40.83

—印は、計算結果が示されていなかった。

結果から明らかなように、全体的に値が大きくなるように思われる。特にヘキサンを追加後に行った実験では、その値がより大きくなっている。これは一つの実験台に 2 つの班が実験をするため、ガスバーナーを使った加熱に問題があると思われる。一つの班の水が沸騰し実験準備

ができて、もう一班がまだ加熱をしているなど、待っている間に水が冷えたりするためではないかと推測できた。したがって現在の実験台のスペース・配置ではガスバーナーによる加熱は必ずしも好ましくないように思われた。そこでホットプレートによる加熱について検討することにした。ここで一番の問題点は、ホットプレートを用いた場合、水の加熱に時間がかかることである。また水を沸騰させることも難しいものであった。「理科実験Ⅱ」では、授業の最初に基本的な器具の使い方、次いで実験の詳細な説明後、実験を開始している。そこで、授業が始まったならば説明の前に、すぐに水を加熱するように指示することとした。また加熱に用いるビーカーとは別に 300mL ビーカーにも水を入れ加熱させ、必要に応じて比重瓶の加熱に用いているビーカーに入れ、お湯の量を調整させることとした。平成 27 年度に行われた「理科実験Ⅱ」でホットプレートを用いた実験を行った。実験方法の概略は以下の通りである。

- ① 教員の指示が出たら、ホットプレートを 180℃にセットする。500mL ビーカーに 450mL、300mL ビーカーに 200mL の水道水を入れ、さらに沸騰石を 2、3 個入れて加熱する。
 - ② 実験の説明が終わったならば、乾燥した比重瓶を精密天秤で精秤し、試料のヘキサン 0.5mL を加え栓をする。
 - ③ 水が 80℃以上になったら、スタンドに比重瓶を取り付け、瓶の球部をできるだけ湯につける。その際、300mL ビーカーの湯を静かに 500mL ビーカーに入れ、湯量を調節する。
 - ④ 5 分後、水温を測り、比重瓶を取り出し放冷する。手で触れられる程度まで冷えたら、水が入らないよう注意して水道水を流しながら冷やす。
 - ⑤ 比重瓶のまわりについている水滴をろ紙で吸い取り、比重瓶の質量を測定する。
 - ⑥ 比重瓶にヘキサンを 0.3mL 追加し、同様の操作を行う。
- 以降については変更点ない。

実験結果を表 8 にまとめた。

年月日：平成 28 年 1 月 8 日、22 日
受講者数：20 名

表 8 平成 27 年度学生実験の結果

班	ヘキサン	ヘキサン(追加)	エタノール
1	98.90	98.22	90.13
2	96.00	69.61	45.86
3	94.64	96.82	45.01
4	85.89	90.39	85.80
5	103.07	100.43	65.18
6	114.89	104.24	201.86
7	98.00	93.36	64.43
8	103.68	101.78	60.91
9	105.03	92.21	70.27
10	85.90	90.40	85.81
平均値	98.63	93.77	81.53
標準偏差	8.36	9.25	42.79

実験結果から明らかなように、今回も全体的に数値が大きい。比重瓶全体が十分にお湯に浸かっている、あるいは加熱時間が短めになっているなどの点が考えられた。そこで加熱時間を 10 分に変更するとともに、比重瓶全体が加熱されるように指示することにして、平成 28 年度の「理科実験 2」での実践を行った。

年月日：平成 29 年 1 月 6 日、20 日
受講者数：20 名

表 9 平成 28 年度学生実験の結果

班	ヘキサン	ヘキサン(追加)	エタノール
1	90.33	88.54	60.66
2	75.27	71.04	57.40
3	77.89	71.70	46.94
4	81.16	88.18	168.11
5	74.45	78.50	66.76
6	68.48	84.25	48.68
7	65.08	67.74	55.78
8	88.16	88.46	59.43
平均値	77.60	79.80	70.47
標準偏差	8.23	8.15	37.38

欠席者がいたため、8 班になっている。

ヘキサンについては、理論値より低い値となっているが、ばらつきはかなり小さくなっている。またエタノールでは全般的に理論値より大きい、一班を除くとばらつきも小さくなり良い結果であると考えている。なお、一班を除いた平均値は 56.52、標準偏差は 6.38 となった。

3. まとめ

理想気体の状態方程式を用いた分子量測定の実験は、比較的簡単なものであり、状態方程式の有用性を理解するのに有効である。しかしながら、「化学」の教科書に記載されている実験方法は、可燃性の有機溶媒を用いるにもかかわらず、ガスバーナーを用いているものが認められる。火災の危険性は少ないともいえるが、その可能性は否定できない。そこで安全性に考慮した実験方法について検討を進めてきた。水を加熱するという観点から、ホットプレートを用いる実験方法が最適であり、お湯の中での加熱時間も 10 分は必要であることが明らかになった。平成 29 年度の「理科実験 2」でも同じ実験を行ったが、平成 28 年度のものと同様で、比較的良好な結果が得られている。今後もこの実験を学生実験の中で活用していきたいと考えている。

参考文献等

- 1) 文部科学省 (2009) : 高等学校学習指導要領解説理科編.
- 2) 比較に使用した各出版社の教科書はすべて 2015 年に発行されたものである。またその番号は以下の通りである。東京書籍 (「化学基礎」301、「化学」301)、第一学習社 (「化学基礎」311、「化学」307)、数研出版 (「化学基礎」308、「化学」306)、啓林館 (「化学基礎」306、「化学」305)、実教出版 (「化学基礎」303、「化学」303).
- 3) 社団法人有機合成協会編、有機化合物辞典、講談社 (1985).
- 4) 国立天文台編、理科年表、丸善 (2006).

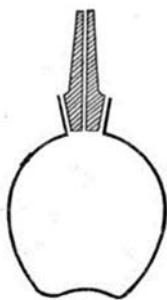
【資料】

分子量測定

- A. 分子量の測定法には種々の測定方法がある。気体の状態方程式から求める方法もその一つであり、歴史的には意味ある一つの方法となっている。今回はヘキサン、エタノールの分子量をその密度から求める。

M : 気体物質の分子量 T : 気体の温度 D : 気体の密度 R : 気体定数 P : 圧力とすれば、
 $M = R T D / P$ で気体の分子量が求められる。

- B. ○500mL ビーカーに水を加え、ガスバーナーで加熱する。
 ○乾燥した比重瓶を精密天秤で精秤し、試料のヘキサンを 0.5mL 加え、栓をする。
 ○水が沸騰したら加熱を止め、スタンドに比重瓶を取り付け瓶の球部をお湯につけ、水温を測る。
 ○5 分後、水温を測り、比重瓶を取り出し放冷する。手で触れられる程度まで冷えたら、水が入らないよう注意して冷水で冷やす。
 ○水滴を十分に拭き取り、比重瓶の質量を測定する。
 ○再び水を沸騰させる。比重瓶にヘキサンを 0.3mL 加え、同様の操作を行う。
 ○比重瓶をドライヤーで乾燥させ、エタノールに関して同様の操作を行う。
 ○瓶の内部をよく洗う。瓶の内部を精製水で満たし、質量を測定後、水温を測定し体積を求め、気体の密度を算出する。
 ○大気圧を測定する。
 ○実験終了後には、比重瓶の栓を外しておき、内部が乾燥するようにしておく。



- C. ○実験で求めた値と分子式から求めた値とを比較せよ。
 ○この実験で精度をあげるために改良すべきところはどこか。
 ○分子量を求めたるには他にどのような方法があるか。
 ○ $M = R T D / P$ を気体方程式より導き出せ。

