高校化学 L01 第 141 講 元素分析と組成

この講でできるようになること

- 燃焼で生じるCO_2やH_2Oから、試料中の炭素・水素の量を原子数の対応で考えられる。
- 生成物の質量をそのまま元素の質量とせず、モル質量の比から元素量を求められる。
- 試料質量を基準に元素の質量百分率を判断し、保存則を用いて結果を確認できる。

元素分析の考え方

元素分析とは、化合物に含まれる元素の種類や量、割合を調べる方法である。本講では、有機化合物を構成する主な元素である炭素C、水素H、必要に応じて酸素Oの量を考える。本講の燃焼による元素分析では、既知量の純物質を完全燃焼させ、生成した物質の量から元の試料に含まれていた元素量を求める。

ここでは、試料が完全に燃焼し、生成したCO_2とH_2Oがすべて回収され、外部から水や二酸化炭素が混入しない理想条件で考える。実際には、不完全燃焼による CO やすすの生成、回収不足、湿気の混入などがある場合、そのまま計算することはできない。本講で扱う数値は、設問で与えられた条件や理想化したモデルとして考える。

燃焼生成物と元素の対応

原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。$n(C)$と$n(H)$は、試料中の炭素原子と水素原子を数える物質量である。燃焼によって炭素原子は二酸化炭素になる。炭素原子 1 個からCO_2分子 1 個が生じるため、$n(C) = n(CO_2)$と考えられる。また、水素原子 2 個から水分子 1 個が生じるため、$n(H) = 2n(H_2O)$となる。

ここでの$n(H)$は水素原子の物質量であり、水素分子H_2の物質量を表しているわけではない。燃焼後の生成物を見ることで、元の試料に含まれていた原子数を逆算している。元素分析では、化学反応後も原子そのものは消えず、別の物質中へ移動しているという考え方が重要である。

質量への変換

生成した二酸化炭素や水の質量から、炭素や水素の質量を求める。炭素については、CO_2中に含まれる炭素の割合を使う。CO_2のモル質量は、$12.0 + 16.0 \times 2 = 44.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$である。したがって、$m(C) = \frac{12.0}{44.0} \times m(CO_2)$となる。水素については、$H_2O$中の水素の割合を使う。

H_2Oのモル質量は、$1.0 \times 2 + 16.0 = 18.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$である。したがって、$m(H) = \frac{2.0}{18.0} \times m(H_2O)$となる。これらは、生成物中に含まれる元素の質量割合を利用した計算であり、両辺の質量を同じ単位で表せば使える。

CO_2全体の質量を炭素の質量と考えたり、H_2Oの分子数をそのまま水素原子数と考えたりしてはいけない。生成物の質量が試料の質量より大きくなる場合があっても、酸素などが外部から加わっているため質量保存則に反するわけではない。

元素分析装置の考え方

元素分析では、生成した水と二酸化炭素を別々に測定する。模式的には、精製・乾燥した酸素中で試料を燃焼させ、その後に吸収管で生成物を捕集する。水吸収管では水を、二酸化炭素吸収管では水を除いた後の二酸化炭素を測定する。

©ミライコーチング

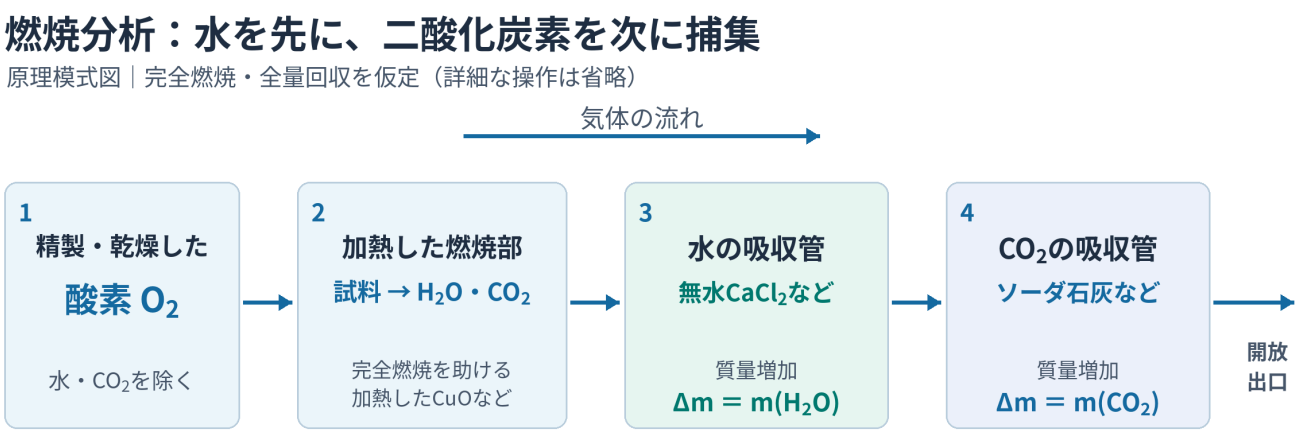


図 1　水を先に除き、二酸化炭素を次に捕集する。吸収管の質量増加を、それぞれの生成物の量に対応させる。

この図は元素分析の原理を示す模式図であり、実際の操作手順を示すものではない。水吸収管では水だけを測定し、二酸化炭素吸収管では水を除いた後のCO_2を測定するという理想条件で考える。例えば、二酸化炭素吸収管に水が入ると、質量増加をすべてCO_2由来と判断できなくなる。そのため、吸収される物質の種類と順序を考える必要がある。

また、燃焼を助けるために使われる物質がある場合でも、その役割を単純に「全く変化しない触媒」と決めつけない。

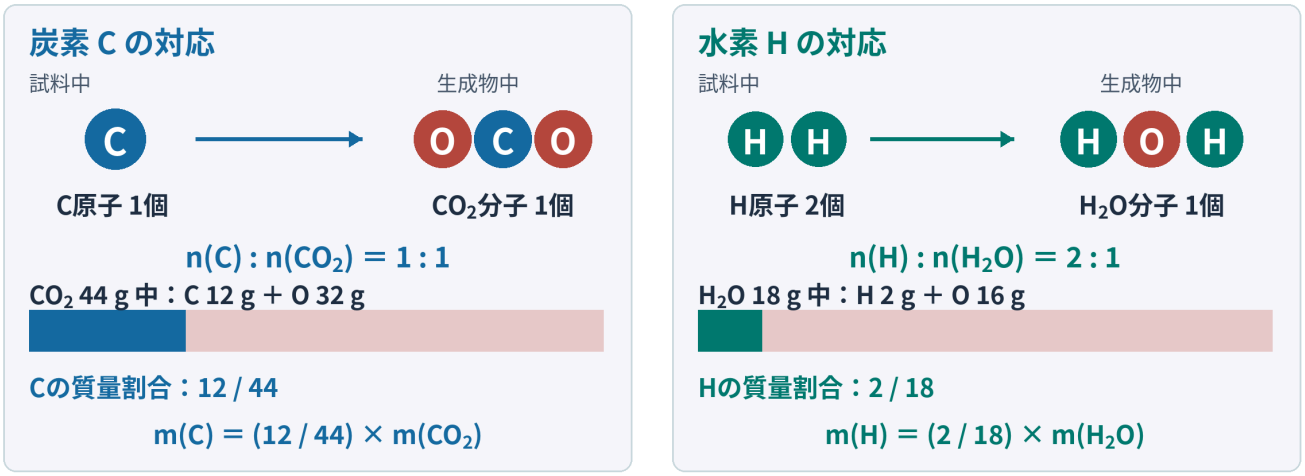
酸素量の求め方

試料が炭素・水素・酸素だけからできていると分かっている場合、酸素の質量は差から求められる。$m(O) = m(\text{試料}) - m(C) - m(H)$である。ただし、未知の窒素やハロゲンなどが含まれる可能性がある場合、この差をすべて酸素の質量とすることはできない。炭素と水素だけからなる試料であれば、理想条件では、$m(C) + m(H) = m(\text{試料})$となる。

計算結果が不自然な場合は、元素の種類、回収条件、測定条件などを確認する必要がある。

原子数の保存から、試料中の元素の質量へ

一般的な対応：原子量 H＝1.0、C＝12.0、O＝16.0



棒の長さは生成物中の元素の質量比。44 g・18 gは一般的な対応を示す基準量。

n(C)・n(H)は原子としての物質量。n(H)はH_2分子の物質量ではない。

丸は原子の対応を示す。分子の形や結合の配置は表していない。

生成物のOには、外から供給されたOも含まれる

CO_2・H_2Oに含まれるOの全量を、そのまま試料中のOの量にはできない。

試料がC・H・Oだけからなると既知の場合

$$m(O) = m(\text{試料}) - m(C) - m(H)$$

他の元素を含む可能性が残るなら、この差をすべてOと決められない。

質量百分率の分母は試料の質量：w(C) ＝ m(C) / m(試料) × 100%

図 2　燃焼前後で C と H の原子数を対応させ、試料中の酸素は条件付きの差から求める。

質量百分率と確認方法

元素の割合は、試料全体の質量を分母として考える。炭素の質量百分率は、$w(C) = \frac{m(C)}{m(\text{試料})} \times 100\%$で表される。水素や酸素についても同じように、試料質量を分母にする。生成したCO_2やH_2Oの質量を分母にしてはいけない。また、元素の質量比と原子数比は異なる。元素分析では、途中の計算では十分な桁を残し、最後に適切に丸める。

既知の C、H、O だけからなる試料では、求めた元素質量の合計と質量百分率の合計が整合するか確認する。

元素分析の考え方の流れ

元素分析では、次の順序で考える。

1. 試料に含まれる元素と条件を確認する。
2. 燃焼によって生じたCO_2とH_2Oの量を確認する。
3. 原子数の対応から C と H の量を求める。
4. 条件が成立する場合だけ差から O の量を求める。
5. 試料質量を基準に元素百分率や保存を確認する。

燃焼後の物質から元の元素量を考えるときは、原子数の保存、物質量、質量の順につなげて考えることが重要である。

例題

以下の例題は、完全燃焼・生成物の全量捕集・外来の水や二酸化炭素の混入なしを共通条件とする。原子量は$H=1.0$、$C=12.0$、$O=16.0$、モル質量はCO_2が$44.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$、$H_2O$が$18.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。途中の計算では桁を保ち、質量百分率は小数第1位まで求める。

例題 1

C/H のみからなる試料$0.300\,\mathrm{g}$を完全燃焼させ、全量の生成物を回収したところ、CO_2が$0.880\,\mathrm{g}$、H_2Oが$0.540\,\mathrm{g}$得られた。

条件：

- 原子量は$H=1.0$、$C=12.0$、$O=16.0$とする。
- CO_2のモル質量は$44.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$、$H_2O$のモル質量は$18.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。
- 完全燃焼し、生成物は全量捕集され、外来の水や二酸化炭素の混入はないものとする。

(1) 生成したCO_2とH_2Oの物質量、および試料中の C 原子と H 原子の物質量を求めよ。

(2) 試料中の C と H の質量、およびそれぞれの質量百分率を求め、試料全質量との一致を確認せよ。

解答・解説

(1)

CO_2の物質量は、$n(CO_2)=\frac{0.880}{44.0}=0.0200\,\mathrm{mol}$である。炭素原子1個は燃焼によって$CO_2$1個になるため、$n(C)=n(CO_2)=0.0200\,\mathrm{mol}$となる。$H_2O$の物質量は、$n(H_2O)=\frac{0.540}{18.0}=0.0300\,\mathrm{mol}$である。

水1分子には水素原子が2個含まれるため、$n(H)=2n(H_2O)=0.0600\,\mathrm{mol}$となる。水の物質量と水素原子の物質量が異なるのは、水1分子が2個の水素原子を含むためである。

(2)

炭素の質量は、$m(C)=0.0200\times12.0=0.240\,\mathrm{g}$である。水素の質量は、$m(H)=0.0600\times1.0=0.0600\,\mathrm{g}$である。質量百分率は、$w(C)=\frac{0.240}{0.300}\times100=80.0\%$、$w(H)=\frac{0.0600}{0.300}\times100=20.0\%$となる。

したがって、C と H の質量の合計は、$0.240+0.0600=0.300\,\mathrm{g}$となり、試料質量と一致する。

この結果は、試料が C/H のみからなるという条件とも一致する。

例題 2

C/H/O のみからなる試料0.460 gを完全燃焼させたところ、CO_2が0.880 g、H_2Oが0.540 g得られた。

条件：

- 原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。
- CO_2のモル質量は44.0 g mol^{-1}、H_2Oのモル質量は18.0 g mol^{-1}とする。
- 完全燃焼し、生成物は全量捕集され、外来の水や二酸化炭素の混入はないものとする。

(1) 試料中の C、H、O の質量を求めよ。

(2) 各元素の質量百分率を求め、生成物中の酸素の質量をそのまま試料中の酸素の質量としてよいか説明せよ。

解答・解説

(1)

炭素はCO_2から求める。$n(CO_2) = \frac{0.880}{44.0} = 0.0200\,\mathrm{mol}$

したがって、$m(C) = 0.0200 \times 12.0 = 0.240\,\mathrm{g}$である。水素は$H_2O$から求める。$n(H_2O) = \frac{0.540}{18.0} = 0.0300\,\mathrm{mol}$より、$n(H) = 2 \times 0.0300 = 0.0600\,\mathrm{mol}$となる。

したがって、$m(H) = 0.0600 \times 1.0 = 0.0600\,\mathrm{g}$である。試料は C/H/O のみからなるため、酸素の質量は差から求める。$m(O) = 0.460 - 0.240 - 0.0600 = 0.160\,\mathrm{g}$となる。

(2)

質量百分率は試料質量を分母にする。炭素は、$\frac{0.240}{0.460} \times 100 = 52.2\%$、水素は、$\frac{0.0600}{0.460} \times 100 = 13.0\%$、酸素は、$\frac{0.160}{0.460} \times 100 = 34.8\%$である。生成した$CO_2$や$H_2O$に含まれる酸素は、試料由来の酸素だけではない。

燃焼時に外部から供給された酸素も含まれるため、生成物中の酸素質量をそのまま試料中の酸素質量にはできない。

C/H/O のみからなることが分かっている場合に限り、差から試料中の酸素量を求める。

例題 3

C/H/O のみからなる試料0.600 gを完全燃焼させた。

条件：

- 水を先に吸収する管の質量増加は0.360 gである。
- 続く二酸化炭素吸収管の質量増加は0.880 gである。
- 原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。
- CO_2のモル質量は44.0 g mol^{-1}、H_2Oのモル質量は18.0 g mol^{-1}とする。

(1) 試料中の C、H、O の質量と質量百分率を求めよ。

(2) 二酸化炭素吸収管の吸収剤は水も吸収し得るものとする。水吸収管を先に置く理由を説明し、逆順にして水の一部も二酸化炭素吸収管に捕集され、その総質量増加をすべてCO_2として計算したときの C 推定への影響を説明せよ。

解答・解説

(1)

水吸収管の増加は水の質量なので、$n(H_2O) = \frac{0.360}{18.0} = 0.0200\,\mathrm{mol}$である。したがって、$n(H) = 2 \times 0.0200 = 0.0400\,\mathrm{mol}$より、$m(H) = 0.0400\,\mathrm{g}$となる。二酸化炭素吸収管の増加は$CO_2$の質量なので、$n(CO_2) = \frac{0.880}{44.0} = 0.0200\,\mathrm{mol}$より、$m(C) = 0.0200 \times 12.0 = 0.240\,\mathrm{g}$となる。

試料は C/H/O のみなので、$m(O) = 0.600 - 0.240 - 0.0400 = 0.320\,\mathrm{g}$である。質量百分率は、$w(C) = \frac{0.240}{0.600} \times 100 = 40.0\%$、$w(H) = \frac{0.0400}{0.600} \times 100 = 6.7\%$、$w(O) = \frac{0.320}{0.600} \times 100 = 53.3\%$となる。

(2)

水を先に除くのは、二酸化炭素吸収管の増加をCO_2だけに対応させるためである。逆順にして水の一部が二酸化炭素吸収管にも吸収された場合、その総質量増加をすべてCO_2として計算すると炭素量を過大評価する。

ただし、実際にどれだけ水が混入したかが不明であるため、誤差の大きさを数値で決めることはできない。

例題 4

C/H/O のみからなる試料について、燃焼分析の記録を検証する。

条件：

- 試料質量は0.200 gである。
- CO_2が0.880 g、H_2Oが0.180 g得られたという記録がある。
- 完全燃焼、全量捕集、外来水・二酸化炭素なしの理想条件で判断する。

(1) この記録が条件に適合するか、C/H 量と酸素量の差から判断せよ。

(2) 別の試料について、C/H 以外の元素を含む可能性が未確認の場合、試料質量から C/H 質量を引いた差を O 質量と断定できるか説明せよ。

解答・解説

(1)

二酸化炭素から炭素量を求める。$n(CO_2) = \frac{0.880}{44.0} = 0.0200\,\mathrm{mol}$

したがって、$m(C) = 0.0200 \times 12.0 = 0.240\,\mathrm{g}$となる。水から水素量を求める。$n(H_2O) = \frac{0.180}{18.0} = 0.0100\,\mathrm{mol}$より、$m(H) = 0.0200 \times 1.0 = 0.0200\,\mathrm{g}$である。

ここで、$m(C) + m(H) = 0.240 + 0.0200 = 0.260\,\mathrm{g}$となり、試料質量0.200 gを超える。差から求める酸素量は、$0.200 - 0.240 - 0.0200 = -0.0600\,\mathrm{g}$となる。酸素の質量が負になることはないため、この記録は理想条件に適合しない。負の酸素が存在すると考えるのではなく、条件や測定記録の矛盾を確認する必要がある。

(2)

条件が不足している場合、差をすべて酸素の質量とすることはできない。窒素やハロゲンなど、C/H/O 以外の元素が含まれる可能性がある場合、差にはそれらの元素の質量も含まれる。

したがって、試料が C/H/O のみからなると分かっている条件でのみ、差から酸素量を求められる。

演習問題

途中の計算では桁を保ち、質量百分率は小数第 1 位まで求める。

演習 1

C/H のみからなる試料0.280 gを完全燃焼させ、全量の生成物を回収したところ、CO_2が0.880 g、H_2Oが0.360 g得られた。

共通条件：

- 完全燃焼し、生成物は全量捕集され、外来の水や二酸化炭素の混入はないものとする。
- 原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。
- CO_2のモル質量は$44.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$、$H_2O$のモル質量は$18.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。

(1) 試料中の C 原子と H 原子の物質量を求めよ。

(2) 試料中の C と H の質量、およびそれぞれの質量百分率を求め、試料質量と一致するか確認せよ。

演習 2

C/H/O のみからなる試料0.900 gを完全燃焼させたところ、CO_2が1.320 g、H_2Oが0.540 g得られた。

共通条件：

- 完全燃焼し、生成物は全量捕集され、外来の水や二酸化炭素の混入はないものとする。
- 原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。
- CO_2のモル質量は$44.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$、$H_2O$のモル質量は$18.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。

(1) 試料中の C、H、O の質量を求めよ。

(2) 各元素の質量百分率を求め、その分母に試料質量を使う理由を述べよ。

©ミライコーチング

演習 3

C/H/O のみからなる試料0.460 gを完全燃焼させた。

条件：

- 前段の水吸収管の質量増加は0.540 gである。
- 後段の二酸化炭素吸収管の質量増加は0.880 gである。
- 後段の吸収剤は水も吸収し得るものとする。
- 完全燃焼し、生成物は全量捕集され、外来の水や二酸化炭素の混入はないものとする。
- 原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。
- CO_2のモル質量は44.0 g mol^{-1}、H_2Oのモル質量は18.0 g mol^{-1}とする。

(1) CO_2とH_2Oの物質量、および試料中の C 原子と H 原子の物質量を求めよ。

(2) 試料中の C、H、O の質量を求めよ。

(3) 水吸収を前段に置く理由と、逆順にして二酸化炭素用吸収剤が水も捕集したとき、その管の総質量増加をすべてCO_2由来として計算した場合の C 推定への影響を説明せよ。

測定対象	質量増加
水吸収管	0.540 g
二酸化炭素吸収管	0.880 g

演習 4

(1) 「水0.180 gに含まれる水素の質量は、水の質量の$\frac{1}{18}$だから0.0100 gである」という説明を訂正し、正しい水素質量と理由を示せ。

(2) 元素種類が未確認の試料について、試料質量から燃焼で求めた C/H 質量を差し引いた差を、酸素の質量と断定できるか理由を述べよ。

演習 5

C/H/O のみからなる試料0.400 gを酸素O_2だけと完全に反応させ、CO_2が0.880 g、H_2Oが0.360 gのみを生じた。

条件：

- CuO など他の酸素供与物は用いない。
- 反応で消費されたO_2について考え、未反応のO_2は含めない。
- 完全燃焼し、生成物は全量捕集され、外来の水や二酸化炭素の混入はないものとする。
- 原子量は$H = 1.0$、$C = 12.0$、$O = 16.0$とする。
- CO_2のモル質量は44.0 g mol^{-1}、H_2Oのモル質量は18.0 g mol^{-1}とする。

(1) 試料中の O の質量と質量百分率を求めよ。

(2) 生成物質量の合計が試料質量より大きくなる理由を述べ、消費されたO_2の質量を質量保存から求めよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)
生成したCO_2の物質量は、$n(CO_2) = \frac{0.880}{44.0} = 0.0200\,\text{mol}$である。炭素原子は$CO_2$ 1 分子に 1 個含まれるため、$n(C) = 0.0200\,\text{mol}$となる。また、水の物質量は、$n(H_2O) = \frac{0.360}{18.0} = 0.0200\,\text{mol}$である。水 1 分子には水素原子が 2 個含まれるため、$n(H) = 2 \times 0.0200 = 0.0400\,\text{mol}$となる。

(2)
炭素の質量は、$m(C) = 0.0200 \times 12.0 = 0.240\,\text{g}$である。水素の質量は、$m(H) = 0.0400 \times 1.0 = 0.0400\,\text{g}$である。質量百分率は、$w(C) = \frac{0.240}{0.280} \times 100 = 85.7\%$、$w(H) = \frac{0.0400}{0.280} \times 100 = 14.3\%$となる。

C と H の質量の合計は、$0.240 + 0.0400 = 0.280\,\text{g}$であり、試料質量と一致する。

水素については、水分子の数ではなく水素原子の数を考えるため、水の物質量の 2 倍になる。

解答 2

(1)
二酸化炭素から炭素量を求める。$n(CO_2) = \frac{1.320}{44.0} = 0.0300\,\text{mol}$

したがって、$m(C) = 0.0300 \times 12.0 = 0.360\,\text{g}$である。水から水素量を求める。$n(H_2O) = \frac{0.540}{18.0} = 0.0300\,\text{mol}$より、$n(H) = 2 \times 0.0300 = 0.0600\,\text{mol}$となる。

したがって、$m(H) = 0.0600 \times 1.0 = 0.0600\,\text{g}$である。試料は C/H/O のみからなるため、$m(O) = 0.900 - 0.360 - 0.0600 = 0.480\,\text{g}$となる。

(2)
質量百分率は、生成物ではなく元の試料質量を分母にする。炭素は、$\frac{0.360}{0.900} \times 100 = 40.0\%$、水素は、$\frac{0.0600}{0.900} \times 100 = 6.7\%$、酸素は、$\frac{0.480}{0.900} \times 100 = 53.3\%$である。百分率の分母を試料質量にするのは、求めたいのが元の試料中の元素割合だからである。

また、差から酸素を求められるのは、試料が C/H/O のみからなるという条件があるためである。

解答 3

(1)
水吸収管の増加は水の質量である。$n(H_2O) = \frac{0.540}{18.0} = 0.0300\,\text{mol}$

したがって、$n(H) = 2 \times 0.0300 = 0.0600\,\text{mol}$となる。二酸化炭素吸収管の増加は$CO_2$の質量である。$n(CO_2) = \frac{0.880}{44.0} = 0.0200\,\text{mol}$より、$n(C) = 0.0200\,\text{mol}$となる。

(2)
炭素の質量は、$m(C) = 0.0200 \times 12.0 = 0.240\,\text{g}$、水素の質量は、$m(H) = 0.0600 \times 1.0 = 0.0600\,\text{g}$である。試料は C/H/O のみなので、$m(O) = 0.460 - 0.240 - 0.0600 = 0.160\,\text{g}$となる。

(3)
水吸収を前段に置く理由は、後段のCO_2吸収管の質量増加を二酸化炭素だけに対応させるためである。後段の吸収剤が水も吸収する場合、逆順にすると水の質量増加も含まれる。その増加量をすべてCO_2として計算すると、CO_2の量を過大評価し、その結果 C の質量も過大評価する。

ただし、実際にどれだけ水が捕集されたかは条件によるため、誤差の大きさを数値で決定することはできない。

解答 4

(1)
説明は誤りである。水1 molには水素原子が2 mol含まれるため、水18.0 g中の水素の質量は2.0 gである。したがって、水0.180 gに含まれる水素の質量は、$0.180 \times \frac{2.0}{18.0} = 0.0200\,\mathrm{g}$である。

$\frac{1}{18}$として計算すると、水素原子 2 個分ではなく水素原子 1 個分だけを考えてしまう。

(2)
断定できない。試料中に N やハロゲンなど、C/H/O 以外の元素が含まれる可能性がある場合、差として残った質量には酸素以外の元素も含まれる可能性がある。したがって、

- 試料が C/H/O のみからなる

という条件がある場合に限り、差を酸素質量として扱える。

解答 5

(1)
二酸化炭素から炭素量を求める。$n(CO_2) = \frac{0.880}{44.0} = 0.0200\,\mathrm{mol}$より、$m(C) = 0.0200 \times 12.0 = 0.240\,\mathrm{g}$となる。水から水素量を求める。$n(H_2O) = \frac{0.360}{18.0} = 0.0200\,\mathrm{mol}$より、$n(H) = 0.0400\,\mathrm{mol}$である。

したがって、$m(H) = 0.0400 \times 1.0 = 0.0400\,\mathrm{g}$となる。試料は C/H/O のみなので、$m(O) = 0.400 - 0.240 - 0.0400 = 0.120\,\mathrm{g}$である。質量百分率は、$w(O) = \frac{0.120}{0.400} \times 100 = 30.0\%$となる。

(2)
生成物質量は、$0.880 + 0.360 = 1.240\,\mathrm{g}$であり、試料質量0.400 gより大きい。これは、燃焼時に外部から供給された酸素O_2が生成物中に取り込まれているためである。反応全体では質量保存が成り立つ。消費されたO_2の質量は、生成物と試料の質量差から、$1.240 - 0.400 = 0.840\,\mathrm{g}$である。また、生成物中の酸素質量は、

$$0.880 \times \frac{32.0}{44.0} + 0.360 \times \frac{16.0}{18.0} = 0.960\,\mathrm{g}$$

であり、試料中酸素0.120 gとの差も、$0.960 - 0.120 = 0.840\,\mathrm{g}$となる。したがって、消費された酸素量と一致する。

CuO など他の酸素供与物を使わないという条件により、この差はO_2由来として扱える。