



プラスチックシリンジと三方コックを活用した簡便な気体同定実験教材の開発と化学教育での実践

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-12-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田口, 哲, 大滝, 優実, 淵上, 哲, 仲鉢, 大地, 柚木, 朋也 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00006350

プラスチックシリンジと三方コックを活用した 簡便な気体同定実験教材の開発と化学教育での実践

田口 哲・大滝 優実・測上 哲・仲鉢 大地・柚木 朋也*

北海道教育大学札幌校化学教室

*北海道教育大学札幌校理科教育研究室

Development and practice of experimental teaching material for simple identification of unknown gases using a disposable plastic syringe and a three-way stopcock

TAGUCHI Satoshi, OHTAKI Yumi, FUCHIGAMI Satoru,
CHUBACHI Daichi and YUNOKI Tomoya*

Chemistry Laboratory, Sapporo Campus, Hokkaido University of Education

*Science Education Laboratory, Sapporo Campus, Hokkaido University of Education

概 要

プラスチックシリンジと三方コックを活用した未知気体の簡便な同定実験教材を開発し、これを、理科教員免許状取得を目指す大学生に対する化学教育での実践に活用した結果を報告する。本教材では、シリンジ中の未知気体5 mLの質量を電子天秤で測定し、理想気体の状態方程式を用いてその測定結果からモル質量を求め未知気体を同定する。本学札幌校「化学基礎実験」で、本教材を用いた教育実践を平成24～26年度にかけておこなった。その結果、シリンジに気体を入れる方法が異なると、同じ気体でもモル質量の測定値の平均と分散に違いが見られた。ボンベからシリンジに直接気体を入れるよりも、一旦ボンベからテドラーバックに気体を採取しそこからシリンジに気体を入れた方が、理論値により近いモル質量の平均値が得られ、モル質量の分散もより小さくなった。この方法で定量的に同定した気体を、その気体に特有な化学反応を利用して定性的に確認する教材も開発した。

1 緒 言

私たちの物質認識を支える、初等中等教育の理科教育で学ぶ重要事項の一つは「物質は質量を持つ」ことである。初めに、小学校3年生の理科で

「物質は形が変わっても重さは変わらない」ことを学ぶ^{注1)}。この認識は、中学校理科の化学分野で扱う（状態変化や化学反応の前後での）質量保存則の粒子モデルを用いた説明へと繋がる。

物質の三態のうち気体は、その多くが無色透明

で直接見えないため、児童・生徒には物質として認識されにくい¹⁾。そこで、小学校理科の気体の学習では、(1)目に見えない空気の性質、(2)水から水蒸気への状態変化で水は見えなくなってしまうが無くなってはいないこと、(3)物質の燃焼には目に見えない空気(酸素)が必要であり、目に見えない二酸化炭素が生成すること、などを段階的に学び物質としての気体を認識していく²⁾。また、学習指導要領では扱われてはいないが、空気に重さ^{注1)}があることを学ぶ小学校理科の発展的な学習の実践例も報告されている³⁾。

一方、この物質認識に関わって、教員志望の学生の課題が報告されている。小野は、私立文系学部の3～4年次教員志望学生約60名に対して、重さの概念が身に付いているかどうかを調査した⁴⁾。その結果、空気に重さがない(26%)、タバコの煙に重さがない(33%)、花の香りに重さがない(72%)など、気体や目に見えないものには重さが無いと思っている学生が少なくないことを指摘している^{注2)}。本学学生に対する小学校理科指導に関するアンケート調査では、気体に関する指導内容の理解や実験に自信があると回答した学生は多くの項目で5割を下回っていた⁵⁾。

以上の背景のもと、中学校・高等学校理科教員免許状取得に必要な本学札幌校の教職課程認定科目「化学基礎実験」(1単位、教科に関する科目)において、物質認識の深化を目的として、数種類の未知気体のモル質量(=分子量^{注3)}×g mol⁻¹: 気体1 molあたりの質量に相当)の測定による気体同定実験をおこなっている。この実験では、気体にも質量があり、無色透明で同じに見えても種類が異なれば同体積の気体の質量は異なることを体験的に学んでいる⁶⁾。

気体の分子量測定実験は幾つか報告されている。

一つ目は、分子量既知と未知の気体250 mLを各々水上置換法で小型ボンベから採取し、採取前後のボンベの質量差から採取した各々の気体の質量を求め、それらの比から未知気体の分子量を求める実験である⁷⁾。これは、高等学校化学の教科書に掲載されているが、気体を大量に消費して不

経済であり、ボンベが水で濡れると測定誤差が大きくなる欠点もある。

二つ目は、プラスチックシリンジに種々の気体(うち1種類は分子量既知の気体)50 mLを入れ質量を測定することで、分子量既知と未知の気体の質量比から後者の分子量を求め未知気体を同定する実験である⁸⁾。ここで気体の正味の質量は、浮力による質量減少を相殺するため、気体50 mLを入れたシリンジと50 mLを真空にしたシリンジとの質量差から求める。しかし、先端を閉じたシリンジのプランジャーを手で引いて50 mLを真空にするには、プランジャーをかなり大きな力で引く必要があり、大学生でも容易ではない。またこの方法にも、比較的大量に気体を消費する欠点がある。

三つ目は、50 mLプラスチックシリンジに三方コック経由で1.5 Lペットボトルをつないで自作した器具を使った実験である⁹⁾。乾燥空気の分子量(既知)の1/100だけ質量が増加するように、このペットボトルにシリンジを使って空気を押し込む。次に、この空気と同体積の「分子量未知の気体」をこのペットボトルに押し込み、質量増加を測定する。両者の質量増加の比から、未知気体の分子量を求めることができる。この方法では、質量増加の比から簡単に分子量が求められるが、多くの器具を製作するには手間と時間を要する。また、実際の空気は水蒸気を含むので、得られる分子量の値はその分の誤差を含む。

以上の実験はいずれも、同体積の分子量既知の気体と未知の気体の質量比から相対値である分子量^{注3)}を求めている。すなわち、モル質量の値を直接求めてはいない。高等学校化学の入門であれば、この分子量測定は意義深い⁹⁾。しかし、教員志望の大学生が気体の物質認識を深める目的で未知気体の同定を行うのであれば、測定原理(高等学校化学で学ぶ理想気体の状態方程式)を理解した上でモル質量の値を直接求めることが望ましい。さらに本学札幌校では、中学校・高等学校理科教員免許取得希望者であっても高等学校では「文系」であった学生が少なくないので、この測

定原理の理解は、高等学校化学のリメディアル教育の点からも重要である。

以上より我々は、(1)高等学校化学で学ぶ原理に従いモル質量が直接求められる、(2)経済的な点から気体を大量に消費しない、(3)実験器具の準備や取り扱いが容易である、(4)誰が実験しても可能な限りモル質量が正確に求められ未知気体を同定できる、ことを目指した「プラスチックシリンジと三方コックを活用した未知気体同定実験教材」の開発・実践・改良を行ってきた。本論文では、この教材の改良に関する知見を報告する。特に、プラスチックシリンジへの気体の注入方法は、学生が実験した場合、上記(3)と(4)に影響を与えることがわかった。また、モル質量による気体の同定結果を定性的に確認する方法も報告する。

2 方法

2-1 気体の定量的同定実験教材の開発

写真1に、使用したプラスチック製ディスポーザブル10 mLシリンジ (HENKE)、ルアーストップ三方コック (アイシス)、金属ピン (釘の先端を安全のため切断したもの) を示す。シリンジのプランジャーには、プランジャー先端が10 mLを指した状態でフィンガーフランジのすぐ上の位置に金属ピンを通すための穴を開けた (写真1の矢印)。プランジャーを押し込んだ状態でシリンジ先端にルアーストップ三方コックを装着し、コックを回転することでシリンジ側を閉じた状態にしてからプランジャー先端が10 mLを指すようプランジャーを手で引き、この穴に金属ピンを挿す。

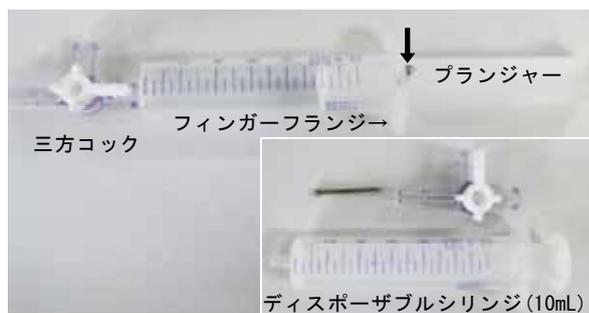


写真1 気体の質量測定に使用したシリンジなど

このピンがフィンガーフランジに当たることでシリンジ内部10 mLを真空に保てる⁸⁾ (写真1)。なお、低容量のシリンジを使用することで、プランジャーを比較的小さな力で引けるようにした (緒言参照)。

気体のモル質量の測定は上記の器具を用いて以下の通りおこなった。

- 1) 内部 (10 mL) を真空にしたシリンジ・三方コック・金属ピンの合計質量 m_0 を電子天秤 (METTLER TOLEDO, AB104-S, 最小表示 0.1 mg) で測定した (写真2)。
- 2) 後述する方法により気体10 mLをこのシリンジに大気圧下で入れ、気体10 mL入りシリンジ・三方コック・金属ピンの合計質量 m_1 を1)と同様に測定した。
- 3) 電子天秤設置場所の大気圧をフォルトン式水銀気圧計で、室温を水銀温度計で測定した。
- 4) 測定対象の気体は理想気体であると見なし、質量差 $m_1 - m_0$ 、シリンジ内の気体の圧力 P (= 大気圧)、室温 (絶対温度) T 、体積 V (= 0.0100L) を理想気体の状態方程式 ((1)式^{注4)}) に代入し、気体のモル質量 M を算出した。

$$M = (m_1 - m_0) \frac{RT}{PV} \quad (1)$$

なお空気中での質量測定でも、測定対象 (シリンジ) に対し鉛直上向き方向に浮力が生じ、その



写真2 電子天秤を用いたシリンジの質量測定

結果、質量の測定値は実際の質量よりも小さくなる。この浮力の大きさは、測定対象の体積に応じて変化する（いわゆるアルキメデスの原理）。 m_0 の測定時にシリンジの内部10 mLを真空にしたのは、 m_1 の測定時にシリンジによって排除される空気の体積と m_0 の測定時のそれとを等しくするためである。この結果 $m_1 - m_0$ では、浮力による質量減少分が相殺され、シリンジ中の気体そのものの質量を求める事が出来る^{注5)}。

2-2 シリンジへの気体の注入方法

2-1の2)で(空気を除く)気体10 mLをシリンジに入れるには、実践年度毎に次の三方法を用いた。

第一の方法は、実験用気体入り小型ボンベからシリンジに気体を直接入れる方法である。小型ボンベにガス調整器を介してチューブを取り付け、チューブのもう一端には三方コックを介してシリンジを取り付けた(写真3)。初めに、三方コックのボンベ側とシリンジ側を開いた状態でポンベをゆっくり回転させてガス調整器の弁を開き、約10 mLの気体をボンベからシリンジ内に入れた。このとき、シリンジのプランジャーを親指で支え、気体の圧力でプランジャーが飛ばされないように指導した。次に、元々チューブ内にあった空気がシリンジ内に押し出されているため、三方コックの室内側排出口とシリンジ側を開きプランジャーを押し込んでシリンジ内の気体を追い出し、三方コックの排出口を閉じた。この操作を3回繰り返してシリンジ内から空気を除いてから、気体10 mLを大気圧下でゆっくりシリンジに入れ^{注6)}、三方コックのシリンジ側を閉じて、三方コックが接続された状態でシリンジを取り外した。

第二の方法では、第一の方法の後に三方コックの室内側を一度だけ素早く開閉し、 P が大気圧を超えていた場合に大気圧まで下がるようにした。なおこの場合、三方コックの開閉時に大気圧を超えた分の気体が放出される音がある。



写真3 小型ボンベからのシリンジへの気体の注入

第三の方法では、未知気体は、ボンベから一旦テドラーバック（1L、二方コック付）に移し、そこからシリンジに入れた。まずテドラーバックの二方コックに、ルアーフィッティングを介してルアーストップ二方コックと50 mLシリンジを繋いだ(写真4)。二方コックを開いた状態でこのシリンジのプランジャーを引きテドラーバック内の空気を取り除いて二方コックを閉じた。次に、ルアーストップ二方コックとシリンジを取り外し、三方コックと長さ約7 cmのチューブを介してガス調整器付き小型ボンベを繋いだ(写真5)。更に、プランジャーを押し込んだ状態の10 mLシリンジを三方コックを介して写真6のように接続し、コックを開いてシリンジのプランジャーを引く事で三方コックとチューブ内の空気を取り除き再びコックを閉じた。最後に、コックとガス調整器の弁を開いてボンベの気体をテドラーバックに約1 L移してからコックを閉じ、シリンジ・

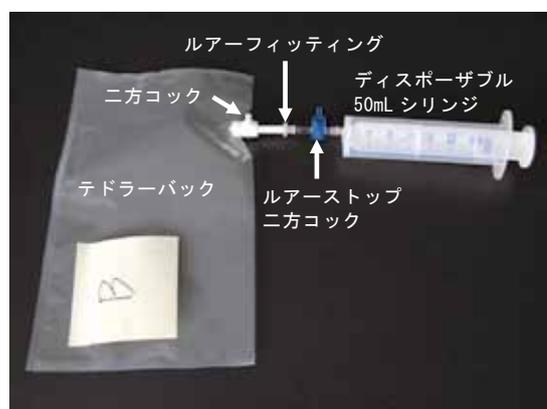


写真4 テドラーバックからの空気の除去



写真5 テドラーバックと小型ポンベの接続



写真6 三方コックとチューブ内からの空気の除去

チューブ・ポンベを取り外した。ここまでは著者が準備した。

学生は、チューブを取り外した三方コックの接続部に10 mLシリンジを取り付け(写真7)、テドラーバック側とシリンジ側だけが開くよう三方コックを操作した。その後、シリンジのプランジャーを引いたまま(シリンジ内は真空)テドラーバックの二方コックの開閉操作を素早くおこない、テドラーバック内の気体をシリンジに移動させた。このとき移動した気体は接続部に元々あった空気も含む。そこで、三方コックのシリンジ側と室内側排出口を開いてプランジャーを押し込み気体を外に排出した後、素早く三方コックを操作し排出口を閉じた。以上の操作を3回繰り返し可能な限り空気を取り除いた。次に、テドラーバックの二方コックを開き、更に三方コックのテドラーバック側とシリンジ側だけを開いて、シリンジのプランジャーをゆっくり手で引いた。テド

ラーバック内の気体がシリンジに10 mL移動したら、三方コックのシリンジ側とテドラーバックの二方コックを閉じた。最後に、質量 m_1 を測定するため、三方コックが接続された状態でシリンジを取り外した。

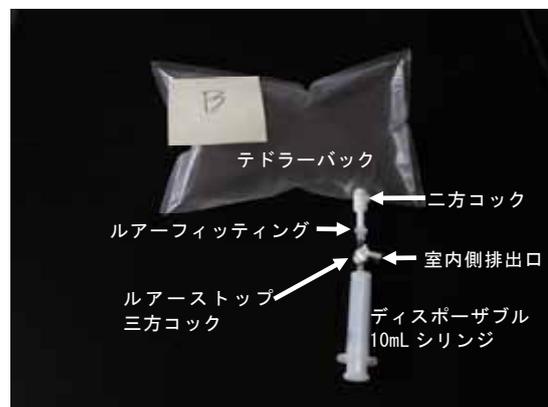


写真7 未知気体入りテドラーバックとシリンジの接続

2-3 気体の定量的同定実験教材を用いた実践

使用した気体は、小型ポンベ入りのHe(エポック社、風船用ヘリウムガス、容量8.7 L、純度100%)、 N_2 (ケニス、容量5.8 L、純度95%)、 O_2 (ケニス、容量5.8 L、純度95%)、 CO_2 (ケニス、容量5.8 L、純度95%)、 C_4H_{10} (プリンス、ガスバーナーGB-2001用専用ボタンガス)そして空気である。実践の前に、上述の全ての気体を用いて、予備実験を著者が行い M を求めた。

その後、平成24~26年度の3年間にわたって、北海道教育大学札幌校の基礎学習開発専攻理科グループと総合学習開発専攻環境教育グループに所属する30名程度(年により前後)の学生(2年次)が受講する化学基礎実験A・B(6月に実施、各180分)でこの教材を用いた実験を実践した。使用した気体は未知気体A(N_2)、未知気体B(O_2)、未知気体C(CO_2)、そして空気である。なお実践にあたっては、ポンベ中の気体の種類は(ポンベのラベルを剥がすことで)学生には明かさず、 M の測定によって気体を同定させた。実験は、基本的に2名1組でおこなった。実験時間は、結果の解析も含めて約90~120分程度であった(なお残

りの60～90分では別の実験を行った)。受講生には、実験を行う前に、高等学校化学で学ぶ理想気体の状態方程式などの理論的背景の予習を求めた。

シリンジへの気体の注入方法は、予備実験と平成24年度では2-2の第一の方法を、平成25年度では第二の方法を、平成26年度では第三の方法を用いた。ただし空気は、ボンベは使わずにプランジャーを手で引いてシリンジに入れた。

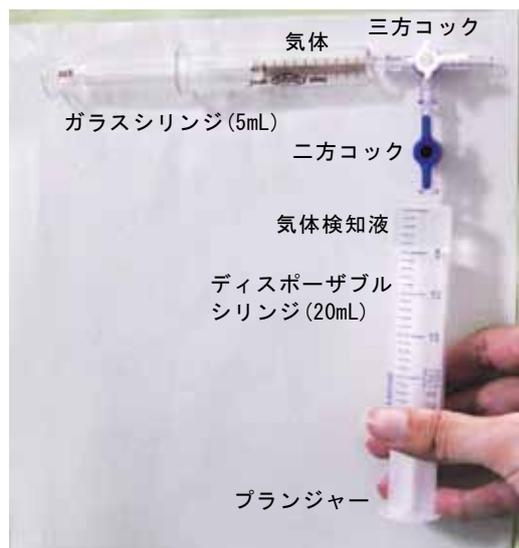


写真8 気体の定性的確認実験に使用した器具

2-4 気体の定性的確認実験教材の開発

写真8に、5 mLガラス製シリンジ(トップ)、ルアーストップコック(アイシス、三方および二方)、20 mLディスポーザブルシリンジ(HENKE)からなる気体の定性的確認実験教材を示す。三方コック付き5 mLガラス製シリンジには気体5 mLを注入し、二方コック付き20 mLディスポシリンジには気体検知液5 mLをとった。気体検知液には、石灰水(飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液、二酸化炭素検出用)および0.475 M KOH + 0.185 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (ブドウ糖)の水溶液に6.3 mM メチレンブルー水溶液を数滴加えた溶液(酸素検出用、使用直前に調製)を用いた。写真8のように、両者を接続しコックを操作して二つのシリンジ間を貫通させた後、20 mLディスポーザブルシリンジのプランジャーを手で引きこのシリンジに気体を全て移動させ、軽く振って検知液の変化を

確認した。

3 結果と考察

3-1 定量的同定実験教材を用いた予備実験

表1(A)～(F)に、2-1で述べた未知気体の定量的同定実験教材を用いた各気体のモル質量 M 測定に関する予備実験の結果を示す。2-2で述べた通りシリンジへの気体の注入は、空気を除き、小型ボンベとシリンジを直接接続しておこなった。測定は、各気体について6～7回繰り返した。表1の質量差 $m_1 - m_0$ 、大気圧 P 、室温 T 、体積 V を(1)式に代入することで M を求めた。

求めた M の平均値 \bar{M} は、各気体のモル質量の理論値($M(\text{He}) = 4.0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{N}_2) = 28.0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{CO}_2) = 44.0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58.1 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{乾燥空気}) = 29.0 \text{ g mol}^{-1}$)にいずれも近い値であった。 $m_1 - m_0$ の値は、いずれの気体でも0.1 mgの桁の値が実験ごとに変動していた。 M の標準偏差 s の値は0.2～0.6、 M の分散の程度を示す変動係数 $cv (=s/\bar{M})$ は0.005～0.05であった。特にHeは、10 mLの質量が最も小さいため、 cv が他の気体と比べて3倍以上も大きく実践には使用しなかった。ブタンは、 cv の値は最小であったが、時間の都合上、実践には使用しなかった。後述の実践で用いた気体(N_2 , O_2 , CO_2 , 空気)に限れば cv の値は0.01～0.02程度の値であり、 M の測定結果は \bar{M} を中心にほぼ同程度に分散していた。この際、ボンベを使用した気体と使用しなかった気体(空気)の両方を含むことから、ボンベの使用は分散には大きな影響を与えなかったと判断した。

3-2 定量的同定実験教材の実践結果1: ボンベからシリンジに気体を直接注入した場合

表2に、3-1と同方法で測定した、平成24年度の実践における M の値を示す。 $m_1 - m_0$, P , T などの M の算出に必要な値は省略した。 \bar{M} は、 O_2 (未知気体B)と CO_2 (未知気体C)で理論値よりやや高め、 N_2 (未知気体A)はほぼ理論値通

表1 各気体のモル質量 M 測定に関する予備実験の結果。各記号の定義は本文を参照のこと。

(A) He						
m_1/g	m_2/g	$(m_1-m_0)/g$	V/L	P/atm	T/K	$M/g\ mol^{-1}$
8.8460	8.8442	0.0018	0.0100	0.987	297.1	4.4
8.8459	8.8441	0.0018	0.0100	0.987	297.1	4.4
8.8460	8.8444	0.0016	0.0100	0.987	297.4	4.0
8.8460	8.8442	0.0018	0.0100	0.987	297.4	4.5
8.8460	8.8444	0.0016	0.0100	1.00	294.8	3.9
8.8459	8.8442	0.0017	0.0100	1.00	294.9	4.1
8.8460	8.8442	0.0018	0.0100	1.00	295.0	4.4
$\bar{M} / g\ mol^{-1} =$						4.2
$s =$						0.2
$cv =$						0.05
(B) N ₂						
m_1/g	m_2/g	$(m_1-m_0)/g$	V/L	P/atm	T/K	$M/g\ mol^{-1}$
8.8539	8.8421	0.0118	0.0100	1.00	296.7	28.7
8.8538	8.8421	0.0117	0.0100	0.987	296.8	28.9
8.8538	8.8424	0.0114	0.0100	0.987	297.2	28.2
8.8535	8.8423	0.0112	0.0100	0.987	297.1	27.7
8.8537	8.8424	0.0113	0.0100	0.977	296.8	28.2
8.8545	8.8430	0.0115	0.0100	0.977	296.7	28.6
8.8550	8.8436	0.0114	0.0100	0.977	296.7	28.4
$\bar{M} / g\ mol^{-1} =$						28.4
$s =$						0.4
$cv =$						0.01
(C) O ₂						
m_1/g	m_2/g	$(m_1-m_0)/g$	V/L	P/atm	T/K	$M/g\ mol^{-1}$
8.8563	8.8428	0.0135	0.0100	1.00	296.7	32.9
8.8561	8.8428	0.0133	0.0100	1.00	295.7	32.3
8.8562	8.8432	0.0130	0.0100	1.00	295.8	31.6
8.8564	8.8436	0.0128	0.0100	1.00	295.9	31.1
8.8565	8.8436	0.0129	0.0100	1.00	295.9	31.3
8.8602	8.8472	0.0130	0.0100	1.01	298.8	31.7
$\bar{M} / g\ mol^{-1} =$						31.8
$s =$						0.6
$cv =$						0.02
(D) CO ₂						
m_1/g	m_2/g	$(m_1-m_0)/g$	V/L	P/atm	T/K	$M/g\ mol^{-1}$
8.8617	8.8435	0.0182	0.010	1.00	297.1	44.4
8.8610	8.8434	0.0176	0.010	1.00	297.0	42.9
8.8612	8.8435	0.0177	0.010	1.00	296.2	43.0
8.8614	8.8435	0.0179	0.010	1.00	296.5	43.6
8.8613	8.8433	0.0180	0.010	1.01	299.4	43.9
8.8614	8.8433	0.0181	0.010	1.01	299.5	44.2
8.8615	8.8436	0.0179	0.010	1.01	299.6	43.7
$\bar{M} / g\ mol^{-1} =$						43.7
$s =$						0.5
$cv =$						0.01
(E) C ₄ H ₁₀						
m_1/g	m_2/g	$(m_1-m_0)/g$	V/L	P/atm	T/K	$M/g\ mol^{-1}$
8.8683	8.8444	0.0239	0.010	1.00	296.9	58.2
8.8683	8.8445	0.0238	0.010	1.00	296.9	58.0
8.8682	8.8444	0.0238	0.010	1.00	296.9	58.0
8.8684	8.8445	0.0239	0.010	1.00	296.8	58.2
8.8685	8.8446	0.0239	0.010	1.00	296.9	58.2
8.8684	8.8447	0.0237	0.010	1.00	296.8	57.7
8.8683	8.8447	0.0236	0.010	1.00	296.8	57.5
$\bar{M} / g\ mol^{-1} =$						58.0
$s =$						0.3
$cv =$						0.005
(F) 空気						
m_1/g	m_2/g	$(m_1-m_0)/g$	V/L	P/atm	T/K	$M/g\ mol^{-1}$
8.8599	8.8480	0.0119	0.010	0.987	296.2	29.3
8.8595	8.8479	0.0116	0.010	0.987	295.8	28.5
8.8596	8.8480	0.0116	0.010	0.987	295.7	28.5
8.8590	8.8475	0.0115	0.010	0.987	295.8	28.3
8.8590	8.8472	0.0118	0.010	0.987	295.8	29.0
8.8591	8.8473	0.0118	0.010	0.987	295.8	29.0
8.8591	8.8475	0.0116	0.010	0.987	295.0	28.4
$\bar{M} / g\ mol^{-1} =$						28.7
$s =$						0.4
$cv =$						0.01

り、空気は乾燥空気の M よりやや低い値となった。 s と cv は、空気以外の気体では予備実験と比べて2~3倍大きかったが、空気では予備実験と大きく違わなかった。一方、平成24年度内で見れば、 N_2 、 O_2 、 CO_2 の cv は互いに近い値であり、空気の cv はその半分以下であった。

以上の結果は、ボンベからシリンジに直接注入した気体の場合、 M の分散が予備実験の結果より大きいことを意味している。一方、空気の M の場合、平成24年度と予備実験との分散は大きくは変わらない。すなわち平成24年度の実践では、同方法で著者がおこなった予備実験とは対照的に、ボンベからシリンジに気体を直接入れた事が M の測定値の分散に影響を与えたと考えられる。なお、注意したにもかかわらず、気体を入れる際にボンベの圧力調整器の弁を開けすぎたために、気体の圧力でシリンジのプランジャーを飛ばした班が複数見られた。

3-3 定量的同定実験教材の実践結果2：三方コックの開閉を行った場合

表3に、平成25年度の実践で得られた M の値を示す。2-2で述べた通り、シリンジへの気体注入は予備実験と同様に空気を除き小型ボンベとシリンジを直接接続しておこなったが、注入直後にシリンジに接続した三方コックを一度だけ素早く開閉した。

\bar{M} は、 N_2 、 O_2 、 CO_2 はほぼ理論値通り、空気は乾燥空気の M よりやや低い値となった。 s と cv は、空気以外の気体では予備実験と比べてやや大きいが、平成24年度の結果と比べて25%~40%程度低下した。空気の s と cv は、平成24年度の結果よりやや増加した。平成25年度内で見れば、全ての気体の cv は0.025前後の互いに近い値であった。

以上の結果は、空気以外の気体の M の測定値の分散が、平成24年度と比べて低下したことを意味している。すなわち、シリンジへの気体注入後の三方コックの開閉操作により M の測定値の分散は小さくなった。

表2 平成24年度の実践での未知気体および空気のモル質量 M の測定結果。空気を除き、ボンベからシリンジに気体を直接注入した。未知気体Aは N_2 、未知気体Bは O_2 、未知気体Cは CO_2 である。 \bar{M} は M の測定結果の平均値、 s は M の標準偏差、 cv は M の変動係数 ($=s/\bar{M}$) である (以下同様)。

実験班	M (未知気体A)/g mol ⁻¹	M (未知気体B)/g mol ⁻¹	M (未知気体C)/g mol ⁻¹	M (空気)/g mol ⁻¹
1班	30.0	34.4	46.8	27.8
2班	28.0	35.0	50.0	28.0
3班	26.8	33.2	45.6	28.0
4班	28.9	34.7	45.7	28.6
5班	27.7	32.2	45.3	28.6
6班	29.4	34.5	46.3	28.7
7班	26.5	31.6	47.6	27.7
8班	29.2	33.4	44.5	28.5
9班	27.8	31.3	43.0	28.7
10班	27.8	32.2	43.9	28.6
11班	27.2	32.6	43.8	28.5
12班	29.3	31.8	44.0	28.5
13班	27.7	32.6	43.2	28.7
14班	28.8	32.7	44.7	29.3
\bar{M} / g mol ⁻¹	28.2	33.0	45.3	28.4
s	1.0	1.2	1.8	0.4
cv	0.036	0.036	0.041	0.01

表3 平成25年度の実践での未知気体および空気のモル質量 M の測定結果。空気を除き、ボンベからシリンジに気体を直接注入後、シリンジに接続した三方コックの開閉操作を行った。未知気体Aは N_2 、未知気体Bは O_2 、未知気体Cは CO_2 である。

実験班	M (未知気体A)/g mol ⁻¹	M (未知気体B)/g mol ⁻¹	M (未知気体C)/g mol ⁻¹	M (空気)/g mol ⁻¹
1班	29.0	32.0	43.8	28.3
2班	29.3	33.0	45.3	28.4
3班	28.1	31.8	43.9	28.8
4班	27.7	31.1	43.9	28.2
5班	27.7	31.2	45.8	28.4
6班	29.2	31.9	44.3	29.7
7班	29.4	33.1	45.6	28.3
8班	27.8	31.7	43.1	28.1
9班	28.6	32.2	42.4	28.4
10班	27.6	30.8	43.1	28.1
11班	27.4	31.0	43.2	27.6
12班	27.4	33.3	44.7	28.2
13班	27.2	32.1	41.8	28.7
14班	27.6	30.8	43.1	28.1
15班	29.1	31.9	44.2	28.6
16班	28.0	31.0	44.0	29.2
\bar{M} / g mol ⁻¹	28.2	31.8	43.9	28.4
s	0.7	0.8	1.1	0.5
cv	0.03	0.02	0.024	0.02

3-4 定量的同定実験教材の実践結果3：気体注入にテドラーバックを使用した場合

表4に、平成26年度の実践で得られた M の値を示す。2-2で述べた通り、シリンジへの気体の注入は、空気を除き、小型ボンベからテドラーバックに気体を入れ、そこからシリンジに気体を入れる方法をとった。

\bar{M} は、 N_2 と O_2 は理論値とほぼ一致、 CO_2 は理論

値よりやや低い値、空気は乾燥空気の M よりやや低い値となった。 s と cv は、平成24年度の結果に対して45%~65%程度低下し、平成25年度の対平成24年度の低下(25%~40%程度低下)に比べ低下率は大きかった。空気の s と cv は、平成24年度の結果と大きく違わなかった。以上の結果は、空気以外の気体の M の分散が、平成25年度と比べて更に小さくなったことを意味している。すなわち、

表4 平成26年度の実践での未知気体および空気のモル質量 M の測定結果。空気を除き、ボンベからテドラーバックに気体を移し、そこからシリンジに気体を注入した。未知気体Aは N_2 、未知気体Bは O_2 、未知気体Cは CO_2 である。

実験班	M (未知気体A)/g mol ⁻¹	M (未知気体B)/g mol ⁻¹	M (未知気体C)/g mol ⁻¹	M (空気)/g mol ⁻¹
1班	27.9	31.5	42.4	28.6
2班	27.8	31.7	42.3	28.6
3班	28.2	32.1	42.4	28.7
4班	28.5	31.6	42.7	28.7
5班	28.0	32.4	43.0	29.7
6班	28.1	31.3	41.3	28.3
7班	27.9	31.3	41.4	28.6
8班	27.4	31.1	42.6	28.4
9班	28.2	32.5	43.2	28.6
10班	28.4	32.0	43.0	28.6
11班	26.9	31.6	41.9	28.1
12班	29.2	31.4	43.8	28.7
13班	29.0	31.9	43.7	28.3
14班	28.7	31.6	43.2	28.0
15班	28.2	31.9	42.6	28.0
16班	28.1	32.5	45.5	28.1
\bar{M} / g mol ⁻¹	28.2	31.8	42.8	28.5
s	0.5	0.4	1.0	0.4
cv	0.02	0.01	0.023	0.01

テドラーバックの使用により、 M の測定値の分散は更に小さくなった。

3-5 定量的同定実験教材の実践結果の考察

平成24年度から26年度に向って、 CO_2 と O_2 の \bar{M} は低下した。一方、 N_2 の \bar{M} には大きな変化はなかった。また s と cv は、平成26年度に向って N_2 、 O_2 、 CO_2 ともに低下した。

そこで、分散が均一でない場合でも検定可能なノンパラメトリック法の分散分析であるKruskal-Wallis検定^{注7)}を用いて、各年度および予備実験の \bar{M} の間の有意差を調べた ($p < 0.05$)。その結果、 O_2 と CO_2 については各々 $p = 0.0078$ と $p = 0.00011$ であるのに対し、 N_2 については $p = 0.82$ であった。したがって O_2 と CO_2 については、各年度および予備実験の \bar{M} の間には有意水準5%で有意差が認められた。

次に、どの年度間に有意差があるのかを判断するため、多重比較検定の一つでありノンパラメトリックな分析に利用可能なHolm法による分析^{注7)} (有意水準5%)を O_2 と CO_2 に対して行った(表5)。その結果、 O_2 と CO_2 の \bar{M} には、平成24年度対平成25年度、平成24年度対平成26年度、平成24年度対予備実験には有意差が認められるが、平成

25年度対平成26年度、平成26年度対予備実験、平成25年度対予備実験には有意差が認められなかった。以上より、平成24年度の O_2 と CO_2 の \bar{M} は、他年度や予備実験の \bar{M} と比べて有意に大きかったと判断した。

以上を基に、 M の測定値に実験方法が与える影響を考察する。まず CO_2 と O_2 の \bar{M} は、平成25年度・26年度・予備実験に比べて平成24年度の方が有意に大きく、かつこれは M の理論値よりも大きい。この原因は、平成24年度の実践ではシリンジへの気体の注入をボンベから直接おこなったため、気体を入れた際に大気圧を超えていた班が比較的多かったためと思われる。予備実験の結果と平成24年度の実践結果との比較から、著者による実験で理論値に近い M を得た方法であっても、 P が大気圧を超えないようにシリンジに慎重に気体を入れることが学生には難しく、 M が理論値よりも大きくなってしまったと考えられる^{注8)}。

一方、平成24年度の N_2 については、 s と cv は他年度に比べて大きいものの、 \bar{M} の値は、他年度や予備実験、さらに理論値とも大きな違いは見られない。これは、実践では初めに比較的操作が簡単な空気の質量測定を行なわせていたためと思われる。すなわち、空気の主成分が窒素(78%)で

表5 O₂とCO₂の各年度間の \bar{M} のHolm法による検定結果 (有意水準 $\alpha=0.05$)(A) O₂ (未知気体B)

比較年度等	\bar{M} の差/g mol ⁻¹	t 値	p 値(両側)	調整された有意水準	有意差
24年度 vs. 26年度	1.2	4.0	0.00021	0.0083	*
24年度 vs. 25年度	1.2	3.9	0.00029	0.010	*
24年度 vs. 予備実験	1.2	3.0	0.0046	0.013	*
25年度 vs. 26年度	0	0.10	0.92	0.017	N.S.
25年度 vs. 予備実験	0	0.040	0.97		N.S.
26年度 vs. 予備実験	0	0.037	0.97		N.S.

$n(24年度)=14, n(25年度)=16, n(26年度)=16, n(予備実験)=6$

(B) CO₂ (未知気体C)

比較年度等	\bar{M} の差/g mol ⁻¹	t 値	p 値(両側)	調整された有意水準	有意差
24年度 vs. 26年度	2.5	5.3	0.0000032	0.0083	*
24年度 vs. 25年度	1.4	3.0	0.0043	0.010	*
24年度 vs. 予備実験	1.6	2.7	0.0084	0.013	*
25年度 vs. 26年度	1.1	2.3	0.024	0.017	N.S.
25年度 vs. 予備実験	-0.8	1.4	0.16		N.S.
26年度 vs. 予備実験	0.2	0.39	0.70		N.S.

$n(24年度)=14, n(25年度)=16, n(26年度)=16, n(予備実験)=7$

*: $\alpha=0.05$ で有意差有り, N.S.:非有意

あることを活用しようとする学生は、未知気体Aの質量測定値が空気の質量測定値と比較的近い値であるため(表1の(B)と(F)を参照)、ボンベ中の未知気体AはN₂であると予想するであろう。しかし近い値であっても、未知気体Aの質量測定値が(大気圧以上でシリンジに入れてしまったことで)空気の質量測定値よりも超えてしまった場合は、測定に問題があったと自ら認識する可能性がある。このような認識に至った班が、未知気体Aの実験をやり直し、結果としてPが大気圧になったことが他年度や予備実験と比べて \bar{M} の値が大きく違わなかった原因と推察される^{注9)}。

以上より、平成24年度の実験方法は予備実験と全く同じであったが、次の三点の課題が明らかになった。

- ① M の算出の際に、理想気体の状態方程式((1)式)の P には大気圧を代入したにも関わらず、実際には大気圧以上でシリンジに気体を入れてしまい、その結果、理論値よりも M が高めに出た班が相当数あった。実験前に、シリンジ内の気体の圧力は大気圧と等しくするよう注意したにも関わらず、実際には、このことに対する学生の認識は十分ではなかったと考えられる。
- ② シリンジ内の気体の圧力が班によりばらつく

ため、 M の s や cv が大きくなりやすかった。すなわち、各班間での M 測定値の分散が大きくなり、クラス全体として M 測定値の再現性が得られ難かった。

- ③ ボンベからシリンジに気体を直接入れる際のガス量調節器の扱いが学生には難しく、弁を開きすぎて高圧がかかることでシリンジからプランジャーを飛ばしてしまうことが多々あった。

平成25年度は、平成24年度の方法で気体を入れた後、ストップコックを一度素早く開閉してから質量測定をおこなった。その結果、全ての未知気体で、

- ① \bar{M} は M の理論値に近かった。
- ② M の s や cv が、平成24年度に比べて低下した。言い換えれば分散が小さくなり M 測定値の再現性が向上した。これは、コックの開閉操作によって、 P が大気圧以上になっていた場合に大気圧まで低下したためと考えられる。
- ③ ただし、ボンベからシリンジに気体を直接入れる際に高圧がかかってプランジャーを飛ばしてしまう可能性は依然としてあった。

平成26年度は、テドラーバックに気体を一旦入

れてから、シリンジのプランジャーを引く事で気体をそこからシリンジに移した。その結果、

- ① N_2 と O_2 の \bar{M} は、 M の理論値に近かった。この方法では、 P を大気圧にし易いためと考えられる。なお、二酸化炭素の \bar{M} は、平成25年度に比べて 1.1 g mol^{-1} 小さい値 (42.8 g mol^{-1})であったが(表4, M の理論値よりも 1.2 g mol^{-1} 小さい値)、検定の結果、25年度の \bar{M} との間に有意差は認められなかった^{注10)}。
- ② 全ての未知気体で M の s と cv が更に低下し、 M 測定値の再現性は更に向上した。
- ③ シリンジに気体を入れる際にプランジャーを飛ばしてしまう問題は解決した。

以上を総合的に判断すると、気体の同定実験として最も優れているのはテドラーバックを利用した平成26年度の方法であると結論した^{注10)}。

空気の \bar{M} , s , そして cv は実践年度による大きな違いはないが、予備実験での空気の \bar{M} と比べて実践での空気の \bar{M} はやや低い値であった。予備実験の空気の $\bar{M}=28.7 \text{ g mol}^{-1}$ は乾燥空気の M の理論値 28.96 g mol^{-1} よりやや小さい。これは、現実の空気には水蒸気が含まれているためと考えられる。予備実験時(表1(F))の水蒸気圧 $p(H_2O)$ を

求めてみる。水蒸気が含まれている空気の M を表す(2)式

$$28.96 \text{ g mol}^{-1} \frac{(1000-p(H_2O))\text{hPa}}{1000\text{hPa}} + 18.01 \text{ g mol}^{-1} \frac{p(H_2O)}{1000\text{hPa}} = 28.7 \text{ g mol}^{-1} \quad (2)$$

が成立するので、これより

$$p(H_2O) = 23.7 \text{ hPa}$$

が得られる。ここから予備実験時(平均室温 22.6°C , この温度における飽和水蒸気圧 27.43 hPa)の相対湿度は($23.7 \text{ hPa} / 27.43 \text{ hPa}$) $\times 100=86.4\%$ と得られた。

実践における空気の \bar{M} は、予備実験での \bar{M} と比べて小さな値であり、(個々の班の結果全てがそうではないが)実践での \bar{M} から湿度を見積もると100%を超えてしまう。過去のアメダスのデータを調べると、6月の実践時の湿度は比較的高い(80%超)日が多く、それが M の値に反映(水蒸気の割合が高いため M の値が乾燥空気の値に比べて低下)したことに加えて、質量の測定値が低く出てしまう(M の値も低く出てしまう)何らかの原因があったと考えられる。

3-6 定性的確認実験教材での結果と考察

写真9に、2-4で述べた気体の定性的確認実験教材での気体の確認結果を示す。メチレンブ



写真9 気体の定性的確認実験。ディスポーザブルシリンジのプランジャーを手で引いてガラス製シリンジ中の気体5 mLをディスポーザブルシリンジに移してから軽く振った後の様子。初めの状態は写真8を参照のこと。

ルー（青色）は、ブドウ糖により還元されメチレンホワイト（無色）になっているが、 O_2 と反応すると酸化され青色のメチレンブルーになる⁸⁾。石灰水検知液（ $Ca(OH)_2$ 水溶液）は、 CO_2 と反応し白色の $CaCO_3$ （白濁）を生成する。

未知気体Aでは、メチレンブルー検知液、石灰水検知液ともに無色のまま変化は無かった。したがって、未知気体Aは O_2 や CO_2 ではないことが判断できる。未知気体Bでは、メチレンブルー検知液は無色から青色に変化し、石灰水検知液での変化は無かった。したがって、未知気体Bは O_2 であると判断出来る。未知気体Cでは、石灰水検知液は白濁したが、メチレンブルー検知液には変化が無かった。また、ガラスシリンジから検知液の入ったプラスチックシリンジに気体を移動した際に気体の体積が減少した事から、未知気体Cは水に溶解易い気体である。したがって、未知気体Cは CO_2 であると判断出来る。

以上よりこの実験教材は、未知気体Aの同定は直接出来ないが（ O_2 や CO_2 ではないことは判断可能）、定量的同定実験教材を用いたMの測定による未知気体の同定結果の確認に有益であることがわかった。

4 まとめ

プラスチックシリンジと三方コックを活用した未知気体の簡便な同定実験教材を開発し、これを用いた教育実践を平成24～26年度にかけておこなった。本実践では、シリンジ中の未知気体（窒素・酸素・二酸化炭素）5 mLの質量を電子天秤で測定し、その測定結果から理想気体の状態方程式を用いてモル質量を求めることで、未知気体を同定した。

各年度で、気体をシリンジに入れる方法とその後操作を変えたところ、同じ気体でも、モル質量の測定値の平均と分散に違いが見られた。酸素と二酸化炭素では、ボンベからシリンジに直接気体を入れてそのまま質量を測定するよりも、その後、シリンジに接続した三方コックの開閉操作を

一回素早く行った方が、理論値により近いモル質量の平均値が得られた。またこの場合、測定されたモル質量の分散は、窒素・酸素・二酸化炭素ともに低下した。ボンベから一旦テドラーバックに気体を採取しそこからシリンジに気体を入れると、窒素・酸素・二酸化炭素ともに、測定されたモル質量の分散は更に低下した。すなわち、モル質量の測定結果の再現性が向上した。またこの方法では、シリンジに気体を入れる際に高圧がかかってプランジャーを飛ばしてしまうことが避けられた。したがって、この方法が学生実験には最も適していると結論された。

窒素については、上記の方法の違いによって、求められたモル質量の平均値に違いは見られなかった。この時、窒素が主成分である空気のモル質量の測定を初めに行っていたため、その知識が、実験に対する学生の慎重さに影響を与えた可能性が示唆された。

モル質量の測定値から未知気体を同定した結果を、その気体に特有な化学反応を利用して定性的に確認する教材も開発した。この方法を用いれば、モル質量の誤差が多少大きな場合でも、同定結果が妥当かどうかを確認することが可能である。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS科研費26350222の助成による。

注 釈

注1) 小学校理科ではまず「重さ」を学び、その後中学校理科で、地球上でも月上でも同じ物体の質量は同じであるが重さ（その物体に働く下向きの力）は異なるといった「重さと質量の違い」を学んでいる。

注2) さらに、同大学で教員を目指す理工系学部の2～4年次約80名に対する同様の調査でも、空気に重さがない（9%）、タバコの煙に重さがない（14%）、花の色素に重さがない（31%）、花の香りに重さがない（44%）といった誤認が報告されている。

注3) 分子を構成する元素の原子量の総和を表し、質量数12の炭素の質量を12とした時の分子の相対質量に

相当する。すなわち分子量は無次元である。モル質量の数値部分はその物質の分子量に一致する。

注4) $PV=nRT$ と $n=(m_1-m_0)/M$ から導出した。

注5) 水中の物体に浮力が働くことは中学校理科で学んではいる。しかし、学生のレポートを読む限りにおいて、空気中の物体に浮力が働く理由(気体10 mLを入れたシリンジの質量から10 mLを真空にしたシリンジの質量を引く理由)を理解していないと思われる学生が少なくなかった。この問題は、山本進一、化学と教育、50(2002)720でも指摘されている。

注6) ポンベは慎重に回さないと、弁が急に大きく開いてシリンジに高圧がかかる。モル質量 M の算出の際には、(1)式の P に大気圧を代入していることに注意。

注7) Kruskal-Wallis検定およびHolm法による多重比較検定はHULINKS KaleidaGraph 4.1 (Mac版)のデータ分析機能を使用して行った。

注8) 口頭で、シリンジ内の気体の圧力が大気圧を超えないよう注意喚起したが、十分には伝わっていなかったと考えられる。

注9) 実際、実験をやり直していた班を複数目にしている。

注10) 平成26年度の二酸化炭素の \bar{M} は、平成25年度および予備実験の \bar{M} との間に有意水準5%では有意差は見出されなかったが、理論値に比べて 1.2 g mol^{-1} 小さい値であった。この原因の検討は今後の課題であるが、テドラーバック(ポリフッ化ビニル製)の二酸化炭素透過性は他の気体の透過性に比べて数十倍大きいので、二酸化炭素透過性が比較的低い気体サンプリングバックの使用を検討している。

9) 山本進一、化学と教育、48(2000)760.

(田口 哲 札幌校教授)

(大滝 優実 札幌校卒業生)

(舘上 哲 札幌校教育学研究科修了生)

(仲鉢 大地 札幌校教育学研究科修了生)

(柚木 朋也 札幌校教授)

引用・参考文献

- 1) 村上 祐, 岩手大学教育学部研究年報, 69(2010)73.
- 2) 八田明夫, 丹沢哲郎, 土田理, 田口 哲, 理科教育学—教師とこれから教師になる人のために, 東京教学社(2004).
- 3) 高橋 敦, 理科教室, 2010年6月号, (2010)42.
- 4) 小野英喜, 立命館高等教育研究, 5(2005)45.
- 5) 北海道教育大学理科プロジェクト研究成果報告書: 21世紀型実践的指導力を有した理科教員の養成・支援プログラムの開発, 北海道教育大学(2013).
- 6) 浅川哲弥, 小原 繁, 蠣崎悌司, 田口 哲, 平山雄二, 解説実験書「新しい北海道の理科」化学, 北海道教育大学「21世紀型実践的指導力を有した理科教員の養成・支援プログラムの開発」プロジェクト, (2012).
- 7) 坪村宏, 他12名, 高等学校 化学I, 啓林館(2002).
- 8) B. Z. Shakhshiri著, 池本 勲 訳, 教師のためのケミカルデモンストレーション3: 気体の物理と化学, 丸善, (1997).

