# 一酸化窒素と酸素の反応に関する考察

4年A組　丹下 雄登
4年B組　田處 悠真
指導教員　松浦 紀之

## １．要約

銅に希硝酸を加えると，無色の気体である一酸化窒素が生成する。一酸化窒素は酸素と速やかに反応し，褐色の二酸化窒素になる。

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

水上置換法でメスシリンダーに捕集した一酸化窒素に，直接，実験用酸素ボンベから酸素を送り込んだ。一酸化窒素と酸素の体積比が2：1のとき，すべて二酸化窒素になり水に溶けると予想したが，実験を行うと，メスシリンダー内に水に溶けない気体が残った。疑問に思い，実験により反応を検討した。

キーワード　銅　硝酸　一酸化窒素　二酸化窒素　化学平衡

## ２．はじめに

銅に希硝酸を加えると，水に溶けにくい無色気体の一酸化窒素NOが生成する。NOは酸素 $O_2$ と速やかに反応し，水に溶けやすい赤褐色気体の二酸化窒素 $NO_2$ になる。水上置換法でメスシリンダー内に捕集したNOに，体積比が $NO : O_2 = 2 : 1$ となるように $O_2$ を加え，さらに水に触れさせると，メスシリンダー内には気体が残った。この現象について疑問に思い，詳細に検討することにした。

## ３．実験

### ３．１　薬品・装置

一酸化窒素NOは，銅片に6.0 mol/Lの硝酸を反応させて，水上置換法により捕集したものを用いた。酸素 $O_2$ は，実験用酸素ボンベをそのまま用いた。注射器は100 mLのガラス製（ルアーガラス先）を用いた。注射器の連結には，プラスチック製の三方コックを用いた。

### ３．２　実験操作

実験は文献の方法を参考に行った[1)]。

**実験１：注射器内でのNOと $O_2$ の反応**

100 mLのNOが入った注射器Aと100 mLの $O_2$ が入った注射器Bをつないだ（図１）。注射器Aに注射器Bから $O_2$ を10 mLずつ注入し，その都度注射器Aの目盛りを記録した。

**実験２：NOに $O_2$ を加えたあと，水に溶かしたときの体積**

50 mLのNOが入った注射器Cに，注射器Dから $O_2$ を10 mLを加え，注射器Cの体積が一定になったあと注射器の目盛りを記録した。次に，注射器Dをはずして，

別の注射器を用いて注射器Cに 20 mL の純水を入れ，よく振ってから注射器Cの目盛りを記録した。注射器D内の $O_2$ を，15，20，25 mL に変えて，同様の操作を行った。

**実験３：水中で $O_2$ に NO を加えたときの体積**

100 mL のメスシリンダーに $O_2$ を 40 mL 入れ，これに注射器を用いて NO を 10 mL 入れた（図２）。メスシリンダーを揺らして水槽の水（22.0℃）を気体に触れさせたあと，メスシリンダー内の気体の体積を測定した。NO を 10 mL ずつ加え，同様の操作を行った。

## ４．結果と考察

**実験１：注射器内での NO と $O_2$ の反応**

NO は $O_2$ と反応し，赤褐色気体の $NO_2$ になる。

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad \cdots(1)$$

また，$NO_2$ は無色気体の $N_2O_4$ と平衡状態にある。

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \quad \cdots(2)$$

実験結果より，グラフは 2 つの直線からなっていた（図３）。グラフの交点から，$O_2$ を 46.0 mL 加えたときに NO が過不足なく反応することが分かった。理論値の 50 mL からのずれは，注射器A内の不純物（おそらく空気中の窒素）と考えた。また，過不足なく反応したとき，注射器Aの体積が 60.5 mL と求められことより，$NO_2$ のうち 80%が $N_2O_4$ になっていたことが分かった（22.0℃）。この値は，文献値と一致した [2)]。

**実験２：NO に $O_2$ を加えたあと，水に溶かしたときの体積**

酸素を 25 mL 加える前までは，NO が過剰であるので，加えた $O_2$ は必ず消費され $NO_2$ になる（図４●）。一方，先ほどの気体に水を加えたときのグラフは，図４中の曲線のグラフになった。仮に，一酸化窒素に酸素を加えて生じた二酸化窒素が水に溶けたとすると，直線・破線のグラフになると考えられる。しかし，実験結果は，それぞれの測定地点で直線・破線のグラフよりも体積が少なくなっていることが分かった。これは，生成した二酸化窒素の体積以上に，気体が水に溶解したと考えられる。式(1)より，$O_2$ の 2 倍の体積の NO が反応し $NO_2$ が生成し，生成した $NO_2$ は式(3)のように $H_2O$ と反応し，硝酸 $HNO_3$ と亜硝酸 $HNO_2$ を生じる [3)]。

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad \cdots(3)$$

式(3)で生じた $HNO_2$ は温度が高いととても不安定で，分解する [4)]。

$$2HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O \quad \cdots(4)$$

式(3)，(4)をまとめると，

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO \quad \cdots(5)$$

となるが，実験２では式(5)の反応が主には起こっていないことが分かった。

**実験３：水中で $O_2$ に NO を加えたときの体積**

実験結果より，グラフより 2 つの直線が見られた。グラフの交点から，NO と $O_2$ の反応は，62 : 40≒3 : 2（体積比）であった（図５）。これより，式(1)～(5)以外の反応が関与していることが考えられる。

## ５．まとめ

実験の結果から，$NO_2$ と $H_2O$ の反応は，式(5)だけではなく

$$NO_2 + NO + H_2O \longrightarrow 2HNO_2 \quad \cdots(6)$$

$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3$ …(7)

のように，NO や未反応の $O_2$ も関与していると考えられる。この反応は，大気中の酸性雨の生成にも関連している[5)]。

今後，水中で不安定な亜硝酸の生成量を求める実験を行い，一酸化窒素 NO と酸素 $O_2$ との反応や生成物が水に溶けるときの割合について調べたい。

## ６．参考文献


1）西川友成，化学と教育 1990, 38, 574.

2）鈴木仁美，窒素酸化物の事典，丸善，2008, p.109.

3）J. D. Lee，浜口博訳，基礎無機化学，改訂版，東京化学同人, 1979, pp.123-127.

4）守永健一，酸化と還元，裳華房，1972, pp.135-140.

5）堀善夫，鈴木伸，大気環境学会誌 1984, 19, 93.


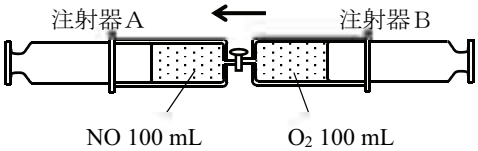


図１．注射器内での NO と $O_2$ の反応

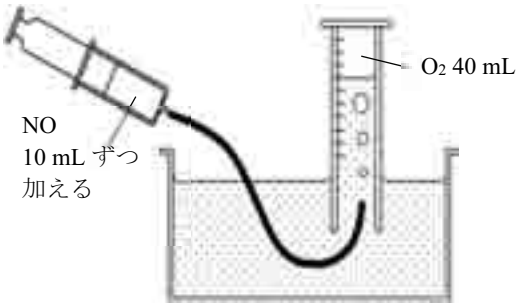


図２．水中で $O_2$ に NO を加えたときの体積

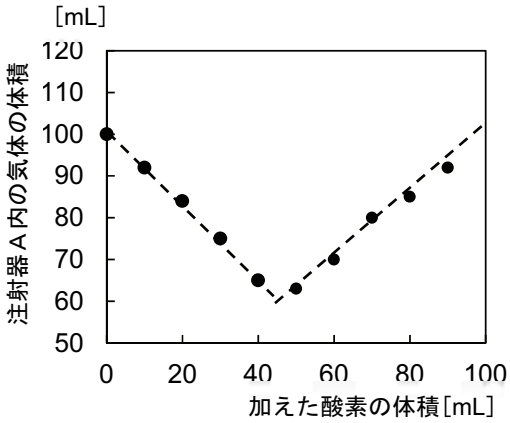


図３．注射器内での NO と $O_2$ の反応

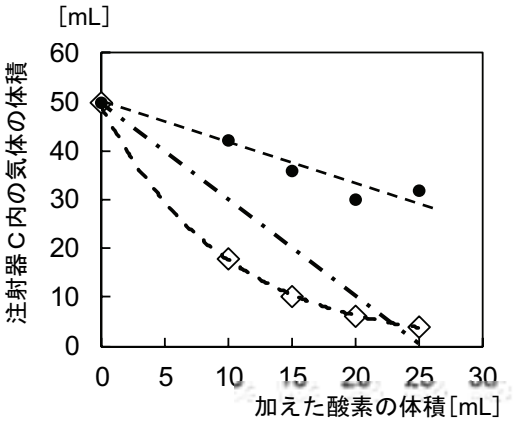


図４．NO に $O_2$ を加えた(●)あと，水に溶かしたとき(◇)の体積

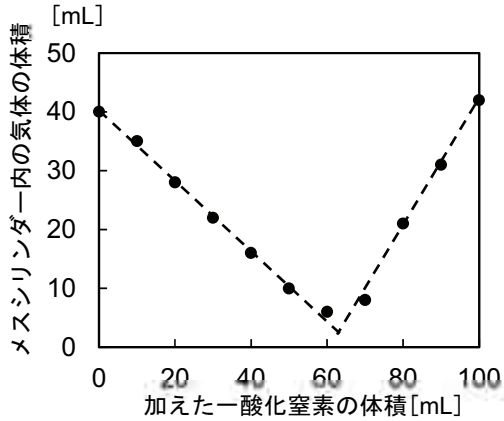


図５．水中で $O_2$ に NO を加えたときの体積