

# 金属の酸化によるアボガドロ定数のずれの利用と評価

茨城県立水戸第一高等学校 化学部 2年 柳田 有貴子

## 緒言

### 金属劣化の例



### 評価方法

- 破壊法 → 衝撃試験, 曲げ試験 など
- 非破壊法 → 放射線透過試験, 超音波探傷試験 など

→ 高度な専門性が必要であり非常に難解。

簡単な金属劣化の評価方法が必要。

### アボガドロ定数“ $N_A$ ”の旧定義

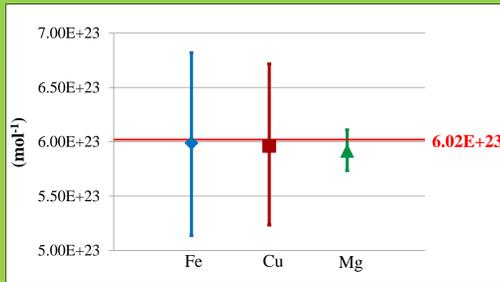
質量数12の炭素原子  $^{12}\text{C}$  12 g中に含まれる $^{12}\text{C}$ 原子の数  
 アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

アボガドロ定数の再現値“ $N'_A$ ”は純粋な物質であれば, どのような物質であっても, 同じ値  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ となる。

純粋な金属が劣化するとともに,  $N'_A$ もまた変化すると考えられるため, 金属劣化の指標として $N'_A$ を利用できると考えられる。

## 先行研究

異なる単位格子を有する鉄“Fe”釘, 銅“Cu”釘, マグネシウム“Mg”テープから $N_A$ を再現できるか評価した。



- $\bar{N}'_A$ が $N_A$ に非常に近い値である。
- Fe釘とCu釘のエラーバーが大きい。

Fe釘とCu釘は溶媒を用いて $N'_A$ を算出。

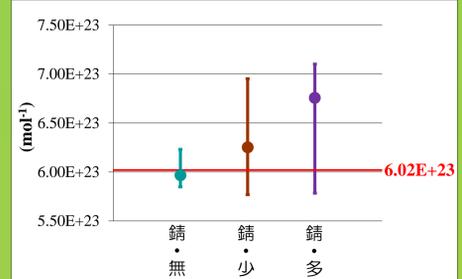
溶媒によるエラーバーへの影響が考えられる。

Fe釘を入れた時の様子



$N_A$ を容易に再現できる実験方法を確立できた。  
 → エラーバーを小さくする工夫が必要。

錆の量の異なるFe釘から $N'_A$ を算出し,  $N_A$ を金属劣化の指標として利用できるかを評価した。



錆の量が多いほど,  $\bar{N}'_A$ の値は大きくなる。

原因

錆による表面の凹凸の増加  
 → メスシリンダーに金属を入れた際に空気(気泡)が付着したままになり, 釘の体積が大きくなり見積もられると考えられる。



劣化の指標として $N_A$ を利用できることが示された。  
 → 実用性を上げるために具体的な指標化が必要。

## 目的

算出に用いる溶媒には何が適しているか評価する。また, 金属を人工的に劣化させてアボガドロ定数の再現値“ $N'_A$ ”の変化を調べ, 具体的な指標化を試みる。

## 実験方法

### 使用する溶媒の評価実験

#### 使用した溶媒

- 水
- ヘキサン(関東化学 鹿1級)
- ジエチルエーテル(関東化学 鹿1級)
- グリセリン(関東化学 1級)
- エチレングリコール(関東化学 特級)
- キャノーラ油

#### 器具

- 10 mLメスシリンダー
- 電子天秤(SHIMADZU LIBROR EB-330H)
- 鉄“Fe”釘 90 mm

#### 手順

- ① 評価する溶媒 8 mLの入った 10 mLメスシリンダーにFe釘をそれぞれ1本加え, 質量と体積を測定した。
- ② Feのモル質量と格子定数から, Fe釘のアボガドロ定数の再現値 $N'_A$ を算出した。
- ③ ①と②の操作を20回繰り返し, その平均値“ $\bar{N}'_A$ ”を求めた。

### 人工海水による $N'_A$ の変化の評価実験

#### 実験装置図



Fe釘をマシン糸で実験装置にぶら下げ, 風通しの良い場所に設置し, 人工海水をかけた。

#### 器具

- 10 mLメスシリンダー
- 電子天秤(SHIMADZU LIBROR EB-330H)
- 鉄“Fe”釘 90 mm

#### 測定手順

- ① 水 8 mLの入った 10 mLメスシリンダーにFe釘を1本加えて, 質量と体積を測定した。
- ② Feのモル質量と格子定数から, Fe釘のアボガドロ定数の再現値 $N'_A$ を算出した。
- ③ ①と②の操作を5回繰り返し, その平均値 $\bar{N}'_A$ を求めた。

#### 人工海水の組成

- 水 96.6 %
- 塩分 3.4 % \*

- ※塩分の内訳
- 塩化ナトリウム 77.9 %
  - 塩化マグネシウム 9.6 %
  - 硫酸マグネシウム 6.1 %
  - 硫酸カルシウム 4.0 %
  - 塩化カリウム 2.1 %

### アボガドロ定数の再現値 $N'_A$ の算出式の導出

Fe釘の質量 $w$ とモル質量 $M$ を用いて, 物質 $n$ は式(1)で表現される。

$$n = \frac{w}{M} \dots (1)$$

体積 $V$ のFe釘(体心立方格子をとる)に含まれる金属の原子数 $N$ は, それぞれ, 式(2)で表現される。

$$N = \frac{2V}{a^3} \dots (2)$$

ここで,  $a$ はFe釘の格子定数( $a = 2.866 \text{ \AA}$ )である。

Fe釘に含まれる金属の原子数 $N$ と物質 $n$ は式(3)で表現される。

$$n = \frac{N}{N_A} \dots (3)$$

ここで,  $N'_A$ は実験から再現されるアボガドロ定数である。

したがって, Fe釘のアボガドロ定数の再現値 $N'_A$ はそれぞれ, 式(4)で表現される。それら再現値から平均値 $\bar{N}'_A$ を算出した。

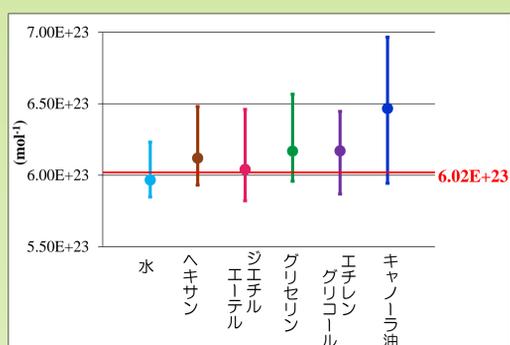
$$\bar{N}'_A = \frac{2MV}{wa^3} \dots (4)$$



質量と体積を測定する装置

## 結果 及び 考察

### 溶媒を変えたときのFe釘の $\bar{N}'_A$



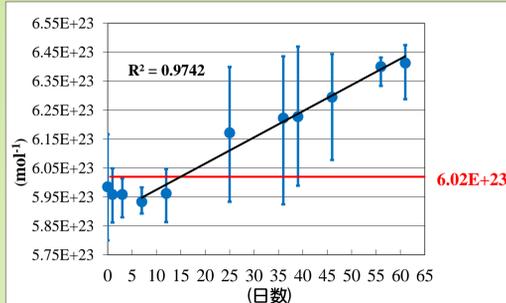
水の $\bar{N}'_A$ とエラーバーが, 最も $N_A$ に近い値となったので, 溶媒には水が最も適していることが分かった。

溶媒	体膨張率 [10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ] (°C)	粘性率 [cP] (°C)
水	0.207 (20)	1.002 (20)
ヘキサン	1.283* (20~25)	0.320 (20)
ジエチルエーテル	1.656 (20)	0.243 (20)
グリセリン	0.505 (20)	1499 (20)
エチレングリコール	0.638 (20)	17.33 (25)
キャノーラ油	0.295* (20~25)	43 (30)

\*は計算値

体膨張率・粘性率の観点から考えても適した溶媒は水であることが示された。

### 劣化による $N'_A$ の変化



$\bar{N}'_A$ は比例的に変化すると考えられる。



錆が赤褐色であることから, Fe釘にできた錆の主成分は酸化鉄(III)“ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ”であると判断した。

	鉄	酸化鉄(III)
化学式	Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
モル質量	55.845	159.69
単位格子	$a = 2.866 \text{ \AA}$	$a = 5.04 \text{ \AA}, c = 13.77 \text{ \AA}$
構造		

鉄と酸化鉄のモル質量や構造の差異も,  $N'_A$ にずれを生じさせていると考えられる。

### 先行研究との比較



人工海水で更に劣化させる

視覚的に錆の量が変化していないように見える。

空気の付着と混入以外の原因が考えられる。

## 結論

- ✓ 確立した方法で用いる溶媒には, 水が適していることがわかった。
- ✓ 値が比例的に変化すると考えられたので別の金属でも同じように値が変化するのか比較・評価する。
- ✓ 酸化によるモル質量や構造の変化も $N'_A$ にずれを生じさせていると考えられる。

## 参考文献

- ✓ サイエンスビュー 化学総合資料 四訂版, 実教出版, 2018
- ✓ 化学便覧 基礎編Ⅱ, 改訂5版, 日本化学会 編, 丸善, 2004
- ✓ たばこと塩の博物館 世界の塩 海水の成分 <https://www.jti.co.jp/Culture/museum/collection/salt/s4/index.html>
- ✓ 酸化物結晶,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 酸化鉄 -株式会社ネオトロン <http://www.neotron.co.jp/crystal/11/Fe2O3.html>