

# デュマ法によるモル質量測定実験の迅速化

中 川 徹 夫

## Quickening of Molar Mass Measurement using Dumas Method

Tetsuo NAKAGAWA

### Abstract

Molar mass measurement using Dumas method is usually taken in high school chemistry program or general university chemistry one for first-year students. However, the ordinary method takes much time and therefore it is difficult for students to finish it within a limited lesson period. In this paper, the improved Dumas method, which enables them to measure molar mass with rapidity, is proposed and applied for ethanol, 2-propanol, and ethyl acetate. The main improvement is as follows: First, the RTP constant ( $=RT/P$ ,  $R$ : gas constant,  $P$ : atmospheric pressure,  $T$ : absolute temperature of boiling water) is used for estimating molar mass directly. Second, the volume correction is omitted because its contribution to molar mass is negligible. And finally, the buoyancy parameter (BP) is used for correcting the contribution of buoyancy to sample weight, or the buoyancy correction is omitted because its weight loss is ca 5% of sample weight. It is suggested that the experiment time is shortened and the complicated calculations are simplified using these methods.

Keywords: molar mass, ideal gas, Dumas method, volume correction, buoyancy correction, ethanol, 2-propanol, ethyl acetate

### 1 はじめに

高等学校化学IIの教科書[1][2]や、大学化学の実験書[3][4][5]には、デュマ法によるモル質量測定実験の記述が見られる。また、これに関する実践研究も報告されている[6][7]。このように、デュマ法によるモル質量測定法は、高等学校や大学の化学実験において、広く取り扱われているテーマである。

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。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。厳密には、容器の容積補正と、試料の質量の浮力補正を行う必要がある。

高等学校の生徒実験では、式(2)において、 $P$  は大気圧、 $T$  は容器の加熱温度とする。 $V$  や  $w$  に関しては補正を行わないので、操作自体は単純である。しかし、初心者には試料を完全に気化させて再び凝縮させる過程が難しく、慣れるのに若干の技術を要する。また、各試料について、予備実験(捨て実験)を含め、最低4回(予備実験1回、本実験3回)の  $w$  を測定する必要がある。加えて、 $w$  以外に  $P$  や  $T$  も測定しなければならない。各班内で協力して実験を行い、データ整理に関しては家庭学習に回すにせよ、通常2時限連続の100分の時間内ですべての実験操作を終了させるには、かなり手際良く行う必要がある。

大学の化学実験は、高等学校の生徒実験よりも、厳密

性が要求される。すなわち、高等学校で行う実験操作に加えて、 $V$ の容積補正や $w$ の浮力補正を行う場合が多い。前者に関しては、容器内に蒸留水を満たし、その質量と密度から、後者に関しては、 $w$ 測定時の温度における試料の飽和蒸気圧と大気圧、容器の体積、空気の密度を調べ、それらの値を用いて行う。しかし、これらの操作を実行するには、予想外に時間を要する。しかも、測定すべき試料が複数ある場合、容積補正や浮力補正を個々の試料ごとに行う必要があり、通常2コマ連続の180分で終了するには無理がある。

以上のように、デュマ法の原理や手順は至極単純かつ明快であるにもかかわらず、実際に高等学校の生徒実験や大学の学生実験として指導する際、所定の時間内に終了させることが困難な場合が予想される。

高等学校や大学の化学実験の後にも、別の授業が組み込まれている場合もある。そのため、所定の授業時間内に実験を終了させないと、生徒・学生の勉学に支障をきたす。そこで、指導する立場として、実験の迅速化について検討することが急務であるにもかかわらず、これまで十分に検討されていない。

本研究では、試料物質としてエタノール、2-プロパノールおよび酢酸エチルを選び、デュマ法を用いたモル質量測定実験について検証し、これまでよりも迅速化できたので報告する。

## 2 試料物質

試料物質としてエタノール、2-プロパノールおよび酢酸エチルを選んだ。その理由は、沸点(エタノール: 351.447 K、2-プロパノール: 355.392 K、酢酸エチル: 350.262 K [8])が、いずれも水の沸点である373.15 K以下であるために湯浴中で加熱可能であることと、蒸気圧曲線 [8] が既知で、これと容器の体積および空気の密度 [9] により、試料の質量の浮力補正が可能であることの2点である。

デュマ法を迅速化させるための諸条件を検討するにあたり、試料蒸気の質量の理論値 $w$ 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、その蒸気で100.00 cm<sup>3</sup> (=1.0000 × 10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>)の容器を満たし、中の空気と完全に置換させ、1.0000 atm (=1.01325 × 10<sup>5</sup> 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)を変形して、

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

となる、式(3)に、 $P = 1.01325 \times 10^5$  Pa、 $V = 1.0000 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>、 $R = 8.314472$  JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>、 $T = 373.15$  K、原子量から算出したモル質量の理論値 $M = 46.068$  gmol<sup>-1</sup>(エタノール)、60.095 gmol<sup>-1</sup>(2-プロパノール)、88.105 gmol<sup>-1</sup>(酢酸エチル)を代入すると、 $w = 0.15045_{19}$  g (エ

タノール)、0.19905<sub>45</sub> g (2-プロパノール)、0.28773<sub>92</sub> g (酢酸エチル)となる。ここで下つき数字は、有効数字よりも余分に算出した値を意味する。なお、これらの値は、後の容積補正および浮力補正の考察の際に利用する。

## 3 RTP定数の導入

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、 $T \approx 373.15$  K、 $P \approx 1.01325 \times 10^5$  Paと見なすことができる。気体定数 $R$ は定数だから、 $RT/P$ は近似的に定数となる。 $R = 8.314472$  JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>だから、これらの値より、 $RT/P = 0.030619740 \dots$  m<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>となる。

得られるモル質量 $M$ の値は、実験時に使用する電子天秤の精度や容器の容積 $V$ の精度にも依存するが、通常有効数値2~3桁で求められる。そこで、 $RT/P = 0.03062$  m<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> = 3.062 × 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>とする。この値を便宜的に、「RTP定数」と呼ぶ。式(2)より、RTP定数を $w/V$ を乗じれば、簡便に $M$ が求まる。すなわち、

$$M = (3.062 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) w / V \quad (4)$$

により算出できる。

沸騰水中で加熱する操作は、大気圧下で373.15 Kの恒温槽中で加熱する操作に相当するので、実験室の大気圧や容器の加熱温度を測定する手間が省ける。

高校化学IIにおけるモル質量測定の実験なら、 $V$ は既知であり、 $w$ の浮力補正も行わないので、即座に $M$ を算出できる。たとえば、エタノールの場合、 $V = 1.00 \times 10^{-2}$  cm<sup>3</sup>、 $w = 0.15$  gであれば、式(4)より、

$$\begin{aligned} M &= (3.062 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \cdot (0.15 \text{ g}) / (1.00 \times 10^{-2} \text{ cm}^3) \\ &= 45.93 \text{ gmol}^{-1} \approx 46 \text{ gmol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。 $w = 0.150$  gであれば、 $M \approx 45.9$  gmol<sup>-1</sup>となる。同様にして、2-プロパノールや酢酸エチルについても $M$ を算出できる。

## 4 Vの補正

大学の化学実験では、デュマ法によるモル質量測定実験に、ゲーリュサック型の100 cm<sup>3</sup>比重瓶を利用することが多い [5]。この比重瓶の容積は、正確に1.00... × 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>ではないので、厳密な議論を要する場合には、その正確な容積を求める必要がある。

容積補正は、通常以下の手順で行われる。試料蒸気を満たした比重瓶を、水道水で十分洗浄した後、蒸留水で濯ぐ。その後蒸留水を満たし、比重瓶とともに質量を測定し、その値から比重瓶の質量を引いて蒸留水の質量 $W_{\text{water}}$ を算出する。続いて水温を測定し、そのときの純水の密度の文献値 $d_{\text{water}}$  [10]を用いて、 $W_{\text{water}}/d_{\text{water}}$ よ

り、 $V$ を算出する。なお、文献10には、水の密度が0 - 40℃の温度範囲で、0.1℃間隔で与えられている。

著者が100 cm<sup>3</sup>比重瓶を用いて測定した結果は、 $W_{\text{water}} = 100.101$  g、水温は17.5℃であった。そのときの純水の密度は、 $d_{\text{water}} = 0.9986886$  gcm<sup>-3</sup> [10] だから、 $V = W_{\text{water}}/d_{\text{water}} = 100.101$  g / 0.9986886 gcm<sup>-3</sup> = 1.0023244... × 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>と求められ、正確に1.00... × 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>ではない。この場合には、1 mgまで測定できる電子天秤を用いて水の質量を有効数字6桁まで測定したので、 $V$ も6桁で算出できる。

一方、試料蒸気の質量 $w$ も1 mgまで測定できるので、2節の結果は、 $w = 0.150$  g (エタノール)、0.199 g (2-プロパノール)、0.288 g (酢酸エチル) と、いずれも有効数字は3桁となる。これより、式(2)または(4)を用いてモル質量 $M$ を算出する場合、有効数字は3桁となる。したがって、容積補正により $V = 1.00232 \times 10^{-2}$  cm<sup>3</sup>と正確に求めても、小数第3位以下の数字は、 $M$ の値にはほとんど反映されない。 $M$ の3桁目の有効数字、すなわち小数第1位の数字がわずかに影響を受ける程度である。それゆえ、近似的に、 $V \approx 1.00 \times 10^2$  cm<sup>3</sup>としても支障はない。

大学の化学実験において、学生の実験ノートやレポートを参照すると、同一試料における浮力補正前の $w$ の測定値が、20 mg以上異なる場合も珍しくなく、これによる誤差が、容積補正を凌駕して $M$ に大きな影響を及ぼすと考えられる。それゆえ、容器の体積補正による $M$ への影響は小さく、補正を行わなくても支障はない。

高等学校の化学実験では、1 mgまで測定可能な電子天秤を使用することはまれで、通常は10 mgまで測定可能な天秤を使用する。その場合には、試料蒸気の質量は、 $w = 0.15$  g (エタノール)、0.20 g (2-プロパノール)、0.29 g (酢酸エチル) と、いずれも有効数字が2桁となるため、 $M$ も有効数字2桁で算出されるので、 $V \approx 1.00 \times 10^2$  cm<sup>3</sup>のままで、補正する必要はない。

## 5 浮力の補正

質量 $w$ の試料に働く重力の大きさ $W$ は、

$$W = wg \tag{5}$$

である。一方、ある温度での試料の蒸気圧を $p$ 、そのときの大気圧を $P$ 、容器の容積を $V$ 、空気の密度を $d_{\text{air}}$ 、重力加速度を $g$ とすると、試料に働く浮力の大きさ $B$ は、

$$B = (p/P) Vd_{\text{air}}g \tag{6}$$

と表現できる。ただし、 $W$ と $B$ の向きは逆である。式(5)、(6)より、試料には、

$$W - B = [w - (p/P) Vd_{\text{air}}] g \tag{7}$$

の力が作用することになり、電子天秤に表示される質量の測定値は、 $w$ ではなく、 $w - (p/P) Vd_{\text{air}}$ である。つ

まり、浮力が働く分だけ見かけ上質量が小さく表示されるため、 $(p/P) Vd_{\text{air}}$ を加えて補正する必要がある。

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、

$$w = w_1 + w_2 \tag{8}$$

$$w_2 = (p/P) Vd_{\text{air}} \tag{9}$$

となる。

式(9)で、 $P$ は $P \approx 1.01325 \times 10^5$  Pa と見なすことができる。 $p$ は通常 Antoine の式 [8]

$p/\text{Pa} = \exp [A(1) - A(2) / \{(T/K) + A(3)\}]$  (10) 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。また、 $A(1)$ 、 $A(2)$ 、および $A(3)$ は物質固有の定数である。エタノール、2-プロパノールおよび酢酸エチルに関する値を、表1に示す。

表1 式(10)の係数<sup>a</sup>

	$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$
エタノール	23.584	3674.5	- 46.702
2-プロパノール	22.718	3131.9	- 75.557
酢酸エチル	21.189	2838.0	- 56.563

a: 文献 [8]。

式(9)で、圧力 $1.01325 \times 10^5$  Pa、セルシウス温度 $\theta$  (または絶対温度 $T$ ) における $d_{\text{air}}$ は、次式で与えられる [9]:

$$\begin{aligned} d_{\text{air}}/\text{gcm}^{-3} &= 0.0012932 / (0.00367 \theta / ^\circ\text{C} + 1) \\ &= 0.0012932 / (0.00367 T/\text{K} - 0.00246) \end{aligned} \tag{11}$$

式(10) および (11) において、 $p$  および  $d_{\text{air}}$  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、 $(p/P) d_{\text{air}}$  も一義的に定まる。この値を便宜的に、「浮力パラメータ (buoyancy parameter, BP と略)」と呼ぶ。すなわち、浮力パラメータに  $V$  を乗じると、浮力による寄与  $w_2$  を算出できる。288.15 K、293.15 K、および 298.15 K における BP の値を、表2に示す。さらに、275 K から 310 K にいたる BP の温度依存性を、図1に記す。

表2 浮力パラメータ (BP)

	288.15 K	293.15 K	298.15 K
エタノール	5.197	6.955	9.199
2-プロパノール	3.556	4.904	6.662
酢酸エチル	9.180	11.69	14.73

単位は  $10^{-5} \text{gcm}^{-3}$ 。

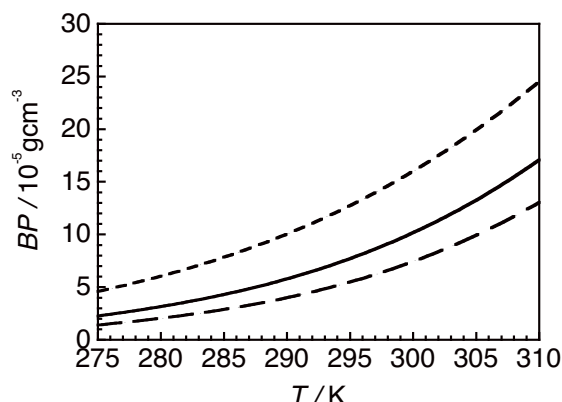


図1 浮力パラメータ (BP) の温度依存性

実線：エタノール、長破線：2-プロパノール、短破線：酢酸エチル

表2および図1より、いずれの物質に関してもBPは温度上昇とともに増大する。これより、高温ほど試料の質量に対する浮力の影響が大きいことが分かる。容器の容積を  $V = 1.00 \times 10^2 \text{ cm}^3$  とすれば、式(9)より  $w_2$  が定まる。

$w$  に浮力補正を考慮した場合と考慮しない場合に関して、 $w = 0.150 \text{ g}$  (エタノール)、 $0.199 \text{ g}$  (2-プロパノール)、 $0.288 \text{ g}$  (酢酸エチル) とし、式(4)より算出したモル質量の結果を表3および4に示す。

表3 浮力補正を考慮して算出したモル質量

エタノール	45.9 (46.1)
2-プロパノール	60.9 (60.1)
酢酸エチル	88.2 (88.1)

単位は  $\text{g mol}^{-1}$ 。( ) は、原子量より求めた理論値。

表4 浮力補正を考慮せずに算出したモル質量

	288.15 K	293.15 K	298.15 K
エタノール	44.3	43.8	43.1
2-プロパノール	59.8	59.4	58.9
酢酸エチル	85.4	84.6	83.7

単位は  $\text{g mol}^{-1}$ 。

表3の値が原子量から求めた理論値と一致しないのは、 $w$ の初期値の桁数を減少させたことに起因する。電子天秤の精度(1 mgまで測定可能)を考慮すれば、算出されるモル質量の有効数値は3桁が限界である。表4の値より、いずれの物質も、温度の上昇とともに、得られたモル質量の値は理論値からの差が増大することが分かる。これは、温度上昇とともに試料物質の蒸気圧が上昇し、結果的に、式(9)で  $w_2$  値の増大を示唆している。したがって、もし浮力補正を考慮しないのであれば、試料蒸気をできる限り低温の条件で凝縮させる必要がある。

この点を配慮するのであれば、本実験は室温の下がる秋後半から冬期にかけて行うのが望ましい。エタノールや酢酸エチルは、2-プロパノールと比較してBPの値が大きいので、特に注意が必要である。

298.15Kにおけるモル質量は、エタノールで理論値の93%、2-プロパノールで98%、酢酸エチルで95%になる。しかし、同一試料における浮力補正前の  $w$  の測定値(すなわち  $w_1$ ) 自身が、浮力の寄与以上に変動する場合もあり得る。大学の化学実験において、時間的な余裕がない場合には、浮力補正の過程を割愛する選択肢も考えられよう。あるいは、浮力の補正を行う必要があるが時間的に余裕がない場合、表2や図1に示すBPを幅広い温度範囲で事前に算出しておき、これを受講生に手渡すのも一法である。試料の蒸気圧曲線を与えてもよいが、これに空気密度  $d_{\text{air}}$  を乗じなければならない。BPであれば、すでに  $d_{\text{air}}$  が含まれているので、計算時間を短縮できる。

高等学校の化学実験では、通常浮力補正は行わない。しかしながら、浮力に関して生徒はすでに中学校で履修している。そこで、BPを与えて浮力の寄与を算出させることも可能である。

## 6 おわりに

高等学校化学や大学化学で取り扱われるデュマ法によるモル質量測定法の迅速化について検討した。試料物質の蒸気はいずれも理想気体とみなすことができ、常圧下、沸騰水中の加熱により、 $RT/P$ は定数になる。これに  $w/V$  を乗じると、モル質量  $M$  が簡便に求められる。

RTP定数の導入と、容積補正の省略、浮力補正の省略(またはBPの導入)により、実験操作や計算が簡略化する。結果的には、実験が迅速化し、生徒や学生が時間的に余裕を持って実験に取り組むことが可能となる。

今後、実験そのものの規模を小さくするマイクロスケール実験[11]の観点から、実験的な側面からの迅速化並びに省資源化の考察も進める所存である。

本研究の一部に、科学研究費補助金[中川徹夫(研究代表者)、基盤研究(C)20500748]を用いた。

## 文献

- [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II 007), 第一学習社, 2006, pp. 40-41.
- [2] 坪村宏他：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II 005), 啓林館, 2005, pp. 44-45.
- [3] Beran, J. B.: Laboratory Manual for Principles of General Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons,

- New York, 2000, pp. 229-236.
- [4] 後藤廉平 編：物理化学実験法 改訂版, 共立出版, 1965, pp. 57-58.
  - [5] 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.
  - [6] 井上友昭：化学と教育, **34-4**, 335-338 (1986).
  - [7] 井上友昭：化学と教育, **35-2**, 166-169 (1987).
  - [8] Lide, D. R. and H. V. Kehiaian, H. V.: CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data, CRC Press, Boca Raton, 1994, pp. 49-59.
  - [9] 日本化学会 編：化学便覧基礎編II, 改訂5版, 丸善, 2004, pp. 3-15.
  - [10] Lide, D. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85<sup>th</sup> edition, Chapter 6, CRC Press, Boca Raton, 2004, p. 5.
  - [11] 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.