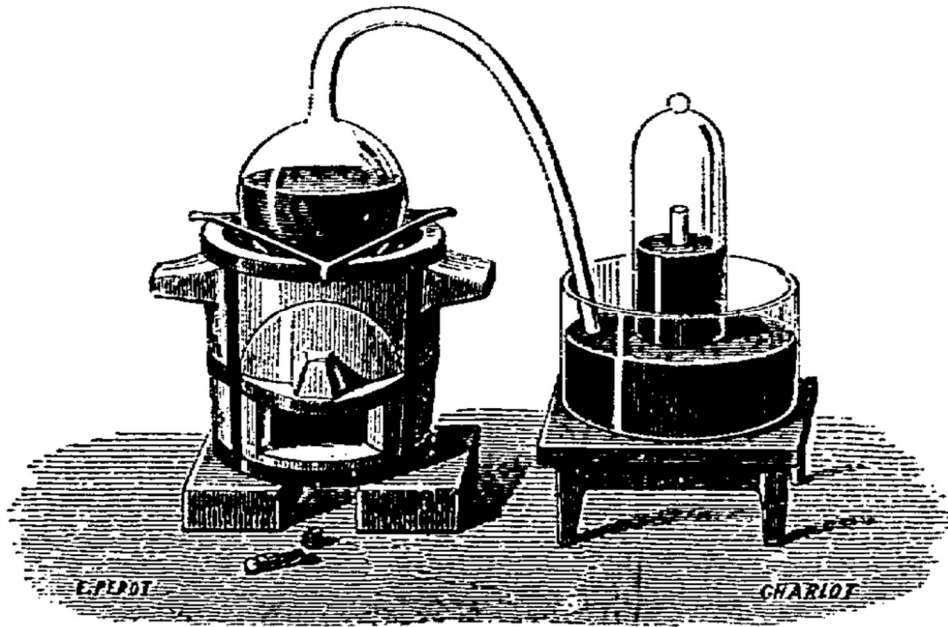


問題7 ラヴォアジェの実験

現代化学の父として知られるフランスの化学者ラヴォアジェ (A. L. de Lavoisier) は、酸素が空気の成分の1つであることを 1775 年に実験によって示した。



ラヴォアジェの実験 (Bussard and Dubois, *Leçons élémentaires de chimie*, 1897)

彼の実験は以下のように要約できる:

- レトルト(蒸留用ガラス器具)の中に 122 g の水銀を入れた。その口を 0.80 L の空気を含んだガラス容器(上図参照)に繋ぎ、水銀によって満たされた水槽に上下逆さまに入れた。
- 上述の方法で準備された蒸留装置を加熱し、何日かの間水銀が沸騰した状態を維持した。
- 2 日後、水銀の表面が赤い粒子で覆われはじめた。
- 12 日後、赤い粒子の層がそれ以上増加しないようになった。それにより加熱による水銀の反応が完了したと判断し、加熱を停止した。
- 冷却した後の観測結果は以下のとおり:
 - 0.66 L の「空気」がガラス容器に残っていた。
 - 残っていた「空気」にさらすと、ろうソクの炎は消え、マウスは死ぬことがわかった。
 - 最終的に生成した赤い粒子の質量は 2.3 g であった。彼はこれを「水銀の錆」と名付けた。

下表は 298 K における幾つかの水銀化合物と酸素の熱力学データである。

化学種	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
HgO(s) (赤)	-90	70
HgO(s) (黄)	-87	70
Hg ₂ O(s)	-90	
Hg(l)		75
Hg(g)	60	175
O ₂ (g)		200

1. 酸化水銀 (I) Hg₂O の標準モルエントロピー S_m° は実験によっては求まっていない。次の中で実際の値に最も近いと思われるものはどれか選べ。

- 0 J K⁻¹ mol⁻¹
 100 J K⁻¹ mol⁻¹
 200 J K⁻¹ mol⁻¹
 300 J K⁻¹ mol⁻¹

2. HgO(s) と Hg₂O(s) の生成の反応式を書け。
3. 液体の水銀のみが反応して、赤色もしくは黄色のいずれかの HgO を生成すると仮定する。設問 1 で選んだ値を用いて、298 K における平衡定数を以下の 3 つについて計算せよ。

a) 赤色の HgO、b) 黄色の HgO、c) Hg₂O

酸化水銀 (II) には赤色と黄色の 2 つの形態があるが、これらは標準ポテンシャルや磁化率が近い値を示す。しかしながら黄色の酸化水銀 (II) は赤色のものに比べると構造的な欠陥が大きい。赤色の酸化水銀が Hg(NO₃)₂ のゆっくりとした熱分解により生成するのに対して、黄色の酸化物は水銀 (II) イオン水溶液の塩基性条件下での沈殿により得られる。

4. これらの過程の反応式を書け。

ラヴォアジエの実験は、水のような媒質 (溶媒) を使わずに直接加熱するという点で、熱分解に似ているといえる。このことを踏まえて赤い酸化物の生成について説明できるか考えてみよう。以下ではこの赤い酸化物がこの反応の唯一の生成物であると仮定する。

5. ラヴォアジエの実験を反応が完結するまで行ったときに残る各化学種の理論量を計算せよ。

6. 反応完結時の酸化水銀 (II) の質量の理論質量を計算せよ。

7. ラヴォアジエによる質量の測定値と合致しない理由として考えられるものを以下から選べ。

- 他の種類の HgO_x ($x > 1$) が生成した。
- 収率が 100 %ではなかった。
- ラヴォアジエが体積を測定したときの温度が $T < 25\text{ }^\circ\text{C}$ だった。
- 「水銀の鏝」には窒化物 Hg_xN_y も含まれていた。