

## 銅と硝酸との反応について —大気汚染物質である窒素酸化物の生成反応について考える—

大阪府立千里高等学校 理科研究部

1年 田中 未有 關 名那子 吉村 雪香

### 1. 研究の背景と目的

大気汚染物質の一種である窒素酸化物は、実験室では銅と硝酸との反応から得られる。高校の教科書では、銅と濃硝酸との反応から二酸化窒素  $\text{NO}_2$  が発生し、濃硝酸の代わりに希硝酸を用いると一酸化窒素  $\text{NO}$  が生成するとある。



同じ銅と硝酸を反応させているのに、なぜ硝酸の濃度によって生成物が違うのか？ 先行研究によると、銅と硝酸との反応により  $\text{NO}_2$  と  $\text{NO}$  の混合物が生成するらしい<sup>1,2)</sup>。そこで私たちは、銅と硝酸との反応から得られる窒素酸化物の生成条件について興味を持ち、実験で確かめようと思った。

### 2. 活動の内容

#### (1) 出前講義

① 日時：平成28年7月14日(木) 16:30～17:30

場所：大阪大学 本部事務機構棟

内容：REHSE研究の研究課題設定について。

講師：百瀬英毅先生（大阪大学）



② 日時：平成28年8月20日(土) 9:45～17:00

場所：京都大学大学院農学研究科 農学生命科学研究棟

内容：日本学術振興会(科研費)ひらめき☆ときめきサイエンス事業の「中国の環境汚染の解決へ、君はチャレンジできるか」に参加。環境汚染の実情やシミュレーションモデルについて学ぶことができた。

講師：稲村達也先生（京都大学）、TA(大学院博士後期課程、千里高校卒業生)

③ 日時：平成28年11月7日 16:30～18:00

場所：大阪府立千里高等学校 化学講義室

内容：REHSEの研究内容の指導助言。大阪府生徒研究発表会でポスター発表した内容について、コメントを頂いた。

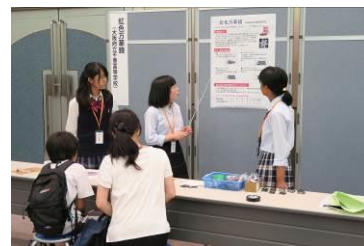
講師：百瀬英毅先生（大阪大学）

## (2) 見学

① 日時：平成28年8月27日(土)

場所：国立研究開発法人 産業技術総合研究所・関西センター

見学の目的：「産総研関西センター一般公開」の見学。最前線の科学研究の理解，及び，プレゼンの方法について学ぶことができた。千里高校2年生の先輩の発表も見学した。



千里高校2年生の発表

② 日時：平成28年11月5日(土)，16日(日)

場所：大阪市立大学 学術情報総合センター

見学の目的：「第13回高校化学グランドコンテスト」(全国大会)の見学。理科学研究部3年生の先輩が「銅と濃硫酸との反応により生成する黒色物質の成分分析」の研究発表を行い、「ポスター発表賞」を受賞した。

## 3. 実験方法

### (1) 薬品

薬品は，購入したものをそのまま用いた。銅板(99.9%)は厚さ0.30 mmを用いた。濃硝酸は，試薬特級(キシダ化学，60%， $1.38 \text{ g/cm}^3$ )を用いた。

### (2) 実験装置の製作

文献を参考に，実験装置を製作した<sup>3)</sup>。シリコンゴム栓に大・小の2つの穴を開け，滴下ろうと(大きい穴)，気体の誘導管(小さい穴)を差し込んだ。このゴム栓を30 mLの三角フラスコに差し込んだ(図1)。



図1. 実験で用いた自作の反応装置

### (3) 銅と硝酸との反応実験

フラスコに銅板3.00 g (0.472 mmol)を入れ，反応装置内の空気を高純度の窒素ガスで置換した後，滴下ろうとから濃硝酸(60%)8.0 mL (0.10 mol)を滴下した(図2)。発生した気体は誘導管を通じて，水上置換によりメスシリンダーに捕集し，体積を測定した。水上置換で用いた水酸化ナトリウム水溶液の体積を測定し，このうち10.0 mLを0.0500 mol/L シュウ酸水溶液により複数回滴定して，その濃度を求めた。反応後に残った銅板は，すぐに水で洗浄して乾かし，質量を測定した。

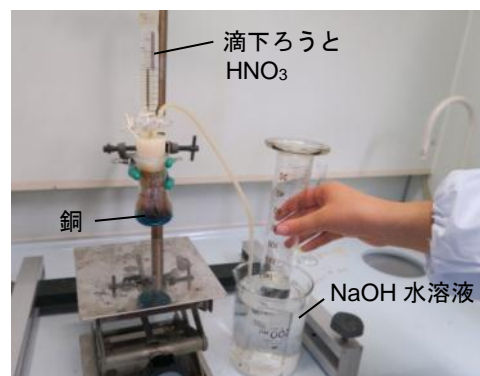


図2. 実験の様子。写真では分かりやすいように反応容器内の温度を一定に保つための水浴は外してある。

## 4. 結果と考察

### (1) 二酸化窒素と一酸化窒素の混合気体を分離定量する方法の検討

二酸化窒素  $\text{NO}_2$  は水に溶けやすいが、一酸化窒素  $\text{NO}$  は水に溶けにくい。この性質の違いを利用して、 $\text{NO}_2$  と  $\text{NO}$  の分別定量をすることにした。

$\text{NO}_2$  は水に溶けると  $\text{HNO}_3$  を生じるため ( $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ )、水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  水溶液を用いた水上置換をすると、中和反応が起こって  $\text{NaOH}$  の濃度が減少すると考えられる。予備実験の結果、この  $\text{NO}_2$  の  $\text{NaOH}$  水溶液による水上置換を行うと、 $\text{NaOH}$  の濃度が変化することを確認した。そこで、 $\text{NaOH}$  水溶液の濃度の変化より  $\text{NO}_2$  の発生量を見積もった。なお、今回の実験方法では、空気中の二酸化炭素による中和反応で、水上置換で用いる水酸化ナトリウム水溶液が変化しないことを確かめている。

$\text{NO}$  (銅と硝酸との反応で直接発生する  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  と水との反応で生じる  $\text{NO}$ ) は水上置換で捕集し、その体積を求めることにした。

### (2) 銅と濃硝酸との反応

3.00 g (0.472 mmol) の銅と 8.0 mL (0.10 mol) の濃硝酸 (60%) との反応を行った。水上置換で用いた  $\text{NaOH}$  水溶液の濃度は 0.193 mol/L から 0.134 mol/L に減少し、160 mL の気体が捕集され、反応せずに残った銅板は 1.03 g (16.2 mmol) だった。 $\text{NaOH}$  水溶液の体積と濃度変化から見積もった  $\text{NO}_2$  の生成量は、45.8 mmol であった。反応式の係数より、 $\text{NO}_2$  と水との反応で生じる  $\text{NO}$  は 15.3 mmol、また、 $\text{NO}_2$  発生のために反応した銅板は 22.9 mmol (1.46 g) となる。

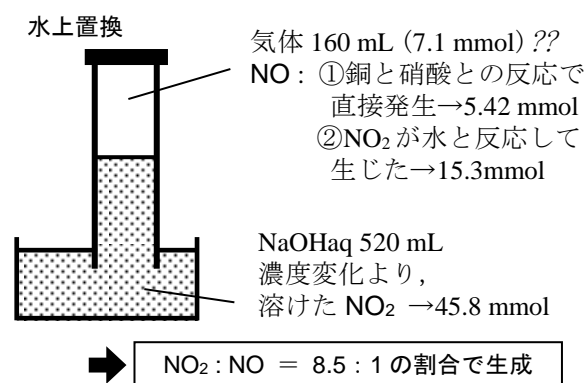


図3. 銅と濃硝酸との反応の考察

反応した銅板は 1.97 g (31.0 mmol) なので、 $\text{NO}$  発生のために反応した銅板は 8.10 mmol (0.514 g)、これより、銅と濃硝酸との反応で直接生じた  $\text{NO}$  は、5.42 mmol と見積もられた (図3)。これらの  $\text{NO}$  生成量の合計は、水上置換により捕集された体積より多かった。この理由としては、反応容器からの気体の漏れや、他の窒素酸化物との平衡などが考えられるが、現在、原因を確認・検討している最中である。

一方、濃度を半分にした 30% 硝酸 16 mL (濃硝酸を用いたときと、含まれる  $\text{HNO}_3$  の物質量は同じ) を用いて実験を行うと、 $\text{NO}_2$  の生成はほとんどなく、主に  $\text{NO}$  が生成していた。

## 5. まとめ

銅と硝酸との反応から生成する気体 (二酸化窒素と一酸化窒素) を分別定量するための方法を検討し、実験装置を製作した。銅と濃硝酸との反応では、二酸化窒素の他に一酸化窒素も生成することが確認できた。

## 6. 今後の課題

15%硝酸の場合、反応時間が長くなり、気体が十分に発生しないことが分かった。私たちは、60%硝酸と30%硝酸の2パターンしか実験結果が得られていないので、今後は他の濃度の硝酸を用いた実験を行いたい。また、今回した実験は全て銅過剰の状態に設定しているため硝酸過剰の状態での違いや、反応容器の水浴の温度を変えるなどして反応度の影響の有無など、条件を変えた場合の生成物の割合の違いを調べたい。

さらに、今回の実験で課題となった、窒素酸化物の生成量の理論値との違いの原因についても突き止めたい。

## 7. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

銅と硝酸との反応で生成する窒素酸化物は、大気汚染物質の1つであり、大気環境についての興味が湧ききっかけとなった。この事業に参加するために環境汚染物質とその歴史について調べたところ、窒素酸化物は様々な排気ガスに含まれていることを知った。私たちの生活や開発した技術によって、窒素酸化物をはじめとする大気汚染物質が大気中に含まれている。これらは、様々な環境対策を行っているため、大気中の窒素酸化物の濃度は改善されている。一方、光化学オキシダント濃度は、増加傾向にあることが分かった。

科学の発展と共に起こる環境問題は、「仕方がない」で片づけられる問題だと思う人がいるかもしれない。しかし、私たちの行いや技術の発展による大気汚染や水質汚染の問題を未来に持ち越さないためには、私たちが環境汚染について少しでも興味を持ち、自身の行動を見直しながら新しい技術や製品の開発をしなければならないと思う。

## 参考文献

- 1) 村石治人, 原田稔, 北原重登, 化学と教育, **35**, 1987, 453-55.
- 2) 長瀬ら, 第52回日本学生科学賞受賞作品集, 2009, 55-57.
- 3) J. D. Herron, *J. Chem. Edu.*, **53**, 1976, 374.