

---

# 理科離れを未然に防ぐために理科(化学)の実験 や学習を支援するホームページの開発

---

(課題番号 18500651)

平成18年度～平成21年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

(平成19年度分冊)

平成20年 1 月

研究代表者 芦 田 実  
(埼玉大学 教育学部 教授)

# 理科離れを未然に防ぐために理科(化学)の実験 や学習を支援するホームページの開発

芦田 実(埼玉大学教育学部教授)

— 目次 —

I. はじめに	-----	1
1. 緒言	-----	1
2. 研究組織	-----	3
3. 交付決定額(配分額)	-----	3
4. 研究発表	-----	4
5. ホームページのURL(アドレス)	-----	4
II. 平成19年度に質問箱に寄せられた質問と回答	-----	4
III. ホームページの開発	-----	72
1. 溶液の濃度計算と調製方法の自動サービス	-----	72
IV. 参考資料(研究発表)	-----	74
V. おわりに	-----	108
謝辞	-----	108

## 理科離れを未然に防ぐために理科(化学)の実験 や学習を支援するホームページの開発

芦田 実(埼玉大学教育学部教授)

### I. はじめに

#### 1. 緒言

理科(化学)の面白さは実験を通して伝えられることが多い。ところが、特に理科専修以外の出身の小学校教員の中には、化学系実験の一番の基礎である濃度計算や調製方法を修得していない小学校教員が多数おり、実験を嫌うので理科離れの原因の1つになっている。本研究の1つ目の目的は、このような教員にも授業中に、なるべく多くの実験をやってもらうことである。児童・生徒の中には、理科(化学)の授業内容についていけず、理科(化学)の現象や考え方(概念)が十分に理解できず、つまらなくなり、そのまま理科嫌いになる児童・生徒がいる。本研究の2つ目の目的は、そうなる前に児童・生徒に理科(化学)の現象や考え方を理解してもらうことである。そこで、理科離れを少しでも未然に防ぐために、理科(化学)の実験や学習を支援する目的で、化学研究室のホームページを開発し、管理・運営している。図1にその概略を示す。

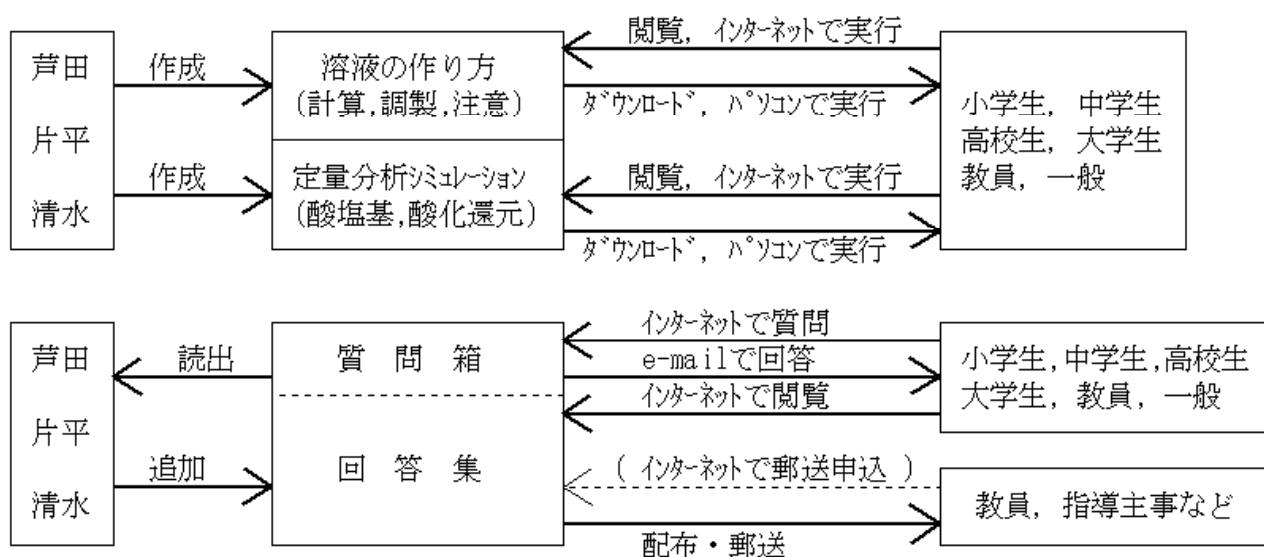


図1 本研究の概略図

「溶液の作り方(濃度計算, 調製方法, 注意事項)」と「酸-塩基滴定のJavaシミュレーション」に関する自動サービスを開始している(インターネット上で実行可能, ダウンロードしてパソコンの中だけでも実行可能, 予備知識が不要)。少しでも多くの人に理科(化学)現象や概念を理解してもらうために、理科(化学)に関する「質問箱」を設け、必要に応じて日常生活に置き換えて(メタファー)分かり易くe-mailで回答し、他の閲覧者のためにホームページにも回答集を公開している。

教育学部の多数の学生(約400名)に授業中にホームページを紹介し、教育実習(特に理科専修生以外)のときや、教員になったときに活用することを勧めている。さらに、質問箱の回答集と溶液の作り方等の紹介をまとめて印刷・製本し、指導主事, 化学研究室の卒業生の小学校～高校教員等の教育関係者, 大学説明会の参加者に配布し、ホームページで得た成果や知見を教育現場へ還元するとともに、ホームページの活用を呼びかけている(現職教育, 遠隔地教育, 宣伝)。これらの

サービスをさらに追加・充実する。

H16年6月から質問箱の閲覧数が急増したので、H16年9月からアクセスログを記録した。質問箱の閲覧数(図2)を分析した結果、平成17年度と18年度の閲覧総数は54,012件と43,235件(各年度とも研究室からの確認用閲覧約200件を含む)にもなり、その必要性や存在意義は益々高まっている。また、平成19年度の閲覧数は11月下旬現在で16,858件になる。今年度に閲覧数が減少した理由は、最も盛況なホームページのサーバー(縮小版2)が5月初旬から停止しているためである。急いで別館1～3を開設したが、残念ながら閲覧数は回復しなかった。月別の閲覧数には変動があり、学期末が近づくに連れて、試験対策用に増加していると思われる。閲覧数が多いのは5月、6月、11月であり、少ないのは3月、8月、9月である。また、閲覧数は平日に多く、土日に少ない傾向がある(図省略)。

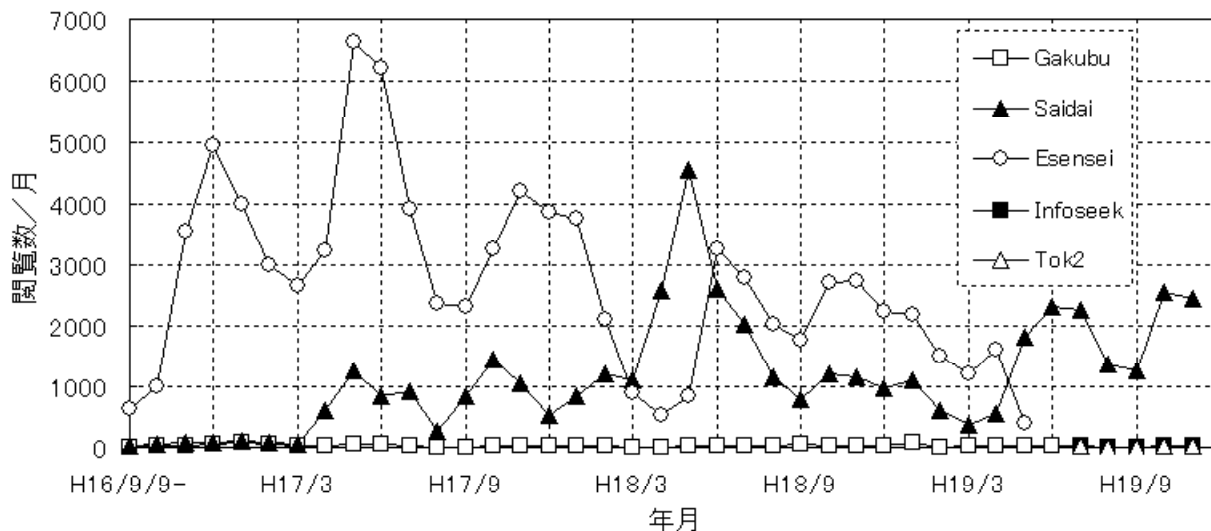


図2 閲覧数の推移(記録開始H16.9.10)

本館	Saidai	<a href="http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/">http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/</a>
縮小版1	Gakubu	<a href="http://www1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/">http://www1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/</a>
縮小版2	Esensei	<a href="http://www.e-sensei.ne.jp/~ashida/">http://www.e-sensei.ne.jp/~ashida/</a>
別館2	Infoseek	<a href="http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/">http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/</a>
別館3	Tok2	<a href="http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/">http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/</a>

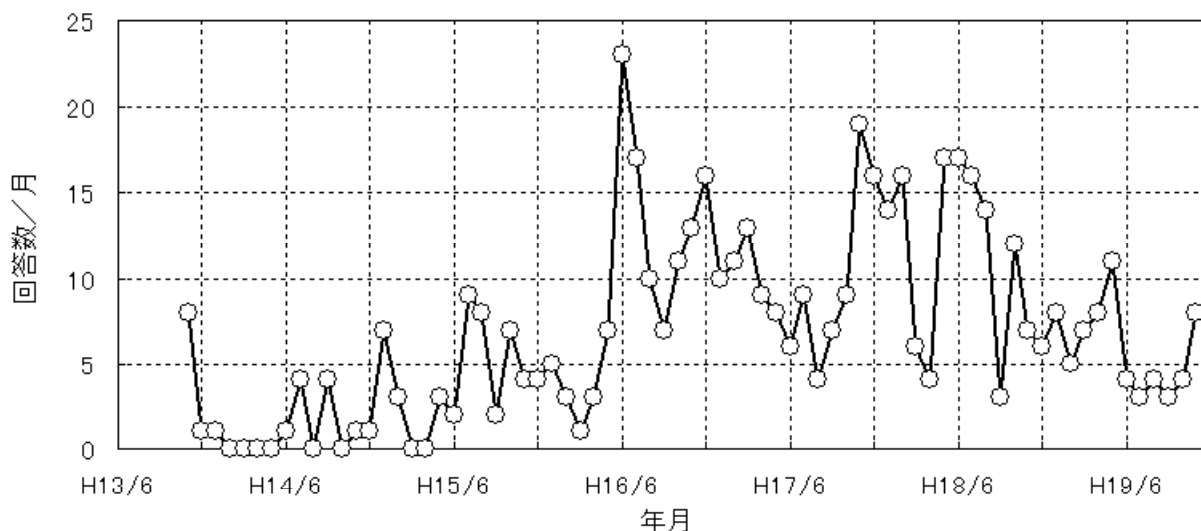


図3 回答数の推移(H19年11月下旬現在, H16.6下旬より質問受付を制限)

閲覧数に比例して質問数も増え、H16年度には140件の質問に回答している。回答数(図3)の変動にも閲覧数と類似の傾向が見られる。ただし、平成16年6月下旬より質問の受付を少し制限しているため、回答数の推移については必ずしも利用者の質問頻度の実態を反映したものではない。また、閲覧数と同様に回答数にもサーバー1つの停止が大きく影響している。回答総数が増えれば増えるほど、相乗効果で閲覧数も増えるので、児童・生徒が理科嫌いにならないための支援は、それなりの効果を上げると思われる。質問があまりに多い時期には、質問の受付を少し制限し(カウンタ追加)、厳選して回答したことがある。現在は年間120件を目標に回答している。姓名とE-mailが書かれていない質問、大学生のレポート用の質問、目的や内容が不正確な質問、急ぎの質問、過去の質問と類似した質問等は一部お断りしたものがあつた。これにより利用者にご迷惑をおかけしたことを、この場でお詫び致します。

質問内容から考えて、質問者の内訳は多いほうから順に、高校生、大学生>企業等>中学生、教員(小学校~高校教員)>小学生、一般である(表1)。最近は、企業や教員からの質問も増加傾向にある。しかし、まだまだ教員は忙し過ぎて、インターネットを利用している時間が少ないと思われる。したがって、本研究室のホームページも一般の教員にはあまり知れわたっていないと考えられる。それゆえ、あらゆる機会を通じて、質問箱の回答集等を印刷・製本したものを教員・指導主事や卒業生および大学説明会の参加者等に配布することは大変重要である。製本したもののほうが、いちいちパソコンを起動しなくて済むので、手軽に読むことができる。また、教育学部の多数の学生(教員の卵)にホームページを紹介して活用を勧めることも大変重要である。理科(化学)が苦手な教員(特に小学校教員)を支援するためには、これらを長年にわたって地道に続けなければ、効果が上がらないと思われる。

他のサービス(溶液の作り方、化学実験のシミュレーション)は、全てサーバーにより自動的に実行できる。それゆえ、それらのプログラムの開発には長時間かかるが、完成した後は手間がかからない利点がある。

表1 質問内容による分類(推定)

		小学生	中学生	高校生	大学生	教員等	企業等	一般人	合計
平成17年分	回答数	1	4	47	38	5	23	3	121
	分布率	0.8%	3.3%	38.8%	31.4%	4.1%	19.0%	2.5%	100%
平成18年分	回答数	1	3	40	37	7	20	5	113
	分布率	0.9%	2.7%	35.4%	32.7%	6.2%	17.7%	4.4%	100%
平成19年分	回答数	0	3	25	28	4	13	0	73
	分布率	0.0%	4.1%	34.2%	38.4%	5.5%	17.8%	0.0%	100%

## 2. 研究組織

研究代表者 : 芦田 実 (埼玉大学 教育学部 教授)  
 研究分担者 : 片平 克弘 (埼玉大学 教育学部 教授)  
 研究分担者 : 清水 誠 (埼玉大学 教育学部 教授)

## 3. 交付決定額 (配分額, 単位: 千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	1,300	0	1,300
平成19年度	1,000	300	1,000
平成20年度	700(予定)	210(予定)	700(予定)
平成21年度	600(予定)	180(予定)	600(予定)
総計	3,600(予定)	690(予定)	3,600(予定)

#### 4. 研究発表（主に研究代表者の資料を記載する）

- 1) 芦田実, 遠藤尊士, 新保佳奈美, 溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス – 固体無水物の溶解度 –, 化学教育ジャーナル(CEJ), 第10巻第1号(通巻18号) 発行2007年月日/採録番号 10-?/2007年9月4日受理(2007), URL = <http://www.juen.ac.jp/scien/cssj/cejrn1.html> (掲載予定号).
- 2) 芦田実, 深澤晋, 柳沼杏菜, 溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス – 二酸化炭素と石灰水 –, 化学教育ジャーナル(CEJ), 第10巻第1号(通巻18号) 発行2007年月日/採録番号 10-?/2007年9月4日受理(2007), URL = <http://www.juen.ac.jp/scien/cssj/cejrn1.html> (掲載予定号).
- 3) 芦田実, 谷津勇太, 新山拓也, 定量分析シミュレーションのインターネットによる自動サービス – 酸・塩基滴定 –, 化学教育ジャーナル(CEJ), 第10巻第1号(通巻18号) 発行2007年月日/採録番号 10-?/2007年9月6日受理(2007), URL = <http://www.juen.ac.jp/scien/cssj/cejrn1.html> (掲載予定号).

#### 5. ホームページのURL (アドレス)

本研究室のホームページのURL (アドレス) を次に記す.

- 1) 本館 <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/>
- 2) 縮小版1 <http://ww1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/>
- 3) 縮小版2 <http://www.e-sensei.ne.jp/~ashida/> (サーバー停止中)
- 4) 別館1 <http://www.geocities.jp/ashidabk1/> (閲覧のみ)
- 5) 別館2 <http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/>
- 6) 別館3 <http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/>

#### II. 平成19年度に質問箱に寄せられた質問と回答

平成19年度には11月下旬現在で73件の質問に回答した. 必要に応じて日常生活に例えて, できる限り速やかに平易な言葉を用いて質問者にe-mailで回答し, ホームページにも公開した. それらの質問と回答を次頁から記載する. なお, 質問者のプライバシー等を考慮して, 質問者の電子メールアドレスは本報告には記載しないことにする. また, ワードプロソフトで再編集したので, 実際のホームページとは見た目が若干異なっている. 特に, 頁数を節約するために行間を詰めて編集したり, 各回答に付けた下記のような前置き(特に, 本研究室の守備範囲を超えるときは, 専門家に質問して下さいとさらに付け足している)を本報告では全て省略している. 読み難い部分が多いと思う. この場で, 読者にお詫び致します.

必ずしも専門家ではありませんので, 不正確な回答もあります. 教育学部や学外の別館から公開しているホームページの質問箱とQ&A集にも回答(一部)を載せたいと思います.

名前：福田 隆吉 日時：2006年11月29日 13時01分08秒

今年度から塾の講師をしています。水酸化ナトリウム水溶液にアルミニウムや亜鉛を入れると水素が発生しますが、同時にアルミン酸ナトリウム、亜鉛酸ナトリウムが出来ますと書いています。Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>と書いてますが、原子の結びつきが分かりません。化学反応式及び構造式で説明して頂けませんか。

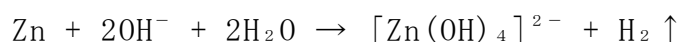
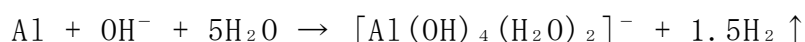
---

名前：芦田 実 日時：2006年12月04日 18時15分00秒

福田 隆吉 様

**質問434** 今年度から塾の講師をしています。水酸化ナトリウム水溶液にアルミニウムや亜鉛を入れると水素が発生しますが、同時にアルミン酸ナトリウム、亜鉛酸ナトリウムが出来ますと書いてあります。Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>と書いてありますが、原子の結びつきが分かりません。化学反応式および構造式で説明して頂けませんか。

**回答** 水中では脱水反応が起こり難いため、質問文中の様な脱水した式の化学種は水中では存在し難いと思います。普通、アルミニウムは6配位なのでアルミン酸イオンは[Al(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>であり、亜鉛は4配位なので亜鉛酸イオンは[Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>であると言われていています。アルミン酸イオンの形は正方平面型であり、中心のアルミニウムイオンに正方形の頂点の位置で水酸化物イオンの酸素が配位していると思います。さらに、平面に垂直な2つの位置に水分子の酸素が配位しており、これまで含めると縦長の八面体型になると思います。亜鉛酸イオンの形は正四面体型であり、中心の亜鉛イオンに正四面体の頂点の位置で水酸化物イオンの酸素が配位していると思います。



埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前：中嶋 聡 日時：2006年12月05日 19時13分48秒

なぜ弱酸や弱塩基でも中和適定で濃度が求められるのですか？

---

名前：芦田 実 日時：2006年12月05日 23時10分00秒

中嶋 聡 様

**質問435** なぜ弱酸や弱塩基でも中和滴定で濃度が求められるのですか？

**回答** 質問文中の漢字が間違っています。「適定」は正しくは「滴定」です。この回答中では修正済みです。弱酸と弱塩基の中和滴定では、pHの緩衝効果が起こるため、当量点付近においてpHはそれ程ジャンプしません。しかし、ある程度の大きさのpHジャンプが起こり、それを検出するためにジャンプ領域で変色するpH指示薬等があれば滴定することができます。下図の酢酸-アンモニア水の中和滴定実験では指示薬が徐々に変色しますので、終点（中和点、当量点）の見極めが難しく、実験誤差が大きくなります。しかし、BTBがpH=7で緑色になることは観察し易いです。次の酢酸-石灰水の中和滴定実験のほうが、pHジャンプが大きいので滴定し易いと思います。中和滴定やpHジャンプについての詳細は、例えば質問278、237、225、193等の回答をご覧下さい。また、私のホー

ムページ中の「計算と作図（データ処理とグラフィック）」の中の「酸・塩基滴定（1 価）」のプログラム（zipファイルのダウンロードも可能）または「酸・塩基滴定（2 価，1 価，試行版）」のプログラムを実験条件（試薬，濃度，滴下試薬等）を変更して実行してみてください。

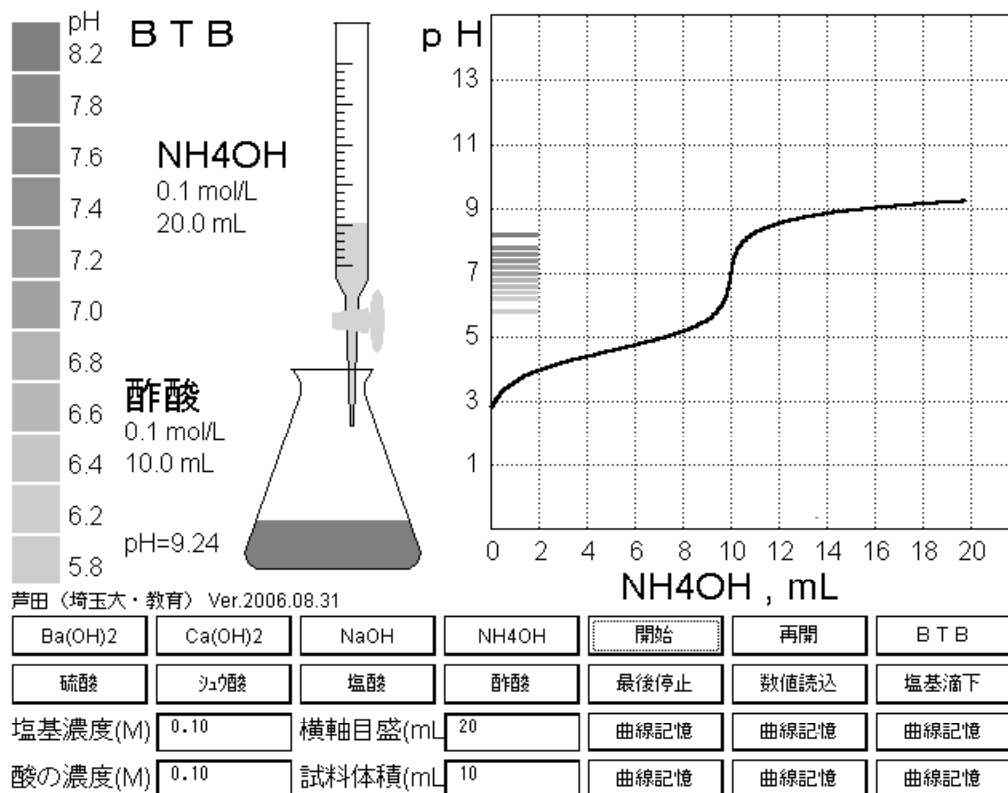


図 弱酸－弱塩基の中和滴定シミュレーション（0.1mol/L酢酸－0.1mol/Lアンモニア水，指示薬はB T B）

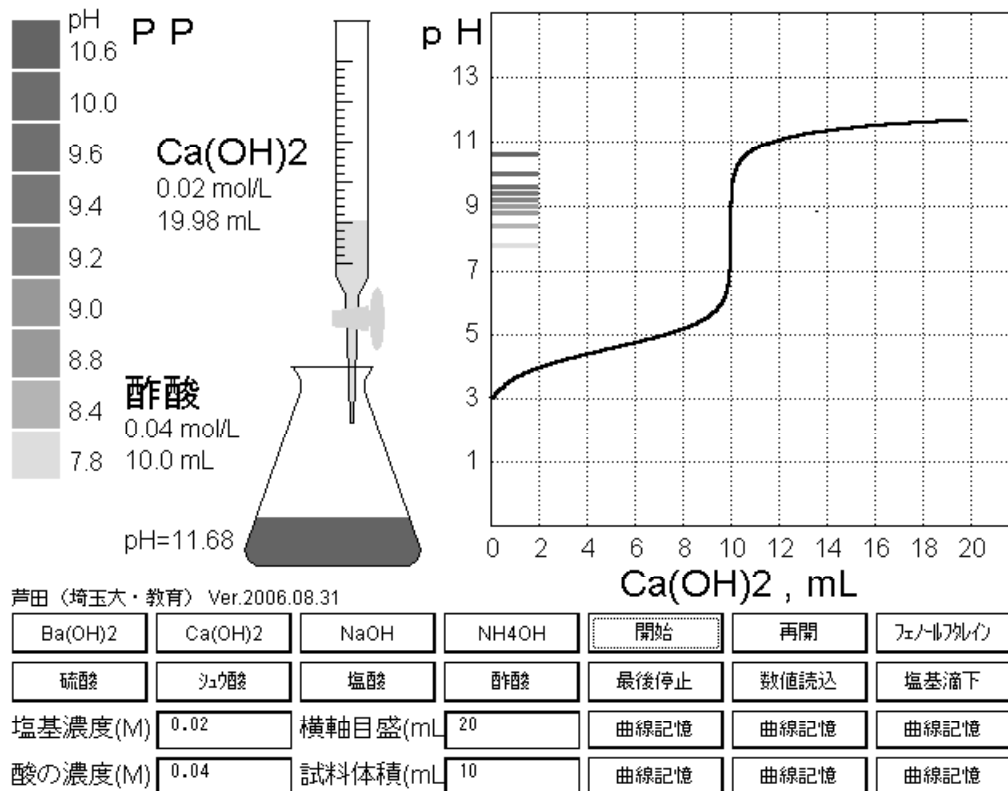


図 弱酸－弱塩基の中和滴定シミュレーション（0.04mol/L酢酸－0.02mol/L石灰水，指示薬はフェノールフタレイン）



---

名前：八尋和紘 日時：2006年12月07日 21時19分34秒

現在中2で先週熱分解によって  $\text{NaHCO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  となることを学習しました。しかし、構造式がよくわからなかったので教えていただけませんか？

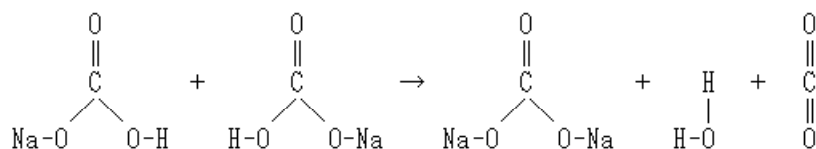
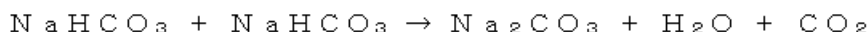
---

名前：芦田 実 日時：2006年12月09日 17時05分00秒

八尋和紘 様

質問436 現在中2で先週熱分解によって  $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  となることを学習しました。しかし、構造式がよくわからなかったので教えていただけませんか？

回答 質問文中の化学式が間違っています。この回答中では修正済みです。炭酸水素ナトリウム2個から炭酸ナトリウム1個，二酸化炭素1個，水1個ができます。



---

名前：mina 日時：2006年12月09日 14時17分13秒

炭素の同素体にダイヤモンドと黒鉛がありますが，どうしてダイヤモンドは電気を通さず，黒鉛は電気を通すという性質の違いが出るのですか？同じ炭素からできているのにこのような違いが出るのはなぜかわかりません。

---

名前：芦田 実 日時：2006年12月14日 00時45分00秒

mina 様

質問437 炭素の同素体にダイヤモンドと黒鉛がありますが，どうしてダイヤモンドは電気を通さず，黒鉛は電気を通すという性質の違いが出るのですか？同じ炭素からできているのにこのような違いが出るのはなぜかわかりません。

回答 ダイヤモンド（下の左図）の炭素原子（黒色の丸）は全て，4つの $sp^3$ 混成軌道（正四面体型）により結合力の強い $\sigma$ 結合（共有結合，実線）で他の4つの炭素原子と結合しています。この $\sigma$ 電子（白色の丸，原子や原子核の大きさと比較して，電子は実際には非常に小さい）は炭素の原子核同士を直線で結んだ軸方向に配置され，結合中に強く固定されているので，簡単には結合軌道の外に移動する（電気を流す）ことはできません。一方，黒鉛（下の右図）の炭素原子（黒色の丸）は3つの $sp^2$ 混成軌道（三方平面型）により結合力の強い $\sigma$ 結合（共有結合，実線）で，六角形の網の目平面状に他の3つの炭素原子と結合しています。

さらに、残りの価電子を使用して、網の目平面と垂直方向に結合力の弱い $\pi$ 結合（分子間力？、破線）で結合しています。この $\pi$ 電子（小さい黒色の丸）は、比較的簡単に結合軌道から外れ網目平面と平行方向に移動する（電気を流す）ことができます。ただし、網の目平面と垂直方向には移動（電気を流）し難いです。なお、黒鉛とダイヤモンドに関する詳細については、質問84, 70, 15の回答もご覧下さい。

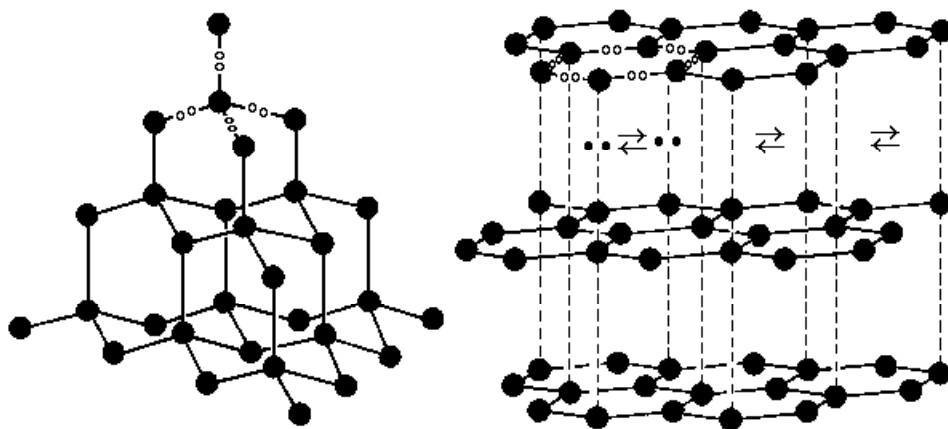


図 ダイヤモンドの結晶構造（左）と黒鉛の結晶構造（右）

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

名前：宮本 恵子 日時：2006年12月17日 12時16分50秒

pKa付近のpHの緩衝液が最も良いという理由がよく分かりません。教えてください。

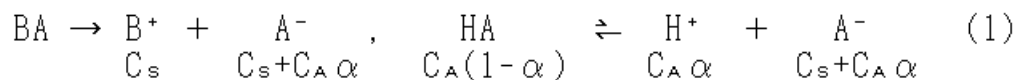
名前：芦田 実 日時：2006年12月20日 00時50分00秒

宮本 恵子 様

質問438 pKa付近のpHの緩衝液が最も良いという理由がよく分かりません。教えてください。

回答 酸性側のpHの緩衝液には、弱酸HA（例：酢酸）と塩基BOH（例：NaOH）のモル比2:1前後の混合液または弱酸HA（例：酢酸）と弱酸の塩BA（例：酢酸ナトリウム）の等モル前後の混合液等を使用します。塩基性側のpHの緩衝液には、弱塩基BOH（例：アンモニア水）と酸HA（例：塩酸）のモル比2:1前後の混合液または弱塩基BOH（例：アンモニア水）と弱塩基の塩BA（例：塩化アンモニウム）の等モル前後の混合液等を使用します。

例えば弱酸系の緩衝液の場合には、まず塩（初濃度 $C_s$ ）がほぼ完全に電離します。これによって生じた弱酸イオン $A^-$ によって弱酸（初濃度 $C_A$ ）の電離が押さえられ、弱酸単独の水溶液中よりも電離度 $\alpha$ （ $\neq 0$ ）が小さくなります。弱酸イオンは塩と酸のどちらから生じて同じ物であり、区別できませんから、それらの濃度の和で考える必要があります。弱酸の電離定数を $K_A$ として、弱酸とその塩の等モル混合液（ $C_s = C_A$ ）を考えると、この場合には弱酸分子の濃度 $[HA]$ と弱酸イオンの濃度 $[A^-]$ がほぼ等しくなっています。以上を式で表すと、

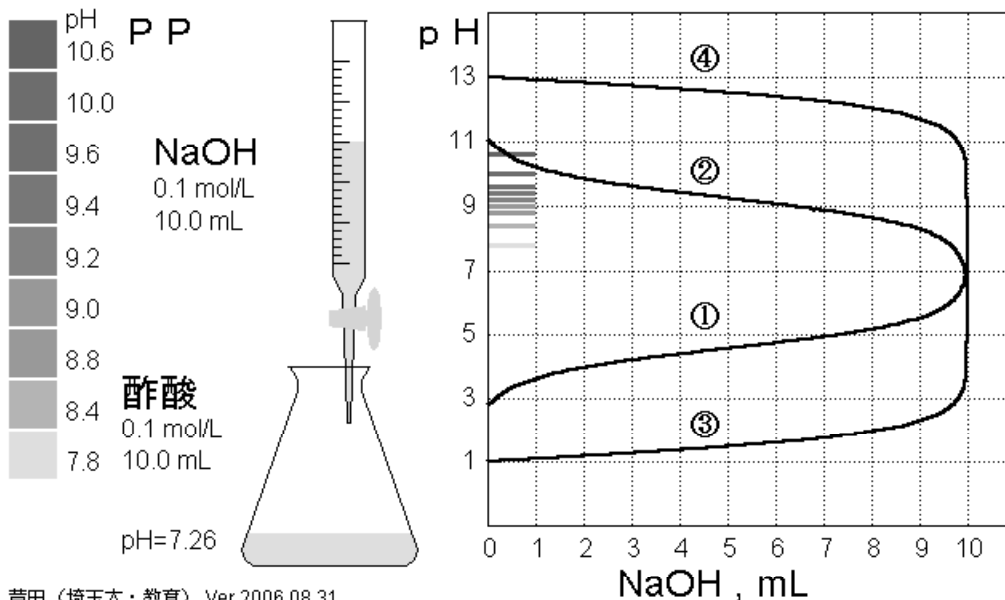


$$[HA] = C_A(1-\alpha) \doteq C_A, \quad [A^-] = C_s + C_A \alpha \doteq C_s, \quad [H^+] = C_A \alpha$$

$$K_A = [H^+][A^-]/[HA] = [H^+](C_s + C_A \alpha) / C_A(1 - \alpha) \rightleftharpoons [H^+]C_s / C_A = [H^+]$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}K_A = pK_A$$

緩衝液に外から酸を添加すると、式(1)の平衡が左に移動して添加した水素イオン $H^+$ を消費することにより、pHがあまり変化しません。逆に塩基を添加すると、式(1)の平衡が右に移動して添加した水酸化物イオン $OH^-$ を中和することにより、やはりpHがあまり変化しません。これらがpH緩衝効果と言われるものであり、弱酸分子の濃度 $[HA]$ と弱酸イオンの濃度 $[A^-]$ が等しくなっているところ、すなわち $pH = pK_A$ が左右どちらにも平衡が最も移動し難い(pH緩衝効果が最も大きい)位置になります。参考として下の図をご覧ください。酢酸-NaOHの滴定曲線(白線)(または $NH_3-HCl$ の滴定曲線(赤線))の横軸体積が5mLの位置が弱酸(または弱塩基)とその塩の等モル混合液の状態になります。塩基(または酸)を加減した状態の6mLや4mLの位置になってもpHはそれ程変化していません。しかし、どちらか一方が大過剰の状態である9mLや1mL前後ではpH緩衝効果が弱くなり、pH変化(傾き)が大きくなっています。なお、強酸-強塩基(例： $HCl-NaOH$ の滴定曲線(緑線、水線))の場合には両方ともほぼ完全電離しますので、上の式(1)の様な電離平衡が成立せず、pH緩衝効果が起こりません。



芦田(埼玉大・教育) Ver.2006.08.31

Ba(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaOH	NH <sub>4</sub> OH	開始	再開	フェナル列切
硫酸	シュウ酸	塩酸	酢酸	最後停止	数値読込	塩基滴下
塩基濃度(M)	0.1	横軸目盛(mL)	10	曲線消去	曲線記憶	曲線消去
酸の濃度(M)	0.10	試料体積(mL)	10	曲線消去	曲線消去	曲線記憶

図 酢酸-NaOHの滴定曲線(白線①)、 $NH_3-HCl$ の滴定曲線(赤線②)、 $HCl-NaOH$ の滴定曲線(緑線③、水線④)

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

名前： 田野邊 昂明      日時： 2006年12月22日 13時56分22秒

pHメーターで硫酸のpHを計ったら、8.1という結果になってしまいました。なぜそのようになるのか教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2006年12月23日 00時10分00秒

田野邊昂明 様

質問439 pHメーターで硫酸のpHを計ったら、8.1という結果になってしまいました。なぜそのようになるのか教えてください。

回答 このようなことは原理的に考えられません。実験を失敗して、pHメーターを壊したものと思います。例えば、ガラス電極を破損（ひび）した、電極の内部液濃度が変化した、塩橋を使用しなかったために電極の内部液と反応して沈殿等を生じた、電極表面が汚れた等が考えられます。その他、コネクター部分がさびた、SWを押し間違えた、専用のpH電極やガラス電極と違う物を接続した、硫酸ナトリウム等の塩類の水溶液のpHを測定した可能性もあります。参考として、質問335の回答もご覧下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：高田亜美 日時：2007年01月06日 20時15分31秒

こんばんは。冬休みの宿題で中和滴定のレポートを出さなくてはいけないのですが、全くわからないので先に進めないでいるので是非教えてください。

今回の実験ではシュウ酸と酢酸を使ったのですが、①シュウ酸と水酸化ナトリウムの中和反応式を求めよ、②酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応を求めよ、③シュウ酸標準溶液のモル濃度を求めよ、④水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を求めよ、の回答をお願いします。問題の量が多くて本当にすみません。

---

名前：芦田 実 日時：2007年01月09日 19時20分00秒

高田亜美 様

質問440 こんばんは。冬休みの宿題で中和滴定のレポートを出さなくてはいけないのですが、全くわからないので先に進めないでいるので是非教えてください。

今回の実験ではシュウ酸と酢酸を使ったのですが、①シュウ酸と水酸化ナトリウムの中和反応式を求めよ、②酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応を求めよ、③シュウ酸標準溶液のモル濃度を求めよ、④水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を求めよ、の回答をお願いします。問題の量が多くて本当にすみません。

回答 ①と②の中和反応は、より正確にはイオン反応式で書くべきですが、シュウ酸の2段目の電離が小さいため、また弱酸である酢酸の電離が小さいため式が複雑になりますので、普通の反応式を用いて回答します。①シュウ酸は2価の酸であり、カルボキシル基が2個結合した形をしています。それゆえ、1価の塩基である水酸化ナトリウムとは1:2のモル比で中和反応し、シュウ酸ナトリウムと水ができます。



②酢酸は1価の酸であり、1価の塩基である水酸化ナトリウムとは1:1のモル比で中和反応し、酢酸ナトリウムと水ができます。



③シュウ酸標準溶液のモル濃度  $C_s$  (mol/L) は、調製に使用した固体のシュウ酸二

水和物  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の質量  $W$  (g) をシュウ酸二水和物のモル質量 (分子量, 式量)  $M = 126.07 \text{ g/mol}$  と調製後のシュウ酸標準溶液の体積 (メスフラスコの体積)  $V$  (L) で除して求めます. 体積の単位はリットル (L) ですので, 注意して下さい.

$$(3) \quad C_s (\text{mol/L}) = W (\text{g}) / \{ M (\text{g/mol}) \cdot V (\text{L}) \}$$

④水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度  $C_B$  (mol/L) は, シュウ酸と水酸化ナトリウムの中和滴定の結果から計算します. 滴定に要したシュウ酸の体積を  $V_s$  (L), 水酸化ナトリウムの体積を  $V_B$  (L) とすると, 上の式(1)よりそれらに含まれる物質量 (mol) の間にモル比 1:2 の関係が成立します.

$$(4) \quad 2 C_s (\text{mol/L}) \cdot V_s (\text{L}) = C_B (\text{mol/L}) \cdot V_B (\text{L})$$

$$(5) \quad \therefore C_B (\text{mol/L}) = 2 C_s (\text{mol/L}) \cdot V_s (\text{L}) / V_B (\text{L})$$

酢酸のモル濃度は上と同様に, 酢酸と水酸化ナトリウムの中和滴定の結果から計算できます. ただし, モル比 1:1 で反応しますので, 式(4)と式(5)に含まれるような数字の 2 (モル比に相当) はなくなります. 注意して下さい.

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前 : 東さつき      日時 : 2007年01月09日 01時16分03秒

pHメーターで水酸化ナトリウムと塩酸の中和滴定の pH の変化を計ったのですが, 実験値と理論値がだいぶ違いました. これはなぜですか?

---

名前 : 芦田 実      日時 : 2007年01月13日 22時30分00秒

東さつき 様

質問441 pHメーターで水酸化ナトリウムと塩酸の中和滴定の pH の変化を計ったのですが, 実験値と理論値がだいぶ違いました. これはなぜですか?

回答 最初に考えられる原因は, 水酸化ナトリウム水溶液や塩酸の濃度が間違っていることです. 水酸化ナトリウムの固体は粒が大きいので, また潮解性があるので秤量中に空気中の水分を吸収して, 正確な質量が測定できません. さらに, 水酸化ナトリウム水溶液は, 保存中に空気中の二酸化炭素を吸収して, 濃度が変化していきます. 濃塩酸の濃度は約 12M であり, 飽和に近い濃度ですが, 正確な値が決まっている訳ではありません. さらに, 塩化水素の気体が蒸発しやすく, 試薬ビン内の濃塩酸の液面上の空間には塩化水素の気体が充満しており, フタを開けるたびにそれが噴き出します. したがって, 濃塩酸を希釈しただけでは正確な濃度が分かりません. 2つ目に考えられる原因は, 水酸化ナトリウム水溶液や塩酸を分取した体積が間違っていることです. 例えば, 精度の悪いメスシリンダーや駒込ピペットを使用したり, 先端が欠けたホールピペットを使用したことが考えられます. 3つ目に考えられる原因は, pHメーターが狂っていたり, 壊れていたたり, ウォーミングアップ不足だったことです. pHメーターが原因である実験誤差等の詳細については質問439, 372, 335の回答をご覧ください. いずれにしても, 不注意で実験を失敗したものと思います.

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前 : 石井      日時 : 2007年01月12日 15時01分40秒

40%NaOHの溶液を作りたいんですけど、どうしたらいいですか？計算式も一緒に教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2007年01月13日 23時15分00秒

石井 様

**質問442** 40%NaOHの溶液を作りたいんですけど、どうしたらいいですか？計算式も一緒に教えてください。

**回答** 無水のNaOHの固体と溶媒（水）を質量で2:3の割合に混合（溶解）すればできます。しかし、非常に濃い溶液なので激しく発熱して、飛沫が飛び散ったり、湯気が出たりします。これらにはNaOHが高濃度に溶けていますので、目に入ったり、皮膚に付いたり、吸い込んだりしたときに、非常に危険です。この程度の作り方が分からないような人は、この溶液を作らないほうが安全です。どうしても作る必要がある場合には、作るときに安全めがね（スキーのゴーグル）をして下さい。もしも、手がヌルヌルしたり、皮膚がヒリヒリしたら直ぐに大量の水で洗って下さい。湯気を吸い込んだら直ぐにうがいをして下さい。なお、NaOH水溶液の調製方法の詳細については、私のホームページの溶液の作り方（濃度計算と調製方法）をご覧ください。計算方法、調製方法、注意事項などが説明してあります。インターネット上で計算することも可能ですし、説明と計算のプログラムをダウンロードすることも可能です。

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前：井上 慎也 日時：2006年12月27日 18時16分45秒

キサントプロテイン反応についてなのですが、ニトロ化をした段階で呈色して、ベンゼンの有無を確認できるはずなのに、その後にアルカリをくわえて色を変える理由はなんなんですか？

---

名前：芦田 実 日時：2007年01月14日 00時15分00秒

井上 慎也 様

**質問443** キサントプロテイン反応についてなのですが、ニトロ化をした段階で呈色して、ベンゼンの有無を確認できるはずなのに、その後にアルカリをくわえて色を変える理由はなんなんですか？

**回答** 想像を含めて回答します。生徒実験や学生実験では実験がうまくいくために、ベンゼン環の含有量が大きい試料を多量に使用しますので、ニトロ化したときの黄色も、アルカリを加えたときの橙色もはっきりと視認できて当たり前だと思います。しかし、キサントプロテイン反応の本来の目的は、未知試料にベンゼン環が含まれるか否かを実際に調べることです。ベンゼン環が含まれていない場合には白色沈殿になると思います。これに対して、ベンゼン環の含有量が非常に小さい試料や試料が微量しかない場合には、ニトロ化しただけでは少し黄色がかった白色沈殿や極く薄い（薄い）黄色溶液にしかならないと思います。このようなときにはベンゼン環が含まれているかどうかの判定が難しくなります。そのようなときアルカリを加えれば、黄色が少し濃くなって判定し易くなるのだと思います。要するに、質問中では理想的な場合しか考えておらず、ベンゼン環の含有率の大小や試料の使用量の多少等の実際的な問題が全く考慮されていないと思い

ます。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：林田 悠 日時：2006年12月20日 16時12分17秒

濃度と粘度に関して実験をして、ポリスチレンをベンゼンに溶かして粘度を計りました。このとき温度は一定で行ったのですが、その時粘度は温度に大きく影響されると聞きました。そのことが気になり調べてみた結果、液体の粘度は温度が高くなると低くなる(気体では反対)と分かったのですが、詳しくは分かりませんでした。これは分子の熱運動が関係しているのでしょうか。教えていただけないでしょうか。

---

名前：芦田 実 日時：2007年01月23日 23時50分00秒

林田 悠 様

**質問444** 濃度と粘度に関して実験をして、ポリスチレンをベンゼンに溶かして粘度を計りました。このとき温度は一定で行ったのですが、そのとき粘度は温度に大きく影響されると聞きました。そのことが気になり調べてみた結果、液体の粘度は温度が高くなると低くなる(気体では反対)と分かったのですが、詳しくは分かりませんでした。これは分子の熱運動が関係しているのでしょうか。教えていただけないでしょうか。

**回答** 詳細については、物理化学の本の気体分子運動論や粘性の部分をご覧ください。粘度は運動している流体がすべる力を加えられたとき、それに対する摩擦抵抗として生じるそうです。層流を考えると、互いに接する2層間の相対運動に抵抗する単位面積当たりの摩擦力  $f$  は速度勾配  $dv/dx$  に比例します。このときの比例定数が粘性係数  $\eta$  です。

$$(1) \quad f = \eta (dv/dx)$$

液体は非圧縮性で、分子同士が常に互いに接触しています。2層間の界面でも同様ですから、速い方の分子が遅い方の分子を追い越すときに摩擦力に打ち勝つための活性化エネルギー  $E$  が必要になるそうです。これが粘性係数  $\eta$  の中に含まれています。

$$(2) \quad \eta = A \exp(E/RT)$$

ここで、 $A$  は比例定数です。したがって、液体の粘度は圧力とともに増加し、絶対温度  $T$  が増加するに連れて減少します。

気体は分子間が開いているので圧縮性であり、分子同士が互いに衝突を繰り返しています。衝突の合間に分子が進行する距離の平均値を平均自由行程  $\lambda$  と言い、分子の直径  $d$  と単位体積中の分子数  $N$  より

$$(3) \quad \lambda = 1 / \{2^{1/2} \pi N d^2\}$$

気体分子は層流の界面を通過して、界面と垂直方向にも平均自由行程  $\lambda$  だけ進行できます。層流の速度に垂直方向の勾配  $dv/dx$  がありますので、気体分子の質量  $m$  と平均自由行程の両端の速度差  $\lambda (dv/dx)$  より、気体分子が運ぶ運動量の変化は  $m \lambda (dv/dx)$  となります。分子の平均速度を  $C$  とすると、層流と垂直方向に進行する分子数は単位時間・単位面積当たり  $NC/2$  となりますので、単位時間当たりに輸送される運動量  $U$  は

$$(4) \quad U = N m C \lambda (dv/dx) / 2$$

式(1)の単位面積当たりの摩擦力  $f$  と式(4)の単位時間当たりに輸送される運動量の変化  $U$  が等しくなりますので、

$$(5) \quad \eta = N m C \lambda / 2$$

さらに、式(3)を代入して平均自由行程  $\lambda$  を消去すると、

$$(6) \quad \eta = m C / \{2(2)^{1/2} \pi d^2\}$$

気体分子の平均速度  $C$  は絶対温度  $T$  の平方根に比例しますので、気体の粘度は絶対温度  $T$  とともに増加し、気体の圧力とは無関係になります。

詳細については例えば、ムーア著「新物理化学(上), (下)」藤代亮一訳、東京化学同人などをご覧ください。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前： やっぴい      日時： 2007年01月17日 12時59分33秒

ぶしつけながら質問させていただきたいことがあります。以前の回答により、全糖量を計測する際にタンパク質除去の重要性について理解させていただきました。では、具体的に試料(私の場合は植物磨砕組織から熱水抽出した多糖類)よりタンパク質を除去するにはどんな方法があるのでしょうか？エタノールやアセトン処理等をしてはいますが、どうしてもタンパク質が除去できていないようなのです。どうかご返答のほど、お願いいたします。

---

---

名前： 芦田 実      日時： 2007年01月24日 00時45分00秒

やっぴい 様

**質問445** ぶしつけながら質問させていただきたいことがあります。以前の回答により、全糖量を計測する際にタンパク質除去の重要性について理解させていただきました。では、具体的に試料(私の場合は植物磨砕組織から熱水抽出した多糖類)よりタンパク質を除去するにはどんな方法があるのでしょうか？エタノールやアセトン処理等をしてはいますが、どうしてもタンパク質が除去できていないようなのです。どうかご返答のほど、お願いいたします。

**回答** このホームページは無機化学系(または物理化学系)の研究室で作っています。この質問は守備範囲を超えていますので、詳細については有機化学や生化学の専門家に質問して下さい。抽出した成分を精製するには一般的に、濃縮や再結晶、吸着→ろ過→乾燥→再抽出、酸・塩基・薬品処理、カラムクロマトグラフィ等による分離などの方法を組み合わせると思います。溶媒、吸着剤、薬品、カラム充填剤等は多数ありますので、試行錯誤に実験して最も良い方法をさがすしかないと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前： SAK      日時： 2007年01月27日 09時53分05秒

1mol/L亜硫酸ナトリウム探しています。購入は何処ですればよいのでしょうか。



---

名前：芦田 実 日時：2007年01月27日 18時30分00秒

SAK 様

質問446 1mol/L亜硫酸ナトリウムを探しています。購入は何処であればよいのでしょうか。

回答 亜硫酸ナトリウムは無水の固体または七水和物の固体しか販売されていないと思います。これらのどちらかを購入して、ご自分で溶解して作って下さい。無水の固体から水溶液1L（リットル）を作る場合には、126gを水に溶かして体積を1Lに調製します。七水和物の固体から水溶液1L（リットル）を作る場合には、252gを水に溶かして体積を1Lに調製します。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：大山智廣 日時：2007年01月30日 12時51分57秒

作業者の安全性のため、「トルエン」の取り扱いおよび注意事項を説明します。ただ、大学での経験が生かされず、化学同人の実験を安全に行うためにを見ましても、物性（沸点など）しか記載されていません。作業者に対し危険性や注意事項を説明したいのですが、どうぞご教示下さいますようお願いいたします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年01月30日 18時10分00秒

大山智廣 様

質問447 作業者の安全性のため、「トルエン」の取り扱いおよび注意事項を説明します。ただ、大学での経験が生かされず、化学同人の実験を安全に行うためにを見ましても、物性（沸点等）しか記載されていません。作業者に対し危険性や注意事項を説明したいのですが、どうぞご教示下さいますようお願いいたします。

回答 トルエンには引火性があり、その蒸気が空気と混ざると爆発する危険があります。したがって、ドラフト（局所排気装置）等の換気設備のあるところで、火気に注意して使用する必要があります。酸化剤と接触させても反応します。火災を消すときは乾燥した砂等を使用します。油と同様ですから水は使ってはいけません。トルエンには麻酔作用がありますので、蒸気を吸入すると頭痛、めまい、嘔吐等を起こします。したがって、ドラフト等を使用するか、風上で作業する必要があります。もしも、蒸気を吸入した場合には直ちに新鮮な空気の場所に移動します。詳細については例えば下記の様な、製薬会社のホームページに掲載されている製品安全データシート（MSDS）等をご覧下さい。他の薬品についても調べられます。

[http://www3.kanto.co.jp/catalog/msds/J\\_40180.pdf](http://www3.kanto.co.jp/catalog/msds/J_40180.pdf)  
<http://www3.kanto.co.jp/catalog/Csearch.aspx>

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：大山智廣 日時：2007年01月30日 21時06分29秒

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田実 様

お世話になります。大山です。

下記、お返事を頂きありがとうございます。改めて感謝致します。早速ホームページを拝見し、確認致します。なお、XRF分析について、少しお聞きしたいことがあります。よろしいでしょうか？

大山 智廣

---

名前：大山智廣 日時：2007年02月01日 13時57分48秒

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田実 様

お世話になります。大山です。

XRF分析法について、弊社では堀場製作所製のGXT1000を使用しています。その際、マグネットを測定すると、常時、鉛、カドミウムが100ppmを超えて検出されます。メーカーへ依頼し、ICP分光分析法にて測定を行うと、数値は数ppmです。どうしてこのようなことが生じるのか、昨年8月以降ずっと堀場製作所本社へ問い合わせしていますが、明らかな回答がありません。目安であり、厳密にはICP測定をしてほしいとの、回答になっていません。この分野についてご存知でありましたら、回答を頂きたく、どうぞ宜しくお願い致します。

=====

大和音響株式会社 大山智廣  
TEL No. 86-663-3278159  
FAX No. 86-663-3278149

=====

---

名前：芦田 実 日時：2007年02月06日 01時15分00秒

大山智廣 様

質問448 埼玉大学教育学部理科教育講座 芦田実 様

お世話になります。大山です。

XRF分析法について、弊社では堀場製作所製のGXT1000を使用しています。その際、マグネットを測定すると、常時、鉛、カドミウムが100ppmを超えて検出されます。メーカーへ依頼し、ICP分光分析法にて測定を行うと、数値は数ppmです。どうしてこのようなことが生じるのか、昨年8月以降ずっと堀場製作所本社へ問い合わせしていますが、明らかな回答がありません。目安であり、厳密にはICP測定をしてほしいとのことで、回答になっていません。この分野についてご存知でありましたら、回答を頂きたく、どうぞ宜しくお願い致します。

**回答** このホームページは無機化学系（または物理化学系）の研究室で作っています。この質問は守備範囲を超えていますので、詳細については機器分析や分析化学の専門家または分析機器の製造業者に質問して下さい。

蛍光X線（XRF）分析法では、Al付近から下の軽い元素を分析できなかつたり、固体試料の表面付近しか分析できなかつたり（試料の汚れに注意）、ほぼ同じ位置に複数元素のピークが出る等の欠点があるそうです。有機物と金属では測定方法を変える必要もあるそうです（バルク検量線法、バルクFP法）。マグネットにホウ素B等の軽い元素が含まれていて、それらが検出されていない恐れはありませんか。主ピークだけでなく、第2ピークや第3ピークも観測して、総合的に判断していますか。試料表面の汚れを完全に除去していますか。一次X線源のエネルギーは充分大きい（波長が短い）ですか。このエネルギーが小さいと、蛍光X

線が観測されないピーク位置もあると思います。なお、ICP分光分析法でもマグネットの試料が完全に溶解していなければ、測定値に誤差が含まれているかもしれません。参考として、下記のホームページもご覧ください。

<http://www.eic.or.jp/qa/?act=view&serial=17925>

<http://www.eic.or.jp/qa/?act=view&serial=14006>

<http://homepage3.nifty.com/bs3/Magnet/kind/index.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

**名前：田所 正樹 日時：2007年02月07日 14時01分19秒**

シリカゲルの表面についての質問です。シリカゲルには市販のものに球状のものと破砕状のものがあるのですが、これらの表面積は実際にはどのようになっているのでしょうか。破砕状の表面積は球状のそれに比べてどれほど大きいのでしょうか。お忙しいとは思いますがよろしくお願ひします。

---

**名前：芦田 実 日時：2007年02月09日 01時00分00秒**

田所 正樹 様

**質問449** シリカゲルの表面積についての質問です。シリカゲルには市販のものに球状のものと破砕状のものがあるのですが、これらの表面積は実際にはどのようになっているのでしょうか。破砕状の表面積は球状のそれに比べてどれほど大きいのでしょうか。お忙しいとは思いますがよろしくお願ひします。

**回答** シリカゲルの表面積を見かけの形状（球状、破砕状）から考えるのは適切でないと思います。シリカゲルには内部構造の違いから、A型とB型の2種類があるそうです。B型と比較して、A型はシリカの微粒子が密に結合して、非常に微細で多孔質な毛細管構造になっているため、表面積は大きいですが細孔容積（隙間）が小さいそうです。それゆえ、B型よりも吸着力が強く、低い湿度での使用に適しているが、水分の吸収量は小さいそうです。A型と比較して、B型はシリカの微粒子間の隙間（毛細管の孔）が大きいため、表面積は小さいが細孔容積が大きいそうです。それゆえ、A型よりも高い湿度での使用に適しており、多量の水分を吸収できるそうです。結論として、球状と破砕状のシリカゲルの表面積はどちらが大きいかは、ご自分で測定して調べて下さい。または、製造業者に問い合わせして下さい。その他、シリカゲルについての詳細は、例えば下記のホームページをご覧ください。

<http://www.adachi.ne.jp/users/chuo/sub5.html>

<http://www2.ocn.ne.jp/~diagel/silikagel1.htm>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

**名前：田内 友也 日時：2007年02月14日 23時54分40秒**

よろしくお願ひします。現在、高周波容量式水分計を用いて表乾判定についての研究を行なっております。これは、電気の通りやすさで判断するものです。ここで、伝導率の高い塩化ナトリウムを使用したところ良い結果を得られました。しかし、同じように硫酸ナトリウムを用いたところ始めは良かったのですが時間がたつと水のみと同じような試験結果となってしまいました。原因としてはどん

な事が考えられますか。また、硫酸ナトリウムについての詳しい性質について教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2007年02月19日 14時30分00秒

田内 友也 様

**質問450** よろしくお願ひします。現在、高周波容量式水分計を用いて表乾判定についての研究を行なっております。これは、電気の通りやすさで判断するものです。ここで、伝導率の高い塩化ナトリウムを使用したところ良い結果を得られました。しかし、同じように硫酸ナトリウムを用いたところ始めは良かったのですが、時間がたつと水のみと同じような試験結果となってしまいました。原因としてはどんな事が考えられますか。また、硫酸ナトリウムについての詳しい性質について教えてください。

**回答** 質問内容が不正確で、どの様な実験を行っているのか、何が聞きたいのか良く分かりません。もしも、電導度を測定しているのならば、塩化ナトリウムの場合には801℃以上の高温で融解状態にするか、水溶液にしなければ、電流が流れないと思います。水溶液の場合に、水のみと同じ結果とは電流が流れないと言うことですから、硫酸ナトリウムの薄い水溶液で電流が流れないことは考えられません。

硫酸ナトリウムは乾燥剤に使用されるほど吸湿性が強い物質です。もしも、電導度ではなく、固体粉末の誘電率を測定しているのならば、しだいに空気中等の水分を吸収して、硫酸ナトリウムの無水塩が十水塩に変化していったものと思います。硫酸ナトリウムの十水塩（固体）を32.4℃以上に加熱しますと、結晶水を放出してその水に溶けて水溶液に変化します。したがって、この実験を行えば簡単に確認できると思います。なお、高周波容量式水分計による誘電率の測定については、例えば下記のホームページを参考としてご覧下さい。

[www.kett.co.jp/support/pdf/manual/01/hi\\_520manual\\_rev0201.pdf](http://www.kett.co.jp/support/pdf/manual/01/hi_520manual_rev0201.pdf)

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：しぶたに ゆうき 日時：2007年02月18日 18時10分42秒

摩耗に凝着摩耗がありますが、凝着摩耗は相対湿度の影響を受けるのでしょうか。やはり高湿度の方が水分の潤滑効果によって凝着しにくいのでしょうか？また、影響を受ける場合、潤滑油があった場合は湿度の影響を受けにくいのでしょうか。

---

名前：芦田 実 日時：2007年02月19日 17時00分00秒

しぶたに ゆうき 様

**質問451** 摩耗に凝着摩耗がありますが、凝着摩耗は相対湿度の影響を受けるのでしょうか。やはり高湿度の方が水分の潤滑効果によって凝着しにくいのでしょうか？また、影響を受ける場合、潤滑油があった場合は湿度の影響を受けにくいのでしょうか。

**回答** 空気中における金属の摩耗試験では、水蒸気（物理吸着）と酸素（化学吸着、酸化）が微小突起の新生面同士の凝着摩耗に影響すると考えられます。真実接触点の局部的な温度は数百℃から1000℃になりますので、室温における相対湿

度は意味が無く、絶対湿度（分圧，濃度）で考えるべきだと思います。水蒸気の比較的速い物理吸着が酸素の比較的遅い化学吸着を妨げますので、湿度が高い方が新生面の酸化（酸素の化学吸着）が起こり難く、凝着摩耗が激しくなると考えられます。また、数百℃の高温では水が気体になってしまいますので、水分の潤滑効果は考え難いと思います。空気中の金属の摩耗に対する水蒸気と酸素の効果については、例えば古い文献ですが、参考として下記をご覧ください。水中や潤滑油中の摩耗試験では、実験条件が空気中と極端に変わりますので、摩耗機構も全く変わると思います。潤滑油がある場合の湿度の影響は、調べたことが無いので良く分かりません。油膜の厚さにより境界潤滑または流体潤滑と潤滑状態（実験条件）が変わりますので、それによっても湿度の影響は変わると思います。

芦田実，後藤穂積，低炭素鋼の空気中摩耗に伴うT<sub>r</sub>-せん移に関する研究，材料，39巻，445号，1398-1404頁（1990）

芦田実，後藤穂積，純銅の空気中フレッチング摩擦における酸素と水蒸気の吸着効果，材料，40巻，457号，1383-1389頁（1991）

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：鹿山泰 日時：2007年02月18日 20時25分31秒

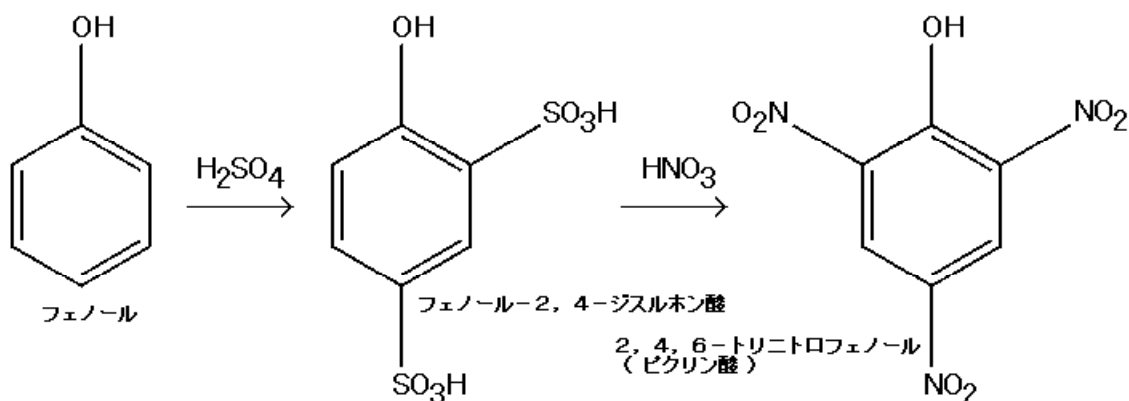
先日，有機化学の問題を解いていたところ『ピクリン酸を作るには，先ずフェノールに硫酸を加えてスルホン化し，次に硝酸を加えてニトロ化する』といったような事が書いてありました。ですが，どのように反応するのが解りません。教えてください。それから，その後，自分なりに調べてみたところ『スルホフェノール法』というものが見つかりました。これは前述の『ピクリン酸の作り方』に関係しているのでしょうか。

名前：芦田 実 日時：2007年02月20日 17時10分00秒

鹿山泰 様

質問452 先日，有機化学の問題を解いていたところ『ピクリン酸を作るには，先ずフェノールに硫酸を加えてスルホン化し，次に硝酸を加えてニトロ化する』といったような事が書いてありました。ですが，どのように反応するのが解りません。教えてください。それから，その後，自分なりに調べてみたところ『スルホフェノール法』というものが見つかりました。これは前述の『ピクリン酸の作り方』に関係しているのでしょうか。

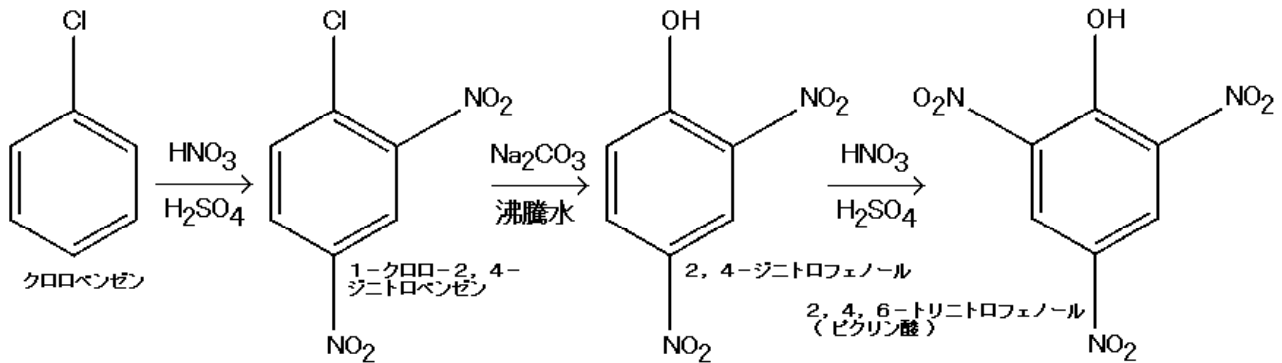
回答 ピクリン酸は爆発し易いので，その取り扱いには十分に注意する必要があります。合成方法の詳細については有機化学の本等に載っていると思いますので，



そちらをご覧ください。

フェノールは非常に酸化され易いので、硝酸で直接ニトロ化してもうまくいかないそうです。そこで、フェノールをまず硫酸でスルホン化して2,4-ジスルホン酸とし、その反応混合物に硝酸を加えてピクリン酸を作るそうです（スルホフェノール法）。

別の方法として、クロロベンゼンを混酸（硝酸+硫酸）でニトロ化して1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼンとし、これを沸騰炭酸ナトリウム水溶液で加水分解して2,4-ジニトロフェノールとし、さらにこれを混酸でニトロ化してピクリン酸を作るそうです（クロロベンゼン法）。



埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：鹿山泰 日時：2007年02月22日 13時38分08秒

ご返事ありがとうございます。思っていたのとは違う結果なので相談してよかったです。返信、遅れてすみません。

---

名前：福富修二 日時：2007年01月18日 14時14分18秒

溶液の作り方（濃度計算と調製方法）のアンモニアのページで、質量百分率濃度を  $W=0.3\%$ 、希釈水体積を  $V_b=3100000\text{mL}$  として計算した結果、溶液の密度が  $D=0.998\text{g/mL}$  になりました。下の表で確認すると百分率濃度が2%になっていますが、見方が間違っているのでしょうか？また、表の百分率濃度  $W=1\%$  および2%の溶液の密度の値が逆とは違いませんか？教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2007年03月02日 23時50分00秒

福富修二 様

**質問453** 溶液の作り方（濃度計算と調製方法）のアンモニアのページで、質量百分率濃度を  $W=0.3\%$ 、希釈水体積を  $V_b=3100000\text{mL}$  として計算した結果、溶液の密度が  $D=0.998\text{g/mL}$  になりました。下の表で確認すると百分率濃度が2%になっていますが、見方が間違っているのでしょうか？また、表の百分率濃度  $W=1\%$  および2%の溶液の密度の値が逆とは違いませんか？教えてください。

**回答** 回答が遅くなって申し訳ありません。掲示板は質問を書き込む場所ではありません。掲示板への意見の書き込みがほとんど無いので、ここ最近では掲示板をチェックしていませんでした。質問については、表の見方が間違っています。アンモニア水の場合に、 $W \approx 0\%$ （純水  $D=0.997\text{g/mL}$ （プログラム中では  $D \approx 1.00\text{g/mL}$  と近似））と  $W \approx 2\%$ （ $D=0.998\text{g/mL}$ ）付近の2カ所に密度  $D$  の極大値が存在す

るだけです．濃度とともに密度が単調に変化すると思うことが間違いです．

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：根本章宏 日時：2007年02月22日 19時53分38秒

電極材質(タングステン)，加工物(Fe系材料)を純水を掛けながら放電加工した場合に発生する，加工屑(加工物が溶け残ったもの?)は，どのような状態だと考えられるでしょうか．Ans①加工液中に $\text{Fe}^+$ イオンとして滞留している．Ans②Fe系酸化物のような状態となる．Ans①または②どちらと考えられるでしょうか？または別の状態か？加工後の電極や電極を保持している治具には，スラッジと思われるものが付着しています(加工物には付着していない)．以上なにかご存知または推察できることがありましたらご教授下さい．よろしくお願いいたします．

---

名前：芦田 実 日時：2007年03月06日 00時15分00秒

根本章宏 様

質問454 電極材質(タングステン)，加工物(Fe系材料)を純水を掛けながら放電加工した場合に発生する，加工屑(加工物が溶け残ったもの?)は，どのような状態だと考えられるでしょうか．①加工液中に $\text{Fe}^+$ イオンとして滞留している．②Fe系酸化物のような状態となる．①または②のどちらと考えられるでしょうか？または別の状態か？加工後の電極や電極を保持している治具には，スラッジと思われるものが付着しています(加工物には付着していない)．以上なにかご存知または推察できることがありましたらご教授下さい．よろしくお願いいたします．

回答 類似の質問内容(イオン交換水中で黄銅のワイヤー線を用いて放電加工)に関する回答が質問198にあります．参考になりそうなホームページも回答中で紹介していますので，一度ご覧下さい．

放電加工とは，高電圧パルスによる放電で発生した数千度の高温により，被加工物の微小部分を融解・除去することを繰り返して加工する方法だそうです．瞬間的に数千度の高温になりますから，融解で生じた鉄微粒子の表面と水 $\text{H}_2\text{O}$ が反応している可能性があります(内部は金属の鉄として残存)．微粒子表面の生成物としては， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等の水酸化鉄， $\text{FeO}$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の酸化鉄，鉄イオンと水酸化物イオンが種々の割合で結合したもの(例えば， $\text{FeOH}^+$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ )等が考えられます．同様に，鉄系材料中の不純物の化合物やタングステンの化合物も生じると思います．なお，金属微粒子が非常に小さければ，内部までほとんど反応している可能性もあります(化合物の沈殿，②に近い状態)．その他として，鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ )が水中に極く微量存在する可能性があります(①に近い状態)．ただし，質問文中の $\text{Fe}^+$ イオンは不安定で，存在しないと思います．

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：根本章宏 日時：2007年03月06日 08時22分43秒

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実 様

質問のご回答ありがとうございました．大変参考となりました．続けて，お時間かかっても良いので意見を聞かせてください．このような質問をした理由とし

ましては、放電加工においての問題点として以下の2点が上げられます。①細穴放電加工をする場合、加工中に発生するスラッジの排出性が悪く、加工時間が余分にかかってしまう。改善手段としては、電極回転数を上げたりということがあがるが、これは電極径が小さくなると、回転による電極振れが大きくなり、加工される径が大きくなってしまう。②放電加工で生じるスラッジが、電極保持治具に付着して目詰まりを起し、連続加工が困難となる。

スラッジ影響を改善する方法としては調査すると、添付のような方法 (<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/kinbun/sakutai.htm>) や、金属錯体を加工液に混ぜて加工する方法があるようです。私が考えている方法は、金属錯体などを混入させる方法ではなく、イオン交換樹脂を通した純水中に、陰イオン(OH<sup>-</sup>)を混ぜて放電加工することで、①、②の問題点を解決できないかと思っております。この方法の妥当性についての意見をお聞かせください。以上よろしく申し上げます。

---

名前： 芦田 実      日時： 2007年03月12日 23時10分00秒

根本章宏 様

**質問454 (追加)** 質問のご回答、ありがとうございました。大変参考となりました。続けて、お時間かかっても良いので意見を聞かせてください。このような質問をした理由としましては、放電加工における問題点として以下の2点が上げられます。①細穴放電加工をする場合、加工中に発生するスラッジの排出性が悪く、加工時間が余分にかかってしまう。改善手段としては、電極回転数を上げることがあがるが、これは電極径が小さくなると、回転による電極振れが大きくなり、加工される径が大きくなってしまう。②放電加工で生じるスラッジが、電極保持治具に付着して目詰まりを起し、連続加工が困難となる。

スラッジの影響を改善する方法を調査すると、添付のような方法 (<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/kinbun/sakutai.htm>) や、金属錯体を形成させるための配位子を加工液に混ぜて加工する方法があるようです。私が考えている方法は、金属錯体用の配位子などを混入させる方法ではなく、イオン交換樹脂を通した純水中に、陰イオン(OH<sup>-</sup>)を混ぜて放電加工することで、①、②の問題点を解決できないかと思っております。この方法の妥当性についての意見をお聞かせください。以上よろしく申し上げます。

**回答** 水酸化物イオンは鉄イオンと反応して水に難溶性の水酸化物を作りますので、この点だけは良いかと思えます。しかし、水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)だけを添加することはできません。電気的中性の原理から、必ず陽イオンも同時に添加されてしまいます。陰・陽イオンの水溶液になりますので、イオン交換水を使用する意味が弱くなります。電気抵抗が小さく(電気伝導度が大きく)なりますので、電極と加工物の間に電流が流れ易くなり、水溶液が電気分解して気体が発生したり、金属表面へのメッキ現象等が起こり易くなります。すなわち、電圧を高く上げられなくなりますので、放電が起こり難くなると思います。これらを防ぐためには、水酸化ナトリウム等の強塩基を使用するならば、その濃度を非常に小さくする必要があります。または、イオンに電離し難い弱塩基(例えば、弱塩基性のpH緩衝液に使われているトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン等)を使用する必要があります。何れにしても、水中にイオンを添加するのは好ましくないと思います。ご指摘のホームページではこれらの問題を考慮して、イオンを生じさせ易い水ではなく、イオンを生じさせ難い油を使用しています。さらに、錯体を形成させるための配位子にも、イオンに電離し難いカルボン酸や非イオン性のアセチルアセトンを使用していると思います。したがって、イオン交換水に添加する場合にも、水酸化物イオンよりもアセチルアセトン等の方が望ましいと思います。なお、スラッジが鉄系ならば磁石を使用してそれを取り除い



たり、放電によって水泡が発生するならば非イオン性の（酸性・塩基性・中性ではない）界面活性剤（洗剤）を使用して泡の力でスラッジを取り除く等の別の方法を考えた方が良いのではないかと思います。ただし、これらの方法がうまくいくかどうかは、実験したわけではないのでよく分かりません。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：さりな 日時：2007年03月07日 15時56分58秒

高校2年生のさりなと申します。化学の宿題についてなのですが、「酸化銅(II)は水には不溶だが塩酸や希硫酸には溶ける。このような酸化物をなんというのか」という問題がわかりません。このような物質を何性酸化物というのでしょうか。お返事よろしく願いいたします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年03月07日 21時35分00秒

さりな 様

**質問455** 高校2年生のさりなと申します。化学の宿題についてなのですが、「酸化銅(II)は水には不溶だが塩酸や希硫酸には溶ける。このような酸化物をなんというのか」という問題がわかりません。このような物質を何性酸化物というのでしょうか。お返事よろしく願いいたします。

**回答** 酸化銅(II)は酸と反応して塩と水を生じます（酸に溶ける）ので、塩基性酸化物と言います。詳細については、化学Iの教科書の索引で調べて、酸化物、塩基性酸化物や酸性酸化物の頁をご覧ください。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：大島勇人 日時：2007年03月06日 15時57分33秒

なぜ、条件安定度定数はpHに依存するのでしょうか？

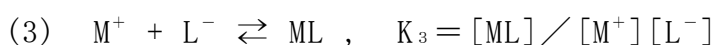
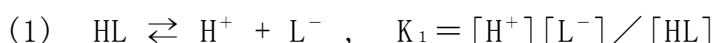
---

名前：芦田 実 日時：2007年03月14日 00時35分00秒

大島勇人 様

**質問456** なぜ、条件安定度定数はpHに依存するのでしょうか？

**回答** 金属イオンとキレートを形成する配位子が酸の一種である場合には、配位子（例えばHL）が水溶液中で電離する平衡および金属イオン（例えばM<sup>+</sup>）と配位子（例えばHLとL<sup>-</sup>）からキレート（例えばML）が生成する平衡が同時に成り立ちます。



上の3つの式の平衡定数はpHに依存せずに一定ですから、これらの式を組み合わせれば正しい濃度計算ができます。しかし、これらの式を組み合わせる濃度計算するのは複雑で大変です。例えば、EDTAの場合には四塩基酸ですから、水素イオ

ンH<sup>+</sup>が4段階で電離し、生じた5種類のEDTA化学種が金属イオンとそれぞれキレートを生じます。ゆえに、9つの電離平衡式を連立させて解く必要があります。そこで、金属イオンとキレートを形成していない配位子の全濃度Cを用いて、見かけのキレート生成定数（条件安定度定数）K<sub>4</sub>を考えることにします。

$$(4) \quad C = [\text{HL}] + [\text{L}^-], \quad (5) \quad K_4 = [\text{ML}] / [\text{M}^+] C$$

式(4)から明らかな様に、Cは水素イオン濃度[H<sup>+</sup>]の影響を受け、pHが大きくなるほど小さくなります。これは式(1)～(3)の平衡がそれぞれ右に移動するためです。したがって、式(5)のK<sub>4</sub>も水素イオン濃度の影響を受け、pHが大きくなるほど大きくなります。要するに、条件安定度定数はあくまでも見かけの値であり、本当の定数ではありません。これがpHに依存するのは、ごまかして楽をしようとしたツケが回ってきただけです。詳細については、かなり古い本ですが、例えば下記の本をご覧ください。

上野景平，キレート滴定法，南江堂

分析化学研究会編著，分析化学の理論と計算 修正版，廣川書店

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

---

名前：林 孝也 日時：2007年03月10日 14時31分33秒

恐れ入ります。比較的濃度の高い硝酸に熱時エチルアルコールを滴下致しますとノックスの発生が見られます。このときの反応機構を知りたいのです。当然、アルコールの還元作用で硝酸が分解しているのかもしれませんが詳細な機構が解りません。ご指導頂ければ幸いです。

---

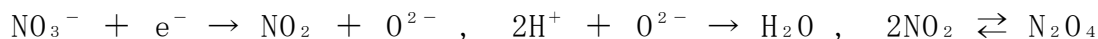
名前：芦田 実 日時：2007年03月15日 18時40分00秒

林 孝也 様

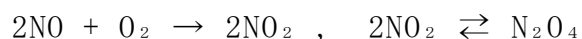
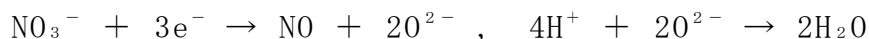
質問457 恐れ入ります。比較的濃度の高い硝酸に熱時，エチルアルコールを滴下致しますとノックスの発生が見られます。このときの反応機構を知りたいのです。当然，アルコールの還元作用で硝酸が分解しているのかもしれませんが，詳細な機構が解りません。ご指導頂ければ幸いです。

回答 詳細な反応機構は分かりません。ご自分で原著論文を調べて下さい。酸化還元反応ですから，アルコールが硝酸を還元し，硝酸がアルコールを酸化しています。しかし，アルコールの場合には還元剤だとはあまり言いませんので，硝酸の方が能動的に酸化しているかもしれません。

濃硝酸の反応ではHNO<sub>3</sub>はNO<sub>2</sub>に還元され，O<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>は発生しないと思います。O<sup>2-</sup>はOH<sup>-</sup>よりも強い塩基性で，酸性では不安定であり，余っていれば直ちにH<sub>2</sub>Oになります。さらに，赤褐色のNO<sub>2</sub>は無色のN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と会合平衡になります。

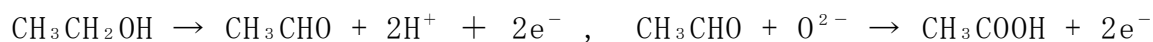


希硝酸の反応ではHNO<sub>3</sub>はNOに還元され，O<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>は発生しないと思います。不安定なO<sup>2-</sup>はやはりH<sub>2</sub>Oになります。さらに，無色のNOは空气中で酸素O<sub>2</sub>で酸化されて赤褐色のNO<sub>2</sub>になります。

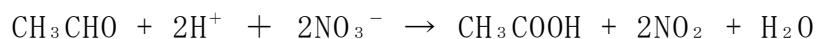
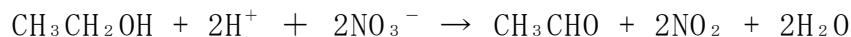


上の反応のうち、濃硝酸の反応の方が優勢だと思いますが、程度の問題ですので、希硝酸の反応も少し起こっているかもしれません。

エタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ は、アセトアルデヒド $\text{CH}_3\text{CHO}$ （エタノールよりも還元力が強い）を経て酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ に二段階で酸化されると思います。



濃硝酸が反応すると仮定して、以上の式をまとめます。



さらに、ノックスについては  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

となると思います。しかしながら、ここで導いた化学反応式はあくまでも見かけのものであり、最初の反応物と最後の生成物の間の化学量論的關係を示したにすぎず、とても反応機構と言えるようなものではありません。詳細な反応機構については、ご自分で原著論文を調べて下さい。または、化学反応論の専門家に質問して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：林 孝也 日時：2007年03月15日 22時17分54秒

芦田先生

質問457の林です。ご回答を頂きました事に心から感謝申し上げます。質問の仕方に不備があって、小生の意図したものではありませんでした。

実は単純に硝酸とエタノール間の反応では無く、そこに白金が関与した反応でした。赤外スペクトルからの情報では白金とエタノールの分解物？との化合物が生成しているように思われます。したがって、硝酸とエタノールの反応機構が解明できれば、その中間体と白金との反応が誘導できるかと考え、単純化した形で質問したのが間違っていました。

今回のご教授を基に再度考えてみます。有り難うございました。

---

名前：鈴木武 日時：2007年02月25日 19時43分35秒

金属の腐食について勉強しています。黄銅についてやっているのですが、黄銅が $\text{NaCl}$ 中でどのように反応するかがわかりません。教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2007年03月16日 23時40分00秒

鈴木武 様

質問458 金属の腐食について勉強しています。黄銅についてやっているのですが、黄銅が $\text{NaCl}$ 中でどのように反応するかがわかりません。教えてください。

回答 この質問は守備範囲を超えていますので、詳しいことは腐食・防食関係の専門家に質問して下さい。また質問277, 254, 241, 210, 184の回答もご覧下さい。

乾燥空気中で黄銅を塩化ナトリウムの粉末に入れても、腐食電流が流れるわけではありませんから、腐食が特別に加速されるとは思えません。乾燥空気中とほぼ同様に、黄銅表面が酸化物や炭酸塩に非常にゆっくりと変化していきただけだと思います。湿った空気中で黄銅を塩化ナトリウムの粉末に入れると、乾燥空気中

よりも腐食が少しだけ加速されるかもしれません。この場合には、黄銅表面が水酸化物や炭酸塩に変化していくと思います。約800℃の高温で塩化ナトリウムを融解して、それに黄銅を部分的に入れると、特に空気中に出ている部分の表面が急速に酸化物に変化すると思います。その他、質問内容とは関係ありませんが、塩化ナトリウム水溶液に黄銅を入れる場合は、局部電池等による腐食電流が増加し、湿った空气中で黄銅を塩化ナトリウムの粉末に入れるときよりも腐食が少しだけ加速されるかもしれません。また、金属と塩素イオンが錯体を形成し、錯イオンとなって溶出して、腐食が少しだけ加速されることも考えられます。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：平山 満 日時：2007年03月27日 18時38分27秒

溶解度積とpHに関する質問です。いくつかの水酸化物の溶解度積がわかっている状態で、pHのみを与えられたところでその水酸化物が沈殿するか否かを判別できるのでしょうか。そのような計算方法があれば教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2007年03月31日 00時05分00秒

平山 満 様

**質問459** 溶解度積とpHに関する質問です。いくつかの水酸化物の溶解度積がわかっている状態で、pHのみを与えられたところでその水酸化物が沈殿するか否かを判別できるのでしょうか。そのような計算方法があれば教えてください。

**回答** 当然のことですが、陽イオンの濃度を与えられていなければ計算できません。陽イオンにもよりますが、水酸化物が沈殿するpHには下限と上限が存在することがあります。例えば定性分析において、アルミニウムイオン $Al^{3+}$ の場合には塩化アンモニウム-アンモニア水の緩衝液を用いてpH=9~10付近で水酸化物 $Al(OH)_3$ を沈殿させます。なぜならば、水酸化ナトリウムのような強塩基ではアルミン酸イオン $Al(OH)_4^-$ を生じて沈殿しない（瞬間的に沈殿を生じても直ちに溶解する）ためです。この上限のpHは錯イオンの安定度定数から推定できると思いますが、詳細については省略します。

以下では水酸化物が沈殿するときのpHの下限について説明します。アルミニウムイオンの溶解度積 $K_{sp}$ 、pH、水のイオン積 $K_w$ の定義はそれぞれ次式のようになります。

$$K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3, \quad pH = -\log_{10}[H^+], \quad K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

そこで、pHから水素イオン濃度を求め、それから水酸化物イオン濃度を求めます。

$$[H^+] = 10^{-pH} \rightarrow [OH^-] = K_w / [H^+]$$

溶解度積は沈殿を生じたときの澄み液に含まれる濃度の積ですから、沈殿を生じる下限に相当します。それゆえ、与えられた陽イオンの初濃度 $[Al^{3+}]_0$ 、与えられたpHから求めた水酸化物イオンの初濃度 $[OH^-]_0$ と沈殿を生じるpHの上限における $[OH^-]_U$ を用いて、次の式が成り立てば水酸化物の沈殿を生じます。

$$K_{sp} < [Al^{3+}]_0 [OH^-]_0^3, \quad [OH^-]_0 < [OH^-]_U$$

ただし、たとえ最初は $[OH^-]_0 > [OH^-]_U$ であっても、沈殿を生じている最中の水酸化物イオン濃度 $[OH^-]_P$ が $[OH^-]_P < [OH^-]_U$ となれば、やはり沈殿を生じます。注意して下さい。

沈殿を生じてpHがほぼ一定に保たれるほど十分に濃いpH緩衝液を使用した場合には、次式が成り立つまで沈殿が生じます。

$$K_{sp} = ([Al^{3+}]_0 - X) [OH^-]_0^3, \quad X = [Al^{3+}]_0 - [Al^{3+}]$$

ここでXは、沈殿によるアルミニウムイオン濃度の減少量となります。

pH緩衝液を使用しないで、非常に薄い濃度の強塩基を用いてpHを与えた場合には、アルミニウムイオン濃度の減少量と水酸化物イオン濃度の減少量が1:3の割合になります。沈殿によるアルミニウムイオン濃度の減少量をYとすると、次式が成り立つまで沈殿が生じます。

$$K_{sp} = ([Al^{3+}]_0 - Y) ([OH^-]_0 - 3Y)^3$$

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：上野健太      日時：2007年03月24日 02時46分55秒

現在金型製作の仕事をしております。最近放電加工の面が粗くなって困っています。以前まで銅（タフピッチ銅）に鉄（S50C）をろう付けしたもので放電加工をしていましたが、取引先の関係で、現在は銅（タフピッチ銅らしい）のみの電極を使用しています。放電の条件は同じなので、これが原因（電気・熱伝導率？）だと思うのですが、放電加工油も劣化気味（黄色を帯び始め、スラッジも全てもろ過ぎずに溜まってきています）なので、はっきりしたことがいえません。実験もできないので、どうか教えてください。上司は銅の成分が少し違うからだと言うのですが。

---

名前：芦田 実      日時：2007年04月01日 18時40分00秒

上野健太 様

**質問460** 現在金型製作の仕事をしております。最近放電加工の面が粗くなって困っています。以前まで銅（タフピッチ銅）に鉄（S50C）をろう付けしたもので放電加工をしていましたが、取引先の関係で、現在は銅（タフピッチ銅らしい）のみの電極を使用しています。放電の条件は同じなので、これが原因（電気・熱伝導率？）だと思うのですが、放電加工油も劣化気味（黄色を帯び始め、スラッジも全てもろ過ぎずに溜まってきています）なので、はっきりしたことがいえません。実験もできないので、どうか教えてください。上司は銅の成分が少し違うからだと言うのですが。

**回答** このホームページは無機化学系（または物理化学系）の研究室で作っています。この質問は高度な実際的内容を含んでおり、守備範囲を超えています。詳細については放電加工の専門家に質問して下さい。実験したわけではありませんので、想像を含めて回答します。

新しい電極材料がタフピッチ銅ではなく、銅タングステン等の別の材料ではありませんか。そうならば上司が言われる様に銅の成分が少し違うから、最適な加工条件が異なると考えられます。以前の電極と新しい電極が同じタフピッチ銅（純度99.90%以上）ならば、微量成分による違いは考え難いと思います。

純銅の融点は約1083℃であり、タフピッチ銅は99.90%以上の純度ですから、融点は純銅と同じだと思います。純鉄の融点は約1535℃であり、炭素鋼（S50C）には炭素、ケイ素、マンガン等が合わせて2%前後含まれていますが、融点は純鉄とほとんど変わらないと思います。したがって、タフピッチ銅とS50Cでは融点に500℃近い開きがあります。以前の電極形状が不明ですが、電極先端がS50Cならば

融点の違いが大きく影響している可能性があります。

純銅と純鉄では比抵抗（電導度の逆数）が約10倍ほど鉄の方が大きくなっています。ろう付けのろうは銅ろうか黄銅ろうでしょうか。何れにしてもろうの厚みが他と比較して薄いと思いますので、その比抵抗は無視します。S50Cの形状が不明ですが、銅よりも電流が流れ難く、この部分で少しだけ電圧降下等が起こっている可能性があります。以前の電極先端がタフピッチ銅ならば、S50Cの電圧降下等の分だけ以前の電極先端のパルス電圧が低い可能性があります。さらに、パルス形状も少し違うかもしれません。新しい電極の方が加工速度が少し大きくありませんか。

以上より3つの可能性が想像できます。加工速度が少し小さくなるかもしれませんが、新しい電極ではパルス幅を小さくしたらどうでしょうか。表面粗さも少し小さくなるかもしれません。詳細については、例えば下記のホームページをご覧ください。その他として、電極の保持治具が変わったとか、加工油の種類（成分）が変わったとか、他の人が放電加工機を使用したため以前とは極性が逆になっているようなことはありませんか。

[www.kochi-tech.ac.jp/library/ron/2000/mec/1010113.pdf](http://www.kochi-tech.ac.jp/library/ron/2000/mec/1010113.pdf)

[http://www.eastern-tech.co.jp/contents/5\\_edm/edm/index.html](http://www.eastern-tech.co.jp/contents/5_edm/edm/index.html)

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前：赤井 祐子      日時：2007年04月04日 12時53分30秒

フェノールフタレインについての質問です。酸度を中和滴定法で測定することになったのですが、フェノールフタレインは、1%と0.1%のどちらの滴定用指示薬を使えばいいのでしょうか。宜しくお願いします。

---

名前：芦田 実      日時：2007年04月20日 15時55分00秒

赤井 祐子 様

**質問461** フェノールフタレインについての質問です。酸度を中和滴定法で測定することになったのですが、フェノールフタレインは、1%と0.1%のどちらの滴定用指示薬を使えばいいのでしょうか。宜しくお願いします。

**回答** できるだけ調べましたが、どちらの滴定用指示薬を使えば良いかについて、明確な答えはないようです。別の言い方をすれば、どちらを使用しても良さそうです。例えば、濃度0.1mol/L (=0.1N) の水酸化ナトリウムNaOH水溶液を使用して滴定した場合を考えます。NaOHの滴下量が10mLだったと仮定すると、そこに含まれていたNaOH（または水酸化物イオン）の物質量は $0.1\text{mol/L} \times 0.01\text{L} = 0.001\text{mol}$ になります。濃度1%のフェノールフタレインPP指示薬は、質量1gのPPを約100mLの95%エタノールに溶かして調製すると思います。PPのモル質量（分子量）は318.32g/molですから、PPのモル濃度は $1\text{g} / 318.32\text{g/mol} / 0.1\text{L} \approx 0.03\text{mol/L}$ になります。1回の滴定にPP指示薬を2滴 $\approx 0.1\text{mL}$ 使用したと仮定すると、そこに含まれていたPPの物質量は $0.03\text{mol/L} \times 0.0001\text{L} = 0.000003\text{mol}$ になります。したがって、NaOH（または水酸化物イオン）の物質量的の方が300倍以上多く、しかも滴定実験では1%程度の実験誤差が必ず含まれますから、PP（酸塩基の一種）の量は無視することができます。0.1%のPP指示薬なら、さらに無視することができます。ただし、0.1%のPP指示薬を使用した場合には、誤ってNaOHを滴下し過ぎても、PPによる発色が薄い桃色にしかならないかもしれません。すなわち、当量点を過ぎてしまったことに気が付かない恐れがありますので注意して下さい。1%のPP

指示薬を使用した場合には、NaOHを滴下し過ぎたら濃い赤紫色になりますので、直ぐに分かります（ビュレットからNaOH水溶液を滴下した場合には薄い桃色のところが当量点）。要するに、滴定に使用した酸や塩基の物質質量と比較してPPの物質質量を1/100より小さくすること、当量点におけるPPの色の変化がはっきり分かることに注意すれば良いと思います。後はご自分で計算してみてください。その他、酸度滴定の参考として、下記のホームページもご覧下さい。

<http://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/club/rs-shidou/2.pdf>

<http://www.agri.pref.kanagawa.jp/nosoken/KEIEI/1999/p84.pdf>

<http://www.agri.pref.kanagawa.jp/nosoken/Keiei/1998/129.HTM>

[http://kouryu.pref.fukui.jp/research/b/b\\_5.html](http://kouryu.pref.fukui.jp/research/b/b_5.html)

[http://www.amy.hi-ho.ne.jp/brew/U-ken/memo\\_01\\_acid\\_fruit.html](http://www.amy.hi-ho.ne.jp/brew/U-ken/memo_01_acid_fruit.html)

<http://www.epcc.pref.osaka.jp/center/etech/etc02/kenkyuuhoukoku.pdf>

<http://milk.asm.ne.jp/chishiki/buturi.htm>

<http://www.jewa.jp/kikaku.html>

<http://www.muse.dti.ne.jp/~tojo917/touido.htm>

<http://homepage3.nifty.com/kan-ta/dojyoubunseki/4.pdf>

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：やよい軒 日時：2007年04月11日 14時27分20秒

原子吸光法の実験で、塩化ナトリウムを用いてNaを測定しているのですが、正しい値を出すために塩化ナトリウムを乾燥させる必要があります。これには乾熱滅菌器を使おうと思っているのですが何分ぐらい入れておくべきなのでしょう  
か？

---

名前：芦田 実 日時：2007年04月20日 20時00分00秒

やよい軒 様

**質問462** 原子吸光法の実験で、塩化ナトリウムを用いてNaを測定しているのですが、正しい値を出すために塩化ナトリウムを乾燥させる必要があります。これには乾熱滅菌器を使おうと思っているのですが何分ぐらい入れておくべきなのでしょう  
か？

**回答** 説明不足で、質問の意味が理解できません。原子吸光は水溶液の形で測定しますので、乾燥させる意味がないと思います。原子吸光の校正用を使用するならば、塩化ナトリウムの標準溶液が市販されていますので、それを使用するほうが簡単であり、より正確だと思います。乾燥機等を使用して物質を乾燥させるときは、普通は所定の温度で30分～1時間程度入れておきます。次に、デシケータ一中で室温まで冷まし、天秤で質量を測定します。これを繰り返して、質量が一定になるまで乾燥させます。乾熱滅菌器の構造が不明ですが、密閉される物でしたら、発生した水蒸気が外に排出されませんので、乾燥には適さないと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：高橋 侑大 日時：2007年04月25日 23時33分55秒

化学を学び始めたばかりです。基礎的なことで恐縮ですが、わからないのでど

うか教えてください. 1mol/kgのエタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)水溶液100g中のエタノールの重量と重量パーセント濃度の出し方が解りません. C=12.0, H=1.0, O=16.0を用いて, 分子量を出すと46になって, そこからどうやって計算すればよいのでしょうか? なにとぞ御教示願います.

---

名前 : 芦田 実 日時 : 2007年04月28日 17時40分00秒

高橋 侑大 様

**質問463** 化学を学び始めたばかりです. 基礎的なことで恐縮ですが, わからないのでどうか教えてください. 1mol/kgのエタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)水溶液100g中のエタノールの質量と質量パーセント濃度の出し方が解りません. C=12.0, H=1.0, O=16.0を用いて, 分子量(モル質量)を出すと46.0(g/mol)になって, そこからどうやって計算すればよいのでしょうか? なにとぞ御教示願います.

**回答** 質量モル濃度の定義は, 溶媒(水)1kg(=1000g)中に溶けている溶質の物質量(mol)です. この水溶液は水1kg(=1000g)あたりに1mol(=46.0g)のエタノールが溶けています. ゆえに, 水1kg当たりの水溶液の質量は1000g+46.0g=1046gになります. したがって, 水溶液100g中のエタノールの質量は46.0g×100g/1046g=4.40gになります. 質量パーセント濃度の定義は, 溶液100g中の溶質の質量です. したがって, 質量パーセント濃度は46.0g/1046g×100%=4.40%になります. 要するに, 水1kg当たりの水溶液の質量を求めれば, 後は簡単に解答を求めることができます.

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前 : 高橋 侑大 日時 : 2007年04月28日 18時59分49秒

芦田 実 様

高橋 侑大です. ご回答いただきありがとうございます. 疑問が解けてスッキリしました. 感謝です!

---

名前 : 遠山 甚吉 日時 : 2007年04月19日 15時16分24秒

初めて質問させていただきます. 蒸発による濃縮についてですが温度, 湿度が一定なら溶液の濃縮率は何に影響されるのでしょうか? 液量, 空気と触れる面積, 溶液中のイオンのモル量等いろいろあるのですが教えていただけますか? また濃縮率を求める式等はあるのでしょうか? すいませんがよろしくお願い致します.

---

名前 : 芦田 実 日時 : 2007年04月29日 00時05分00秒

遠山 甚吉 様

**質問464** 初めて質問させていただきます. 蒸発による濃縮についてですが温度, 湿度が一定なら溶液の濃縮率は何に影響されるのでしょうか? 液量, 空気と触れる面積, 溶液中のイオンのモル量等いろいろあるのですが教えていただけますか? また濃縮率を求める式等はあるのでしょうか? よろしくお願い致します.

**回答** 水溶液についての質問でしょうか. だとしたら, 濃縮するに連れて溶質(イオン等)の濃度増加により水(溶媒)の蒸気圧降下(湿度変化)が起こると思いますので, 湿度コントロールしない限りは湿度一定条件での濃縮は不可能でしょ



う。質問の意味が無くなると思います。

純粋な液体の蒸発（洗濯物の乾燥）や固体の溶解についての説明にはネルンストの式が良く用いられます。蒸発速度（溶解速度） $R$ は空気と触れる表面積（固体の表面積） $S$ と表面付近の空気中の蒸気圧勾配（濃度勾配） $\partial P / \partial x$ （または直線近似して  $(P_0 - P) / \Delta x$ ）に比例します。

$$R = D S (\partial P / \partial x) \quad \text{または} \quad R \doteq D S (P_0 - P) / \Delta x$$

ここで、 $D$ は拡散係数（比例定数）、 $P_0$ は表面付近の飽和蒸気圧（相対湿度100%）、 $P$ は表面から離れた位置における蒸気圧（所定の一定湿度）、 $\Delta x$ は拡散層の厚み（ $P_0$ と $P$ の位置の距離）です。したがって、表面積 $S$ が大きいほど、湿度 $P$ が小さいほど、風を送って（かくはんして）拡散層の厚み $\Delta x$ を小さくするほど蒸発速度 $R$ が大きくなります。拡散係数 $D$ を大きくするには、風を送る方法、温度を上げて気体分子の速度を大きくする方法および空気の圧力を下げて気体分子の平均自由行程を大きくする方法があると思います。空気を減圧しても水の飽和蒸気圧 $P_0$ は変化しませんので、ほぼ湿度 $P$ 一定で濃縮できると思います。空気の減圧による効果が濃縮速度 $R$ に最も大きく影響するかもしれませんが。なお、溶液の濃縮の場合には溶質（イオン等）の濃度変化も当然ながら飽和蒸気圧 $P_0$ すなわち蒸発速度 $R$ に影響します。しかし、始めに述べた様に湿度一定の条件に適合しないと思います。

速度論的な濃縮速度 $R$ と違って、濃縮率は平衡論的な値だと思います。上のネルンストの式から $P_0 = P$ になったとき蒸発速度が $R = 0$ になります。すなわち、溶質の濃度増加により飽和蒸気圧 $P_0$ が降下して所定の絶対湿度 $P$ と等しくなったときが濃縮の限界だと思います。さらに、濃縮するためには空気を入れ換えて、湿度を下げるしかありません。この限界を濃縮率と定義するならば、溶質の限界濃度と飽和蒸気圧 $P_0$ の関係を化学便覧等で調べるか、ご自分で測定して、初濃度と限界濃度から濃縮率を計算するしかないと思います。なお、濃縮現象なので希薄溶液ではありませんからラウールの法則等は成立しないと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：遠山 甚吉      日時：2007年05月13日 23時36分02秒

芦田 実 様

大変詳しいご説明本当にありがとうございました。非常に参考になりました。

---

名前：宮本 恵子      日時：2007年04月21日 20時52分09秒

油脂の酸敗実験で、過酸化価の方法で行ったのですが『0.01Mチオ硫酸ナトリウム溶液（ $f=1.000$ ）1mLに相当する過酸化物のmg当量，0.01の算出根拠』の意味がよく分かりません。教えてください！

---

名前：芦田 実      日時：2007年04月29日 14時50分00秒

宮本 恵子 様

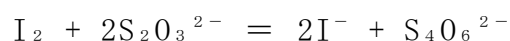
**質問465** 油脂の酸敗実験を過酸化価の方法で行ったのですが、0.01M（ $F=1.000$ ）チオ硫酸ナトリウム水溶液の1mLに相当する過酸化物のmg当量が0.01meqである意味がよく分かりません。算出根拠を教えてください！

**回答** 酸化還元反応の1g当量（1eq）は電子1個に相当する量です。過酸化価は、

1kgの試料にヨウ化カリウムKIを加えたときに遊離するヨウ素 $I_2$ のmg当量数(電子数)であり, 当然ながらチオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ のmg当量数(電子数)と等しくなります. これらに關係する酸化還元の半反応と標準電極電位は



標準電極電位がより負側の半反応が左に, より正側の半反応が右に進みます.



ヨウ素は1個当たり電子2個を受け取って反応しますので,  $1\text{mol} = 2\text{eq}$ です. また, チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ は1個当たり電子1個を放出して反応しますので,  $1\text{mol} = 1\text{eq}$ です. ゆえに, 濃度が $C = 0.01\text{M}$  ( $F = 1.000$ ) で体積が $V = 1\text{mL}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液のmg当量は次のようになります.

$$CFV = 0.01\text{mol/L} \times 1.000 \times 0.001\text{L} = 0.01000\text{eq/L} \times 0.001\text{L} = 0.00001\text{eq} = 0.01\text{meq}$$

さらに, 試料の質量を $S(\text{kg})$ とすると, 過酸化物価は次式のようになります.

$$\begin{aligned} \text{過酸化物価 (meq/kg)} &= C(\text{eq/L}) FV(\text{L}) / S(\text{kg}) \times 1000(\text{meq/eq}) \\ &= 0.01(\text{eq/L}) \times FV(\text{L}) / S(\text{kg}) \times 1000(\text{meq/eq}) = FV / S \times 10 \text{ meq/kg} \end{aligned}$$

過酸化物価については参考として, 下記のホームページもご覧ください.

<http://www.jfrl.or.jp/modules/news/article.php?storyid=26>

[http://www.tcn.zaq.ne.jp/kanno/public\\_html/oil.htm](http://www.tcn.zaq.ne.jp/kanno/public_html/oil.htm)

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前 : 宮本 恵子      日時 : 2007年04月30日 13時37分22秒<

芦田 実 様

丁寧な解説でわかりやすかったです. ご回答ありがとうございました!

---

名前 : のじこ      日時 : 2007年04月21日 11時39分37秒

酸化還元滴定の分野で, 2価の鉄をヨウ素を用いて滴定できないのはなぜですか?

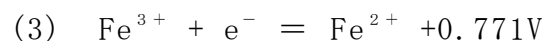
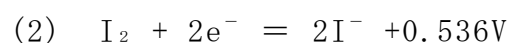
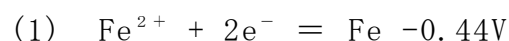
---

名前 : 芦田 実      日時 : 2007年04月30日 00時15分00秒

のじこ 様

質問466 酸化還元滴定の分野で, 2価の鉄をヨウ素を用いて滴定できないのはなぜですか?

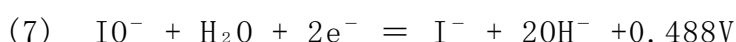
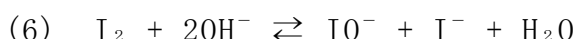
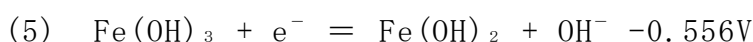
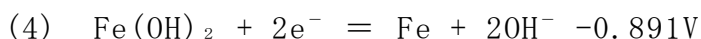
回答 結論から先に言えば, 酸性水溶液中では鉄(II)イオンとヨウ素が酸化・還元反応しないからです. これらに關係する酸化還元の半反応と標準電極電位は



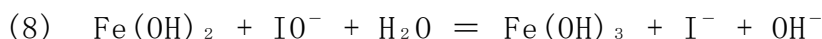
標準電極電位がより負側の半反応が左に, より正側の半反応が右に進みます. 式(1)と式(2)を組み合わせようとしても, 鉄(II)イオン $Fe^{2+}$ が生成物側になるため,

うまく反応しません．式(2)と式(3)を組み合わせようとしても，ヨウ素 $I_2$ と鉄(II)イオン $Fe^{2+}$ が両方とも生成物側になるため，うまく反応しません．

塩基性水溶液中では，ヨウ素は次亜ヨウ素酸イオン $IO^-$ とヨウ化物イオン $I^-$ に不均化します．水酸化鉄(II)が極めて酸化され易く，その一部が水中に溶けている酸素で水酸化鉄(III)に酸化されてしまい，定量性が損なわれます．さらに，水酸化鉄(II)と水酸化鉄(III)が水にほとんど溶けないため，水酸化鉄(II)の沈殿の内部まではヨウ素によって水酸化鉄(III)に酸化されず，定量性が損なわれると思います．実験する場合には，窒素ガスを充分に通じて酸素を追い出した水に水酸化鉄(II)とヨウ素の2つを別々に加え，さらに窒素ふん囲気中で滴定する必要があります．しかし，うまく滴定できず，実験は多分失敗すると思います．これらに関する酸化還元の半反応と標準電極電位は



式(5)と式(7)を組み合わせれば，酸化・還元反応式は一応できます．しかし，前述した様な理由でうまく滴定できないと思います．



埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：吉川拓哉　　日時：2007年04月15日 00時45分36秒

somogyi-nelson法の反応式を教えてください．そして，somogyi試薬を1mLマルトース溶液に加えた場合に反応するマルトースは何molでしょうか？よろしくお願ひします．

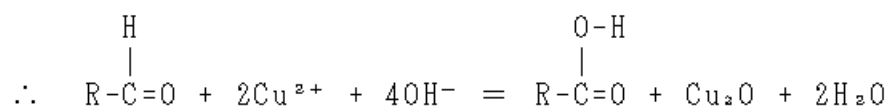
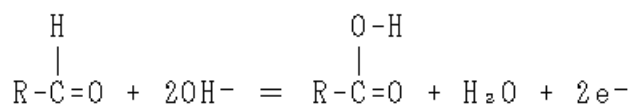
---

名前：芦田 実　　日時：2007年04月30日 15時40分00秒

吉川拓哉 様

**質問467** somogyi-nelson法の反応式を教えてください．そして，somogyi試薬を1mLマルトース溶液に加えた場合に反応するマルトースは何molでしょうか？よろしくお願ひします．

**回答** 還元糖 $R-CHO$ にsomogyi試薬を加えたときの反応式は次の様になると考えられます．還元糖のアルデヒド基（ヘミアセタール構造）が酸化されてカルボン酸になり，同時に銅(II)イオンが還元され，塩基性なので酸化銅(I)になります．



続いてnelson試薬を加えると、酸化銅(I)が溶解して銅(I)イオンの錯体に変化して黄緑色～深青色になると考えられます(反応式は省略)。

2つ目の質問は全く意味がありません。somogyi試薬を調製するとき、銅(II)イオンの濃度を正確に決定することなど、面倒くさくて考えられません。また、調製時に生じた微量の沈殿をろ過して使用するそうです。さらに、この反応は還元糖の定量が目的ですから、somogyi試薬すなわち銅(II)イオンを過剰に添加しているはずで、したがって、銅(II)イオンの正確な濃度は不要です。二糖類のマルトースにはヘミアセタール構造が1つ残っていますので、上式よりマルトース：銅(II)イオン=1:2のモル比で反応します。密度が約1.09g/mLの10%硫酸銅40 mLを使用し、最終的にsomogyi試薬1000mLを調製していると仮定します。無水硫酸銅のモル質量は159.6g/molですから、somogyi試薬1mL中には無水硫酸銅として約4.4gが、すなわち銅(II)イオンが約0.028mol含まれています。したがって、約0.014molのマルトースと反応します。しかし、過剰のマルトースが残りますので、この計算を定量には使えません。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：迷える化学部部長      日時：2007年04月20日 17時21分34秒

液体磁石について質問です。液体磁石はどんなところで利用されるものなのですか。

---

名前：芦田 実      日時：2007年05月08日 00時10分00秒

迷える化学部部長 様

**質問468** 液体磁石について質問です。液体磁石はどんなところで利用されるものなのですか。

**回答** 液体磁石には2種類あると思います。1つ目は1960年代に開発された物で、酸化鉄(II)鉄(III)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のコロイドけん濁液であり、磁性流体と呼ばれています。これは回転軸のシール、ダンパー、スピーカー、センサー、磁区観察(例えばフロッピーディスクの記憶領域の観察)など多種に応用されています。2つ目は数年前に発見された物で、塩化鉄(III)酸1-ブチル-3-メチル-イミダゾリウムという化学物質であり、磁性イオン液体と言う通称で呼ばれています。この物質はまだこれからで、現在はこれの生産や研究が活発に行われているところだそうです。詳細については、例えば下記のホームページをご覧ください。

<http://www.rigaku.co.jp/rms/technology/tech01.html>

<http://www.nok.co.jp/jisei.html>

[http://www.sigma-hc.co.jp/magnetic\\_fluid.html](http://www.sigma-hc.co.jp/magnetic_fluid.html)

<http://www.sigma-hc.co.jp/domain.html>

<http://www.ferrotec.co.jp/products/magnetism/magnetic/magnetic.html>

<http://www.kodama.hc.uec.ac.jp/protrudeflow/magfluid/index.html>

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E7%A3%81%E6%80%A7%E6%B5%81%E4%BD%93>

<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/info/bmim.html>

<http://www.sci-news.co.jp/news/200411/161119.htm>

[http://tech.braina.com/2004/1129/other\\_20041129\\_001\\_\\_\\_\\_.html](http://tech.braina.com/2004/1129/other_20041129_001____.html)

<http://www.my-pharm.ac.jp/~physchem/hayashi.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：宮本 恵子 日時：2007年04月29日 10時34分39秒

先日質問したばかりなのですが、この前石けんの実験を行ったのですが「パルミチン酸からなる油脂（トリパルミチン）3モルを用いて、K-石けんを作成するとき、KOHは何g必要で、石けんは何gできるか？」という問題で悩んでいます。化学が分からず計算等はいつも苦戦しています。どのように計算すればいいか教えてください！

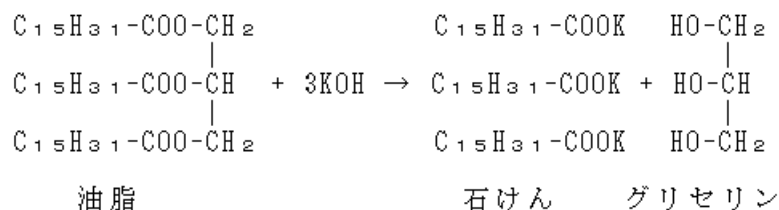
---

名前：芦田 実 日時：2007年05月08日 01時30分00秒

宮本 恵子 様

**質問469** 先日質問したばかりなのですが、この前石けんの実験を行ったのですが「パルミチン酸からなる油脂（トリパルミチン）3モルを用いて、K-石けんを作成するとき、KOHは何g必要で、石けんは何gできるか？」という問題で悩んでいます。化学が分からず計算等はいつも苦戦しています。どのように計算すればいいか教えてください！

**回答** この油脂はパルミチン酸3分子とグリセリン1分子が脱水縮合したエステルです。これを3mol使用すると最大9molのカリウム石けん、すなわちパルミチン酸カリウム $C_{15}H_{31}COOK$  ( $9mol \times 294.51g/mol = 2650.59g$ )ができます。したがって、これをけん化（加水分解）するためには最低限9molのKOH ( $9mol \times 56.11g/mol = 504.99g$ )が必要になります。



埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

---

名前：宮本恵子 日時：2007年05月12日 20時00分30秒

芦田 実様

質問に対するご回答ありがとうございました。もう一度自身で解けるよう復習したいと思います！

---

---

名前：林 慎 日時：2007年05月10日 18時28分33秒

芦田 実 様

現在実験をしております。Fe/Co 2.5wt% @ Y型ゼオライトをエタノール40mL中に加えて触媒担持法によりSampleを作っております。現在の2.5wt%から4倍の濃度の10wt%のSampleを作ろうと思った時に計算でつまづいたので、ご教授の程よろしく願いいたします。現在用いている試薬は、酢酸鉄(II)(分子量:144)0.048g, 酢酸コバルト(II) 四水和物(分子量:249.08)0.065g, Y型ゼオライト0.51gでこの条件が、4倍の10wt%になった際の質量と計算方法、wt%の意味も出来ればご教授の程よろしく願いいたします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年05月11日 23時50分00秒

林 慎 様

質問470 芦田 実 様 現在実験をしております、Fe/Co 2.5wt% Y型ゼオライトをエタノール40mL中に加えて触媒担持法によりSampleを作っております。現在の2.5wt%から4倍の濃度の10wt%のSampleを作ろうと思った時に計算でつまずいたので、ご教授の程よろしく願いいたします。現在用いている試薬は、酢酸鉄(II) (分子量144(g/mol)) 0.048g, 酢酸コバルト(II)四水和物 (分子量249.08(g/mol)) 0.065g, Y型ゼオライト0.51gでこの条件が、4倍の10wt%になった際の質量と計算方法、wt%の意味も出来ればご教授の程よろしく願いいたします。

回答 最初に、酢酸鉄(II)のモル質量(分子量)が間違いで、正しくは173.93g/molだと思います。鉄のモル質量(原子量)が55.85g/molですから、酢酸鉄(II) 0.048gに含まれる鉄の質量 $W_1$ は

$$W_1 = 0.048\text{g} \times 55.85\text{g/mol} / 173.93\text{g/mol} \doteq 0.015\text{g}$$

同様に、コバルトのモル質量(原子量)が58.93g/molですから、酢酸コバルト(II)四水和物0.065gに含まれるコバルトの質量 $W_2$ は

$$W_2 = 0.065\text{g} \times 58.93\text{g/mol} / 249.08\text{g/mol} \doteq 0.015\text{g}$$

さらに、Y型ゼオライトの質量 $W_3$ が間違いで、正しくは $W_3 = 0.57\text{g}$ ではないですか。例えば、他人の書いた数字を読み間違えていませんか。もしも、そうだとすると、触媒担持法によりSampleを作ったときに、酢酸、水、エタノールは除去されてしまうと思いますので、Sampleの全質量 $W$ は

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = 0.015\text{g} + 0.015\text{g} + 0.57\text{g} = 0.60\text{g}$$

したがって、Sampleの全質量 $W$ にたいして鉄とコバルトがそれぞれ2.5wt%含まれることとなります。

$$\text{質量百分率} = W_1 / W \times 100\% = W_2 / W \times 100\% = 0.015\text{g} / 0.60\text{g} \times 100\% = 2.5\text{wt}\%$$

10wt%のSampleを作るときの質量は、上の式を変形して逆算すれば求まります。Sampleの全質量 $W$ が指定されていませんので、詳細については省略します。

Y型ゼオライトの質量が0.51gで正しいとしたら、Sampleの全質量が $W = 0.54\text{g}$ になりますので、鉄とコバルトがそれぞれ約2.8wt%含まれることとなります。または、担持が不完全で鉄とコバルトにロスがでた可能性もあります。この場合には、それぞれ約0.0135gしか担持できなかったことを何らかの方法で調べたこととなります。もしもそうならば、10wt%のSampleは作れない恐れがあります。なお、触媒担持法のやり方がはっきりとは分かりませんが、Y型ゼオライトに元々含まれていたナトリウム等が鉄やコバルトとイオン交換して失われる可能性もあると思います。それによるSampleの全質量 $W$ の変化(すなわちY型ゼオライトの質量 $W_3$ の減少)については、上の計算では考慮していませんので注意して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：山下賢治 日時：2007年05月11日 12時28分23秒

100°Cの湯の温度を95°Cへ下げる場合と、50°Cの湯の温度を45°Cへ下げる場合に、5°Cの水を使うとどちらのほうが多く水を必要とするのでしょうか。

名前：芦田 実 日時：2007年05月17日 14時10分00秒

山下賢治 様

質問471 100℃の湯の温度を95℃へ下げる場合と、50℃の湯の温度を45℃へ下げる場合に、5℃の水を使うとどちらのほうが多く水を必要とするのでしょうか。

回答 冷却方法が詳しく書かれていません。それによって答えが変わる様な気がします。熱量Q (J)，湯や水の質量W (g)，圧力一定における比熱C (J/(K·g))，温度T (K)の間の関係は $Q = W C T$ になると思います。下表のように水の比熱と密度D (g/mL)は温度によって少し変化します。例えば、湯の温度が $T_1 = 100^\circ\text{C}$ から $T_2 = 95^\circ\text{C}$ に自然に下がるために、放出しなければならない熱の変化量 $\Delta Q$ は

$$\Delta Q = W(C_1 T_1 - C_2 T_2) \quad \text{または近似的に} \quad \Delta Q \doteq W C (T_1 - T_2)$$

になります。同じ質量(例えば $W = 100\text{g}$ )で計算しても、冷却前の体積を同じ(例えば $V = 100\text{mL}$ )にして計算しても、100℃の湯の温度が95℃へ下がる場合のほうが、50℃の湯の温度が45℃へ下がる場合よりもわずかに多くの熱量を放出する必要があります。しかし、風呂の温度を下げる様に湯の中に $T_3 = 5^\circ\text{C}$ の水を入れて混ぜる方法では、水の温度が5℃から95℃に上がる場合と5℃から45℃に上がる場合では、受け取れる熱量すなわち必要な水の質量 $W_3$ が大きく異なります。

$$W = V D \quad \text{または} \quad V = W / D$$

$$W_3 = -\Delta Q / (C_3 T_3 - C_2 T_2) \quad \text{または} \quad W_3 \doteq -\Delta Q / \{C(T_3 - T_2)\}$$

言い換えると、ほぼ同じ熱量 $\Delta Q$ なので水の質量 $W_3$ が小さいほど、温度 $T_2$ を上げることができます。すなわち、湯の温度を下げると思えるよりも、水の温度を上げると考えた方が分かりやすい問題です。したがって、水を入れて風呂の温度を下げる様な方法では、50℃の湯の温度を45℃へ下げる方が水の温度変化が小さいため、多くの水を必要とします。

質量W g	温度T ℃	比熱C J/(K·g)	→	温度T ℃	比熱C J/(K·g)	熱量 $\Delta Q$ J
100	100	4.2156	→	95	4.2100	+2161.0
5.703	5	4.2019	→	95	4.2100	-2161.0
100	50	4.1804	→	45	4.1792	+2095.6
12.54	5	4.2019	→	45	4.1792	-2095.6

体積V mL	密度D g/mL	質量W g	温度T ℃	比熱C J/(K·g)	→	温度T ℃	比熱C J/(K·g)	熱量 $\Delta Q$ J
100	0.95835	95.835	100	4.2156	→	95	4.2100	+2071.0
100	0.98805	98.805	50	4.1804	→	45	4.1792	+2070.6

熱交換機を用いて5℃の冷却水を一定速度で流す様な方法では、湯と水の温度差が小さいほど熱交換の効率が悪いと思いますので、50℃の湯の温度を45℃へ下げる方が時間が長くかかり、多くの水を必要とすると思います。ただし、この方法では湯のかくはん速度(かくはん効率)や冷却水の流速が大きく影響するかもしれません。さらに、冷却後に熱交換機から排出される水の温度の違いを無視しています。以上、2つの方法を考えましたが、両方とも容器の壁からの熱放射による冷却や対流による湯の表面での冷却、容器と湯の熱容量の大小等は無視しています。実際に測定した場合には、必ずしも結果や数値が一致するとは限りませんので、注意して下さい。この2つ以外にも冷却方法があるかもしれません。例え

ば、冷却後に熱交換機から排出される水の温度は同じでないといけないのか。もしも、違っても良いのならば、冷却水の流速を自由に変えることができ、これによって答えが変わる可能性があります。省エネやコスト削減を考えるとこれは大きな問題であり、この温度が質問に書いてありませんので考えようがありません。後はご自分で考えて下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：おおた 日時：2007年04月03日 12時13分30秒

学校の授業で、セルロースについて習いました。セルロースは混酸とエステル化して、ニトロセルロースになるということでした。そこで私は疑問に思いました。ジニトロセルロースとトリニトロセルロースがあつて、なぜ、モノニトロセルロースは無いのでしょうか？また、ジニトロセルロースは、2, 3, 6番の炭素のOHのうち、どれとどれがエステル化されるのでしょうか？どうかお教えてください。

---

名前：おおた かずひろ 日時：2007年04月04日 09時08分11秒

昨日質問させて頂いたおおたです。すみませんが質問に『2, 3, 6番の炭素のOHがエステル化されるアセチルセルロース（ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース）の場合もニトロセルロースと同様でしょうか？』を書き忘れていました。どうかよろしくお願い致します。

---

名前：芦田 実 日時：2007年05月19日 22時20分00秒

おおた かずひろ 様

**質問472** 学校の授業で、セルロースについて習いました。セルロースは混酸とエステル化して、ニトロセルロースになるということでした。そこで私は疑問に思いました。ジニトロセルロースとトリニトロセルロースがあつて、なぜ、モノニトロセルロースは無いのでしょうか？また、ジニトロセルロースは、2, 3, 6番の炭素のOHのうち、どれとどれがエステル化されるのでしょうか？さらに、2, 3, 6番の炭素のOHがエステル化されるアセチルセルロース（ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース）の場合もニトロセルロースと同様でしょうか？どうかお教えてください。

**回答** このホームページは無機化学系（または物理化学系）の研究室で作っています。この質問は守備範囲をかなり超えていますので、詳細については有機化学の専門家に質問して下さい。回答が遅くなって申し訳ありませんでした。いろいろと調べましたが、2, 3, 6番の炭素のOHのうちどれが先にエステル化されるかはよく分かりませんでした。

セルロースは数千個のグルコースが脱水縮合してできています。これをニトロ化するには混酸に10時間前後浸ける必要があります。したがって、モノニトログルコース、ジニトログルコース、トリニトログルコースの混合物が連結した構造になっていると考えられます。それゆえ、純粋なジニトロセルロースやトリニトロセルロース等を合成したり、精製することはできません。また、2, 3, 6番の炭素のOHのうちどれが先にエステル化されるかは、あまり意味がない様な気がします。グルコース単位当たりのニトロ基の平均数が1.7~2.5の物を弱綿薬、2.5~2.6の物をピロ綿薬、2.7~2.8の物を強綿薬等と呼んで区別しているそうです。また、ニトロ化の程度によって用途が異なるそうです。したがって、混酸に浸ける時間



を短くすれば、ニトロ基の平均数が1.0以下の物や1.0前後の物もできるはずですが、そうしないのは、モノニトロセルロースにあまり使い道がないためだと思います。ニトロセルロースについては参考として、下記のホームページもご覧下さい。なお、アセチルセルロースも同様の混合物だと思います。

<http://www.tennoji-h.oku.ed.jp/tennoji/oka/2006/06ko3-39.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：ウエスギ 日時：2007年05月19日 10時46分48秒

20℃において、水100gに塩化ナトリウムを溶かしていくと36gで飽和水溶液となった。この飽和水溶液の密度は $1.2\text{g/cm}^3$ である。この飽和水溶液のモル濃度を求めよという問題です。ご解答、よろしくお願い致します。できれば2007/5/21までお願いいたします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年05月24日 00時40分00秒

ウエスギ 様

質問473 20℃において、水 $W_1=100\text{g}$ に塩化ナトリウムを溶かしていくと $W_2=36\text{g}$ で飽和水溶液となった。この飽和水溶液の密度は $D=1.2\text{g/cm}^3 (=1.2\text{g/mL})$ である。この飽和水溶液のモル濃度を求めよという問題です。ご解答、よろしくお願い致します。

回答 ホームページに書いてあるように、急ぎの質問は原則としてお断りしています。多忙であるためです。また、私が満足するような丁寧な回答を作成するためには、長い時間がかかるためです。

塩化ナトリウムのモル質量（式量，分子量）が $M=58.44\text{g/mol}$ ですから、この飽和水溶液に溶けている塩化ナトリウムの物質質量 $n$  (mol)は

$$n = W_2 / M = 36\text{g} / 58.44\text{g/mol} = 0.616\text{mol}$$

この飽和水溶液の全質量 $W$ は

$$W = W_1 + W_2 = 100\text{g} + 36\text{g} = 136\text{g}$$

ですから、その体積 $V$ は

$$V = W / D = 136\text{g} / 1.2\text{g/mL} = 113\text{mL} = 0.113\text{L}$$

したがって、この飽和水溶液のモル濃度 $C$  (mol/L)は

$$C = n / V = 0.616\text{mol} / 0.113\text{L} = 5.45\text{mol/L}$$

となります。なお、食塩水（塩化ナトリウム水溶液）の調製方法の詳細については、私のホームページの溶液の作り方（濃度計算と調製方法）をご覧下さい。ご質問とは温度が違いますが、計算方法、調製方法、注意事項などが説明してあります。インターネット上で計算することも可能ですし、説明と計算のプログラムをダウンロードすることも可能です。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：富岡 由貴 日時：2007年05月22日 00時19分52秒

この問題が解けません。空気中には酸素が20.95vol%含まれ、残りはほとんど窒素である。あらゆる気体が同温・同圧で同じ体積を占めるとして、空気中の酸素濃度をwt%で表せ。答え：23.23%。やり方がわからないんです。どうやって求めればいいのでしょうか。よろしくお願ひいたします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年05月24日 01時30分00秒

富岡 由貴 様

**質問474** この問題が解けません。空気中には酸素が20.95vol%含まれ、残りはほとんど窒素である。あらゆる気体が同温・同圧で同じ体積を占めるとして、空気中の酸素濃度をwt%で表せ。答えは23.23%。やり方がわからないんです。どうやって求めればいいのでしょうか。よろしくお願ひいたします。

**回答** vol%の定義は、同温・同圧における混合前の気体の体積で計算した百分率です。あらゆる気体の同一の物質量(mol)が同温・同圧で同じ体積を占める(例えば0°C, 1atmで1molの気体の体積は全て22.4L)と仮定できる訳ですから、vol%の混合割合は物質量(mol)の混合割合と同一になります。したがって、酸素20.95molと窒素79.05molの混合気体中の酸素の質量百分率(wt%)を求める問題と置き換えられます(vol%=mol%=molと考えて良い)。酸素の分子量32.00g/molと窒素の分子量28.02g/molから、混合気体中の酸素の質量 $M_1$ (g)と窒素の質量 $M_2$ (g)はそれぞれ

$$M_1 = 32.00\text{g/mol} \times 20.95\text{mol} = 670.4\text{g}$$

$$M_2 = 28.02\text{g/mol} \times 79.05\text{mol} = 2215.0\text{g}$$

したがって、混合気体中の酸素の質量百分率 $W$ (wt%)は

$$W = M_1 / (M_1 + M_2) \times 100\text{wt}\% = 670.4\text{g} / (670.4\text{g} + 2215.0\text{g}) \times 100\text{wt}\% \\ = 23.23\text{wt}\%$$

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：宮本恵子 日時：2007年05月24日 18時00分04秒

解き方が分かりません。お手数ですが解き方を教えてください。<問題1>ある油脂を加水分解して調べたところ、物質量の比がオレイン酸10%、リノール酸80%、リノレン酸10%の高級脂肪酸の塩が得られた。この油脂について、次の各問いに整数で答えよ。なお、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸の分子量は、282、280、278である。(1)この油脂の平均分子量を求めよ。(2)この油脂のけん化価を求めよ。(3)この油脂のヨウ素価を求めよ。よろしくお願ひします！

---

名前：芦田 実 日時：2007年05月25日 19時35分00秒

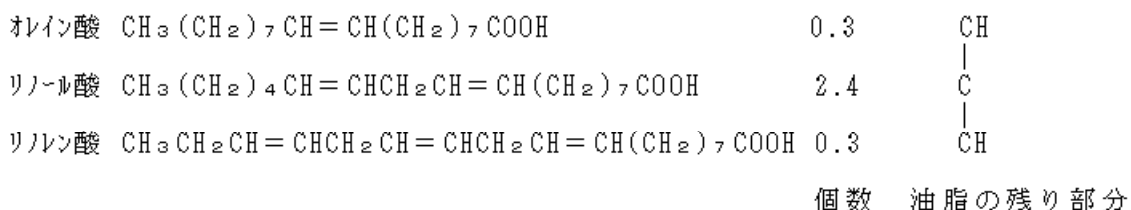
宮本恵子 様

**質問475** 解き方が分かりません。お手数ですが解き方を教えてください。<問題1>ある油脂を加水分解して調べたところ、物質量の比がオレイン酸10%、リノール酸80%、リノレン酸10%の高級脂肪酸の塩が得られた。この油脂について、次の各問いに整数で答えよ。なお、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸の分子量は、282、280、278である。(1)この油脂の平均分子量を求めよ。(2)この油脂の

けん化価を求めよ。(3)この油脂のヨウ素価を求めよ。よろしくお願ひします!

**回答** 参考として質問469の回答もご覧下さい。油脂1分子からは3個の脂肪酸ができます。オレイン酸10%, リノール酸80%, リノレン酸10%ですから, 油脂1分子中のそれらの平均個数がオレイン酸0.3個, リノール酸2.4個, リノレン酸0.3個になります。油脂の残り部分(CH-C-CH)の式量が38ですから, (1)この油脂の平均分子量は次式のようにになります。

$$\text{油脂の平均分子量} = 282 \times 0.3 + 280 \times 2.4 + 278 \times 0.3 + 38 = 878 \text{ (g/mol)}$$



さらに, 二重結合の数がオレイン酸1分子当たり1個, リノール酸2個, リノレン酸3個ですから, 油脂1分子中のそれらの平均個数が次式のようにになります。

$$\text{油脂1分子中の二重結合の数} = 1 \times 0.3 + 2 \times 2.4 + 3 \times 0.3 = 6 \text{ 個/分子}$$

けん化価の定義は, 油脂1gをけん化するに要するKOHのmg数です。油脂1gの物質質量 =  $1 \text{ g} / 878 \text{ g/mol} = 0.00114 \text{ mol}$ であり, KOHのモル質量が56.11g/molですから, (2)この油脂のけん化価は次式のようにになります。

$$\text{油脂のけん化価} = 0.00114 \text{ mol} \times 3 \times 56.11 \text{ g/mol} = 0.192 \text{ g} = 192 \text{ (mg)}$$

ヨウ素価の定義は, 油脂100gに吸収されるヨウ素のg数です。二重結合1つ当たり1分子のヨウ素が付加し, ヨウ素のモル質量(分子量)が254g/molですから, (3)この油脂のヨウ素価は次式のようにになります。

$$\text{油脂のヨウ素価} = 100 \text{ g} / 878 \text{ g/mol} \times 6 \times 254 \text{ g/mol} = 173 \text{ (g)}$$

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前: 宮本恵子 日時: 2007年05月26日 12時23分36秒

芦田 実 様

ご回答ありがとうございました。けん化価, ヨウ素価の計算は授業でしなかったのでも計算に困ってました。本当にありがとうございました。

---

名前: TN 日時: 2007年04月12日 17時39分50秒

芦田実さま

突然のメール, 失礼いたします。ホームページの質問箱(質問206のやりとり)を拝見させていただき, メールさせていただきました。ご迷惑であれば申し訳ありません。質問206に関連した内容で, 以下の2点, 質問があります。

<http://sv.e-sensei.ne.jp/~ashida/ques-box/quesbox206.htm>

質問1 質問206では, 次亜塩素酸ナトリウム液の中和について説明をなされています。この反応は, 亜塩素酸ナトリウムに関しても同様の反応が起こるのでしょうか。

質問2 また、逆に分解ではなく、塩素化合物の安定化に関与するような物質はあるのでしょうか。もしメカニズムがわかるようでしたら、説明いただくと非常にうれしく思います。

非常に基本的な部分での質問で失礼いたしますが、ご返事をいただけたら非常にうれしく思います。突然のメールで大変申し訳ありませんが、よろしく願い申し上げます。

名前：芦田 実 日時：2007年05月26日 17時25分00秒

T N 様

質問476 芦田実さま 突然のメール，失礼いたします。ホームページの質問箱（質問206のやりとり）を拝見させていただき，メールさせていただきました。ご迷惑であれば申し訳ありません。質問206に関連した内容で，以下の2点，質問があります。

質問1 質問206では，次亜塩素酸ナトリウム液の中和について説明をなされています。この反応は，亜塩素酸ナトリウムに関しても同様の反応が起こるのでしょうか。

質問2 また、逆に分解ではなく、塩素化合物の安定化に関与するような物質はあるのでしょうか。もしメカニズムがわかるようでしたら、説明いただくと非常にうれしく思います。

非常に基本的な部分での質問で失礼いたしますが、ご返事をいただけたら非常にうれしく思います。突然のメールで大変申し訳ありませんが、よろしく願い申し上げます。

回答 回答が遅くなってしまって大変申し訳ありません。質問箱の対象者についてははっきり書いてはありますが、大学のホームページですから、当然のことながら対象者は高校生です。回答を作成するのに非常に長い時間を要する質問であること、多数の質問が急に殺到したこと、私が多忙であることから、ついつい後回しになってしまいました。

亜塩素酸イオン等の塩素化合物やチオ硫酸イオン等のイオウ化合物は多くの酸化状態があり、反応が非常に複雑です。酸化還元の半反応の標準電極電位 (V) などを下の2つの表に示します。しかし、化学便覧でも版によって式が記載されていたりいなかったり、電位が違っていたりします。下の表でも重要な半反応が抜けている恐れがありますので注意して下さい。質問206よりも大幅に省略して回答しますので、質問206の回答も合わせてご覧下さい。例えば、アスコルビン酸との反応や反応しない半反応の組み合わせ (×印) 等については説明を省略します。

2つの半反応を組み合わせた場合、電極電位がより負の半反応 (表で上側) が左に進み、より正の半反応 (表で下側) が右に進みます。また、2つの反応の電極電位差が大きいほど、反応が激しく速くなります。

表1 標準電極電位

式No	半反応 (塩基性や中性の水溶液中)	電極電位	反応
1	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1.13	×
2	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.936	○
3	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.576	○
4	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{OH}^-$ pH7.0	+0.058	○
5	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08	×
6	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.295	□

7	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.374	□
8	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2(\text{g})\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0.421	×
9	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0.622	□
10	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0.681	○ □
11	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.890	○ □
12	$\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{e}^- = \text{ClO}_2^-$	+1.071	×
13	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1.358	×

塩基性や中性の水溶液中で亜塩素酸イオンとチオ硫酸イオンを混合すると、○印の式(3)が左に進み、式(10)が右に進むと思います。さらに、次亜塩素酸イオンと亜硫酸イオンが生じますので、式(2)が左に進み、式(11)が右に進む反応(式(14)よりも速い)が続いて起こると思います。



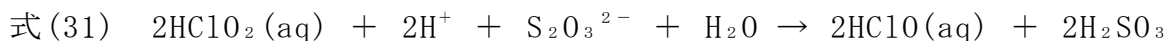
以上より、この反応条件では有毒な副生成物はほとんど生じないと思います。なお、亜塩素酸イオンは塩基性では比較的安定だそうですが、加熱したり光を当てると、□印の式(6)と式(10)等により自己分解する恐れがありますので、注意して下さい。

表2 標準電極電位

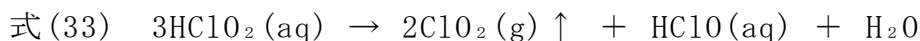
式No	半反応(酸性の水溶液中)	電極電位	反応
16	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.253	△
17	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.068	×
5	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08	▽
18	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \quad \text{pH}5.0$	+0.127	○
19	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.158	○
20	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.400	○ ※
21	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.465	× ※
22	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.500	×
23	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.510	▽
24	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{SO}_3$	+0.569	△
25	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{ClO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+1.175	□
26	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+1.181	◇
27	$\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HClO}_2(\text{aq})$	+1.188	□
28	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.201	×
13	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1.358	×
29	$2\text{HClO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2(\text{g})\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.630	○ □
30	$\text{HClO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+1.674	○ □

酸を加えて酸性にした水溶液中で亜塩素酸とチオ硫酸イオンを混合すると、式(20)が左に進み、式(30)が右に進むと思います。次亜塩素酸と亜硫酸が生じます

ので、式(19)が左に進み、式(29)が右に進む反応（式(31)よりも速い）が続いて起こると思います。



なお、式(19)は△印の式(16)と式(24)を合わせた式に、式(20)は▽印の式(5)と式(23)を合わせた式になります。さらに、酸性水溶液中では、亜塩素酸が自己分解して二酸化塩素ガスを発生します。例えば、□印の式(27)と式(30)より



また、酸性水溶液中では、チオ硫酸イオンが自己分解して亜硫酸とイオウを生じます。例えば、※印の式(20)と式(21)より



以上より、酸性領域では有毒な二酸化塩素ガスや塩素ガスが発生して、危険だと思えます。

質問2の塩素化合物を安定化する物質ですが、調べた範囲で見つかりませんでした。冷暗所に保存するしかないと思えます。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：宮本恵子 日時：2007年05月29日 07時53分41秒

度々すいません。石けんの実験を行った際に先生が、「実験結果から各石けんが理論上何gできるか算出して、実際重量と比較してみよう！」と言われたのですが、どのように求めればいいのか分かりません。ずうずうしいのですが実験結果はヤシ油の場合に、300mLビーカー空重量(g)：161.82, NaOH(g)：2.21, 油脂(g)：15.45, 石けん+容器(ビーカー)重量(g)：181.16, 型(紙コップ)重量(g)：2.57, ビーカーの空重量(g)：162.35, 石けん+型重量(g)：21.26, 1週間後の重量(g)：21.25となりました。実験は5つの油脂を使って行ったのですが全て記載するとご迷惑をおかけするので1つ記載しました。私が考えた解答は[石けん+型重量(g)] - [型(紙コップ)重量(g)]をすれば理論上何gかがでて、1週間後の重量が実際重量なのかなと考えています。でもよく分かりません。お手数ですが教えてください！

---

名前：芦田 実 日時：2007年05月31日 00時35分00秒

宮本恵子 様

質問477 度々すいません。石けんの実験を行った際に先生が、「実験結果から各石けんが理論上何gできるか算出して、実際重量と比較してみよう！」と言われたのですが、どのように求めればいいのか分かりません。ずうずうしいのですが実験結果は、ヤシ油の場合に300mLビーカー空重量=161.82g, NaOH=2.21g, 油脂=15.45g, 石けん+容器(ビーカー)重量=181.16g, 型(紙コップ)重量=2.57g, ビーカーの空重量=162.35g, 石けん+型重量=21.26g, 1週間後の重量=21.25gとなりました。実験は5つの油脂を使って行ったのですが全て記載するとご迷惑をおかけするので1つ記載しました。私が考えた解答は、[石けん+型重量(g)] - [型(紙コップ)重量(g)]をすれば理論上何gかがでて、1週間後の重量が実際重量なのかなと考えています。でもよく分かりません。お手数ですが教えてください！

回答 5つの油脂からそれぞれ石けんが約何gできるかは計算できます。しかし、

石けんの理論収量は計算できません。理論収量を計算するためには、ヤシ油中の脂肪酸の組成が正確に分かっている必要があります。例えば、下記のホームページをご覧ください。ヤシ油中に多く含まれる脂肪酸はラウリン酸やミリスチン酸ですが、この組成は入手したヤシ油の容器ごとに微妙に異なっていると思います。したがって、前もってご自分で分析して、組成を正確に決定しておく必要があります。そして、質問475の回答の様に脂肪酸の物質量(mol)の比からヤシ油1分子中のそれらの平均個数を求め、さらにヤシ油の平均分子量(g/mol)を求めます。今回は8種類以上の脂肪酸が含まれていますので、計算がかなり複雑になります。使用したヤシ油の質量(g)を平均分子量(g/mol)で割れば、ヤシ油の物質量(mol)が求まります。それにヤシ油1分子中の脂肪酸の平均個数をかければ各脂肪酸の物質量(mol)が求まります。さらに、それに各脂肪酸ナトリウム(石けん)の分子量(g/mol)をかけた後に足し合わせれば、生成するはずの石けんの理論収量(g)が求まります。なお、質問文中の重量は両方とも実際重量です。1週間放置したために少し乾燥したものと思います。

<http://www.live-science.com/honkan/theory/compo03.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：宮本恵子 日時：2007年06月03日 08時24分14秒

芦田 実 様

お返事遅くなりました。ご回答ありがとうございます。理論上の値を何とか求めることができたのですが、またわからないことが出てきてしまいました。実際重量と理論上のgを比較したとき、理論上のgが実際重量より多かったり、少なくなったりするのかが分かりません。どうしてなのかわせてください！

---

名前：芦田 実 日時：2007年06月03日 17時35分00秒

宮本恵子 様

質問479 芦田 実 様 お返事遅くなりました。ご回答ありがとうございます。理論上の値を何とか求めることができたのですが、またわからないことが出てきてしまいました。実際重量と理論上のgを比較したとき、理論上のgが実際重量より多かったり、少なくなったりするのが分かりません。どうしてなのかわせてください！

回答 質問477の回答で述べました様に、脂肪酸の組成(mol%)は貴方が実際に分析実験して求める必要があります。この組成(mol%)が間違っている可能性があります。市販されている脂肪酸塩(石けん)でも90%程度の純度しかありません。恐らく組成の影響で(炭素数が異なっても脂肪酸の性質が似ているため)、精製が難しいものと思います。十分に時間をかけて油脂を完全にけん化したのでしょうか。時間が足りず、一部が石けんになっていない可能性があります。合成した石けんは何らかの方法で精製したのでしょうか。精製していないならば、石けん以外に水も含めて多量の不純物を含んでいる可能性があります。その他、かなり複雑なので計算を間違えている可能性があります。以上、4つの原因が考えられます。後はご自分で判断して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：山田多賀子 日時：2007年04月21日 16時16分29秒

鉄(II)の水溶液にヨウ素(液体)で酸化還元滴定したときに、滴定不可能になることをネルンストの式を用いて証明する数式を教えてください。特に、特定の濃度や値はないので、例のように示して下さいとありがたいです。

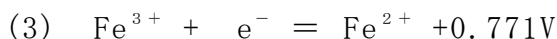
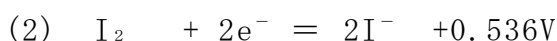
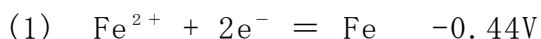
---

名前：芦田 実 日時：2007年05月31日 18時20分00秒

山田多賀子 様

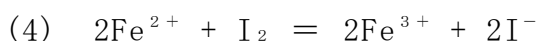
**質問478** 鉄(II)の水溶液にヨウ素(液体)で酸化還元滴定したときに、滴定不可能になることをネルンストの式を用いて証明する数式を教えてください。特に、特定の濃度や値はないので、例のように示して下さいとありがたいです。

**回答** 質問466の回答も合わせてご覧下さい。酸性水溶液中では鉄(II)イオンとヨウ素は酸化・還元反応しません。これらに関する酸化還元の半反応と標準電極電位は



標準電極電位がより負側の半反応が左に、より正側の半反応が右に進みます。式(1)と式(2)を組み合わせようとしても、鉄(II)イオン $\text{Fe}^{2+}$ とヨウ素 $\text{I}_2$ が両方とも還元される側になるのでうまく反応しません。式(2)と式(3)を組み合わせようとしても、ヨウ素と鉄(II)イオンが両方とも反応方向が逆向きになるのでうまく反応しません。

鉄(II)イオンとヨウ素が式(4)のように酸化・還元反応すると仮定して、その反応方向をネルンストの式(5)を用いて求めます。各化学種の濃度が全て $0.1\text{mol/L}$ だと仮定すると



$$(5) E = E_0 - (RT/2F) \cdot \ln([\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]) \\ = (+0.536\text{V}) - (+0.771\text{V}) - 8.31\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 298\text{K} / (2 \times 96500\text{C}/\text{mol}) \\ \cdot \ln([0.1\text{mol/L}]^2 [0.1\text{mol/L}]^2 / [0.1\text{mol/L}]^2 [0.1\text{mol/L}]) \\ = -0.205\text{V} < 0$$

したがって、式(4)の反応は左に進みます。さらに、この反応の平衡定数 $K$ を求めます。 $E=0$ より

$$(6) E_0 = (RT/2F) \cdot \ln(K)$$

$$(7) K = \exp(2FE_0/RT) = \exp(2 \times 96500\text{C}/\text{mol} \times (-0.235\text{V}) / (8.31\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 298\text{K})) \\ = 1.11 \times 10^{-8} \text{mol/L}$$

したがって、式(4)の反応は極端に左に偏っています。ゆえに、酸性水溶液中では鉄(II)イオンとヨウ素は酸化・還元反応しません。

なお、質問466の回答で述べたように、塩基性水溶液中では沈殿を生じるため定量性が損なわれると思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実



---

名前：平野 ひとみ 日時：2007年06月05日 15時40分33秒

難溶解性の塩については溶解度積（25℃）のデータを見つけることができますが、強電解質の塩については溶解度積のデータを探すことができません。文献等ご存知でしたら、教えていただきたいのですが。またある温度における溶解度積を知りたいので、溶解度から溶解度積を求められれば一番良いのですが、（g/100gH<sub>2</sub>O）をモル濃度（mol/L）に変換しないといけないですよ。強電解質の場合、飽和に近い溶液では溶質を溶かした体積を考慮しないといけないので、簡単には計算できないと思いますが、いい方法をご存知であればお教え願います。

---

名前：芦田 実 日時：2007年06月05日 23時10分00秒

平野 ひとみ 様

**質問480** 難溶解性の塩については溶解度積（25℃）のデータを見つけることができますが、強電解質の塩については溶解度積のデータを探すことができません。文献等ご存知でしたら、教えていただきたいのですが。またある温度における溶解度積を知りたいので、溶解度（g/水100g）から溶解度積を求められれば一番良いのですが、溶解度をモル濃度（mol/L）に変換しないといけないですよ。強電解質の場合、飽和に近い溶液では溶質を溶かした体積を考慮しないといけないので、簡単には計算できないと思いますが、いい方法をご存知であればお教え願います。

**回答** 溶解度（g/水100g）の温度による変化は日本化学会編「化学便覧 基礎編Ⅱ」丸善に多数のデータが載っていますから、そちらをご覧ください。ただし、単位が質量%や質量濃度（g/L）になっている場合もありますので注意して下さい。溶解度はどの単位であろうとも、全て濃度の一種です。ゆえに、全ての溶解度とモル濃度（mol/L）は密度（g/mL）を用いて簡単に相互変換できます。密度の温度による変化も「化学便覧 基礎編Ⅱ」等に多数のデータが載っていると思います。なお、飽和に近い溶液では単独のイオンではなく、分子（イオン対）等の状態で溶けているものも考えられますので、注意して下さい。さらに、多価イオンを含む塩のモル濃度Cを溶解度積K<sub>sp</sub>に変換するときは、式が少し複雑になりますので注意して下さい。例えば、塩化カルシウムの場合には $K_{sp}=4C^3$ 、硫酸アルミニウムの場合には $K_{sp}=108C^5$ になります。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：平野 ひとみ 日時：2007年06月06日 17時26分52秒

芦田様

丁寧かつ迅速なご回答ありがとうございます。早速調べて計算してみようと思います。ついでで申し訳ありませんが、この件に関してもう一つ質問があります。今回質問させていただいたのは次のような実験を行った際に沈殿が生じたことで、この沈殿物が何で、どれくらい析出しているかを計算で求めたいと思ったからです。

3.4mol/L-CaCl<sub>2</sub>と2.9mol/L-CaBr<sub>2</sub>の混合溶液50mLに1.7mol/L-NaCl溶液20mLを加えたところ白色沈殿が生じました。共通イオン効果によってNaClが析出したものと推測したので、それぞれの溶解度積を知りたかったのです。ただし、強電解質の塩の場合も溶解度積に従って、溶解・沈殿生成が生じると考えてよろしいので

しょうか？溶解度積のことを調べると難溶解性の物質について成り立つということは書いてありましたが、電離度がほぼ1のものについても同様に考えられるのかと思ったからです。

お忙しいところ申し訳ありませんが、よろしく願いいたします。

平野 ひとみ

---

名前： 芦田 実 日時： 2007年06月09日 13時00分00秒

平野 ひとみ 様

**質問481** 芦田様 丁寧かつ迅速なご回答ありがとうございます。早速調べて計算してみようと思います。ついでで申し訳ありませんが、この件に関してもう一つ質問があります。今回質問させていただいたのは次のような実験を行った際に沈殿が生じたことで、この沈殿物が何で、どれくらい析出しているかを計算で求めたいと思ったからです。

3.4mol/L-CaCl<sub>2</sub>と2.9mol/L-CaBr<sub>2</sub>の混合溶液50mLに1.7mol/L-NaCl溶液20mLを加えたところ白色沈殿が生じました。共通イオン効果によってNaClが析出したものと推測したので、それぞれの溶解度積を知りたかったのです。ただし、強電解質の塩の場合も溶解度積に従って、溶解・沈殿生成が生じると考えてよろしいのでしょうか？溶解度積のことを調べると難溶解性の物質について成り立つということは書いてありましたが、電離度がほぼ1のものについても同様に考えられるのかと思ったからです。

お忙しいところ申し訳ありませんが、よろしく願いいたします。

**回答** 溶解度の大きい強電解質の塩の沈殿現象に溶解度積を適用するのは危険だと思います。難溶性の塩の沈殿現象では多量の水が余っています。ところが、強電解質の塩の沈殿現象ではイオンの水和水や塩の結晶水の奪い合いが起こっている可能性もあります。それゆえ、溶解度で考えたほうが無難だと思います。または、実際に生じた沈殿を分析するべきでしょう。

25℃における単独の水溶液の飽和濃度（溶解度）はそれぞれ、CaCl<sub>2</sub>の場合が4.08mol/L（45.3wt%）で、CaBr<sub>2</sub>が3.08mol/L（60.5wt%）で、NaClが4.52mol/L（26.4wt%）、NaBrが4.72mol/L（48.6wt%）です。最初のCaCl<sub>2</sub>とCaBr<sub>2</sub>の混合溶液中のCaCl<sub>2</sub>の濃度3.4mol/Lは飽和濃度の83%になり、CaBr<sub>2</sub>の濃度2.9mol/Lは飽和濃度の94%になります。各イオンの水和水数は4～6程度と言われているので、この混合溶液（カルシウムイオンが共通イオン）が調製できたのか疑問に思います。過飽和になっていて、混合時のショックでCaCl<sub>2</sub>やCaBr<sub>2</sub>が析出した可能性はないですか。

NaCl溶液と混合後の初濃度（見かけの濃度）はそれぞれ、CaCl<sub>2</sub>の場合が2.43mol/L（飽和濃度の60%）で、CaBr<sub>2</sub>が2.07mol/L（飽和濃度の67%）で、NaCl（またはNaBr）が0.49mol/L（飽和濃度の11%）です。塩素イオンの総濃度は5.35mol/Lになり、ナトリウムイオン濃度の11倍になります。しかし、単独のNaCl飽和濃度の1.1倍にしかありません。したがって、実際にNaClが析出したとしても、その主な原因が共通イオン効果だけとは限らないと思います。析出するときの沈殿の結晶水の数、CaCl<sub>2</sub>とCaBr<sub>2</sub>の場合が6で、NaClが0になると考えられます。水和水や結晶水の奪い合いの結果として、エネルギー的に最も安定な状態になったと考えることもできます。何れにしても、楽しんで計算で求めようとせず、実際に析出した沈殿を分析すべきだと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：平野 ひとみ 日時：2007年06月12日 09時57分28秒

芦田様

大変貴重なご意見ありがとうございました。回答いただいた情報をもとに実験によって確かめていきたいと思えます。

平野

---

名前：牛鼻 邦晴 日時：2007年06月09日 21時39分14秒

高压蒸気滅菌器にアルミホイルをいれたところ、アルミホイルの光沢が落ちました。また乾熱滅菌にアルミホイルをいれたところ、光沢はおちずにそのままでした。これはなぜなのでしょう。回答おねがいます。

---

名前：芦田 実 日時：2007年06月09日 22時10分00秒

牛鼻 邦晴 様

**質問482** 高压蒸気滅菌器にアルミホイルをいれたところ、アルミホイルの光沢が落ちました。また乾熱滅菌にアルミホイルをいれたところ、光沢はおちずにそのままでした。これはなぜなのでしょう。回答おねがいます。

**回答** アルミニウムが高温の水蒸気と反応して、水酸化アルミニウムや酸化アルミニウムに変化しただけだと思います。詳細については、高校化学の教科書のイオン化傾向の部分をご覧ください。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：佐藤真理子 日時：2007年07月11日 21時15分03秒

芦田 実 様

エタノールを用いて、カーボンナノチューブをACCVD法（アルコールCVD法）により作っています。作る過程の中で、なかなかエタノールの流量が安定せずに、本来は12Torrに安定化させたいんですが、何度も実験やっても5分ぐらい経つと3～5Torrになってしまいます。そこで試しに、エタノールを入れたビーカーをドライヤーで温めてみたところ、流量が上がっていきました（13～14Torr付近で安定）。ドライヤーが流量を安定化させる原因がなぜだか分かりません。ご返答の程よろしくお願いします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年07月13日 00時05分00秒

佐藤真理子 様

**質問483** 芦田 実 様 エタノールを用いて、カーボンナノチューブをACCVD法（アルコールCVD法）により作っています。作る過程の中で、なかなかエタノールの流量が安定しません。本来は12Torrに安定化させたいんですが、何度実験をやっても5分ぐらい経つと3～5Torrになってしまいます。そこで試しに、エタノールを入れたビーカーをドライヤーで温めてみたところ、流量が上がっていきました（13～14Torr付近で安定）。ドライヤーが流量を安定化させる原因がなぜだか分かりません。ご返答の程よろしくお願いします。

**回答** アルコールを皮膚に付けたとき、ヒヤッとした経験はありませんか。この原因はアルコールが蒸発するとき、皮膚から蒸発熱を奪うためです。質問の場合も、エタノールの蒸発熱が原因だと思います。蒸発していくエタノールは、液体で残っているエタノールから熱を奪うしかありません。したがって、液体のエタノールの温度がしだいに下がっていきます。蒸気圧は温度に依存します。温度が下がると蒸発熱を奪い難くなりますので、蒸気圧も下がります。エタノールの場合には、温度25.24℃のとき蒸気圧60Torr、7.52℃のとき20Torr、-2.45℃のとき10Torrと変化します。ただし、質問中のアルコールCVD法（過渡的な現象？）の場合には蒸発－凝縮平衡になっていない可能性がありますので、温度と蒸気圧の数値関係が少しずれているかもしれません。ドライヤーで温めたときに流量が上がった理由は、エタノールの温度が上昇して、蒸気圧が大きくなったためだと思います。ドライヤーでは温度コントロールが正確に行えません。エタノールを入れたビーカーを恒温槽に浸けるか、恒温水を循環させてエタノールの温度を細かくコントロールすれば、エタノールの流量（蒸気圧）をさらに安定化できると思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

**名前：**佐藤真理子      **日時：**2007年07月13日 23時21分26秒

芦田 実 様

わかりやすく説明していただきありがとうございました。今回頂いた意見を基に、実験の精度をより高めていきたいと思ひます。

---

**名前：**齊藤 かなみ      **日時：**2007年07月21日 18時14分59秒

シャボン玉の色は変えられますか

---

**名前：**芦田 実      **日時：**2007年07月22日 16時25分00秒

齊藤 かなみ 様

**質問484** シャボン玉の色は変えられますか

**回答** シャボン玉は石けん、ポリビニルアルコールPVAや合成洗剤の水溶液等で作ります。これらは多くの物質を溶かすことができますので、これらに食用色素（食紅）、水彩絵の具、ポスターカラー等を溶かしたらシャボン玉の色を変えられると思います。しかし、シャボン玉が壊れ易くなり、石けん等の濃さを変える必要があるかもしれません。また、シャボン玉の膜は非常に薄いので、それに濃い色を付けるためには工夫がかなり必要だと思います。さらに、シャボン玉が壊れたときに、皮膚や服、その他の周囲の物に色が付いて、それが非常に落ち難いそうです。遊ぶときには汚れてもいい服を着たり、風向きに注意して他人に迷惑をかける様に十分に注意して下さい。その他、参考として下記のホームページもご覧下さい。

<http://www.kanshin.com/keyword/856018>

<http://japanese.engadget.com/2005/11/23/zubbles-coloured-bubbles/>

<http://www.tomoda.ne.jp/color.htm>

<http://www.tomoda.ne.jp/jikken.htm>

<http://www.shinko-keirin.co.jp/seikatsu/jissen/0507/index.htm>

<http://asaitou-web.hp.infoseek.co.jp/r2001/0806/>  
<http://asaitou-web.hp.infoseek.co.jp/r19/990904/000.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：矢島健太郎 日時：2007年07月21日 11時39分06秒

セルロースのアルコール発酵を調べてます。しかしセルロースの生成ギブスエネルギー  $\Delta G$  がわかりません。教えていただけませんか？ついでに生成  $\Delta H$  も教えていただければ幸いです。またグルコースの生成  $\Delta G$  と  $\Delta H$  もあれば助かるのですが。

---

---

名前：芦田 実 日時：2007年07月23日 22時30分00秒

矢島健太郎 様

質問485 セルロースのアルコール発酵を調べてます。しかしセルロースの生成ギブスエネルギー  $\Delta G$  がわかりません。教えていただけませんか？ついでに生成  $\Delta H$  も教えていただければ幸いです。またグルコースの生成  $\Delta G$  と  $\Delta H$  もあれば助かるのですが。

回答 セルロースは高分子化合物であり、数千個のグルコースが1,4'- $\beta$ -グリコシド結合しています。当然ながら重合度に分布があり、1分子中のグルコース単位の数が不定です。したがって、セルロースの生成ギブスエネルギー  $\Delta G$  や生成エンタルピー  $\Delta H$  には意味がありません。また、セルロースだけでなく二糖類のセロビオースでさえも、化学便覧等に  $\Delta G$  と  $\Delta H$  の値が記載されていません。一方、グルコースの標準生成ギブスエネルギーは  $\Delta G = -909.4 \text{ kJ/mol}$ 、標準生成エンタルピーは  $\Delta H = -1273.3 \text{ kJ/mol}$ 、標準燃焼エンタルピーは  $\Delta H = -2803.3 \text{ kJ/mol}$  です。後は、熱化学方程式等を利用して、ご自分で推定して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：かず 日時：2007年08月09日 23時51分48秒

(1) 濃度未知の塩酸10mLをホールピペットで測り取り、0.1M NaOH標準溶液を用いて中和滴定をしたところ、9.02mLを要した。この中和滴定実験において、水酸化ナトリウム溶液を中和終点より0.03mL過剰に加えた時の、溶液のpHを計算しなさい。

(2) 0.20M酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液100mLと0.10M酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ 水溶液150mLを混合して調製した緩衝溶液のpHを計算しなさい。

(3) 10倍希釈した海水を10mLホールピペットで測り取り、0.102Mの $\text{AgNO}_3$ 水溶液を用いて滴定したところ、5.21mLを要した。海水1kgに含まれる塩化物イオンの質量を求めなさい。海水の密度を $1.02 \text{ g/cm}^3$ とする。

---

---

名前：芦田 実 日時：2007年08月21日 23時55分00秒

かず 様

質問486 (1) 濃度未知の塩酸10mLをホールピペットで測り取り、0.1M NaOH標準溶液を用いて中和滴定をしたところ、9.02mLを要した。この中和滴定実験におい

て、水酸化ナトリウム溶液を中和終点より0.03mL過剰に加えた時の、溶液のpHを計算しなさい。

(2) 0.20M酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液100mLと0.10M酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ 水溶液150mLを混合して調製した緩衝溶液のpHを計算しなさい。

(3) 10倍希釈した海水を10mLホールピペットで測り取り、0.102Mの $\text{AgNO}_3$ 水溶液を用いて滴定したところ、5.21mLを要した。海水1kgに含まれる塩化物イオンの質量を求めなさい。海水の密度を $1.02\text{g}/\text{cm}^3$ とする。

**回答** (1) 中和によって生じる塩化ナトリウムと過剰に加えた水酸化ナトリウムが水中で完全電離すると仮定できます。したがって、0.1mol/L NaOH標準溶液0.03mLを純水で希釈して、最後の体積を $10.00\text{mL} + 9.02\text{mL} + 0.03\text{mL} = 19.05\text{mL}$ にした場合のpHと同等になります。水酸化物イオンの濃度が

$$[\text{OH}^-] = 0.1\text{mol/L} \times 0.03\text{mL} / 19.05\text{mL} = 1.57 \times 10^{-4}\text{mol/L}$$

に希釈されますので、pHは

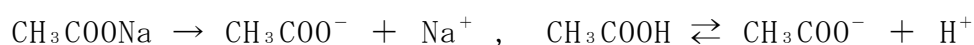
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(\text{K}_w / [\text{OH}^-]) = 14.0 + \log_{10}[\text{OH}^-] = 10.20$$

フェノールフタレインをpH指示薬に使っていれば、水酸化ナトリウム溶液を0.03mL (1滴) 過剰に加えたことによって、無色から赤紫色に変色しています。

(2) 酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ と酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ の混合水溶液はpH緩衝溶液になります。酢酸ナトリウム(混合後の初濃度 $C_s$ )が完全電離し、生じた酢酸イオンが酢酸(初濃度 $C_A$ )の電離(電離度 $\alpha$ )を押さえます。

$$C_s = 0.10\text{mol/L} \times 150\text{mL} / 250\text{mL} = 0.060\text{mol/L}$$

$$C_A = 0.20\text{mol/L} \times 100\text{mL} / 250\text{mL} = 0.080\text{mol/L}$$



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s + C_A \alpha, \quad [\text{Na}^+] = C_s, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_A(1 - \alpha)$$

$$[\text{H}^+] = C_A \alpha, \quad K_A = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \left[ \{ (C_s + K_A)^2 + 4C_A K_A \}^{1/2} - C_s - K_A \right] / 2$$

通常  $1 \gg \alpha$  および  $C_A, C_s \gg K_A$  なので

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &\doteq K_A C_A / C_s = 2.75 \times 10^{-5}\text{mol/L} \times 0.080\text{mol/L} / 0.060\text{mol/L} \\ &= 3.67 \times 10^{-5}\text{mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = 4.44$$

と近似できます。外から加えた $\text{H}^+$ は $\text{CH}_3\text{COO}^-$ が、外から加えた $\text{OH}^-$ は $\text{CH}_3\text{COOH}$ が中和するので、pHが変化し難くなります(pH緩衝効果)。

(3) 希釈した方法が、体積で10倍なのか、質量で10倍なのか書いてありません。これによって答えが変わります。ここでは、体積で10倍に希釈したと仮定して回答します。10倍に希釈した海水10mLとは、希釈前の海水で $1.0\text{mL} = 1.02\text{g}$ になります。この中に含まれていた塩素イオンの物質量 $m$ は

$$m = 0.102\text{mol/L} \times 0.00521\text{L} = 5.31 \times 10^{-4}\text{mol}$$

したがって、海水1kgに含まれる塩化物イオンの質量 $W$ は

$$W = 5.31 \times 10^{-4}\text{mol} \times 1000\text{g} / 1.02\text{g} \times 35.45\text{g/mol} = 18.5\text{g}$$

になります。

名前：ナーラ 日時：2007年08月11日 15時39分04秒

グラフィイトについて教えてください！お願いします。

---

名前：芦田 実 日時：2007年08月22日 00時40分00秒

ナーラ 様

質問487 グラフィイトについて教えてください！お願いします。

回答 質問が漠然とし過ぎていて、何が聞きたいのか理解できません。グラフィイトの電導性については質問437の回答を、化学結合については質問336の回答を、純物質と混合物の違いについては質問84の回答を、透明と不透明（無色と黒色）の違いについては質問70、15の回答をご覧ください。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：矢島健太郎 日時：2007年08月12日 10時50分53秒

生物内の反応、つまり糖質が体内のエネルギーに変わるとか、脂肪が使われる反応のエネルギーを出したいのですが、体内で進む反応においては $\Delta H$ ではなく $\Delta G$ だと聞きました。言われてみれば反応が直接エネルギーに変わる燃料電池と同じなのか？とも思えるのですが、本当に系のエネルギー、つまり $T\Delta S$ が影響しないのでしょうか？しかし生産ラインでグルコースからアルコールを作る場合は系のエネルギーは関わると思うんですが。

---

名前：芦田 実 日時：2007年08月22日 01時10分00秒

矢島健太郎 様

質問488 生物内の反応、つまり糖質が体内のエネルギーに変わるとか、脂肪が使われる反応のエネルギーを出したいのですが、体内で進む反応においては $\Delta H$ ではなく $\Delta G$ だと聞きました。言われてみれば反応が直接エネルギーに変わる燃料電池と同じなのか？とも思えるのですが、本当に系のエネルギー、つまり $T\Delta S$ が影響しないのでしょうか？しかし生産ラインでグルコースからアルコールを作る場合は系のエネルギーは関わると思うんですが。

回答 何が聞きたいのか理解できません。ギブスの自由エネルギー $\Delta G$ とエンタルピー $\Delta H$ （定圧反応なら反応熱）とエントロピー（複雑さ）に関する項 $T\Delta S$ の間の関係を誤解していませんか。正負は異なりますが、 $\Delta H$ と $T\Delta S$ の項を合わせて $\Delta G$ になるはずです。例えば、質問234の回答をご覧ください。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：いしちゃん 日時：2007年08月20日 13時44分27秒

食塩を水に混ぜると、気圧が下がると聞きましたが、なぜでしょうか？

---

名前：芦田 実 日時：2007年08月23日 01時20分00秒

いしちゃん 様

質問489 食塩を水に混ぜると、気圧が下がると聞きましたが、なぜでしょうか？

回答 食塩を水に混ぜても、当然ながら空気による圧力（約760mmHg）はほとんど変化しません。むしろ、食塩の濃度が濃くなるほど空気中の酸素や窒素が食塩水に溶解難くなると思います（気圧を上げる効果）。下がるとしたら、蒸気圧降下により水蒸気圧が下がるだけでしょう。18℃における純水の蒸気圧が約15.47mmHgであり、飽和に近い食塩水の表面上の水蒸気圧が約12.18mmHgです。この効果による気圧の減少は  $(15.47\text{mmHg} - 12.18\text{mmHg}) / 760\text{mmHg} \times 100\% \approx 0.4\%$  です。天候（高気圧や低気圧）による気圧の変動の方がずっと大きいと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前：後飯塚由香里 日時：2007年09月15日 00時17分37秒

高校の教員です。化学部の生徒研究から自分でも考えたのですが、私の手には負えないので質問させてください。

硫酸ナトリウム10水和物と硝酸アンモニウムを混ぜてあるヒヤロンという製品があります。揉むと結晶水がはずれて硝酸アンモニウムが溶解して溶解熱で冷えるのだと思います。硫酸ナトリウム10水和物のかわりに硫酸銅5水和物、カリウムみょうばんのような水和物と硝酸アンモニウムを揉んでも水は出ませんでした。硫酸ナトリウムの方が水がはずれやすいということなのでしょうか。確かに硫酸ナトリウムは風解という現象が知られていて水がはずれやすいのではないかと考えられます。そのはずれやすさを何か数値であらわしたものが無いかと調べましたら、化学便覧のII-297というところに水和エンタルピーというのが載っています。例えば硫酸ナトリウムは10水あたりで79.58、炭酸ナトリウムは1水で14.14、7水で68.5、10水で91.2という数値です。この数値はどのような実験から導かれたものなのでしょうか。また、91.2と68.5の差÷3が水一つあたりの結合の強さをあらわしていると考えてもいいのでしょうか。また、結晶水のはずれやすさは金属イオンの性質によるものなのでしょうか？ナトリウムは結合力は弱く、アルミニウムや銅は強いのでしょうか？炭酸ナトリウム10水和物を水に溶かした時の溶解熱と炭酸ナトリウム1水和物を水に溶かした時の溶解熱の差は91.2と14.14の差となって現れるのでしょうか。古い化学便覧にはエンタルピーではなく、溶解熱というものが載っています。それでは炭酸ナトリウム1水和物が2.5、7が10.5、10が15.91となっています。単位が違いますが換算するとだいたい溶解熱の差が新しい便覧のエンタルピーの差となっています。

溶解熱はヘスの法則によくある生徒実験のように溶解させて温度変化を測定すれば測定できると思われれます。測定してみましたらだいたい値は出ました。そうすると、たとえば10水和物の溶解熱と1水和物の溶解熱を測定すればその差が90分の水の結合力とみなすことができるのでしょうか？その値の小さいものははずれと考えることはできるのでしょうか？溶解熱の差がエンタルピーであると考えてもいいのでしょうか。ギブスの自由エネルギーは保存されるけれども、エントロピーが変化するから保存されない？でしょうか。ヘスの法則ではエントロピーのことなど考えなくてよかったのにとおもうとこんがらがってしまいました。

---

名前：芦田 実 日時：2007年09月20日 13時00分00秒



後飯塚由香里 様

**質問490** 高校の教員です。化学部の生徒研究から、自分でも考えたのですが、私の手には負えないので質問させていただきます。

硫酸ナトリウム10水和物と硝酸アンモニウムを混ぜてあるヒヤロンという製品があります。揉むと結晶水がはずれて硝酸アンモニウムが溶解して溶解熱で冷えるのだと思います。硫酸ナトリウム10水和物のかわりに硫酸銅5水和物、カリウムミョウバンのような水和物と硝酸アンモニウムを揉んでも水は出ませんでした。硫酸ナトリウムの方が水がはずれやすいということなのでしょう。確かに硫酸ナトリウムは風解という現象が知られていて水がはずれやすいのではないかと考えられます。そのはずれやすさを何か数値であらわしたものが無いかと調べましたら、化学便覧のII-297というところに水和エンタルピーというのが載っています。例えば硫酸ナトリウムは10水あたりで79.58、炭酸ナトリウムは1水で14.14、7水で68.5、10水で91.2という数値です。この数値はどのような実験から導かれたものなのでしょう。また、91.2と68.5の差÷3が水一つあたりの結合の強さをあらわしていると考えてもいいのでしょうか。また、結晶水のはずれやすさは金属イオンの性質によるものなのでしょう。ナトリウムは結合力は弱く、アルミニウムや銅は強いのでしょうか。炭酸ナトリウム10水和物を水に溶かした時の溶解熱と炭酸ナトリウム1水和物を水に溶かした時の溶解熱の差は91.2と14.14の差となって現れるのでしょうか。古い化学便覧にはエンタルピーではなく、溶解熱というものが載っています。それでは炭酸ナトリウム1水和物が2.5、7が10.5、10が15.91となっています。単位が違いますが換算するとだいたい溶解熱の差が新しい便覧のエンタルピーの差となっています。

溶解熱はヘスの法則によくある生徒実験のように溶解させて温度変化を測定すれば測定できると思われ。測定してみましたらだいたい値は出ました。そうすると、たとえば10水和物の溶解熱と1水和物の溶解熱を測定すればその差が90分の水の結合力とみなすことができるのでしょうか。その値の小さいものははずれと考えることはできるのでしょうか。溶解熱の差がエンタルピーであると考えてもいいのでしょうか。ギブスの自由エネルギーは保存されるけれども、エントロピーが変化するから保存されないのでしょうか。ヘスの法則ではエントロピーのことなど考えなくてよかったのにとおもうところからがってしまいました。

**回答** 固体の硫酸ナトリウム10水和物を加熱すると、32.4℃で結晶水を離し、その水に硫酸ナトリウムが溶けます。結晶水を離し易くて、この様な溶解現象を持つ化合物を捜したら良いと思います。硫酸銅5水和物は空气中(?)で102℃で、水中では95.9℃で3水和物に変化します。結晶水を放出する温度が高いので、室温では硫酸ナトリウム10水和物の様な溶解現象が起こらないと思います。カリウムミョウバンは64.5℃で長時間放置すると結晶水に溶けるそうです。やはり結晶水を放出する温度が少し高いので、短時間では溶解現象が起こり難かったのだと思います。その他に、(段階的に)放出される結晶水の数量と溶解度の濃度関係が問題になるかもしれません。硫酸ナトリウム10水和物と硝酸アンモニウムを混ぜると溶解して冷える不思議な現象は、硫酸ナトリウム10水和物の性質だけで決まる訳ではないと思います。溶けた後にできる物は2成分系の混合水溶液であり、この現象が少し複雑なため化学便覧等にデータが載っていません。硝酸アンモニウムと混合することにより結晶水を離す温度が低下するのではないかと想像します。この溶解現象を凝固点(融点)降下や寒剤の現象として説明している例があります。参考として例えば下記のホームページをご覧ください。

固体水和物の結晶水の数と結晶水を放出する温度に関連した値としては、この場合は溶解現象とも関連しますので、化学便覧中の「無機化合物の水に対する溶解度」の温度変化が何らかの参考になると思います。なお、水和エンタルピーは

水和熱と同様な値であり，気体イオンが水に溶けて水溶液になるときのエンタルピー変化（発熱）と定義されていると思います．気体イオンを室温で簡単には作れませんので，実験では直接求めることができません．イオン結晶の格子エネルギーと結晶の水に対する溶解エンタルピー（溶解熱，無限希釈）の差を正負イオンに適当に分けて求めていると思います．すなわち，溶解現象は格子（正負イオン）の結合解離現象（吸熱）と水和現象（発熱）を合わせた現象です．また，結晶水は温度上昇に伴って段階的に外れることがあります．これは結合しているイオン（陽イオン，負イオン）や場所（配位数と立体構造）が異なるためです．水1つあたりの結合の強さは，これらを考慮して求める必要があります．

化学便覧等の溶解エンタルピー（熱）は無限希釈に外挿したときの値だと思えます．水の量が少ないと誤差が大きくなると思いますので注意して下さい．ヘスの法則から後ろの質問には理解しきれない点があります．溶解熱の差が水の結合力に相当するのはほぼ合っていると思います．溶解熱の差がエンタルピーであるというよりは，高校レベルでは溶解熱と溶解エンタルピーが同じものであると考えた方が良いでしょう．ギブスの自由エネルギーは系外とのエネルギー（熱，仕事）の出入りまで考えたときに保存される訳であり，この質問内容ならばそこまで考えなくても，ヘスの法則だけでも良いようにも思います．ただし，溶解現象が吸熱なのに自然に起こる場合は，エンタルピー項よりもエントロピー項の方が大きいからだという言い方はすると思います．

<http://www.osaka-c.ed.jp/kak/rika1/jik-db/jik3-2.htm>

<http://www.center.fks.ed.jp/16kyouka/science/text/ice.pdf>

[http://www.lottekenko.co.jp/products/goods/mechanism\\_01.html](http://www.lottekenko.co.jp/products/goods/mechanism_01.html)

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前：後飯塚由香里      日時：2007年09月20日 21時56分00秒

とりあえず，返信に感激お礼申し上げます．中身は印刷して良く読んでみます．結合力にばかり気をとられていましたが，なるほど，結晶水を離す温度が低くて，また，混合によってその温度が下がるということは考えてませんでした．都合の良いところばかり目がいきますが，「溶解熱の差が水の結合力に相当するのはほぼ合っていると思います」というところがうれしいところでした．結晶水を離す温度を便覧でよく見てみようと思います．また，考えてみます．ありがとうございました．風解しやすいもの教科書的には炭酸ナトリウムの水和物と硫酸ナトリウムの水和物なのですが，それらの結晶水が外れやすいということが何か数値的なデータになっていないかとも思います．結晶水を離す温度ですね．調べてみます．重ねてありがとうございました．

---

名前：岡田 博      日時：2007年09月13日 23時01分56秒

はじめまして．ずっと気になっています．どうして標準状態において，どんな気体であっても  $1\text{ mol}=22.4\text{ L}$  になるのはどうしてですか．ブラウン運動が関係しているということまでは何となく今まで調べてわかったのですが，いま一つ理解できません．お願いします．

---

名前：芦田 実      日時：2007年09月21日 16時50分00秒

岡田 博 様

質問491 はじめまして. ずっと気になっています. どうして標準状態において, どんな気体であっても  $1 \text{ mol} = 22.4 \text{ L}$ になるのはどうしてですか. ブラウン運動が関係しているということまでは何となく今まで調べてわかったのですが, いま一つ理解できません. お願いします.

回答 温度が同じですので気体  $1 \text{ mol}$ が持っている運動エネルギーが同じになります. 運動エネルギーには並進運動 (重心の移動), 回転運動, 振動運動等のエネルギーが含まれますが, 簡単のために並進運動エネルギーで説明します. 詳細については, 物理化学の本の気体分子運動論 (気体の圧力) をご覧下さい. 一辺の長さが  $a$ の立方体の中に質量  $m$ の分子が  $N$ 個入っているとします. これらの分子はそれぞれ任意の方向に運動しています. 分子の速度にも分布がありますが, 簡単のために平均速度  $c$ を使用します. 直行する 3 軸 ( $x, y, z$ ) に平行な速度成分を  $u, v, w$ とすると

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

分子が立方体の壁に完全弾性衝突すると仮定します. ある 1 つの分子が  $x$ 軸に垂直な壁と衝突すると,  $x$ 方向の速度成分  $u$ は  $+u$ から  $-u$ に変化し, このときの運動量の変化は  $2mu$ になります. 分子は単位時間に  $x$ 方向に距離  $u$ だけ移動しますので,  $x$ 軸に垂直な壁の間を往復して壁に  $u/a$ 回衝突します. それゆえ, ある 1 つの分子の単位時間の運動量の変化は  $2mu^2/a$ になります.  $y$ 方向と  $z$ 方向についても同様に  $2mv^2/a$ と  $2mw^2/a$ になります. したがって, 1 分子の単位時間当たりの運動量変化の総和, すなわち 1 つの分子が衝突によって壁に与える力は

$$2m(u^2 + v^2 + w^2)/a = 2mc^2/a$$

立方体の中には  $N$ 個の分子が入っていますので, 力の総和は  $2Nmc^2/a$ になります. これが 6 つの壁を押すことにより気体の圧力  $P$ になっていますので, 立方体の体積を  $V$ とすると

$$P = \{2Nmc^2/a\} / \{6a^2\}, \quad PV = Nmc^2/3$$

分子全体の並進運動エネルギーは  $E = Nmc^2/2$ ですから上の式は

$$PV = 2E/3$$

となります. 温度が同じなら同数の気体が持っている運動エネルギーは同じになります. もしも違っていたら, 異なる気体が接触したときにエネルギーの移動 (すなわち熱の移動, 温度変化) が起こってしまいます. ゆえに, ( $N$ がアボガドロ定数のとき) 上の式はボイルの法則を表しています. これを言い換えますと, 同じ温度なら軽い分子ほど速度が速く, 重い分子ほど速度が遅くなります. それによって, 理想気体であってしかも温度と体積が同じなら壁に与える圧力が同じ, すなわち温度と圧力が同じなら同じ体積になります. なお, ブラウン運動は分子同士が衝突して起こります. 完全弾性衝突が起こった場合には, 速度と方向を完全に交換します. したがって, 分子同士が衝突せずにすれ違った (理想気体なので分子の大きさと分子間力の影響がない) として導いた上式と, 結果として同じ式が導かれます.

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

---

名前: みか      日時: 2007年09月24日 10時04分47秒

中和適定についてなんですけど, 適定後, 放置しておくと赤色が消失するのはなぜですか? 教えてください. お願いします.

---

名前：芦田 実 日時：2007年09月24日 12時20分00秒

みか 様

**質問492** 中和滴定についてなのですが、滴定後、放置しておくとも赤色が消失するのはなぜですか？教えてください。お願いします。

**回答** 質問文中の漢字が間違っています。「適定」は正しくは「滴定」です。この回答中では修正済みです。pH指示薬にフェノールフタレインを使用して、塩酸等の酸を水酸化ナトリウム水溶液等の塩基で滴定しているものと想像します。滴定終了直後は塩基がわずかに過剰（半滴～1滴）で水溶液が赤紫色（pH9前後）に変化しています。空気中には二酸化炭素がありますので、これがゆっくりと溶け込んで、水溶液が無色（pH8以下）に戻っていきます。pHが最終的にどこまで下がるかは、実験してみないと分かりません。純水を空気中に長時間放置した場合には、やはり二酸化炭素がゆっくり溶け込んで、pH5.5程度まで下がります。なお、フェノールフタレインの変色域はpH8.3（薄桃色）～pH10（赤紫色）です。この領域より小さいpHでは無色、大きいpHでは赤紫色です。ただし、強塩基性ではフェノールフタレインは再び無色になります。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：宮本恵子 日時：2007年10月01日 20時37分44秒

油脂の計算が何度考えても分かりません。解き方を教えてください！ある油脂を加水分解して調べたところ、物質量の比がオレイン酸10%、リノール酸80%、リノレン酸10%の高級脂肪酸の塩が得られた。この油脂は何gのKOHが必要で、理論上石けんは何gできるか？

---

名前：芦田 実 日時：2007年10月05日 01時05分00秒

宮本恵子 様

**質問493** 油脂の計算が何度考えても分かりません。解き方を教えてください！ある油脂を加水分解して調べたところ、物質量の比がオレイン酸10%、リノール酸80%、リノレン酸10%の高級脂肪酸の塩が得られた。この油脂は何gのKOHが必要で、理論上石けんは何gできるか？

**回答** 参考として質問475、469の回答もご覧下さい。回答の大部分が既にこれらに記載されています。今回は若干の補足を付け加えます。油脂1分子には3個の脂肪酸が含まれ、これを3個のKOHでけん化すると、3個の脂肪酸カリウムと1分子のグリセリンが生じます。油脂中の3個の脂肪酸は、例えば表の様に油脂の分子ごとに異なります。これを多数の油脂で平均して脂肪酸の分布を求めると、オレイン酸0.3個/油脂（10%）、リノール酸2.4個/油脂（80%）、リノレン酸0.3個/油脂（10%）となります。けん化後に生じる脂肪酸カリウム（石けん）の分布も同様になります。アボガドロ定数から分かる様に油脂の分子の数は非常に大きいです。また、同一の油脂分子ごとに分離することは不可能です。したがって、平均値を用いて計算するしかありません。けん化前の油脂の平均分子量が878、けん化後に油脂1分子から生じる脂肪酸カリウム3個の合計分子量（質量？）の平均が954と求まります。このとき、けん化に必要な3個のKOHの合計分子量（質量？）は168です。常にこの割合で反応しますので、例えば最初に油脂を1.000g使用すれ

ば,

油脂 : KOH : 石けん = 878g : 168g : 954g = 1.000g : 0.191g : 1.087g

と求まります。なお、物質質量 (mol) や分子数の割合は当然ながら、油脂 : KOH : 石けん = 1 : 3 : 3 となります。

けん化前の油脂10分子のデータ例とその平均

原子量 H=1 C=12 O=16 K=39

名前	分子量	化学式	油脂1分子内の各脂肪酸の数										平均	
			分子1	分子2	分子3	分子4	分子5	分子6	分子7	分子8	分子9	分子10		
オレイン酸	282	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
リノール酸	280	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2.4	
リルン酸	278	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0.3	
残り部分	38	CH-C-CH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
油脂の分子量(モル質量g/mol)			880	880	880	878	878	878	878	876	876	876	878	

水酸化カリウム	分子量	化学式	分子1	分子2	分子3	分子4	分子5	分子6	分子7	分子8	分子9	分子10	平均
	56	KOH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

オレイン酸, リノール酸, リルン酸が各1個できている油脂は確率的に少ないので無視する 合計質量 1046

上の油脂をけん化した後のデータ例とその平均

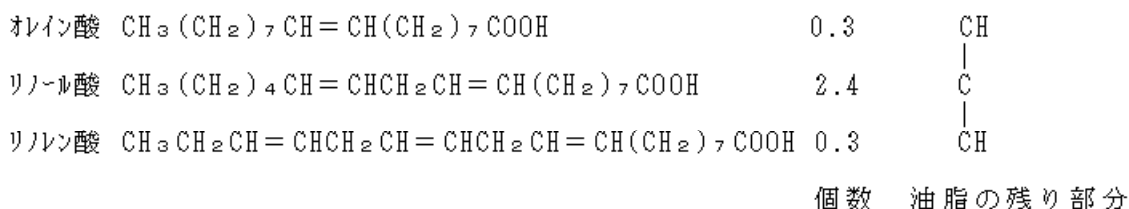
油脂 + 3KOH → 3脂肪酸カリウム + グリセリン

名前	分子量	化学式	油脂1分子から生じた各脂肪酸カリウム(石けん)の数										平均	
			分子1	分子2	分子3	分子4	分子5	分子6	分子7	分子8	分子9	分子10		
オレイン酸カリウム	320	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOK	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
リノール酸カリウム	318	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOK	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2.4	
リルン酸カリウム	316	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOK	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0.3	
3個の脂肪酸カリウムの合計分子量			956	956	956	954	954	954	954	952	952	952	954	

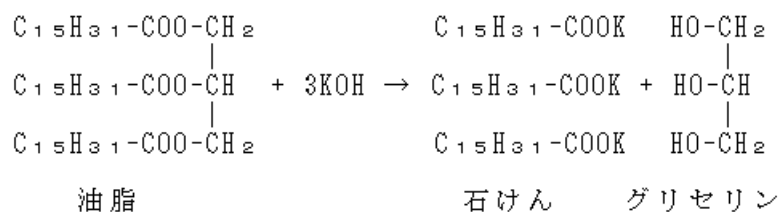
グリセリン	分子量	化学式	分子1	分子2	分子3	分子4	分子5	分子6	分子7	分子8	分子9	分子10	平均
	92	CH <sub>2</sub> OH-CHOH-CH <sub>2</sub> OH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

合計質量 1046

以下に、以前の回答中の図を再び載せます。



下の反応式では脂肪酸等の分布を無視していますので、注意して下さい。



埼玉大学教育学部理科教育講座  
 芦田 実

名前 : 宮本恵子 日時 : 2007年10月21日 21時30分17秒

お返事遅れてすみません。パソコンの調子が悪くやっと回復しました。ご回答ありがとうございます。回答を見るといぜん教えていただいた式を使えば解けるとのこと。参考に再度自身で解いてみます！本当にありがとうございました！

---

名前：sasaki masaki 日時：2007年10月04日 18時40分40秒

硝酸ナトリウムの化審法のNoは、また通知対象と成るのでしょうか、危険有害性の分類はどうなるのでしょうか。

---

名前：芦田 実 日時：2007年10月12日 00時20分00秒

sasaki masaki 様

**質問494** 硝酸ナトリウムの化審法のNoは、また通知対象となるのでしょうか、危険有害性の分類はどうなるのでしょうか。

**回答** 硝酸ナトリウムの化審法の番号は1-484です。危険有害性の分類は酸化性物質であり、可燃性物質と混合すると爆発する恐れがあります。労働安全衛生法に基づく通知対象物質にも指定されているようです。その他に、消防法（危険物第1類硝酸塩類第3酸化性固体）等にも指定されていますので注意して下さい。詳細については、例えば下記のホームページをご覧ください。

[http://www3.kanto.co.jp/catalog/msds/J\\_37401.pdf](http://www3.kanto.co.jp/catalog/msds/J_37401.pdf)

<http://www3.kanto.co.jp/catalog/Csearch.aspx>

<http://www.jaish.gr.jp/anzen/gmsds/1396.html>

[http://www.jaish.gr.jp/anzen/gmsds/gmsds\\_02.html](http://www.jaish.gr.jp/anzen/gmsds/gmsds_02.html)

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：橋本 華枝 日時：2007年10月08日 10時15分13秒

タンパク質の定性分析をしました。サンプルとして、(1) 1%トリプトファン溶液、(2) 1%システイン溶液、(3) 1%プロリン溶液、(4) 1%卵白溶液を使用しました。そこで、ビュレット反応の実験をしたのですが、結果として、(1) うす紫色、(2) きいろ、(3) うすい青色、(4) 紫色になりました。ビュレット反応はビュレットおよびトリペプチド結合に由来する反応で、ペプチドが強塩基下で2価の銅イオンと結合し、錯化合物を形成します。(1)、(2)、(3)は遊離のアミノ酸なので反応が起こらないはずなのに、(1)と(3)はうすい青色を呈しました。理由が分からないので、教えてください。

---

名前：芦田 実 日時：2007年10月13日 15時25分00秒

橋本 華枝 様

**質問495** タンパク質の定性分析をしました。サンプルとして、(1) 1%トリプトファン溶液、(2) 1%システイン溶液、(3) 1%プロリン溶液、(4) 1%卵白溶液を使用しました。そこで、ビュレット反応の実験をしたのですが、結果として、(1) うす紫色、(2) きいろ、(3) うすい青色、(4) 紫色になりました。ビュレット反応はビュレットおよびトリペプチド結合に由来する反応で、ペプチドが強塩基下で2価の銅イオンと結合し、錯化合物を形成します。(1)、(2)、(3)は遊離のアミノ酸なので反応が起こらないはずなのに、(1)と(3)はう

すい青色を呈しました。理由が分からないので、教えてください。

**回答** 質問文中に間違いがあります。ビュレット（実験器具）は正しくはビウレット（化学物質）です。両方とも実際に物が存在しますので、この2つをはっきりと区別すべきです。水酸化銅(II)または銅(II)イオンは水色をしています。水酸化銅(II)がアミノ酸の作用でコロイド状化したり、銅(II)イオンにアミノ酸のアミノ基等が配位して安定化したものだと思います。要するに、最初に加えた青色の硫酸銅(II)水溶液に由来する色だと考えられます。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

**名前：鈴木敦子 日時：2007年10月09日 17時33分31秒**

先日、酸アルカリの中和実験をしました。新しい塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合は、きちんと「酸性：黄色，中性：緑色，アルカリ性：青」となりました。しかし、薬品庫の中にあった古い塩酸に同じBTB溶液を用いたところ、なんとピンク色（薄い赤紫色）になってしまいました。塩酸も古くなると腐るのでしょうか？いったい、何が原因でピンクに？もしも原因が分かりましたら、ぜひぜひ教えてください。

---

**名前：芦田 実 日時：2007年10月13日 16時10分00秒**

鈴木敦子 様

**質問496** 先日、酸アルカリの中和実験をしました。新しい塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合は、きちんと「酸性：黄色，中性：緑色，アルカリ性：青」となりました。しかし、薬品庫の中にあった古い塩酸に同じBTB溶液を用いたところ、なんとピンク色（薄い赤紫色）になってしまいました。塩酸も古くなると腐るのでしょうか？いったい、何が原因でピンクに？もしも原因が分かりましたら、ぜひぜひ教えてください。

**回答** 非常に薄い塩酸でもない限り、古い塩酸が腐ることは考え難いと思います。BTBは酸性で黄色，ほぼ中性で緑色，アルカリ性で青色を呈します。しかし，非常に強い酸性では赤色を，非常に強いアルカリ性では紫色になるそうです。したがって，古い塩酸の希釈が足りず，濃すぎたのが原因だと思います。危険ですから十分に注意して下さい。新しい塩酸でも，古い塩酸と同じ濃度で実験すれば，同じ結果になると考えられます。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

**名前：鈴木敦子 日時：2007年10月15日 16時41分00秒**

芦田様

丁寧な回答，ありがとうございました。大変参考になりました。生徒に早速伝えます。ただ・・・実は，実験室にあった塩酸が非常に薄い可能性があります。これは，以前ここにいらした先生が，市販の塩酸（濃度30%）をさらに薄めたものとのことです。生徒からの情報によると，その先生が授業中に「うん，かなり薄い。大丈夫だな。」と素手で触ったこともあるそうです。ただし，かなり古いらしく，ビンのふたの腐食が始まっていました。新しい質問というのは「塩酸が腐る」というのは，塩酸がどういう状況になることなのでしょう？もしもご存知であれば，

そちらの回答もいただければ嬉しいです。

鈴木敦子

---

名前：芦田 実 日時：2007年10月15日 23時00分00秒

鈴木敦子 様

質問496(追加) 芦田様 丁寧な回答をありがとうございました。大変参考になりました。生徒に早速伝えます。ただ・・・実は、実験室にあった塩酸が非常に薄い可能性があります。これは、以前ここにいらした先生が、市販の塩酸(濃度30%)をさらに薄めたものとのことです。生徒からの情報によると、その先生が授業中に「うん、かなり薄い。大丈夫だな。」と素手で触ったこともあるそうです。ただし、かなり古いらしく、ビンのふたの腐食が始まっていました。新しい質問というのは「塩酸が腐る」というのは、塩酸がどういう状況になることなのでしょう？もしもご存知であれば、そちらの回答もいただければ嬉しいです。

回答 濃塩酸(37%)を純水で100倍に希釈したときpHが約1になります。古い塩酸を使用したときに、濃度がどの程度だったかは疑問です。「塩酸が腐る」というよりは、希釈することによって水が腐ると想像しました。非常に薄い塩酸中ならバクテリア等が生存できるのではないかと思ったからです。例えば、かなり酸っぱいレモン等にカビが生えたり、腐ったりすることから連想しました。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：青柳 泰生 日時：2007年11月01日 12時49分34秒

下記の回答(青文字部分)の件で質問があります。

次式に $(p_2-p_1)$ の項目がありますが、状態方程式 $(PV=nRT)$ で使用できるPは絶対圧力であり、差圧としての意味はないと思うのです(従って、状態方程式から式変更をした場合に差圧力を使用できないと思います)が、次式で使用しているのは何故か教えていただきたいです。

化学の知識はほとんどありませんが、下記の内容を仕事上参考にしたいと思しますので是非教えていただきたいです。よろしくお願いします。

$$W = p \cdot M / (R T) = X (p_2 - p_1) M / (R T) \cdot 1000 \text{mg/g} \\ = 103800 (\text{mg} \cdot \text{K}) / (\text{L} \cdot \text{kgf/cm}^2) \cdot (p_2 - p_1) / (273.15 \text{K} + t \text{ } ^\circ\text{C})$$

---

名前：芦田 実 日時：2004年07月27日 16時30分00秒

長谷川清和 様

質問127(追加) 説明不足の質問文章で申し訳ございません。補足させていただきます。

1. ご指摘の通り、使用しております酸化エチレンガスは二酸化炭素との混合ガスです。割合は、エチレンオキサイドが20%、二酸化炭素が80%です。ということは、モル分率Xは0.20と考えれば良いのでしょうか？
2. 酸化エチレンガスの導入方法は、真空ポンプで $-0.94 \text{kgf/cm}^2$ ( $\text{kg}^{-2}$ 圧)まで減圧した後、 $0.82 \text{kgf/cm}^2$ ( $\text{kg}^{-2}$ 圧)まで、加圧導入します。
3. 求めるのは、質量濃度W(mg/L)です。

回答 モル分率は $X = 0.20$ です。圧力の上昇分 $\Delta p$ のうち $1/5 = 20\%$ が酸化エチレンガスに起因することになります。圧力または気体定数Rの単位を換算する



必要があります。1.0atm=101325Pa (Pa=N/m<sup>2</sup>) より

$$1.0\text{kgf/cm}^2 = 9.80665\text{N/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{N/m}^2 = 0.967841\text{atm}$$

$$\begin{aligned} R &= 1.0\text{atm} \cdot 22.414\text{L} / (1.0\text{mol} \cdot 273.15\text{K}) \\ &= 1.03323\text{kgf/cm}^2 \cdot 22.414\text{L} / (1.0\text{mol} \cdot 273.15\text{K}) \\ &= 0.08478 (\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{L}) / (\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

質量濃度W (mg/L)を求めるには、モル分率をX=0.20, 減圧値をp<sub>1</sub>=-0.94 kgf/cm<sup>2</sup>, 加圧値をp<sub>2</sub>=0.82kgf/cm<sup>2</sup>, 分子量を44.0g/mol, 器内温度をt (°C) とすると,

$$\begin{aligned} W &= p \cdot M / (R T) = X (p_2 - p_1) M / (R T) \cdot 1000\text{mg/g} \\ &= 103800 (\text{mg} \cdot \text{K}) / (\text{L} \cdot \text{kgf/cm}^2) \cdot (p_2 - p_1) / (273.15\text{K} + t \text{ } ^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

例えば、器内温度がt=30.0°Cのときには,

$$W = 103800 \cdot (0.82 - (-0.94)) / (273.15 + 30.0) = 603\text{mg/L}$$

となります。もし、ガスクロマトグラフィーの測定値と違っているようでしたら、計算が間違っている可能性がありますので、ご連絡下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

名前：芦田 実 日時：2007年11月01日 18時45分00秒

青柳 泰生 様

質問497 下記の回答（青文字部分）の件で質問があります。

次式に(p<sub>2</sub>-p<sub>1</sub>)の項目がありますが、状態方程式 (PV=nRT) で使用できるpは絶対圧力であり、差圧としての意味はないと思うのです（従って、状態方程式から式変更をした場合に差圧力を使用できないと思います）が、次式で使用しているのは何故か教えていただきたいです。

化学の知識はほとんどありませんが、下記の内容を仕事上参考にしたいと思えますので是非教えていただきたいです。よろしくお願ひします。

$$\begin{aligned} W &= p \cdot M / (R T) = X (p_2 - p_1) M / (R T) \cdot 1000\text{mg/g} \\ &= 103800 (\text{mg} \cdot \text{K}) / (\text{L} \cdot \text{kgf/cm}^2) \cdot (p_2 - p_1) / (273.15\text{K} + t \text{ } ^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

名前：芦田 実 日時：2004年07月27日 16時30分00秒

長谷川清和 様

質問127(追加) 説明不足の質問文章で申し訳ございません。補足させていただきます。

1. ご指摘の通り、使用しております酸化エチレンガスは二酸化炭素との混合ガスです。割合は、エチレンオキサイドが20%、二酸化炭素が80%です。ということは、モル分率Xは0.20と考えれば良いのでしょうか？
2. 酸化エチレンガスの導入方法は、真空ポンプで-0.94kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)まで減圧した後、0.82kgf/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)まで、加圧導入します。
3. 求めるのは、質量濃度W (mg/L)です。

回答 モル分率はX=0.20です。圧力の上昇分Δpのうち1/5=20%が酸化エチレンガスに起因することになります。圧力または気体定数Rの単位を換算する必要があります。1.0atm=101325Pa (Pa=N/m<sup>2</sup>) より

$$1.0\text{kgf/cm}^2 = 9.80665\text{N/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4\text{N/m}^2 = 0.967841\text{atm}$$

$$\begin{aligned} R &= 1.0\text{atm} \cdot 22.414\text{L} / (1.0\text{mol} \cdot 273.15\text{K}) \\ &= 1.03323\text{kgf/cm}^2 \cdot 22.414\text{L} / (1.0\text{mol} \cdot 273.15\text{K}) \\ &= 0.08478(\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{L}) / (\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

質量濃度  $W$  (mg/L) を求めるには、モル分率を  $X = 0.20$ 、減圧値を  $p_1 = -0.94$  kgf/cm<sup>2</sup>、加圧値を  $p_2 = 0.82$  kgf/cm<sup>2</sup>、分子量を  $44.0$  g/mol、器内温度を  $t$  (°C) とすると、

$$\begin{aligned} W &= p \cdot M / (R T) = X (p_2 - p_1) M / (R T) \cdot 1000\text{mg/g} \\ &= 103800(\text{mg} \cdot \text{K}) / (\text{L} \cdot \text{kgf/cm}^2) \cdot (p_2 - p_1) / (273.15\text{K} + t \text{ } ^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

例えば、器内温度が  $t = 30.0$  °C のときには、

$$W = 103800 \cdot (0.82 - (-0.94)) / (273.15 + 30.0) = 603\text{mg/L}$$

となります。もし、ガスクロマトグラフィーの測定値と違っているようでしたら、計算が間違っている可能性がありますので、ご連絡下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

**回答** 質問127の回答(2004年07月23日)で書きましたように、理想気体の状態方程式やボイル・シャルルの法則は混合気体中の各成分についても成立します。理想気体では分子間の相互作用がありませんので、各分子はそれぞれ独立に運動しています。2種類の理想気体を混合しても、それらの間で化学反応等が起こらない限り、各分子はそれぞれ独立に運動しています。それゆえ、分圧と全圧の関係が成り立つわけです。したがって、混合気体中の成分Aの分圧と物質量(mol)を  $P_A$  と  $N_A$ 、成分Bの分圧と物質量(mol)を  $P_B$  と  $N_B$ 、混合気体の全圧を  $P$ 、体積を  $V$ 、物質量(mol)を  $N$ 、気体定数と絶対温度を  $R$  と  $T$  とすると、次のような式が成立します。

$$P_A V = N_A R T, \quad P_B V = N_B R T, \quad P = P_A + P_B, \quad N = N_A + N_B, \quad P V = N R T$$

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

**名前：青柳 泰生**      **日時：2007年11月05日 11時04分00秒**

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実 様

株式会社湯山製作所開発部の青柳と申します。回答していただきありがとうございました。もう一度、見直しと検討を行い計算してみます。

備考：小生の主業務(機械設計)はCADを使って図面を作成していますので通常は化学の計算はほとんど使用しませんが、現プロジェクトの中では化学の計算が必要になることがしばしばありますのでがんばって勉強しようと思います。また、不明点があれば連絡したいと思いますので、どうぞよろしく願いいたします。

---

---

**名前：小久保歩美**      **日時：2007年11月04日 01時51分36秒**

ベルトラン法で試料を弱酸性にしてから実験を始めるのはなぜですか？

名前：芦田 実 日時：2007年11月05日 23時05分00秒

小久保歩美 様

質問498 ベルトラン法で試料を弱酸性にしてから実験を始めるのはなぜですか？

回答 説明不足で、何が聞きたいのか全く理解できません。質問256の回答で述べた様に、ベルトラン法の最初のステップはフェーリング液の還元ですから、アルカリ性のはずです。したがって、試料を弱酸性にしてから実験を始める意味が全くありません。

もしも、試料を弱酸性にして2～3時間加熱するならば、非還元糖の二糖類～多糖類（例えばショ糖）を加水分解して、生じた還元糖（二糖類～多糖類中の構造）をベルトラン法で分析するためです。この場合、前処理の加水分解はベルトラン法とは別の意味の実験です。詳細については、質問256の回答および下記のホームページをご覧ください。

[http://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/kou\\_nougyou/jikken/SubShokuhin/09/](http://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/kou_nougyou/jikken/SubShokuhin/09/)

<http://www.shinko-keirin.co.jp/kori/science/kagaku/kawai.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：チョウ ホウ 日時：2007年11月05日 17時04分52秒

硫酸を水酸化カルシウムで中和するとき、初めにpHが低くなりますが、なぜですか？教えてください。

名前：芦田 実 日時：2007年11月10日 23時25分00秒

チョウ ホウ 様

質問499 硫酸を水酸化カルシウムで中和するとき、初めにpHが低くなりますが、なぜですか？教えてください。

回答 普通では考え難い不思議な現象なので、希硫酸に水酸化カルシウムの粉末を添加して、pHの変化を実際に測定してみました。実験方法や実験条件によっては、始めにpHが少し低下する現象が確かに観測されました。

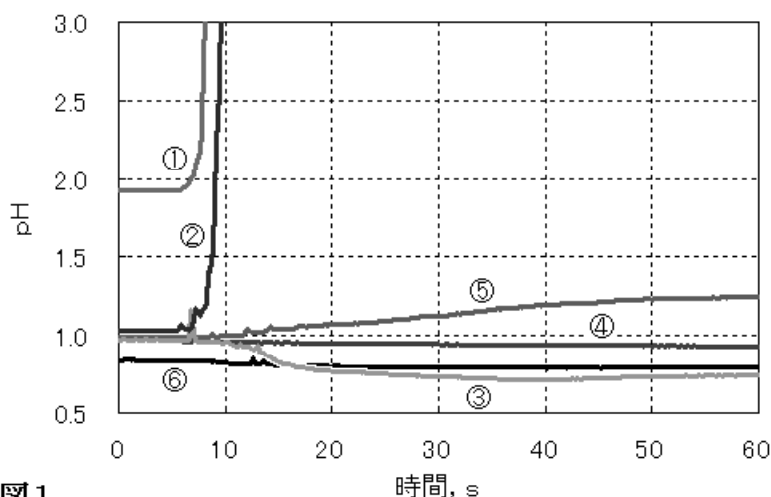


図1

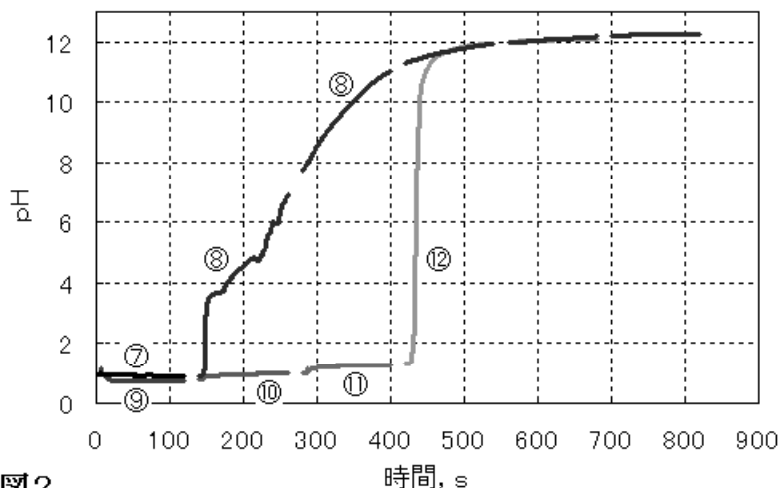
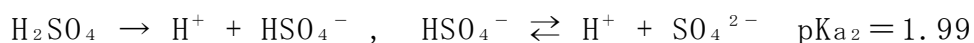


図2

pH=1.9の硫酸50mLに0.5gの水酸化カルシウム（硫酸が完全電離と仮定してpHから硫酸の量を求めたとき、水酸化カルシウムの量が中和量の21倍、以下同様）を一度に加えた場合（図1の橙線①）には、pHが12以上に急上昇し、硫酸が完全に中和されています。ところが、pHが1前後の硫酸の場合には水酸化カルシウムの添加量によってpHが複雑に変化しました。pH=1.0の硫酸50mLに2.5gの水酸化カルシウム（中和量の13倍）を一度に加えた場合（図1の暗緑線②）には、pHが12以上に急上昇しました。しかし、pH=1の硫酸50mLに2.0gの水酸化カルシウム（中和量の11倍）を一度に加えた場合（図1の明緑線③）には、pH低下が起こり、pH=0.77になりました。これでは硫酸の中和が不完全です。pH=1の硫酸50mLに約0.5gの水酸化カルシウム（中和量の2.7倍）を一度に加えた場合（図1の赤線④、桃線⑤）には、pH低下が起こったり、起こらなかったりして、pHは0.9~1.3になりました。さらに、pH=0.84の硫酸50mLに1.0gの水酸化カルシウム（中和量の3.7倍）を一度に加えた場合（図1の青線⑥）には、pH=0.78になりました。

図2では水酸化カルシウムを段階的に添加しています。pH=1の硫酸50mLに0.5gの水酸化カルシウム（中和量の2.7倍）を一度に加えるとpH=0.9に低下しました（図1の赤線④、図2の青線⑦）。この試料に、2.0gの水酸化カルシウム（中和量の11倍）を一度に追加すると、pH=3.6まで急上昇し、その後もしだいに上昇して、最終的にpHが12以上になりました（図2の暗緑線⑧）。別の実験としてpH=1の硫酸50mLに2.0gの水酸化カルシウム（中和量の11倍）を一度に加えるとpH=0.8に低下しました（図2の赤線⑨）。この試料に、30mLの水を追加すると、pH=1と少し上昇しました（図2の桃線⑩）。この試料に、0.5gの水酸化カルシウム（中和量の2.7倍）を一度に追加すると、pH=1.3とさらに少し上昇しました（図2の橙線⑪）。この試料にさらに、0.5gの水酸化カルシウム（中和量の2.7倍）を一度に追加すると、pH=12に急上昇しました（図2の明緑線⑫）。以上の結果より、硫酸を水酸化カルシウムで効率よく中和するためには、水酸化カルシウムの添加方法を工夫する必要があります。例えば、硫酸をできるだけ水で希釈してから加えたり、水酸化カルシウムを水にけん濁（一部溶解）させてから加えたり、上澄み（石灰水）だけを加えることも考えられます。

硫酸は2段階に電離します。1段階目は完全電離と近似できますが、2段階目は電離平衡になります。



反応物の水酸化カルシウムと生成物の硫酸カルシウムは両方とも水に溶解難く、溶解度はそれぞれ0.16mass%と0.21mass%です。中和反応が定量的に進行しないのは、この難溶性が影響しているためと考えられます。生成物等の沈殿を分析して確認した訳ではありませんので、以下は単なる想像で回答します。硫酸に水

酸化カルシウムの粉末を添加すると、水酸化カルシウムの粒子が表面から溶解し、カルシウムイオンと水酸化物イオンが生じる現象が起こります。この溶解の初速度は、粒子の表面積（すなわち粒子濃度や粒径）に比例します。しかし、水中には硫酸イオンが多量に存在しますので、これが水酸化カルシウムの粒子表面に吸着（付着）して硫酸カルシウムの緻密な膜を形成し、それ以降の水酸化カルシウムの溶解を妨害する現象も起こると想像できます。この吸着の初速度は、硫酸イオンの初濃度と粒子の表面積の積に比例します。これら2つの現象が競争して起こり、硫酸イオンの吸着現象の方が優勢なときにpHの低下が起こると考えられます。すなわち、水中の硫酸イオン濃度が減少すると、上の2段階目の電離平衡が右に移動し、pHが低下（水素イオン濃度が増加）すると考えられます。したがって、硫酸の濃度と水酸化カルシウムの添加量が多い方が、pHの低下現象が起こりやすいと考えられます。ただし、水酸化カルシウムの添加量が極端に大きい場合には、粒子表面に吸着（付着）する硫酸イオンが不足して緻密な膜が形成されず、pHが低下し難くなることも予想できます。

これらの現象は複雑であり、水素イオンと水酸化物イオンの中和（水素イオン濃度の減少）も同時に起こっています。不均一系の過渡的な現象ですので、pHが低下するか上昇するかの定量的な予測はできません。pHが低下する定性的な理由としては、以上のことしか思いつきませんので、後はご自分で考えて下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：チョウ ホウ 日時：2007年11月12日 11時28分00秒

芦田先生

ありがとうございました。

---

名前：大槻 隆 日時：2007年11月09日 11時42分03秒

1 Lの水に5ppm/N<sub>2</sub>のSO<sub>2</sub>を500ml/minでバブリングした時、1 Lの水の硫酸濃度が時間と共にどのように変化するかを推定したいのですが、その計算方法を教えてください。水温は20℃程度、バブリングの効率や、亜硫酸が硫酸に変わる効率などは、100%とおくしかないのでしょうか？

---

名前：芦田 実 日時：2007年11月11日 15時45分00秒

大槻 隆 様

**質問500** 1 Lの水に5ppm/N<sub>2</sub>のSO<sub>2</sub>を500mL/minでバブリングした時、1 Lの水の硫酸濃度が時間と共にどのように変化するかを推定したいのですが、その計算方法を教えてください。水温は20℃程度、バブリングの効率や、亜硫酸が硫酸に変わる効率などは、100%とおくしかないのでしょうか？

**回答** 純水中では亜硫酸と反応する物質がないと思います。また、亜硫酸が硫酸とイオウに不均化する時の標準電極電位の差は約0.28Vとかなり小さいので、この反応は非常に遅いと思います。したがって、亜硫酸が硫酸に変わる効率は0%に近く、硫酸濃度の時間的変化を求めても、あまり意味がないと思います。また、水中で二酸化イオウSO<sub>2</sub>は水和したSO<sub>2</sub>分子として存在し、亜硫酸分子H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>は存在しないそうです。ただし、亜硫酸イオンSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>や亜硫酸水素イオンHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>は存在するそうです。二酸化イオウは水に良く溶けますので、バブリングの効率は100%と近似して差し支えないと思います。SO<sub>2</sub>濃度の単位が体積（mol）基準のppmである

とすると、亜硫酸の増加速度  $V$  は

$$\begin{aligned} V &= 5 \times 10^{-6} \times 0.5 \text{L/min} \div 22.4 \text{L/mol} \times 273 \text{K} \div 293 \text{K} \\ &= 1.04 \times 10^{-7} \text{mol/min} = 6.24 \times 10^{-6} \text{mol/hr} = 1.50 \times 10^{-4} \text{mol/day} \end{aligned}$$

1 時間程度バブリングしても亜硫酸濃度が極端に小さいですから、水中の不純物濃度と比較する必要があります。したがって、亜硫酸のまま存在するのか、不純物を酸化して硫化水素に変わるのか、または不純物を還元して硫酸に変わるのか、全く想像もできません。

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：たかぎりまゆ 日時：2007年11月11日 21時10分01秒

標準状態で10Lの空気を0.02mol/Lの水酸化バリウム水溶液25mLとよく振り、生じた沈殿をろ過した。残ったろ液を0.05mol/Lの塩酸で滴定したところ、中和するのに13.6mLを要した。この空気中に含まれる二酸化炭素の体積百分率を答えなさい。という問題です。分からなくて困っています。教えてください。

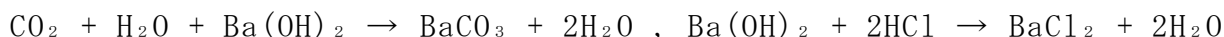
---

名前：芦田 実 日時：2007年11月11日 23時15分00秒

たかぎりまゆ 様

**質問501** 標準状態で10Lの空気を0.02mol/Lの水酸化バリウム水溶液25mLとよく振り、生じた沈殿をろ過した。残ったろ液を0.05mol/Lの塩酸で滴定したところ、中和するのに13.6mLを要した。この空気中に含まれる二酸化炭素の体積百分率(vol%)を答えなさいという問題です。分からなくて困っています。教えてください。

**回答** 二酸化炭素と水酸化バリウムが1:1で反応して炭酸バリウムと水を生じます。残った水酸化バリウムと塩酸が1:2で反応して塩化バリウムと水を生じます。



したがって、最初の水酸化バリウムの物質質量(mol) = 二酸化炭素の物質質量(mol) + 塩酸の物質質量(mol) ÷ 2 という関係があります。

$$\begin{aligned} \text{二酸化炭素の物質質量} &= 0.02 \text{mol/L} \times 0.025 \text{L} - 0.05 \text{mol/L} \times 0.0136 \text{L} \div 2 \\ &= 0.00016 \text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{標準状態における二酸化炭素の体積} = 0.00016 \text{mol} \times 22.4 \text{L/mol} = 0.00358 \text{L}$$

$$\therefore \text{二酸化炭素の体積百分率} = 0.00358 \text{L} \div 10 \text{L} \times 100 \text{vol}\% = 0.0358 \text{vol}\%$$

埼玉大学教育学部理科教育講座  
芦田 実

---

名前：青柳 日時：2007年11月07日 11時54分43秒

なまえとeメールを入れ忘れちゃったので再書き込みします。すみません。

実務的ですがガスボンベからの流速、流量を求める化学式があれば教えてください。【内容】ガスボンベから配管を通し大気に吐き出す事象、【条件】使用ガス：(液化)二酸化炭素 ボンベ圧力：5MPa一定とする、ボンベから大気開放への配管径：内径10mm変化なし、摩擦なしとする、吐出口：大気圧、【欲しい回答】配管内を通るガスの流速  $v$  [m/s]、配管内を通るガスの流量  $V$  [kg/h]。以上、よ

ろしくお願いします。

---

名前： 芦田 実 日時： 2007年11月13日 00時00分00秒

青柳 様

質問502 実務的ですがガスボンベからの流速、流量を求める化学式があれば教えていただきたいです。【内容】ガスボンベから配管を通し大気に吐き出す事象、【条件】使用ガス：(液化) 二酸化炭素 ボンベ圧力  $P_1 = 5\text{MPa}$ 一定とする、ボンベから大気開放への配管径：内径  $2A = 10\text{mm}$ 変化なし、摩擦なしとする、吐出口：大気圧  $P_2$ 、【欲しい回答】配管内を通るガスの流速  $v$  [m/s]、配管内を通るガスの流量  $Q$  [kg/h]。以上、よろしくお願いします。

回答 この現象は単なる物理現象であり、化学ではありませんので、化学式も存在しません。この質問は守備範囲を超えていますので、詳しいことは物理学や流体力学等の専門家に質問して下さい。

配管内が摩擦なしと仮定されていますが、気体には粘性率(粘性係数)  $\eta$  があります。20℃における二酸化炭素は  $\eta = 1.47 \times 10^{-5} \text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$  です。さらに、配管に継ぎ手や弁があったり、配管が途中で曲がっていたりすると思います。ゆえに、実際にはあり得ない仮定だと思います。配管の入り口と出口の圧力勾配によって流体が流れますので、圧力差だけでなく配管の長さ  $L$  が関係します。この値が質問の条件に不足しています。

半径  $A$  で長さ  $L$  の水平な直線状の細い円管に定常流が流れている場合にはポアズイユの法則が成立します。流速  $v$  には分布があり、管の中心が最大で、管壁では停止します ( $v = 0$ )。したがって、質問の流速が何を意味しているのかがあいまいです。中心から管壁方向の距離(変数)を  $R$  とすると、流速  $v$  の変化は

$$v = (P_1 - P_2) (A^2 - R^2) / (4 \eta L)$$

また、このときの流量  $Q$  は

$$Q = \pi A^4 (P_1 - P_2) / (8 \eta L)$$

配管が少し曲がっていたり、水平でない場合には、これらの式は使用できません。使用できるかどうかは、ご自分で判断して下さい。さらに、一般式ですので単位系に注意して下さい。単位をそろえないと計算できません。また、質問で与えられた単位にはなっていません。

その他、流量計を設置してガスの流量を実測した方が確実だと思います。または、ガスを取り扱っている企業や流量計を作っている企業に相談したら、別の式(経験式を含む)を教えてくれるかもしれません。

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前： 青柳 日時： 2007年11月13日 09時26分00秒

芦田 様

下記の件、迅速で丁寧な回答ありがとうございました。大変参考になりました。物理的な意味で熱力学内でのベルヌイの方程式を用いた管内のエネルギー式をもとに本件が解決できるか考えてみます。

---

名前： JJ 日時： 2007年11月14日 16時07分42秒

ホウ酸はなぜ弱酸性を示すのですか？

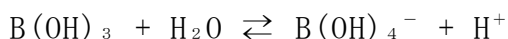
---

名前：芦田 実 日時：2007年11月17日 16時10分00秒

JJ 様

質問503 ホウ酸はなぜ弱酸性を示すのですか？

回答 説明不足で質問の意味が良く理解できません。中性や塩基性の物質には「○○酸」と言う様な名前は付けません。酸性を示すからこそ「ホウ酸」と言う名前を付けているはずです。また、弱酸性～強酸性の違いは、分子と電離したイオンの水中における安定性の相対的な差（電離平衡の偏り・位置）によって決まります。分子の方が自由エネルギー的に安定なら、電離し難いので弱酸性になります。イオンの方が自由エネルギー的に安定なら、電離し易いので強酸性になります。したがって、弱酸性はホウ酸の固有の性質であり、ホウ酸だから弱酸性なのです。なお、ホウ酸の化学式は $H_3BO_3$ または $B(OH)_3$ であり、ホウ素Bがルイス酸として働いて、水 $H_2O$ から水酸化物イオン $OH^-$ を奪うことにより弱酸性を示します。



埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

---

名前：翔子 日時：2007年11月24日 05時34分17秒

$H_2 + S = H_2S$  を加熱・加圧状態で作り出すことはできますか？どうしても解からないので、説明をお願いします！

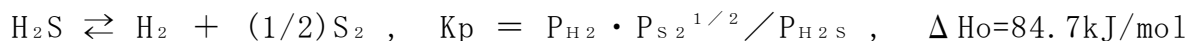
---

名前：芦田 実 日時：2007年11月26日 20時45分00秒

翔子 様

質問504  $H_2 + S = H_2S$  を加熱・加圧状態で作り出すことはできますか？どうしても解からないので、説明をお願いします！

回答 かなり古い本ですが、硫化水素 $H_2S$ の分解については「化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂2版」丸善の熱的性質と化学平衡（気相反応の平衡定数）に載っていますので、詳細についてはそちらをご覧ください。この反応の化学式と圧平衡定数 $K_p$ 等は

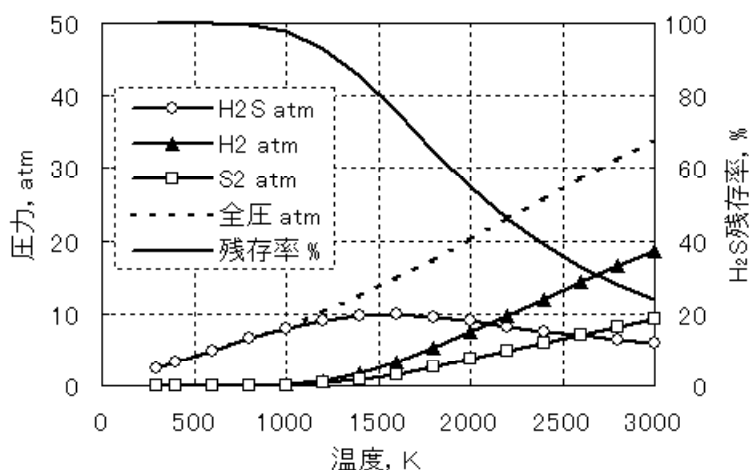


$H_2S$ の初期の物質量を1 mol,  $H_2$ と $S_2$ （気体）の初期の物質量を0 mol（存在しない）、反応容器（金属）の体積を $V=10L$ （一定）として、圧平衡定数の値から各気体の分圧 $P$ 等を求めてみました。下表では800K未満を省略しています。イオウの沸点が約718Kですから、これより低い温度では液体のイオウに対して気体の $S_2$ の割合が減少し、実用的な意味があまりないと思います。各気体の物質量 $N$ (mol)を分圧 $P$  (atm)に換算するには、理想気体の状態方程式を使用します（ $P = NRT/V$ ）。計算に使用した条件では、温度 $T=1000K$ （727℃）以上において、温度が高くなるほど $H_2S$ が分解することが分かります。質問の意味がはっきりしませんが、もしも $H_2S$ を製造するのが目的なら、この温度よりも低い方が望ましいと思います。ただし、 $H_2$ と $S_2$ から出発した場合には、温度が低くなるほど反応速度が小さくなるので、化学平衡に到達する時間が長くなります（触媒が必要？）。もしも、化学平衡にすることが目的なら、 $T=1500K$ （1227℃）よりも高温にする方が望ましいと思



います。なお、使用した圧平衡定数の値が古いので、ご自分で最新の値を再確認して下さい。また、容器体積（全圧）によって各気体の分圧と化学平衡の位置（ $\text{H}_2\text{S}$ 残存率）が大きく変わると思います。さらに、硫化水素は猛毒であり、特に高温・高圧では金属容器を激しく腐食すると思います（ガス漏れ注意，損失により化学量論が不成立）。また，高温ですので各気体が空気に触れると爆発的に燃焼するかもしれません。もしも実験するならば，設備が十分に整った実験室でないと不可能だと思います。以上，いろいろと注意して下さい。結論として，質問の化学式の状態（特にS）は作り出すことが出来ません。しかし，反応容器の材質（耐食性）や実験条件にもよりますが，似た様な状態（特に $\text{S}_2$ ）なら作り出すことが出来ると思います。

温度, K	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000
圧平衡定数	5.13E-04	0.00730	0.0435	0.157	0.413	0.877	1.59	2.60	3.88	5.49	7.41	9.62
$\text{H}_2\text{S}$ , atm	6.53	8.01	9.16	9.80	9.90	9.56	8.98	8.29	7.63	6.99	6.42	5.93
$\text{H}_2$ , atm	0.0282	0.190	0.682	1.68	3.22	5.20	7.42	9.75	12.1	14.3	16.5	18.7
$\text{S}_2$ , atm	0.0141	0.0949	0.341	0.839	1.611	2.600	3.708	4.877	6.027	7.166	8.270	9.335
全圧, atm	6.57	8.29	10.2	12.3	14.7	17.4	20.1	22.9	25.7	28.5	31.2	33.9
$\text{H}_2\text{S}$ 残存率, %	99.6	97.7	93.1	85.4	75.4	64.8	54.8	45.9	38.8	32.8	28.0	24.1



硫化水素の分解反応

埼玉大学教育学部理科教育講座  
 芦田 実

名前：翔子 日時：2007年11月29日 05時22分09秒

お忙しい中わざわざお返事をありがとうございます！硫化水素が自然発生はしにくいものの，加圧加熱を加えることで多少なりともできるということが何とかわかりました。大変見やすいグラフ付きで助かりました。ありがとうございます！

### Ⅲ. ホームページの開発

本研究室ホームページの化学実験のシミュレーションおよび溶液の作り方（濃度計算と調製方法）のメニュー（一部）を下図に示す。

シミュレーション形式(計算・アニメーション)

Flash(定性分析)	Java Applet(定量分析)
沈殿の生成(試薬滴下)	酸・塩基滴定(1価) ダウンロード
沈殿の生成(硫化水素)	酸・塩基滴定(2価, 1価) ダウンロード
沈殿の色見本	酸・塩基滴定(混合滴定)
操作方法(ろ過, 洗浄)	酸化・還元滴定(KMnO <sub>4</sub> )
操作方法(溶解)	酸化・還元滴定(ヨウ素滴定)
操作方法(安全)	キレート滴定(水の硬度)

溶液の作り方(濃度計算と調製方法)

一括ダウンロード 最新Ver. 2007.09.06

うまく計算できないときはブラウザを新しいものに変えて下さい [Download of English Version Ver. 15.03.2006](#)

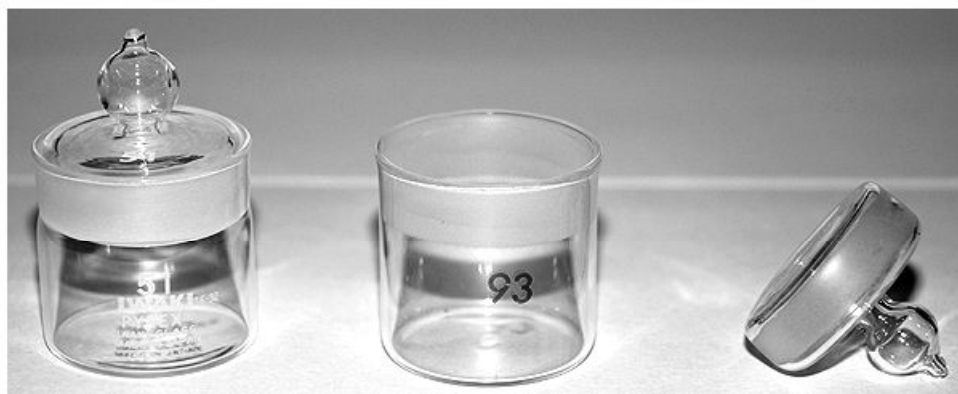
Java Applet	Java Applet
食塩水(塩化ナトリウム水溶液)	
固体無水物の溶解度 ショ糖, NaCl, KCl, KBr, NaHCO <sub>3</sub> , KHCO <sub>3</sub> , ホウ酸H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub>	二酸化炭素と石灰水
酢酸水溶液	アンモニア水
塩酸	炭酸水素ナトリウム水溶液
硝酸	炭酸ナトリウム水溶液
硫酸	水酸化ナトリウム水溶液
シュウ酸水溶液	シュウ酸ナトリウム水溶液

図 化学実験のシミュレーションおよび溶液の作り方のメニュー（一部）

#### 1. 溶液の濃度計算と調製方法の自動サービス

本年度は「シュウ酸水溶液」, 「シュウ酸ナトリウム水溶液」の2つを試作した。これらは定量分析（酸-塩基滴定や酸化-還元滴定）の一次標準試薬として使用される重要な水溶液である。調製方法, 化学的性質, 計算方法も説明している。なお, 使い易い様に今後改良する予定なので詳細については省略する。

### 秤量びん



- 電子天秤や化学天秤で薬品を量りとるときに使用します。
- ガラス製やプラスチック製の容器で, 容量は20mL~400mL程度です。

図 水溶液の調製に使用する器具（秤量びん）

この下に図が見えなかったら Java Applet を有効にして下さい (H19.10.07改訂) [前に戻る](#)

### シュウ酸水溶液の作り方 (調製方法)

芦田 (埼玉大・教育)

2つの数字をテキストボックスに入れ、計算するボタンを押してください

Ver. 2007.10.07

1.576	248.911	250.0	0.4497	0.05	計算値消去
シュウ酸(g)	溶解水体积(ml)	溶液体积(ml)	百分率濃度(%)	モル濃度(mol/l)	全部消去
溶液の質量=250.263 g		溶液の密度=1.001 g/ml			

濃度を換算するときは [百分率濃度(%)] または [モル濃度(mol/l)] のうち、どちらか一方だけに数字を入れて下さい。有効数字は自分で判断して下さい。溶解度を越えた計算値は信用できません。市販の高純度のシュウ酸は二水和物であり、シュウ酸1分子当たり結晶水2個を含んでいます。

表 25°Cにおけるシュウ酸水溶液の濃度と密度などの関係 (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの式量(分子量)=126.07)

百分率濃度(%)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	10.4
モル濃度(mol/l)	0.111	0.224	0.338	0.452	0.568	0.685	0.803	0.922	1.042	1.164	1.213
溶液密度(g/ml)	1.004	1.008	1.013	1.018	1.023	1.028	1.033	1.037	1.042	1.048	1.05
溶液体积/溶解水体积	1.01	1.019	1.029	1.04	1.05	1.061	1.073	1.085	1.097	1.109	1.114

#### 計算方法

調製前のシュウ酸二水和物の質量をMa(g)、これを溶解する水の体積と密度をVb(mL)とDb(g/mL)とします。調製後の水溶液の質量をM(g)、体積をV(mL)、密度をD(g/mL)、質量百分率濃度をW(%), モル濃度をC(mol/L)とします。さらに、溶液体積/溶解水体積をR、シュウ酸二水和物の式量をF(g/mol)、シュウ酸二水和物中の無水物の百分率をQo(%)とすると、次式のような関係があります。

$$W = 100QoMa / M, \quad M = Ma + VbDb = VD, \quad C = 1000Ma / FV, \quad R = V / Vb,$$

$$Qo = 90.03 \text{ g/mol} \div 126.07 \text{ g/mol} \times 100\% = 71.41\%, \quad 1L = 1000 \text{ mL}$$

これらの式と既知の値を用いて未知の値を求めることができます。濃度から密度を求めたり、溶液体積/溶解水体積から濃度を求めるときは上の表を使います。

#### 調製方法(濃度を正確に作る場合)

必要な器具は、前もって洗浄し乾燥しておきます。

- 1 電子天秤を用いて秤量ビン(またはビーカー)にシュウ酸二水和物をはかりとります。
- 2 蒸留水を1の秤量ビン(またはビーカー)に加えて溶かし、溶けた部分をこぼさないように注意してメスフラスコに移します。これを繰り返します。固体が見えなくなっても、3~4回繰り返し、完全にメスフラスコに移します。
- 3 ときどきかき混ぜながら、メスフラスコに蒸留水を加え、メニスカスを標線に合わせてみます。
- 4 必要ならば、試薬ビンに移して保管します。試薬名、濃度、作成日、作成者などを書いたラベルを付けましょう。

#### 注意事項

シュウ酸水溶液が口に入ったら直ぐに吐き出して、うがいをしましょう。また、シュウ酸水溶液が目に入ったり、皮膚についたら直ぐに水で洗い流しましょう。

天秤は慎重に取り扱い、薬品をこぼしたら直ぐに掃除しましょう。はかれる範囲は天秤によって異なります。最大秤量を超過しないように注意しましょう。

メスフラスコは、はかれる容積が固定されています(例えば、100mL, 200mL, 250mL, 500mL, 1000mL, ...)。メニスカスを標線に合わせてときは、オーバーしないように注意しましょう。

## 図 シュウ酸水溶液の作り方 (濃度計算と調製方法)

### 電子てんびん



質量(重さ)測定器具の一つです。

- ・ 物質の質量(重さ)を電氣的に読みとり、デジタルで表示します。

#### 注意点

- ・ 皿に直接、試薬を載せません。
- ・ 固体の試薬を取るときには、乾いた清潔な薬さじを使います。

## 図 水溶液の調製に使用する器具 (電子天秤)

この下に図が見えなかったら Java Applet を有効にして下さい (H19.10.07改訂) [前に戻る](#)

### シュウ酸ナトリウム水溶液の作り方 (調製方法)

芦田 (埼玉大・教育)

2つの数字をテキストボックスに入れ、計算するボタンを押してください

Ver. 2007.10.07

1.675	248.977	250.0	0.6683	0.05	計算値/消去
シュウ酸Na質量(g)	水の量(g, ml)	溶液体積(ml)	百分率濃度(%)	モル濃度(mol/l)	全部消去
溶液の質量=250.652 g		溶液の密度=1.003 g/ml			

濃度を換算するときには [百分率濃度(%)] または [モル濃度(mol/l)] のうち、どちらか一方だけに数字を入れて下さい。有効数字は自分で判断して下さい。溶解度を超えた計算値は信用できません。

表 25℃におけるシュウ酸ナトリウム水溶液の濃度と密度などの関係 (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の式量 (分子量) =134.0)

百分率濃度(%)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.48
モル濃度(mol/l)	0.037	0.075	0.113	0.151	0.19	0.229	0.266
溶液密度(g/ml)	1.001	1.005	1.01	1.014	1.018	1.022	1.026
溶液体積/水量	1.001	1.002	1.003	1.004	1.005	1.006	1.007

#### 計算方法

調製前のシュウ酸ナトリウムの質量をMa(g)、これを溶解する水の量をMb(gまたはmL)とします。調製後の水溶液の質量をM(g)、体積をV(mL)、密度をD(g/mL)、質量百分率濃度をW(%), モル濃度をC(mol/L)とします。さらに、溶液体積/水量をR, シュウ酸ナトリウムの式量をF(g/mol)とすると、次式のような関係があります。

$$W=100Ma/M, \quad M=Ma+Mb=VD, \quad C=1000Ma/FV, \quad R=V/Mb, \quad 1L=1000mL$$

これらの式と既知の値を用いて未知の値を求めることができます。濃度から密度を求めたり、溶液体積/水量から濃度を求めるときは上の表を使います。

#### 調製方法(濃度を正確に作る場合)

必要な器具は、前もって洗浄し乾燥しておきます。

- 1 電子天秤を用いて秤量ビン(またはビーカー)にシュウ酸ナトリウムをはかりとります。
- 2 蒸留水を1の秤量ビン(またはビーカー)に加えて溶かし、溶けた部分をこぼさないように注意してメスフラスコに移します。これを繰り返します。固体が見えなくなっても、3~4回繰り返し、完全にメスフラスコに移します。
- 3 ときどきかき混ぜながら、メスフラスコに蒸留水を加え、メニスカスを標線に合わせます。
- 4 必要ならば、試薬ビンに移して保管します。試薬名、濃度、作成日、作成者などを書いたラベルを付けましょう。

#### 注意事項

シュウ酸ナトリウム水溶液が口に入ったら直ぐに吐き出して、うがいをしましょう。また、シュウ酸ナトリウム水溶液が目に入ったり、皮膚についたら直ぐに水で洗い流しましょう。

天秤は慎重に取り扱い、薬品をこぼしたら直ぐに掃除しましょう。はかれる範囲は天秤によって異なります。最大秤量を超過しないように注意しましょう。

メスフラスコは、はかれる容積が固定されています(例えば、..., 100mL, 200mL, 250mL, 500mL, 1000mL, ...)。メニスカスを標線に合わせるときは、オーバーしないように注意しましょう。

## 図 シュウ酸ナトリウム水溶液の作り方 (濃度計算と調製方法)

### メスフラスコ



一定体積の標準溶液を調整するのに使います。

- 固体を直接入れて溶解することはありません。(ビーカーで溶かします)
- 標線より上に水滴がついていると、体積が正確に量れないので注意しましょう。
- 中の溶液をよく混ぜてから、標線に合わせます。

## 図 水溶液の調製に使用する器具 (メスフラスコ)

### IV. 参考資料 (研究発表)

次頁から研究発表3で報告済みの3つの論文を参考として載せる。

## 溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス — 固体無水物の溶解度 —

芦田実\*, 遠藤尊士, 新保佳奈美  
埼玉大学 教育学部  
〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255  
E-mail: ashida@post.saitama-u.ac.jp

### Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet – Solubilities of Solid Anhydrates –

Minoru Ashida\*, Takashi Endou, and Kanami Shinpo  
Faculty of Education, Saitama University  
255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570 Japan

#### 1. はじめに

本研究室では、インターネットを利用して学外との双方向の交流を目指し、利用者の立場に立ってそのニーズに応えるためのホームページ[文献1]を試作している。そのために、化学の質問箱を開設したり、溶液の濃度計算と調製方法のサービス[文献2~4]などを開始している。質問箱は閲覧数(約 45000 件/年)や質問の回答数(約 120 件/年)が増加したが、その他のサービスは利用者が少ない。そこで、多くの人に知ってもらい、また利用してもらうために、本報告で紹介することにした。

今、小学校では理科離れが進んでいる。理科(化学)の面白さは実験を通して伝えられることが多いと思われる。そこで、理科離れを少しでも減らすために、また小学校で少しでも多く理科(化学)実験を行ってもらうために、化学系実験の一番の基礎である水溶液の作り方(濃度計算と調製方法)[文献2~4]の自動サービスを開始している。コンピュータに弱い人でも何の予備知識もなしに、いつでも必要なときに使用できる。さらにダウンロードサービスも開始するので、圧縮ファイルをダウンロードして解凍すればこのプログラムはパソコンの中だけ(オフライン)でも実行できる。前報[文献2~4]では、塩化ナトリウム水溶液、酢酸水溶液、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、硝酸、硫酸について報告し、ホームページですでにサービスを開始している。本報告では、新たに開発・公開した9種類の固体無水物の溶解度(溶解度曲線)に関する自動サービスについて述べる。このサービスでは溶液の濃度、溶解量、析出量(沈殿量)を計算できる。さらに、溶液の温度を上げたときの追加溶解量や温度を下げたときの析出量等を計算できる。

#### 2. 固体無水物の溶解度曲線

作成した Java Applet プログラムで計算に使用している固体無水物の溶解度曲線(g/水 100g 単位, 図1)とその数値(表1)を示す[文献5]。さらに、質量%単位の溶解度曲線(図2)とその数値(表2)も示す。

#### 3. 利用者の操作方法

実際のホームページ内の「溶液の作り方(濃度計算と調製方法)」のメニューから「固体無水物の溶解度」をクリックすると、最初の画面(図3)が表示される。プログラム実行画面のテキストボックスに数値を入力するときは全て半角文字で入力する。例えば、5.432E-1 や 1.234e5 のような指数形式での入力も可能である。ただし、半角E(またはe)の後ろに半角空白を入れるとエラーになる。チェックボックスをクリックすることにより9種類(ショ糖, NaCl, KCl, KBr, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>)の中から薬品を選択する。必要に応じて6つのテキストボックスの数値を変更して温度を設定する。溶質の質量(g)と溶媒の水の量(g, mL)を入力して「計算ボタン」をクリックすると、黒文字の計算値が表示(更新)される。全てのテキストボックスの数値を消すには「消去ボタン」をクリックする。ホウ酸 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の計算例を図4に示す。最初の温度が 60℃ のとき、50.0g の水に 7.0g のホウ酸を溶かすと飽和濃度に近い値(約 94%)になることが分かる。さらに、飽和濃度に調節するためには、約 0.44g のホウ酸を追加するか、約 3.0g の水を蒸発させればよいことが分かる。この溶液を 20℃ に冷却すると約 4.6g の固体が析出すること、80℃ に加熱するとさらに約 4.8g のホウ酸を溶かすことができることが分かる。上澄み液の実際の濃度と飽和濃度(溶解度)も表示している。画面の下方にはホウ酸の式量、化学的性質、注意事項等を表示している。硝酸カリウム KNO<sub>3</sub> の計算例を図5に示す。ホウ酸の場合と同様の内容である。

#### 4. 注意事項

Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイルに、薬品の取り扱いに関する下記の注意事項を載せている。実験するときは十分に注意して欲しい。

炭酸水素ナトリウム(重曹)NaHCO<sub>3</sub> は少し加水分解して、弱いアルカリ性になる。目に入ったり、手についたりしないように注意する。

炭酸水素カリウム KHCO<sub>3</sub> も少し加水分解して、弱いアルカリ性になる。目に入ったり、手についたりしないように注意する。

ホウ酸 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> の構成元素であるホウ素 B は有害な物質であり、平成 13 年に「人の健康の保護に関する環境基準」に 1mg/L 以下と規定された。さらに、ホウ素及びその化合物(スライムの材料のホウ砂など)の「一律排水基準」は 10mg/L 以下と規定された。実験後の廃液は必ず専用の容器に保管する。ホウ酸を流しに捨てる場合は水で 0.057g/L 以下に希釈する必要がある。これは、ホウ酸 1g 当たり水 17.5L となり、とうてい希釈できない。

硝酸ナトリウム NaNO<sub>3</sub> は可燃物(有機物、炭、イオウ、赤リン、アルミニウム等)と混合して加熱したり、衝撃を与えると発火や爆発の危険がある。さらに、硝酸ナトリウムを加熱すると有毒な窒素酸化物と助燃性の酸素を生じる。取り扱いには十分に注意する。保管するときは可燃物と隔離して、湿気を避ける。

硝酸カリウムは黒色火薬の原料でもあり、可燃物(有機物、炭、イオウ、赤リン、アルミニウム等)と混合し、加熱したり、衝撃を与えると発火や爆発の危険がある。さらに、硝酸カリウムを加熱すると有毒な窒素酸化物と助燃性の酸素を生じる。取り扱いには十分に注意する。保管するときは可燃物と隔離する。

#### 5. 計算方法

Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイルに、下記のような計算方法の解説を載せている。

入力した温度における溶解度(飽和濃度)は上の表(表1, 表2)から内挿法で求める。溶媒(水)の量を Vo(g, mL), 溶質(固体無水物)の全質量を Mt(g), そのうち溶解している質量を My(g), 析出している質量を Ms(g), 上澄み液の濃度を Uh(g/水 100g)および Up(質量%), 溶解度(飽和濃度)を Yh(g/水 100g)および Yp(質量%)とする。さらに、飽和濃度に調節するために必要な溶質の追加・除去質量を Mb(g), または飽和濃度に調節するために必要な溶媒(水)の追加・濃縮量を Va(g, mL)とすると、次式のような関係がある。これらの式と既知の値を用いて未知の値を

求めることができる。

溶解度に達しているとき  $M_t = M_y + M_s$ ,  $Y_h = U_h = 100M_y / V_o$ ,

$Y_p = U_p = 100M_y / (V_o + M_y)$ ,  $Y_h = 100Y_p / (100 - Y_p)$ ,  $Y_p = 100Y_h / (100 + Y_h)$ ,

$M_y = V_o U_h / 100$ ,  $M_b = -M_s$ ,  $V_a = 100M_t / Y_h - V_o$

溶解度未満のとき  $M_t = M_y$ ,  $M_s = 0$ ,  $U_h = 100M_t / V_o$ ,  $U_p = 100M_t / (V_o + M_t)$ ,

$U_h = 100U_p / (100 - U_p)$ ,  $U_p = 100U_h / (100 + U_h)$ ,  $M_t = V_o U_h / 100$ ,

$M_b = (Y_h - U_h) * V_o / 100$ ,  $V_a = 100M_t / Y_h - V_o$

## 6. 使用したソフトウェア

使用した OS は Microsoft 社の Windows 98 Second Edition, 2000 Professional, XP Home Edition, XP Professional である。Java Applet は多くの書籍[文献6~11]を参考にして, Borland 社の JBuilder 2005 Developer で作成し, フリーソフトウェア FFFTP 1.88[文献12]でサーバーにアップロードした。HTML ファイルは IBM 社のホームページビルダー 11[文献13, 14]で編集・作成した。

## 7. おわりに

埼玉大学および教育学部のサーバーだけでなく, 学外のサーバーにも濃度計算と調製方法のプログラムを載せてサービスを開始した[文献1]。学校の授業の準備や自由研究等でも利用できると思われる。今後はさらに, 計算できる(水)溶液の種類を増やし, 少しずつサービスを充実していく。

参考文献など(URL は全て 2007 年 8 月 30 日時点のものです)

[文献1] トップページアドレス 本館 <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/>

縮小版1 <http://www1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/>

縮小版2 <http://www.e-sensei.ne.jp/~ashida/> (サーバー停止中?)

別館1 <http://www.geocities.jp/ashidabk1/> (閲覧のみ)

別館2 <http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/>

別館3 <http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/>

[文献2] 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 塩化ナトリウム水溶液 -』化学教育ジャーナル(CEJ), 第7巻第1号(通巻12号), 採録番号7-5(2003)

[文献3] 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス - 酢酸水溶液, 塩酸, アンモニア水, 水酸化ナトリウム水溶液 -』化学教育ジャーナル(CEJ), 第8巻第1号(通巻14号), 採録番号8-3(2004)

[文献4] Minoru Ashida, et al., Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet: - Nitric Acid Aqueous Solution and Sulfuric Acid Aqueous Solution-, The Chemical Education Journal (CEJ), Vol. 9, No. 2 (Serial No. 17). The date of issue: January 30, 2007./Registration No. 9-14/Received March 7, 2006.

[文献5] 日本化学会編『化学便覧基礎編』丸善(株)

[文献6] 高橋和也ほか『Java 逆引き大全 500 の極意』(株)秀和システム

[文献7] 田中秀治『Jbuilder5 で入門! Java プログラミング』ソーテック社

- [文献8] 松浦健一郎, 司ゆき『はじめての JBuilder6』ソフトバンク(株)  
 [文献9] 赤間世紀『Java2 による数値計算』技報堂出版(株)  
 [文献10] 青野雅樹『Java で学ぶコンピュータグラフィックス』(株)オーム社  
 [文献11] 中山茂『Java2 グラフィックスプログラミング入門』技報堂出版(株)  
 [文献12] <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>  
 [文献13] 『ホームページ・ビルダー 11 ユーザーズ・ガイド』日本アイ・ビー・エム(株)  
 [文献14] アンク『HTML タグ辞典』翔泳社

[元の本文位置に戻る](#)



[トップへ](#)



[CEJ, v10n1 目次へ](#)

表1 固体無水物の溶解度(g/水 100g)と温度の関係

温度, °C	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
シヨ糖		189.86	197.62	203.03	216.06	235.23	256.00	286.85	319.82	362.96	417.33	491.72
NaCl	35.69	35.70	35.83	35.92	36.05	36.33	36.67	37.08	37.49	38.01	38.58	39.28
KCl	28.07	31.23	34.23	35.87	37.17	40.06	42.86	45.77	48.54	51.29	53.80	56.25
KBr	53.61	59.49	65.02	67.79	70.65	76.06	80.83	85.53	90.26	94.93	99.64	104.08
NaHCO <sub>3</sub>	6.93	8.13	9.55	10.28	11.06	12.73	14.47	16.41	18.29	20.18	22.00	23.61
KHCO <sub>3</sub>	22.85	27.88	33.33	36.24	39.08	45.56	51.98	60.00				
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.77	3.65	4.88	5.74	6.77	8.90	11.40	14.89	18.69	23.55	29.87	37.99
NaNO <sub>3</sub>	73.01	80.51	87.97	91.94	96.08	104.92	114.13	124.22	135.57	148.14	160.76	175.48
KNO <sub>3</sub>	13.25	21.95	31.58	37.93	45.56	63.93	85.19	109.21	135.85	168.82	203.03	244.83

70°Cと90°Cの数値は内挿値です.

表2 固体無水物の溶解度(質量%)と温度の関係

温度, °C	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
シヨ糖		65.50	66.40	67.00	68.36	70.17	71.91	74.15	76.18	78.40	80.67	83.10
NaCl	26.30	26.31	26.38	26.43	26.50	26.65	26.83	27.05	27.27	27.54	27.84	28.20
KCl	21.92	23.80	25.50	26.40	27.10	28.60	30.00	31.40	32.68	33.90	34.98	36.00
KBr	34.90	37.30	39.40	40.40	41.40	43.20	44.70	46.10	47.44	48.70	49.91	51.00
NaHCO <sub>3</sub>	6.48	7.52	8.72	9.32	9.96	11.29	12.64	14.10	15.46	16.79	18.03	19.10
KHCO <sub>3</sub>	18.60	21.80	25.00	26.60	28.10	31.30	34.20	37.50				
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.70	3.52	4.65	5.43	6.34	8.17	10.23	12.96	15.75	19.06	23.00	27.53
NaNO <sub>3</sub>	42.20	44.60	46.80	47.90	49.00	51.20	53.30	55.40	57.55	59.70	61.65	63.70
KNO <sub>3</sub>	11.70	18.00	24.00	27.50	31.30	39.00	46.00	52.20	57.60	62.80	67.00	71.00

70°Cと90°Cの数値は内挿値です.



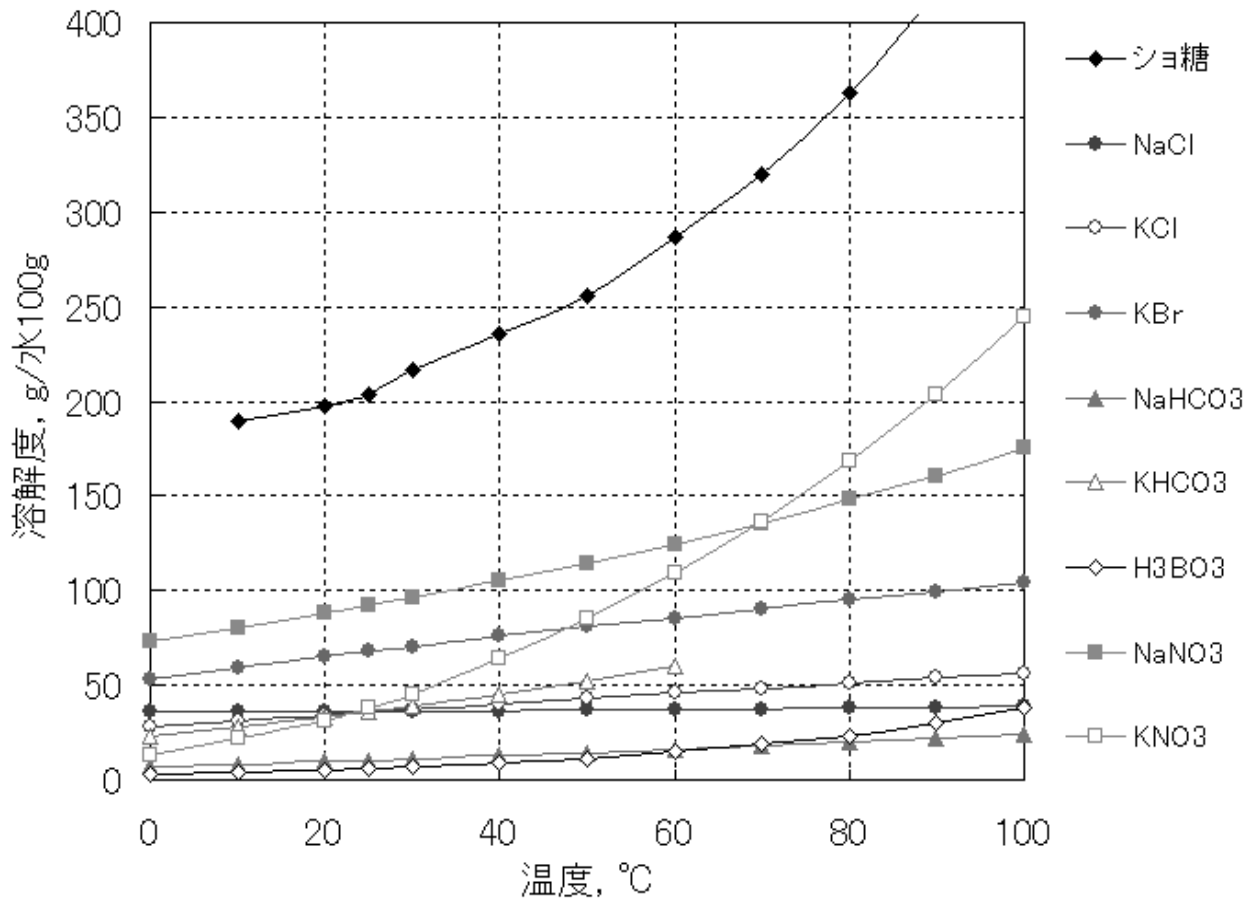


図1 固体無水物の溶解度(g/水 100g)と温度の関係

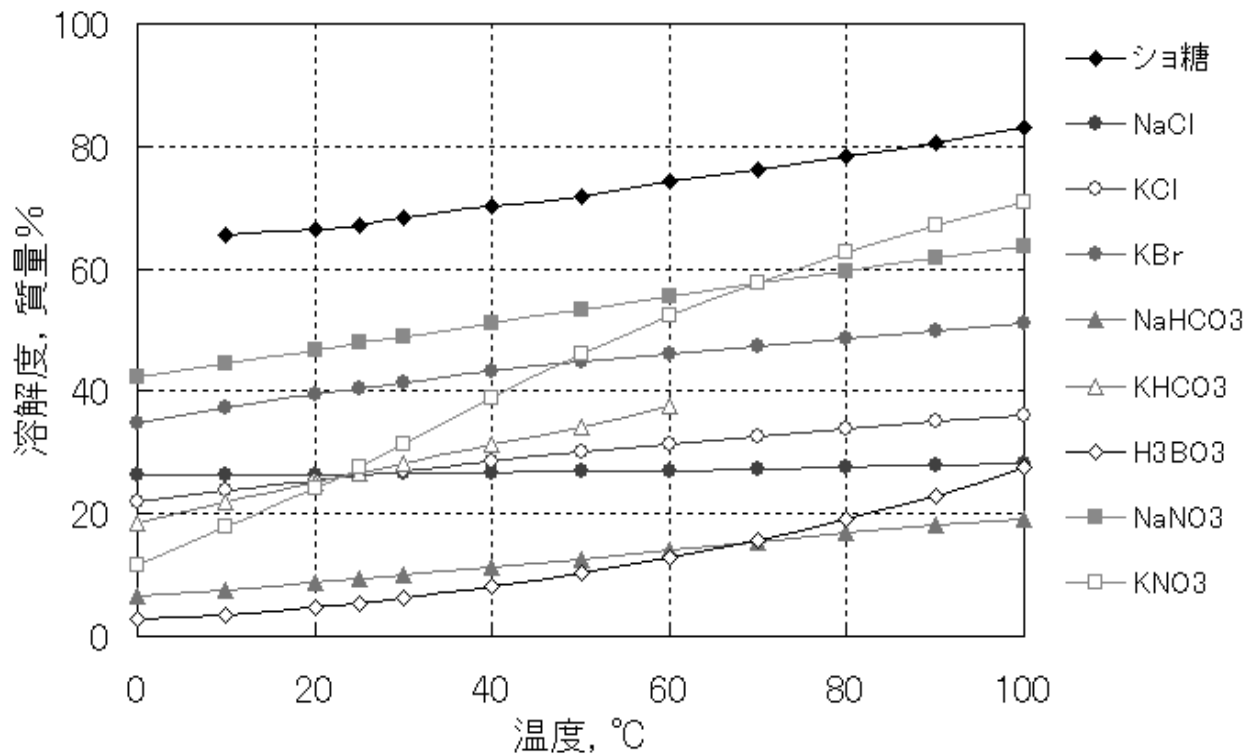


図2 固体無水物の溶解度(質量%)と温度の関係

# 固体無水物の水に対する溶解度と温度の関係（溶解度曲線）

芦田（埼玉大・教育）

Ver. 2007.07.21

下の化学物質を選択し、溶質・溶媒の質量と温度を入力して下さい。

溶質の選択  ショ糖  NaCl  KCl  KBr  NaHCO<sub>3</sub>  KHCO<sub>3</sub>

使用注意  H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>  NaNO<sub>3</sub>  KNO<sub>3</sub> 左の薬品は下の注意事項を熟読下さい。

	最低 0			最初の温度		最高 100
塩化カリウム 温度 °C	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="20.0"/>	<input type="text" value="40.0"/>	<input type="text" value="60.0"/>	<input type="text" value="80.0"/>	<input type="text" value="100.0"/>
溶質の質量 g				<input type="text" value="50.0"/>		
溶解量 g	28.07	34.23	40.06	45.77	50.0	50.0
析出量 g	21.93	15.77	9.944	4.227	0.0	0.0
溶媒の水の量 g, mL				<input type="text" value="100.0"/>		
上澄み液の濃度 g/水100g	28.07	34.23	40.06	45.77	50.0	50.0
上澄み液の濃度 mass%	21.92	25.5	28.6	31.4	33.33	33.33
飽和濃度 g/水100g	28.07	34.23	40.06	45.77	51.29	56.25
飽和濃度 mass%	21.92	25.5	28.6	31.4	33.9	36.0

最初の温度で溶解し、他の温度に変更したときの状況を計算しています。

飽和濃度に調節

溶質の除去・追加質量 g	-21.93	-15.77	-9.944	-4.227	1.286	6.25
水の追加・濃縮量 g, mL	78.1	46.08	24.83	9.236	-2.507	-11.11

飽和濃度に調節するには、溶質か溶媒のどちらかを増減して下さい。

化学物質 式量g/mol 加水分解 潮解風解 酸化爆発 毒物劇物 危険物 PRTR

**KCl** 74.55 ない ない ない ない ない ない ない

注意事項

PRTR とは化学物質管理促進法のことです。

ない

図3 最初の画面(一部)

固体無水物の溶解度用の apadj009.html ファイルから呼び出した Java Applet の実行画面を示す。

# 固体無水物の水に対する溶解度と温度の関係（溶解度曲線）

芦田（埼玉大・教育）

Ver. 2007.07.21

下の化学物質を選択し、溶質・溶媒の質量と温度を入力して下さい。

溶質の選択  ショ糖  NaCl  KCl  KBr  NaHCO<sub>3</sub>  KHCO<sub>3</sub>

使用注意  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>  NaNO<sub>3</sub>  KNO<sub>3</sub> 左の薬品は下の注意事項を熟読下さい。

	最低 0			最初の温度		最高 100
ホウ酸H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 温度 °C	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="20.0"/>	<input type="text" value="40.0"/>	<input type="text" value="60.0"/>	<input type="text" value="80.0"/>	<input type="text" value="100.0"/>
溶質の質量 g				<input type="text" value="7.0"/>		
溶解量 g	1.387	2.438	4.448	7.0	7.0	7.0
析出量 g	5.613	4.562	2.552	0.0	0.0	0.0
溶媒の水の量 g, mL				<input type="text" value="50.0"/>		
上澄み液の濃度 g/水100g	2.775	4.877	8.897	14.0	14.0	14.0
上澄み液の濃度 mass%	2.7	4.65	8.17	12.28	12.28	12.28
飽和濃度 g/水100g	2.775	4.877	8.897	14.89	23.55	37.99
飽和濃度 mass%	2.7	4.65	8.17	12.96	19.06	27.53

最初の温度で溶解し、他の温度に変更したときの状況を計算しています。

飽和濃度に調節

溶質の除去・追加質量 g	-5.613	-4.562	-2.552	0.4449	4.774	11.99
水の追加・濃縮量 g, mL	202.3	93.54	28.68	-2.988	-20.27	-31.57

飽和濃度に調節するには、溶質か溶媒のどちらかを増減して下さい。

化学物質	式量g/mol	加水分解	潮解風解	酸化爆発	毒物劇物	危険物	PRTR
ホウ酸H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.83	ない	ない	ない	人の健康	ない	1-304

注意事項

PRTR とは化学物質管理促進法のことです。

ホウ素は有害な物質であり「人の健康の保護に関する環境基準」に1mg/L以下と規定されています。さらに、ホウ素及びその化合物の「一律排水基準」は10mg/L以下と規定されています。実験後の廃液は必ず専用の容器に保管して下さい。ホウ酸を流しに捨てる場合は水で0.057g/L以下に希釈する必要があります。これは、ホウ酸1gあたりに水17.5Lとなり、希釈することがとうていできません。

図4 Java Applet プログラムによる計算例(ホウ酸)

# 固体無水物の水に対する溶解度と温度の関係（溶解度曲線）

芦田（埼玉大・教育）

Ver. 2007.07.21

下の化学物質を選択し，溶質・溶媒の質量と温度を入力して下さい。

溶質の選択  ショ糖  NaCl  KCl  KBr  NaHCO<sub>3</sub>  KHCO<sub>3</sub>

使用注意  H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>  NaNO<sub>3</sub>  KNO<sub>3</sub> 左の薬品は下の注意事項を熟読下さい。

	最低 0			最初の温度		最高 100
硝酸カリウム 温度 °C	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="20.0"/>	<input type="text" value="40.0"/>	<input type="text" value="60.0"/>	<input type="text" value="80.0"/>	<input type="text" value="100.0"/>
溶質の質量 g				<input type="text" value="100.0"/>		
溶解量 g	13.25	31.58	63.93	100.0	100.0	100.0
析出量 g	86.75	68.42	36.07	0.0	0.0	0.0
溶媒の水の量 g, mL				<input type="text" value="100.0"/>		
上澄み液の濃度 g/水100g	13.25	31.58	63.93	100.0	100.0	100.0
上澄み液の濃度 mass%	11.7	24.0	39.0	50.0	50.0	50.0
飽和濃度 g/水100g	13.25	31.58	63.93	109.2	168.8	244.8
飽和濃度 mass%	11.7	24.0	39.0	52.2	62.8	71.0

最初の温度で溶解し，他の温度に変更したときの状況を計算しています。

飽和濃度に調節

溶質の除去・追加質量 g	-86.75	-68.42	-36.07	9.205	68.82	144.8
水の追加・濃縮量 g, mL	654.7	216.7	56.41	-8.429	-40.76	-59.15

飽和濃度に調節するには，溶質か溶媒のどちらかを増減して下さい。

化学物質	式量g/mol	加水分解	潮解風解	酸化爆発	毒物劇物	危険物	PRTR
KNO <sub>3</sub>	101.1	ない	ない	酸化爆発	ない	1-N-3-Ⅲ	ない

注意事項

PRTR とは化学物質管理促進法のことです。

硝酸カリウムは黒色火薬の原料でもあり，可燃物（有機物，炭，イオウ，赤リン，アルミニウム等）と混合し，加熱したり，衝撃を与えると発火や爆発の危険があります。さらに，硝酸カリウムを加熱すると有毒な窒素酸化物と助燃性の酸素を生じます。取り扱いには十分に注意して下さい。保管するときには可燃物と隔離して下さい。

図5 Java Applet プログラムによる計算例（硝酸カリウム）

## 溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス — 二酸化炭素と石灰水 —

芦田実\*, 深澤晋, 柳沼杏菜  
埼玉大学 教育学部  
〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255  
E-mail: ashida@post.saitama-u.ac.jp

### Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet – Carbon Dioxide and Lime Water –

Minoru Ashida\*, Susumu Fukasawa, and Anna Yaginuma  
Faculty of Education, Saitama University  
255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570 Japan

#### 1. はじめに

本研究室では、インターネットを利用して学外との双方向の交流を目指し、利用者の立場に立ってそのニーズに応えるためのホームページ[文献1]を試作している。そのために、化学の質問箱を開設したり、溶液の濃度計算と調製方法のサービス[文献2~4]などを開始している。質問箱は、閲覧数(約 45000 件/年)や質問の回答数(約 120 件/年)が増加したが、その他のサービスは利用者が少ない。そこで、多くの人に知ってもらい、また利用してもらうために、本報告で紹介することにした。

今、小学校では理科離れが進んでいる。理科(化学)の面白さは実験を通して伝えられることが多いと思われる。そこで、理科離れを少しでも減らすために、また小学校で少しでも多く理科(化学)実験を行ってもらうために、化学系実験の一番の基礎である水溶液の作り方(濃度計算と調製方法)[文献2~4]の自動サービスを開始している。コンピュータに弱い人でも何の予備知識もなしに、いつでも必要なときに使用できる。さらにダウンロードサービスも開始するので、圧縮ファイルをダウンロードして解凍すればこのプログラムはパソコンの中だけ(オフライン)でも実行できる。前報[文献2~4]では、塩化ナトリウム水溶液、酢酸水溶液、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、硝酸、硫酸について報告し、ホームページですでにサービスを開始している。本報告では、二酸化炭素の作り方と石灰水との反応に関するプログラムを開発し、ホームページで公開することにした。

#### 2. 利用者の操作方法

実際のホームページ内の「溶液の作り方(濃度計算と調製方法)」のメニューから「二酸化炭素と石灰水」[文献5]をクリックすると、最初の画面(図1)が表示される。プログラム実行画面のテキストボックスに数値を入力するときは全て半角文字で入力する。例えば、5.432E-1 や 1.234e5 のような指数形式での入力も可能である。ただし、半角E(またはe)の後ろに半角空白を入れるとエラーになる。

塩酸HClと石灰石CaCO<sub>3</sub>による二酸化炭素CO<sub>2</sub>の発生 (25°C) 奥田 (埼玉大・教職)  
 塩酸の濃度は質量百分率 (優先) またはモル濃度のどちらか1つを入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	塩酸 HCl	石灰石 CaCO <sub>3</sub>	二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (目安量)	
密度 g/mL	1.0457		溶解残存量	気体発生量
質量百分率 %	10.0		0.143	
モル濃度 mol/L	2.87		0.0339 飽和	
体積 mL	10.0		8.29	236
質量 g	1.05	1.00	0.0149	0.425
物質量 mol	0.0287	0.00999	0.000339	0.00965
モル質量 g/mol	36.46	100.09	44.01	44.01

塩酸の作り方 (調製方法) は別のプログラムを見てください。損失係数 1.0 計算  
 二酸化炭素CO<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見てください。容器呼称 mL 200 注入率 0.8

図1

塩酸HClと石灰石CaCO<sub>3</sub>による二酸化炭素CO<sub>2</sub>の発生 (25°C) 奥田 (埼玉大・教職)  
 塩酸の濃度は質量百分率 (優先) またはモル濃度のどちらか1つを入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	塩酸 HCl	石灰石 CaCO <sub>3</sub>	二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (目安量)	
密度 g/mL	1.015		溶解残存量	気体発生量
質量百分率 %	3.59		0.147	
モル濃度 mol/L	1.0 採用		0.0339 飽和	
体積 mL	80.0		49.7	683.0
質量 g	2.19	8.0	0.0895	1.23
物質量 mol	0.06	0.03	0.00203	0.0279
モル質量 g/mol	36.46	100.09	44.01	44.01

塩酸の作り方 (調製方法) は別のプログラムを見てください。損失係数 1.0 計算  
 二酸化炭素CO<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見てください。容器呼称 mL 200.0 注入率 0.8

図2

塩酸HClと石灰石CaCO<sub>3</sub>による二酸化炭素CO<sub>2</sub>の発生 (25°C) 奥田 (埼玉大・教職)  
 塩酸の濃度は質量百分率 (優先) またはモル濃度のどちらか1つを入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	塩酸 HCl	石灰石 CaCO <sub>3</sub>	二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (目安量)	
密度 g/mL	1.015		溶解残存量	気体発生量
質量百分率 %	3.59		0.147	
モル濃度 mol/L	1.0 採用		0.0339 飽和	
体積 mL	80.0		49.7	683.0
質量 g	2.19	8.0	0.0895	1.23
物質量 mol	0.06	0.03	0.00203	0.0279
モル質量 g/mol	36.46	100.09	44.01	44.01

塩酸の作り方 (調製方法) は別のプログラムを見てください。損失係数 1.0 計算  
 二酸化炭素CO<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見てください。容器呼称 mL 100.0 注入率 0.8

図3

## 2.1 塩酸 HCl と石灰石 CaCO<sub>3</sub> による二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の発生

塩酸の濃度は質量百分率またはモル濃度のどちらか1つを入力する。両方とも入力されている場合には、質量百分率が優先的に採用される。次に、塩酸の体積(mL)と石灰石の質量(g)を入力して「計算ボタン」をクリックすると、温度 25°Cにおける二酸化炭素の溶解残存量(塩酸中の溶解度が不明なので純水中で代用)、二酸化炭素の発生量、使用可能量(目安量)の計算値(黒文字)が表示(更新)される(図2)。この画面中の注入率とは、反応容器に書かれている目安の容積(容器の呼称, 最大目盛)に対する塩酸の体積の割合である。塩酸を入れたときに振り混ぜることがあるので、その容器に注入できる塩酸の許容率の目安である(後述の4.1参照)。大きめに見積もっているの、混ぜ方や容器の大きさによって注入率を変更して欲しい。特に、容器を激しく振り混ぜる場合には、注入率を 0.3~0.5 に下げるほうが望ましい。注入率を考慮した後で、塩酸体積と比べて容器容積が不足した場合には、プログラムが自動的に容器容積を増加・修正する(図3)。この画面中の損失係数とは、反応容器中の空気などを置換するために生じる二酸化炭素の損失を考慮する係数であり、容器中の塩酸表面より上の空間体積と関係している(後述の4.1参照)。反応容器の実際の体積は目安容積(容器呼称)よりも 30%程度大きい[文献6]。さらに、二酸化炭素の捕集方法や実験のやり方によって損失が異なると考えられるので、実情に合わせて損失係数を変更して欲しい。

## 2.2 石灰水 Ca(OH)<sub>2</sub> と二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の反応による炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub> の沈殿と炭酸水素カルシウム Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の溶解

炭酸カルシウムの沈殿が炭酸水素カルシウムになって全て溶解するところまで実験する場合には、石灰水を薄めて使用するほうが都合の良いことがある。そのような場合には希釈倍率に1より大きい数値を入力する。石灰水と二酸化炭素の体積(mL)を入力して「計算ボタン」をクリックすると、温度 25°Cにおける炭酸カルシウムと炭酸水素カルシウムの計算値(黒文字)が表示(更新)される。石灰水に当量の二酸化炭素を通じた状態を図4に示す。ただし、通じた二酸化炭素が空気中に逃げていかに、化学量論的に全て完全に反応したと仮定して計算している。2倍に希釈した石灰水に2倍当量の二酸化炭素を通じた状態を図5に示す。この場合にも、化学平衡等による途中の化学種を無視して、化学量論的に完全に反応したと仮定して計算している。

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>と二酸化炭素CO<sub>2</sub>の反応による炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>の沈殿と炭酸水素カルシウムCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶解 (25°C) 奥田 (埼玉大・教職)  
 石灰水を薄めて使う場合は希釈倍率に1より大きい数値を入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	石灰水Ca(OH) <sub>2</sub>	二酸化炭素	炭酸カルシウム CaCO <sub>3</sub>	炭酸水素カルシウム Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
希釈倍率	1.0	CO <sub>2</sub>	溶解量	沈殿量
質量百分率 %	0.17		0.0821	4.35E-5
モル濃度 mol/L	0.0229		0.0082 飽和	2.68E-6
体積 mL	30.0	16.8	30.0	30.0
質量 g	0.0509	0.0302	0.0246	0.0441
物質量 mol	6.87E-4	6.87E-4	2.46E-4	4.41E-4
モル質量 g/mol	74.09	44.01	100.09	162.12

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見てください。計算

図4

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>と二酸化炭素CO<sub>2</sub>の反応による炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>の沈殿と炭酸水素カルシウムCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶解 (25°C) 奥田 (埼玉大・教職)  
 石灰水を薄めて使う場合は希釈倍率に1より大きい数値を入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	石灰水Ca(OH) <sub>2</sub>	二酸化炭素	炭酸カルシウム CaCO <sub>3</sub>	炭酸水素カルシウム Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
希釈倍率	2.0	CO <sub>2</sub>	溶解量	沈殿量
質量百分率 %	0.0848		0.0	0.186
モル濃度 mol/L	0.0115		0.0	0.0115
体積 mL	30.0	16.8	30.0	30.0
質量 g	0.0254	0.0302	0.0	0.0577
物質量 mol	3.44E-4	6.87E-4	0.0	3.44E-4
モル質量 g/mol	74.09	44.01	100.09	162.12

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見てください。計算

図5

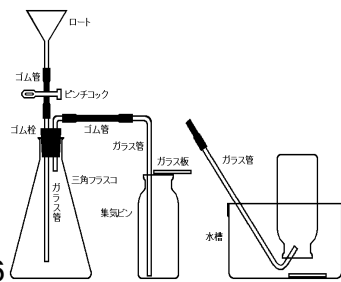


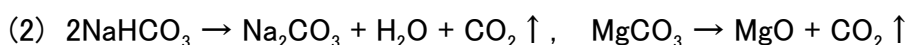
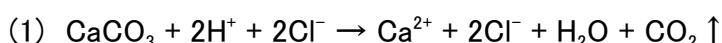
図6

### 3. 二酸化炭素と石灰水の調製方法, 注意事項および化学的性質

Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイルに, 下記のような調製方法, 注意事項および化学的性質を載せている.

#### 3. 1 二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の作り方 (調製方法)

- 1 実験室で二酸化炭素 CO<sub>2</sub> を作るには, 大理石 (方解石, 石灰石, 炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub>) に希塩酸 HCl を滴下します (図6).
- 2 捕集するときは, 空気と完全に置換するように集気ビンなどの底までガラス管を入れて, 下方置換で捕集します. 捕集量が分かりやすいように, 水上置換で捕集することも考えられます (図6).
- 3 その他, 重曹 (炭酸水素ナトリウム NaHCO<sub>3</sub>), 炭酸マグネシウム MgCO<sub>3</sub> などの固体を加熱しても二酸化炭素 CO<sub>2</sub> が生じます.



#### 3. 2 石灰水 Ca(OH)<sub>2</sub> の作り方 (調製方法)

- 1 石灰水を作るには, 消石灰 (水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub>) を水に加えてかき混ぜます.
- 2 消石灰 (水酸化カルシウム) は水に溶け難いので白く濁ります. そこで, 十分に放置した後に, 透明な上澄み液を使用します.
- 3 必要ならば, 試薬名, 作成日, 作成者などを書いたラベルを付けましょう.

#### 3. 3 注意事項

塩酸 HCl や石灰水 Ca(OH)<sub>2</sub> が目に入ったり, 皮膚についたら直ぐに水で洗い流しましょう.  
石灰水は保存中に空気中の二酸化炭素 CO<sub>2</sub> を吸収するので注意しましょう.

#### 3. 4 二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の化学的性質

二酸化炭素 CO<sub>2</sub> は無色・無臭で毒性はありませんが, 高濃度になると酸素不足で窒息死します. 二酸化炭素の圧力が 1atm のとき水 100mL に 0°C で 172mL, 20°C で 94mL, 40°C で 61mL, 60°C で 45mL ほど溶けます. また, 5.2atm で液化します. 固体 (ドライアイス) は -78.5°C で昇華します (融点は -56.6°C).

二酸化炭素は人間の呼気にも含まれており, 石灰水 (水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液) に吹き込むと炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub> を生じて白く濁ります. さらに多量の二酸化炭素を吹き込むと, 水に溶けやすい炭酸水素カルシウム Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を生じて透明になります. これを煮沸すれば二酸化炭素を放出して, 再び炭酸カルシウムを生じて白く濁ります.



### 4. 濃度などの計算方法

Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイルに, 下記のような計算方法の解説を載せている.

#### 4. 1 二酸化炭素 CO<sub>2</sub> の発生の計算方法

反応前の希塩酸 (塩化水素 HCl の水溶液) の密度を D<sub>s1</sub> (g/mL), 質量百分率濃度を W<sub>p1</sub> (%), モ

ル濃度を  $C_{m_1}$ (mol/L), 体積を  $V_{o_1}$ (mL), それに溶けている塩化水素の質量を  $W_{t_1}$ (g), 物質量を  $M_{o_1}$ (mol), 式量(モル質量)を  $F_{w_1}$ (g/mol)とします. さらに, 反応前の石灰石(炭酸カルシウム  $CaCO_3$ )の質量を  $W_{t_2}$ (g), 物質量を  $M_{o_2}$ (mol), 式量(モル質量)を  $F_{w_2}$ (g/mol)とすると, 次式のような関係があります. これらの式と既知の値を用いて未知の値を求めることができます.

$$W_{t_1} = V_{o_1} D_{s_1} W_{p_1} / 100, \quad M_{o_1} = W_{t_1} / F_{w_1}, \quad C_{m_1} = 1000 M_{o_1} / V_{o_1}, \quad M_{o_2} = W_{t_2} / F_{w_2}$$

反応後の二酸化炭素  $CO_2$  の溶解残存量(物質量 mol)は, 塩酸 HCl の物質量(mol)の  $1/2$ , 石灰石  $CaCO_3$  の物質量(mol), および二酸化炭素の飽和濃度(0.0339mol/L)から求めた物質量(mol)のうち, 最も小さい値を採用します. 二酸化炭素の溶解残存量の質量百分率濃度を  $W_{p_3}$ (%), モル濃度を  $C_{m_3}$ (mol/L), 溶けている二酸化炭素の量を気体の体積に換算した値を  $V_{o_3}$ (mL), 質量を  $W_{t_3}$ (g), 物質量を  $M_{o_3}$ (mol), 式量(モル質量)を  $F_{w_3}$ (g/mol)とすると, 次式のような関係があります.

$M_{o_3} \leq M_{o_1} / 2, \quad M_{o_3} \leq M_{o_2}, \quad M_{o_3} \leq 0.0339 \text{ mol/L} \cdot V_{o_1} / 1000$  ここで 0.0339mol/L は二酸化炭素(1atm)の水中の飽和濃度

$$C_{m_3} = 1000 M_{o_3} / V_{o_1}, \quad W_{t_3} = M_{o_3} F_{w_3}, \quad V_{o_3} = M_{o_3} \cdot 22400 \cdot 298 / 273, \quad W_{p_3} = 100 W_{t_3} / (V_{o_1} \cdot D_{s_1})$$

二酸化炭素  $CO_2$  の気体発生量(物質量 mol)は, 塩酸 HCl の物質量(mol)の  $1/2$ と石灰石  $CaCO_3$  の物質量(mol)のうち小さいほうの値と二酸化炭素の溶解残存量(物質量 mol)の差として求めます. 気体として発生する二酸化炭素の体積を  $V_{o_4}$ (mL), 質量を  $W_{t_4}$ (g), 物質量を  $M_{o_4}$ (mol)とすると, 次式のような関係があります.

$$M_{o_4} = M_{o_1} / 2 - M_{o_3} \geq 0, \quad M_{o_4} = M_{o_2} - M_{o_3} \geq 0, \quad W_{t_4} = M_{o_4} F_{w_3}, \quad V_{o_4} = M_{o_4} \cdot 22400 \cdot 298 / 273$$

二酸化炭素  $CO_2$  に関する計算値(特に使用可能量)は単なる目安です. 発生に時間がかかり実験中に発生が終了するとは限らないため, 塩酸(石灰石)の容器などの中の空気を置換するために損失がでるためです. 水上置換を想定して, 下の表の方法で二酸化炭素の損失量を見積もっています. しかし, 実験器具などの関係で実際と異なる場合には, 損失係数  $L_s$  と容器呼称(目安容積, 最大目盛)  $V_{o_F}$  および許容注入率(=塩酸の体積/容器呼称)  $P_g$  を変更することによってご自分で見積もり直して下さい. さらに, 二酸化炭素の使用可能量(目安)の体積を  $V_{o_5}$ (mL), 質量を  $W_{t_5}$ (g), 物質量を  $M_{o_5}$ (mol)とすると, 次式のような関係があります.

表1 二酸化炭素  $CO_2$  の損失量の見積り方法

塩酸(石灰石)の容器呼称 (目安容積, 最大目盛) $V_{o_F}$ (mL)	塩酸の体積 $V_{o_1}$ (mL)	損失量の見積もり $V_{o_L}$ (mL)
100mL	$V_{o_F} \cdot P_g$ (mL)以下 初期値 $P_g = 0.8$	損失係数(1.3・容器呼称－塩酸体積) $V_{o_L} = L_s(1.3V_{o_F} - V_{o_1})$ 損失係数の初期値 $L_s = 1.0$
200mL		
250mL		
300mL		
500mL		
1000mL		



2000mL		
3000mL		
5000mL		

$$V_{o_5} = V_{o_4} - V_{o_L}, \quad Mo_5 = V_{o_5} \cdot 273 / (22400 \cdot 298), \quad Wt_5 = Mo_5 Fw_3$$

#### 4.2 炭酸カルシウム $CaCO_3$ の沈殿と炭酸水素カルシウム $Ca(HCO_3)_2$ の溶解の計算方法

反応前の石灰水(水酸化カルシウム  $Ca(OH)_2$  の水溶液, 密度は  $1.00g/mL$  と仮定)の希釈倍率を  $Dt_6$ , 希釈後の石灰水の質量百分率濃度を  $Wp_6(\%)$ , モル濃度を  $Cm_6(mol/L)$ , 体積を  $Vo_6(mL)$ , それに溶けている水酸化カルシウムの質量を  $Wt_6(g)$ , 物質量を  $Mo_6(mol)$ , 式量(モル質量)を  $Fw_6(g/mol)$  とします. さらに, 反応前の気体の二酸化炭素  $CO_2$  の体積を  $Vo_7(mL)$ , 質量を  $Wt_7(g)$ , 物質量を  $Mo_7(mol)$  とすると, 次式のような関係があります. これらの式と既知の値を用いて未知の値を求めることができます.

$Dt_6 \geq 1$  ここで 1 は希釈しない飽和溶液,  $Cm_6 = 0.0229 mol/L / Dt_6$  ここで  $0.0229 mol/L$  は水酸化カルシウムの水中の飽和濃度

$$Mo_6 = Cm_6 Vo_6 / 1000, \quad Wt_6 = Mo_6 Fw_6, \quad Wp_6 = 100 Wt_6 / Vo_6, \quad Mo_7 = Vo_7 \cdot 273 / (22400 \cdot 298),$$

$$Wt_7 = Mo_7 Fw_3$$

物質量(mol)で比較して, 二酸化炭素  $CO_2$  を水酸化カルシウム  $Ca(OH)_2$  の2倍以上通じれば, 途中で生じた炭酸カルシウム  $CaCO_3$  の沈殿は全て炭酸水素カルシウム  $Ca(HCO_3)_2$  に変化して溶解します. ただし, この場合には二酸化炭素がそのまま空気中に出ていったりせず, 完全に反応すると仮定しています. 炭酸カルシウムも飽和濃度までは水に溶解します. 反応後に水に溶けている炭酸カルシウム(水溶液, 密度は  $1.00g/mL$  と仮定)の質量百分率濃度を  $Wp_8(\%)$ , モル濃度を  $Cm_8(mol/L)$ , 体積を  $Vo_8(mL)$ , それに溶けている炭酸カルシウムの質量を  $Wt_8(g)$ , 物質量を  $Mo_8(mol)$ , 式量(モル質量)を  $Fw_8(g/mol)$  とします. また, 反応後の炭酸カルシウムの沈殿の質量を  $Wt_9(g)$ , 物質量を  $Mo_9(mol)$  とします. さらに, 反応後の炭酸水素カルシウム水溶液(密度は  $1.00g/mL$  と仮定)の質量百分率濃度を  $Wp_{10}(\%)$ , モル濃度を  $Cm_{10}(mol/L)$ , 体積を  $Vo_{10}(mL)$ , それに溶けている炭酸水素カルシウムの質量を  $Wt_{10}(g)$ , 物質量を  $Mo_{10}(mol)$ , 式量(モル質量)を  $Fw_{10}(g/mol)$  とすると, 次式のような関係があります.

$2Mo_6 \leq Mo_7$  のとき

$$Vo_{10} = Vo_6, \quad Mo_{10} = Mo_6, \quad Wt_{10} = Mo_{10} Fw_{10}, \quad Cm_{10} = 1000 Mo_{10} / Vo_{10}, \quad Wp_{10} = 100 Wt_{10} / Vo_{10}$$

$$Vo_8 = Vo_6, \quad Mo_8 = 0, \quad Wt_8 = 0, \quad Cm_8 = 0, \quad Wp_8 = 0, \quad Mo_9 = 0, \quad Wt_9 = 0$$

物質量(mol)で比較して, 二酸化炭素  $CO_2$  を水酸化カルシウム  $Ca(OH)_2$  の1倍以上~2倍未満通じれば, 途中で生じた炭酸カルシウム  $CaCO_3$  の沈殿の一部が炭酸水素カルシウム  $Ca(HCO_3)_2$  に変化して溶解します. 残った炭酸カルシウムの量が飽和濃度(溶解度)未満ならば, これも溶解しています(沈殿の消滅). 溶解している炭酸カルシウムの物質量(mol)は, 水酸化カルシウムと炭酸水素カルシウムの物質量(mol)の差および炭酸カルシウムの飽和濃度から求めた物質量(mol)のうち小さいほうを採用します.

$Mo_6 \leq Mo_7 < 2Mo_6$  のとき

$$Vo_{10} = Vo_6, \quad Mo_{10} = Mo_7 - Mo_6, \quad Wt_{10} = Mo_{10}Fw_{10}, \quad Cm_{10} = 1000Mo_{10}/Vo_{10}, \quad Wp_{10} = 100Wt_{10}/Vo_{10}$$

$Vo_8 = Vo_6, \quad Mo_8 \leq Mo_6 - Mo_{10}, \quad Mo_8 \leq 0.0082 \text{ mol/L} \cdot Vo_8 / 1000$  ここで 0.0082 mol/L は、二酸化炭素の圧力が 1 atm のときの炭酸カルシウムの水中の飽和濃度

$$Wt_8 = Mo_8Fw_8, \quad Cm_8 = 1000Mo_8/Vo_8, \quad Wp_8 = 100Wt_8/Vo_8, \quad Mo_9 = Mo_6 - Mo_8 - Mo_{10}, \quad Wt_9 = Mo_9Fw_8$$

物質質量(mol)で比較して、二酸化炭素  $CO_2$  を水酸化カルシウム  $Ca(OH)_2$  より少なく通じれば、炭酸水素カルシウム  $Ca(HCO_3)_2$  は生じません。生じた炭酸カルシウムの量が飽和濃度(溶解度)未達ならば、これも溶解しています(沈殿が生じません)。溶解している炭酸カルシウムの物質質量(mol)は、二酸化炭素の物質質量(mol)および炭酸カルシウムの飽和濃度から求めた物質質量(mol)のうち小さいほうを採用します。

$Mo_7 < Mo_6$  のとき

$$Vo_{10} = Vo_6, \quad Mo_{10} = 0, \quad Wt_{10} = 0, \quad Cm_{10} = 0, \quad Wp_{10} = 0$$

$$Vo_8 = Vo_6, \quad Mo_8 \leq Mo_7, \quad Mo_8 \leq 0.0082 \text{ mol/L} \cdot Vo_8 / 1000, \quad Wt_8 = Mo_8Fw_8, \quad Cm_8 = 1000Mo_8/Vo_8,$$

$$Wp_8 = 100Wt_8/Vo_8, \quad Mo_9 = Mo_7 - Mo_8, \quad Wt_9 = Mo_9Fw_8$$

## 5. 使用したソフトウェア

使用した OS は Microsoft 社の Windows 98 Second Edition, 2000 Professional, XP Home Edition, XP Professional である。Java Applet は多くの書籍[文献7~12]を参考にして、Borland 社の JBuilder 2005 Developer で作成し、フリーソフトウェア FFFTP 1.88[文献13]でサーバーにアップロードした。HTML ファイルは IBM 社のホームページ・ビルダー 11[文献14, 15]で編集・作成した。

## 6. おわりに

埼玉大学および教育学部のサーバーだけでなく、学外のサーバーにも濃度計算と調製方法のプログラムを載せてサービスを開始した[文献1]。学校の授業の準備や自由研究等でも利用できると思われる。今後はさらに、計算できる(水)溶液の種類を増やし、少しずつサービスを充実していく。

参考文献など(URL は全て 2007 年 8 月 30 日時点のものです)

[文献1] トップページアドレス 本館 <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/>

縮小版1 <http://www1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/>

縮小版2 <http://www.e-sensei.ne.jp/~ashida/> (サーバー停止中?)

別館1 <http://www.geocities.jp/ashidabk1/> (閲覧のみ)

別館2 <http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/>

別館3 <http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/>

[文献2] 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス -塩化ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル(CEJ),第7巻第1号(通巻12号),採録番号7-5(2003)

[文献3] 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス – 酢酸水溶液, 塩酸, アンモニア水, 水酸化ナトリウム水溶液–』化学教育ジャーナル(CEJ),第8巻第1号(通巻14号),採録番号8-3(2004)

[文献4] Minoru Ashida, et al., Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet: – Nitric Acid Aqueous Solution and Sulfuric Acid Aqueous Solution–, The Chemical Education Journal (CEJ), Vol. 9, No. 2 (Serial No. 17). The date of issue: January 30, 2007./Registration No. 9-14/Received March 7, 2006.

[文献5] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcgrap/apadj008.html>

[文献6] 吉村洋介『炭酸カルシウムの塩酸への溶解 2002~2003年度』

[http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/uebung/caco3\\_0203.htm](http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/uebung/caco3_0203.htm)

[文献7] 高橋和也ほか『Java 逆引き大全 500 の極意』(株)秀和システム

[文献8] 田中秀治『Jbuilder5 で入門! Java プログラミング』ソーテック社

[文献9] 松浦健一郎, 司ゆき『はじめての JBuilder6』ソフトバンク(株)

[文献10] 赤間世紀『Java2 による数値計算』技報堂出版(株)

[文献11] 青野雅樹『Java で学ぶコンピュータグラフィックス』(株)オーム社

[文献12] 中山茂『Java2 グラフィックスプログラミング入門』技報堂出版(株)

[文献13] <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>

[文献14] 『ホームページビルダー 11 ユーザーズ・ガイド』日本アイ・ビー・エム(株)

[文献15] アンク『HTML タグ辞典』翔泳社

[元の本文位置に戻る](#)



トップへ



CEJ, v10n1 目次へ

塩酸HClと石灰石CaCO<sub>3</sub>による二酸化炭素CO<sub>2</sub>の発生 (25°C) 芦田 (埼玉大・教育)

塩酸の濃度は 質量百分率 (優先) または モル濃度 のどちらか1つを入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	塩酸 HCl	石灰石	二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (目安量)		
密度 g/mL	1.015	CaCO <sub>3</sub>	溶解残存量	気体発生量	使用可能量
質量百分率 %	<input type="text" value="3.59"/>		0.147		
モル濃度mol/L	<input type="text" value="1.0 採用"/>		0.0339 飽和		
体積 mL	<input type="text" value="60.0"/>		49.7	683.0	483.0
質量 g	2.19	<input type="text" value="3.0"/>	0.0895	1.23	0.87
物質質量 mol	0.06	0.03	0.00203	0.0279	0.0198
モル質量g/mol	36.46	100.09	44.01	44.01	44.01
塩酸HClの作り方 (調製方法) は別のプログラムを見て下さい。 二酸化炭素CO <sub>2</sub> の作り方 (調製方法) は下の説明を見て下さい。			損失係数 1.0	<input type="text" value="1.0"/>	<input type="button" value="計算"/>
			容器呼称 mL	<input type="text" value="200.0"/>	注入率 <input type="text" value="0.8"/>

図2 Java Applet プログラムによる計算例(塩酸と石灰石による二酸化炭素の発生)

塩酸HClと石灰石CaCO<sub>3</sub>による二酸化炭素CO<sub>2</sub>の発生 (25°C) 芦田 (埼玉大・教育)  
 塩酸の濃度は 質量百分率 (優先) または モル濃度 のどちらか1つを入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	塩酸 HCl	石灰石	二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (目安量)		
密度 g/mL	1.0457	CaCO <sub>3</sub>	溶解残存量	気体発生量	使用可能量
質量百分率 %	<input type="text" value="10.0"/>		0.143		
モル濃度 mol/L	<input type="text" value="2.87"/>		0.0339 飽和		
体積 mL	<input type="text" value="10.0"/>		8.29	236	56.0
質量 g	1.05	<input type="text" value="1.00"/>	0.0149	0.425	0.101
物質量 mol	0.0287	0.00999	0.000339	0.00965	0.00229
モル質量 g/mol	36.46	100.09	44.01	44.01	44.01

塩酸HClの作り方 (調製方法) は別のプログラムを見て下さい。 損失係数 1.0    
 二酸化炭素CO<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見て下さい。 容器呼称 mL  注入率

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>と二酸化炭素CO<sub>2</sub>の反応による炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>の沈殿と  
 炭酸水素カルシウムCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶解 (25°C) 芦田 (埼玉大・教育)  
 石灰水を薄めて使う場合には 希釈倍率に1より大きい数値を入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	石灰水Ca(OH) <sub>2</sub>	二酸化炭素	炭酸カルシウム	CaCO <sub>3</sub>	炭酸水素カルシウム
希釈倍率	<input type="text" value="1.00"/>	CO <sub>2</sub>	溶解量	沈殿量	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
質量百分率 %	0.170		0.0821		0.0000
モル濃度 mol/L	0.0229		0.0082 飽和		0.0000
体積 mL	<input type="text" value="30.0"/>	<input type="text" value="10.0"/>	30.0		30.0
質量 g	0.0509	0.0180	0.0246	0.0163	0.0000
物質量 mol	0.000687	0.000409	0.000246	0.000163	0.000000
モル質量 g/mol	74.09	44.01	100.09	100.09	162.12

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見て下さい。

図1 最初の画面(一部)

二酸化炭素と石灰水用の apadj008.html ファイルから呼び出した Java Applet の実行画面を示す。上半分は塩酸と石灰石の量から二酸化炭素の発生量を計算するプログラムであり、下半分は石灰水と二酸化炭素の量から炭酸カルシウムの沈殿と炭酸水素カルシウムの溶解を計算するプログラムである。

塩酸HClと石灰石CaCO<sub>3</sub>による二酸化炭素CO<sub>2</sub>の発生 (25°C) 芦田 (埼玉大・教育)

塩酸の濃度は 質量百分率 (優先) または モル濃度 のどちらか 1つを入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	塩酸 HCl	石灰石	二酸化炭素 CO <sub>2</sub> (目安量)		
密度 g/mL	1.015	CaCO <sub>3</sub>	溶解残存量	気体発生量	使用可能量
質量百分率 %	<input type="text" value="3.59"/>		0.147		
モル濃度 mol/L	<input type="text" value="1.0 採用"/>		0.0339 飽和		
体積 mL	<input type="text" value="60.0"/>		49.7	683.0	613.0
質量 g	2.19	<input type="text" value="3.0"/>	0.0895	1.23	1.1
物質量 mol	0.06	0.03	0.00203	0.0279	0.0251
モル質量 g/mol	36.46	100.09	44.01	44.01	44.01

塩酸HClの作り方 (調製方法) は別のプログラムを見て下さい. 損失係数 1.0

二酸化炭素CO<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見て下さい. 容器呼称 mL  注入率

図3 Java Applet プログラムによる計算例 (塩酸体積と比べて容器容積が不足した場合の修正)

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>と二酸化炭素CO<sub>2</sub>の反応による炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>の沈殿と  
炭酸水素カルシウムCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶解 (25°C) 芦田 (埼玉大・教育)

石灰水を薄めて使う場合には 希釈倍率に 1より大きい数値を入力して下さい Ver. 2007.08.30

化学物質	石灰水Ca(OH) <sub>2</sub>	二酸化炭素	炭酸カルシウム	CaCO <sub>3</sub>	炭酸水素カルシウム
希釈倍率	<input type="text" value="1.0"/>	CO <sub>2</sub>	溶解量	沈殿量	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
質量百分率 %	0.17		0.0821		4.35E-5
モル濃度 mol/L	0.0229		0.0082 飽和		2.68E-6
体積 mL	<input type="text" value="30.0"/>	<input type="text" value="16.8"/>	30.0		30.0
質量 g	0.0509	0.0302	0.0246	0.0441	1.31E-5
物質量 mol	6.87E-4	6.87E-4	2.46E-4	4.41E-4	8.05E-8
モル質量 g/mol	74.09	44.01	100.09	100.09	162.12

石灰水Ca(OH)<sub>2</sub>の作り方 (調製方法) は下の説明を見て下さい.

図4 Java Applet プログラムによる計算例 (石灰水に当量の二酸化炭素を通じた状態)

石灰水 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と二酸化炭素 $\text{CO}_2$ の反応による炭酸カルシウム $\text{CaCO}_3$ の沈殿と  
炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の溶解 (25°C)

芦田 (埼玉大・教育)

石灰水を薄めて使う場合には 希釈倍率に1より大きい数値を入力して下さい

Ver. 2007.08.30

化学物質	石灰水 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	二酸化炭素	炭酸カルシウム	$\text{CaCO}_3$	炭酸水素カルシウム
希釈倍率	<input type="text" value="2.0"/>	$\text{CO}_2$	溶解量	沈殿量	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
質量百分率 %	0.0848		0.0		0.186
モル濃度 mol/L	0.0115		0.0		0.0115
体積 mL	<input type="text" value="30.0"/>	<input type="text" value="16.8"/>	30.0		30.0
質量 g	0.0254	0.0302	0.0	0.0	0.0557
物質量 mol	3.44E-4	6.87E-4	0.0	0.0	3.44E-4
モル質量g/mol	74.09	44.01	100.09	100.09	162.12

石灰水 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作り方 (調製方法) は下の説明を見て下さい。

図5 Java Applet プログラムによる計算例(2倍に希釈した石灰水に2倍当量の二酸化炭素を通じた状態)

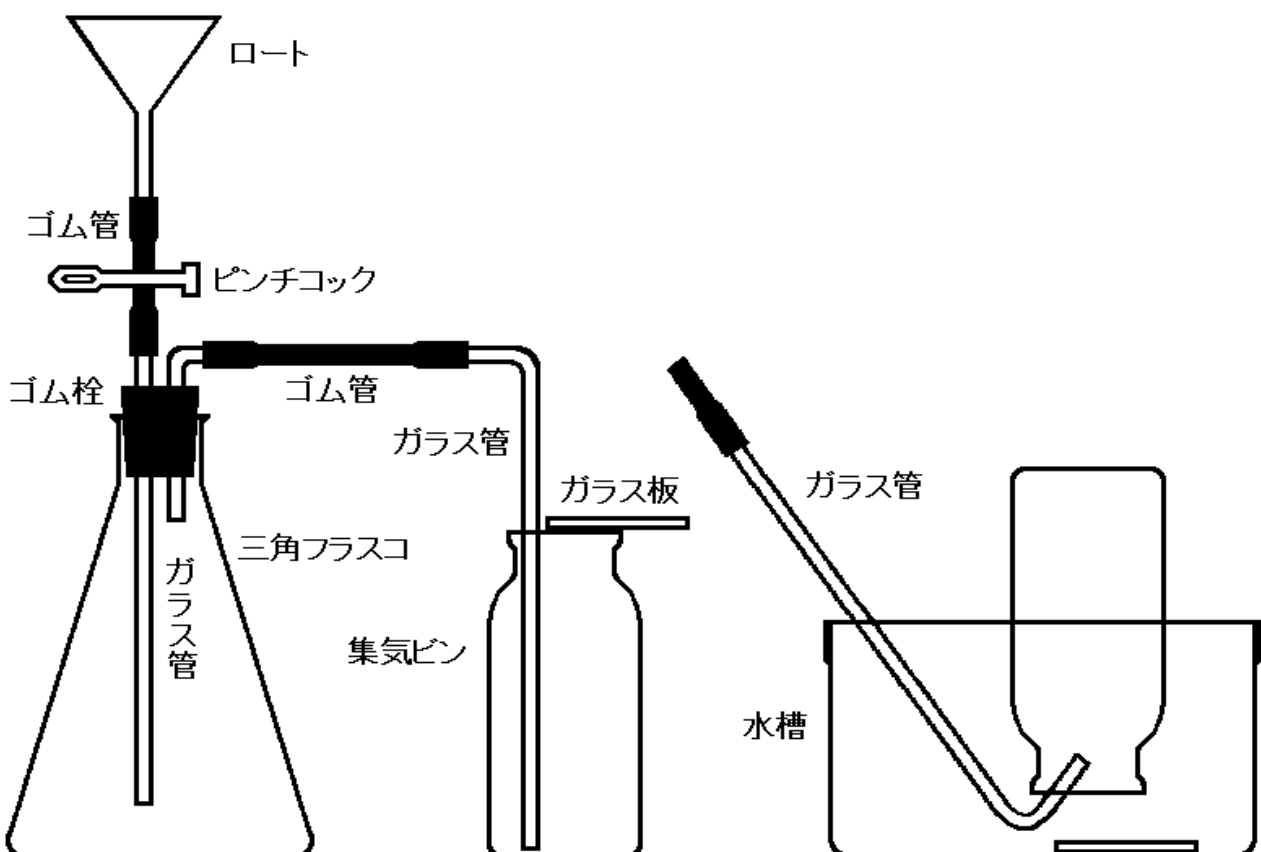


図6 実験装置

二酸化炭素は、大理石(方解石, 石灰石, 炭酸カルシウム)に希塩酸を滴下して作成し, 下方置換または水上置換で捕集する。

## 定量分析シミュレーションのインターネットによる自動サービス – 酸・塩基滴定 –

芦田実\*, 谷津勇太, 新山拓也  
埼玉大学 教育学部  
〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255  
E-mail: ashida@post.saitama-u.ac.jp

### Automatic Service of Simulation of Quantitative Analysis by Using Internet – Acid – Base Titrations –

Minoru Ashida\*, Yuta Tanitsu, and Takuya Niiyama  
Faculty of Education, Saitama University  
255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570 Japan

#### 1. はじめに

本研究室では、インターネットを利用して学外との双方向の交流を目指し、利用者の立場に立ってそのニーズに応えるためのホームページ[文献1]を試作している。そのために、化学の質問箱を開設したり、溶液の濃度計算と調製方法のサービス[文献2~4]などを開始している。質問箱は閲覧数(約 45000 件/年)や質問の回答数(約 120 件/年)が増加したが、その他のサービスは利用者が少ない。そこで、多くの人に知ってもらい、また利用してもらうために、本報告で紹介することにした。今、学校では理科離れが進んでいる。理科(化学)の面白さは実験を通して伝えられることが多いと思われる。そこで、理科離れを少しでも減らすために、また学校で少しでも多く理科(化学)実験を行ってもらうために、化学系実験の基礎である水溶液の作り方(濃度計算と調製方法)[文献2~4]の自動サービスを行っている。

高校生などの中には、酸・塩基滴定中の濃度変化、体積変化やpHジャンプの現象をあまり理解していない者もあり、それらについて質問箱でも複数回答している。そこで、濃度と滴定曲線(pH)の計算方法を解説し、酸・塩基滴定をシミュレートするプログラムを開発し、ホームページで公開した。コンピュータに弱い人でも何の予備知識もなしに、いつでも必要なときに使用できる。さらにダウンロードサービスも開始するので、圧縮ファイルをダウンロードして解凍すればこのプログラムはパソコンの中だけ(オフライン)でも実行できる。

#### 2. 濃度と滴定曲線の計算方法

Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイル[文献5]に、下記のような濃度とpH曲線の計算方法の解説を載せている。ここでは要点のみを述べるので、分かり難い場合には実際のホームページ[文献5]を参照されたい。

##### 2.1 酸と塩基の初濃度および水のイオン積

混合前の薄い酸の初濃度と体積を  $C_{A0}$  (mol/L) と  $V_{A0}$  (L) とし、薄い塩基の初濃度と体積を  $C_{B0}$  (mol/L) と  $V_{B0}$  (L) とする。混合直後で中和反応や沈殿反応がまだ起こっていないと仮定したときの仮想的な酸の初濃度  $C_A$  (mol/L) と塩基の初濃度  $C_B$  (mol/L) は

$$(1) \quad C_A = C_{A0} V_{A0} / (V_{A0} + V_{B0}), \quad (2) \quad C_B = C_{B0} V_{B0} / (V_{A0} + V_{B0})$$

水の電離より, 水のイオン積  $K_W$  (mol/L)<sup>2</sup> は

$$(3) \quad K_W = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

## 2.2 1価の酸 HA と1価の塩基 BOH を組み合わせたときの計算方法(図1, 図2, 図3, 図4)

電離平衡より, 酸の電離定数  $K_A$  および塩基の電離定数  $K_B$  は

$$(4) \quad K_A = [H^+][A^-] / [HA], \quad (5) \quad K_B = [B^+][OH^-] / [BOH]$$

電気的中性より, 混合液中の正電荷の総数(濃度)と負電荷の総数(濃度)は等しい.

$$(6) \quad [H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-]$$

混合液中で A は分子 HA かイオン  $A^-$  のどちらかの状態で存在するので, それらの濃度の和は初濃度  $C_A$  に等しい. B についても同様である.

$$(7) \quad C_A = [HA] + [A^-], \quad (8) \quad C_B = [BOH] + [B^+]$$

以上の式(1)~式(8)を連立させて, 水素イオン濃度  $[H^+]$  を求めると

$$(9) \quad \frac{C_A K_A}{[H^+] + K_A} - \frac{C_B K_B [H^+]}{K_W + K_B [H^+]} + \frac{K_W}{[H^+]} - [H^+] = 0$$

さらに, 水素イオン指数 pH と  $[H^+]$  の関係は

$$(10) \quad \text{pH} = -\log [H^+], \quad (11) \quad [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

上の式(9)は強酸~弱酸と強塩基~弱塩基の全ての組み合わせについて使用できる. 実際に計算するときには, 極小値を求める通常の方法を利用する. すなわち, Java Applet プログラムで pH の値を初期値 1 から 0.01 ずつ増加させて, 式(11)より  $[H^+]$  を求める. これらを式(9)に代入し, 左辺の絶対値が極小値(0)を通り過ぎたときの pH を求める. 次に, pH の値を 0.001 ずつ減少させて, 式(9)の左辺の絶対値が極小値にさらに近い点を通り過ぎたときの pH を求める. この様な操作を繰り返して, 許容誤差の範囲で極小値に最も近い  $[H^+]$  と pH を求める(最後は通り過ぎて1点戻る). 通常は pH の変化量で 0.001 のオーダーまで計算すれば充分である.  $[H^+]$  の値が求まったら, その他の化学種の濃度も式(1)~式(8)より計算できる.

## 2.3 2価または1価の酸と2価または1価の塩基を組み合わせたときの計算方法(沈殿しない場合)(図5)

電離平衡より, 酸の電離定数  $K_{A1}$  と  $K_{A2}$  および塩基の電離定数  $K_{B1}$  と  $K_{B2}$  は

$$(12) \quad K_{A1} = [H^+][HA^-] / [H_2A], \quad (13) \quad K_{A2} = [H^+][A^{2-}] / [HA^-]$$



$$(14) \quad K_{B1} = [\text{BOH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B(OH)}_2], \quad (15) \quad K_{B2} = [\text{B}^{2+}][\text{OH}^-] / [\text{BOH}^+]$$

電気的中性より

$$(16) \quad [\text{H}^+] + [\text{BOH}^+] + 2[\text{B}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

混合液中における A および B の溶存状態より

$$(17) \quad C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}], \quad (18) \quad C_B = [\text{B(OH)}_2] + [\text{BOH}^+] + [\text{B}^{2+}]$$

以上の式(1)～式(3)および式(12)～式(18)を連立させて、水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を求めると

$$(19) \quad \frac{C_A K_{A1} ([\text{H}^+] + 2K_{A2})}{[\text{H}^+]^2 + K_{A1} [\text{H}^+] + K_{A1} K_{A2}} - \frac{C_B K_{B1} [\text{H}^+] (K_W + 2K_{B2} [\text{H}^+])}{K_W^2 + K_W K_{B1} [\text{H}^+] + K_{B1} K_{B2} [\text{H}^+]^2} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] = 0$$

式(19)は2価または1価の強酸～弱酸と2価または1価の強塩基～弱塩基の全ての組み合わせについて使用できるので、式(9)と同様な方法で、式(19)が成立するときの  $[\text{H}^+]$  と pH を求める。 $[\text{H}^+]$  の値が求まったら、その他の化学種の濃度も計算できる。なお、1価の酸を使用する場合には  $K_{A1} = K_A$ ,  $K_{A2} = 0$  を式(19)に代入する。同様に、1価の塩基を使用する場合には  $K_{B1} = K_B$ ,  $K_{B2} = 0$  を式(19)に代入する。

#### 2.4 2価の酸と2価の塩基を組み合わせたときの計算方法(沈殿する場合)([図5](#), [図6](#))

沈殿が生じる場合にも式(12)～式(16)はそのまま使用できる。沈殿 BA の溶解度積  $K_{sp}$  は

$$(20) \quad K_{sp} = [\text{B}^{2+}][\text{A}^{2-}]$$

混合液中における A および B の溶存状態より

$$(21) \quad C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] + [\text{BA}]$$

$$(22) \quad C_B = [\text{B(OH)}_2] + [\text{BOH}^+] + [\text{B}^{2+}] + [\text{BA}]$$

水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を求めるときは、複数の極小点による Java Applet プログラムの暴走を防ぐために、最初に沈殿しないと仮定して上の式(19)を使用する。得られた  $[\text{H}^+]$  から  $[\text{A}^{2-}]$  と  $[\text{B}^{2+}]$  の値を求める。次に、それらを式(20)に代入して  $K_{sp} \geq [\text{B}^{2+}][\text{A}^{2-}]$  ならば沈殿を生じないので、 $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{A}^{2-}]$  と  $[\text{B}^{2+}]$  の値をそのまま使用できる。しかし、 $K_{sp} < [\text{B}^{2+}][\text{A}^{2-}]$  ならば沈殿を生じるので、式(19)を使用して得られた  $[\text{H}^+]$  を初期値として、 $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{A}^{2-}]$  と  $[\text{B}^{2+}]$  を求めなおす必要がある。式(12)～式(16), 式(20)～式(22)より

$$(23) \quad [\text{A}^{2-}] = (\text{WY} - \text{VZ}) / (\text{UY} - \text{VX}), \quad (24) \quad [\text{B}^{2+}] = (\text{WX} - \text{UZ}) / (\text{UY} - \text{VX})$$

$$U \equiv ([H^+]^2 + K_{A1} [H^+] + K_{A1} K_{A2}) / (K_{A1} K_{A2})$$

$$V \equiv (K_W^2 + K_W K_{B1} [H^+] + K_{B1} K_{B2} [H^+]^2) / (K_{B1} K_{B2} [H^+]^2)$$

$$W \equiv C_A - C_B, \quad X \equiv ([H^+] + 2K_{A2}) / K_{A2}$$

$$Y \equiv (K_W + 2K_{B2} [H^+]) / (K_{B2} [H^+]), \quad Z \equiv [H^+] - K_W / [H^+]$$

$$(25) \quad K_{sp} - [B^{2+}][A^{2-}] = 0$$

式(25)は沈殿が生じる場合に使用できるので、初期値は異なるが式(9)と同様な方法で、式(25)が成立するときの  $[H^+]$ 、 $[A^{2-}]$  と  $[B^{2+}]$  を求める。 $[H^+]$  等の値が求まったら、その他の化学種の濃度も計算できる。

### 3. 滴定曲線の計算例

#### 3.1 強酸－強塩基の滴定曲線

塩酸－水酸化ナトリウム水溶液の滴定曲線を図1に示す。上側中央部の赤線は塩酸に水酸化ナトリウムを滴下した場合の pH 変化であり、強酸－強塩基の滴定なので当量点で大きく pH ジャンプしている。上側右端部の赤丸(●)は滴定にともなう水素イオン濃度  $[H^+]$  の減少を、赤四角(□)は水酸化物イオン  $[OH^-]$  の増加を表している。さらに比較のために、滴定液と非滴定液を交換した場合の滴定曲線と  $[H^+]$ 、 $[OH^-]$  を黒色の曲線と記号で表す。2つの結果には、初濃度と最終濃度の違い(滴定方向の違い、体積変化の影響)が見られる。滴定にともなう各化学種の濃度変化を図2に示す。塩素イオン濃度  $[Cl^-]$  (橙色の◇)は体積増加により減少し、ナトリウムイオン濃度  $[Na^+]$  (青色の◆)は滴下量とともに増加している。なお、正確な電離定数の値[文献6]が不明で、非常に大きい値で代用しているため、分子の濃度 ( $[HCl]$ : 紫色の▽,  $[NaOH]$ : 緑色の▼)の絶対値については信用できない。

#### 3.2 弱酸－弱塩基の滴定曲線

酢酸－アンモニア水の滴定曲線および滴定液と非滴定液を交換した滴定曲線を図3に示す。電離定数は化学便覧の値[文献6]を使用した。図1の曲線と比較して、弱酸－弱塩基の滴定なので pH ジャンプが小さくなっている。さらに、各化学種の濃度変化を図4に示す。図2の結果と比較して、分子濃度が増加し、 $[H^+]$  や  $[OH^-]$  の値が小さくなっている。

#### 3.3 沈殿しない場合と沈殿する場合の滴定曲線の比較

シュウ酸－水酸化ナトリウム水溶液の滴定曲線(沈殿しない場合)とシュウ酸－水酸化バリウム水溶液の滴定曲線(沈殿する場合)の比較を図5に示す。窒素ふん囲気中で実際に実験すると(図7)、水酸化バリウムの滴下量が 3.0mL (pH2.4) の付近で白色沈殿が始めて目視でき、その後滴定曲線が上昇 (pH が増加) し難くなった。しかし、溶解度積の文献値[文献6]によれば、この試薬濃度なら1滴落とただけで沈殿が生ずるはずである。実際にその様にならないのは、沈殿の粒子が極端に小さくて、その影響で溶解度が増加したもの(過飽和の現象に類似?)と想像される。そこで、実情に合わせて沈殿発生位置を調整するために、見掛けの溶解度積を入力できるようにした。見掛けの溶解度積を変えて滴定曲線の形を比較した例を図8に示す。溶解度積の文献値[文献6]を使用すると、紫色の滴定曲線になり最初から沈殿を生ずる。しかも、実測した滴定曲線(図7の下図)とは異なり、2段階に電離する階段状の滴定曲線ではなく、硫酸(強酸)の様な滴定曲線に変化する。見掛けの溶解度積を使用したとき、沈殿発生後に溶解度積

が見掛けの値から文献値[文献6]に急激に小さくなるならば、滴定曲線が赤線から紫線にジャンプするはずである。ところが、実測曲線(図7の下図)は少し折れ曲がっているだけである。ただし、計算値(図8の赤線)と完全には一致せず、折れ曲がり方も少し異なっているため、沈殿発生後に見掛けの溶解度積の値が徐々に変化している可能性もある。沈殿発生は不均一系の過渡的な現象(不安定で最終的な溶解平衡の状態ではない)であり、滴定に伴う見掛けの溶解度積の値(変動)には理論的根拠が乏しい。そこで、見掛けの溶解度積は一定であると仮定して、実測曲線(図7の下図)になるべく似る様な値を選んでいる。沈殿する場合(シュウ酸-水酸化バリウム水溶液の滴定)の各化学種の濃度変化を図6に示す。沈殿発生位置と当量点で各化学種の濃度が複雑に変化していて興味深い。沈殿が発生する場合には正確な濃度を計算できないかもしれないが、滴定に伴う各化学種の濃度変化の傾向を理解するには十分であろう。この変化傾向を理解していない高校生等に、これを見てもらうことが重要である。なお、沈殿が発生すると滴定曲線(計算値)が下方(pHの小さい方)に折れ曲がる理由は、 $[A^{2-}]$ と $[B^{2+}]$ の減少により式(12)~式(15)の化学平衡が右に移動し、 $[H^+]$ が増加するためと考えられる。

#### 4. pH指示薬の変色域, 色見本とRGB値

Java Applet プログラムを呼び出すためのhtmlファイル[文献5]に、下記のようなpH指示薬の変色域, 色見本とRGB値(表1)を載せている。表中で中村理科とカッコ書きしているRGB値は、中村理科が市販しているSZK標準管をデジタルカメラ(Nikon D80)で撮影し、画像処理ソフト(Adobe Photoshop 5.0)でその画像の適切な部分を切り取り、単色化(ぼかし)して決定した。その他のRGB値は、以前に報告した16階調の値[文献7]を256階調に換算して使用した。

#### 5. 利用者の操作方法

Java Applet プログラムを呼び出すためのhtmlファイル[文献5]に、下記のような操作方法(コマンドボタンとその内容の説明)を載せている。もしも、実行画面の左上に「0.0」などの異常な数字が表示された場合には、原因は不明だがJavaをアップデート(Ver. 1.5以降)したり、メモリー(1MB以上)を増設すると正常に動作するようになる。

コマンドボタン	内容の説明
Ba(OH) <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH, NH <sub>4</sub> OH, 硫酸, シュウ酸, 塩酸, 酢酸	酸・塩基は16種類の組み合わせが可能です。
塩基滴下 ⇒ 酸滴下 ⇒	クリックするたびに滴下試薬が切り替わります。
メチルオレンジ MO ⇒ プロモフェノールブルーBPB ⇒ プロモクレゾールグリーン BCG ⇒ プロモチモールブルーBTB ⇒ プロモチモールブルーBTB ⇒ フェノールレッド PR ⇒ チモールブルーTB ⇒ フェノールフタレイン PP ⇒	クリックするたびに指示薬が切り替わります。  pH指示薬の変色域, 色見本とRGB値(表1)
数値読込	数値を入力したら、最後にクリックします。 または入力ごとに[Enter]を押します。
開始	滴定曲線を最初から描きます。

一時停止 ⇒ 再開 ⇒	クリックするたびに命令が切り替わります。
繰り返し ⇒ 目盛付近手動 ⇒ 当量付近手動 ⇒ 最後停止 ⇒	クリックするたびに実行モードが切り替わります。
曲線記憶 ⇒ 曲線消去 ⇒	任意の位置で6本まで記憶できます。

テキストボックス	内容の説明
塩基濃度, 横軸目盛, 酸の濃度, 試料体積, 見掛けの溶解度積, 縦軸の最大濃度	数値を変更するには, TextBox に入力するたびに [Enter] キーを押すか, 最後にまとめて数値読込をクリックします。

チェックボックス	内容の説明
記憶した pH 曲線, [H <sup>+</sup> ]と[OH <sup>-</sup> ]を図示するか, 計算中の濃度を図示するかを指定します。	
上段の表には計算中の数値を表示します。下段の表には, 記憶済みの曲線から表示するものを選択できます。	

キーボードの Print Screen キー ( COPY キー) を押した後, 画像処理プログラム ( Photoshop 等) を起動し, 新規ファイルにペースト ( はりつけ) すれば, 画面を取り込めます。編集や保存もできます。その後、ワープロ文章 ( Word, 一太郎等) に画像の必要部分を切り取り ( カット & ペースト) できます。

## 6. 使用したソフトウェア

使用した OS は Microsoft 社の Windows 98 Second Edition, 2000 Professional, XP Home Edition, XP Professional である。Java Applet は多くの書籍 [文献8~13] を参考にして, Borland 社の JBuilder 2005 Developer で作成し, フリーソフトウェア FFFTP 1.88 [文献 14] でサーバーにアップロードした。HTML ファイルは IBM 社のホームページ・ビルダー 11 [文献 15, 16] で編集・作成した。

## 7. おわりに

教育学部のサーバーだけでなく, 学外のサーバーにもシミュレーションプログラムを載せてサービスを開始した [文献1]。学校の授業や自由研究等でも利用できると思われる。今後はさらに, シミュレーションの種類を増やし, 少しずつサービスを充実していく。

参考文献など (URL は全て 2007 年 8 月 30 日時点のものです)

- [文献1] トップページアドレス 本館 <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/>  
 縮小版1 <http://www1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/>  
 縮小版2 <http://www.e-sensei.ne.jp/~ashida/> (サーバー停止中?)  
 別館1 <http://www.geocities.jp/ashidabk1/> (閲覧のみ)  
 別館2 <http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/>  
 別館3 <http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/>

- [文献2] 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス -塩化ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル(CEJ),第7巻第1号(通巻12号),採録番号7-5(2003)
- [文献3] 芦田実ほか『溶液の濃度計算と調製方法のインターネットによる自動サービス -酢酸水溶液, 塩酸, アンモニア水, 水酸化ナトリウム水溶液-』化学教育ジャーナル(CEJ),第8巻第1号(通巻14号),採録番号8-3(2004)
- [文献4] Minoru Ashida, et al., Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet: - Nitric Acid Aqueous Solution and Sulfuric Acid Aqueous Solution-, The Chemical Education Journal (CEJ), Vol. 9, No. 2 (Serial No. 17). The date of issue: January 30, 2007./Registration No. 9-14/Received March 7, 2006.
- [文献5] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcgrap/AppletT02.htm>
- [文献6] 日本化学会編『化学便覧基礎編』丸善(株)
- [文献7] 芦田実, 吉田俊久, 『カラーグラフィックスによる化学物質の色の表示』化学と教育, 41(1), 17-18(1993)
- [文献8] 高橋和也ほか『Java 逆引き大全 500 の極意』(株)秀和システム
- [文献9] 田中秀治『Jbuilder5 で入門! Java プログラミング』ソーテック社
- [文献10] 松浦健一郎, 司ゆき『はじめての JBuilder6』ソフトバンク(株)
- [文献11] 赤間世紀『Java2 による数値計算』技報堂出版(株)
- [文献12] 青野雅樹『Java で学ぶコンピュータグラフィックス』(株)オーム社
- [文献13] 中山茂『Java2 グラフィックスプログラミング入門』技報堂出版(株)
- [文献14] <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>
- [文献15] 『ホームページ・ビルダー 11 ユーザーズ・ガイド』日本アイ・ビー・エム(株)
- [文献16] アンク『HTML タグ辞典』翔泳社

[元の本文位置に戻る](#)



[トップへ](#)



[CEJ, v10n1 目次へ](#)

表1 pH指示薬の変色域, 色見本とRGB値

指示薬の変色域, 色見本とRGB値					指示薬の変色域, 色見本とRGB値				
MO	メチルオレンジ				BPB	プロモフェノールブルー(中村理科)			
pH	色見本	R値	G値	B値	pH	色見本	R値	G値	B値
2.6		248	88	88	3.0		254	255	75
3.0		248	104	88	3.2		249	254	104
3.2		248	104	72	3.4		228	234	145
3.4		248	120	72	3.6		207	212	153
3.6		248	120	56	3.8		185	166	144
3.8		248	136	56	4.0		151	127	159
4.0		248	152	56	4.2		148	107	177
4.2		248	152	40	4.4		134	74	182
4.4		248	168	40	4.6		124	57	189
4.6		248	168	24					

BCG	プロモクレゾールグリーン(中村理科)				BTB	プロモチモールブルー(東洋ろ紙)			
pH	色見本	R値	G値	B値	pH	色見本	R値	G値	B値
4.0		214	224	116	5.8		248	200	8
4.2		194	224	149	6.2		248	200	8
4.4		156	216	171	6.4		232	200	8
4.6		127	211	191	6.6		216	184	24
4.8		72	201	202	6.8		200	184	40
5.0		14	188	227	7.0		168	168	56
5.2		1	195	239	7.2		152	168	72
5.4		1	188	248	7.4		136	152	88
5.6		1	177	251	7.6		120	152	104
5.8		0	163	251	7.8		104	152	120
					8.2		104	136	120
BTB	プロモチモールブルー(中村理科)				PR	フェノールレッド(中村理科)			
pH	色見本	R値	G値	B値	pH	色見本	R値	G値	B値
5.8		254	237	88	6.8		254	218	127
6.0		254	243	96	7.0		254	202	123
6.2		242	244	115	7.2		255	194	145
6.4		215	233	121	7.4		255	160	141
6.6		181	217	130	7.6		251	134	142
6.8		128	202	151	7.8		254	119	159
7.0		89	199	177	8.0		254	82	164
7.2		25	187	203	8.2		254	61	177
7.4		1	166	201	8.4		250	37	171
TB	チモールブルー(中村理科)				PP	フェノールフタレイン			
pH	色見本	R値	G値	B値	pH	色見本	R値	G値	B値
8.0		240	230	85	7.8	無色	255	255	255
8.2		231	227	109	8.4		248	216	232
8.4		204	206	134	8.8		248	152	216
8.6		169	179	138	9.0		248	88	216
8.8		134	148	141	9.2		248	24	200
9.0		113	142	189	9.4		232	8	184
9.2		86	115	206	9.6		216	8	168
9.4		53	81	211	10.0		216	8	152
9.6		43	74	224	10.6		200	8	136
9.8		29	56	223					

※ 中村理科は中村理科が市販しているSZK標準管を用いて決定したRGB値である。  
東洋ろ紙は東洋ろ紙が印刷・配布している色見本を用いて決定したRGB値である[文献6]。  
無印はpH緩衝液を調製して決定したRGB値である[文献6]。

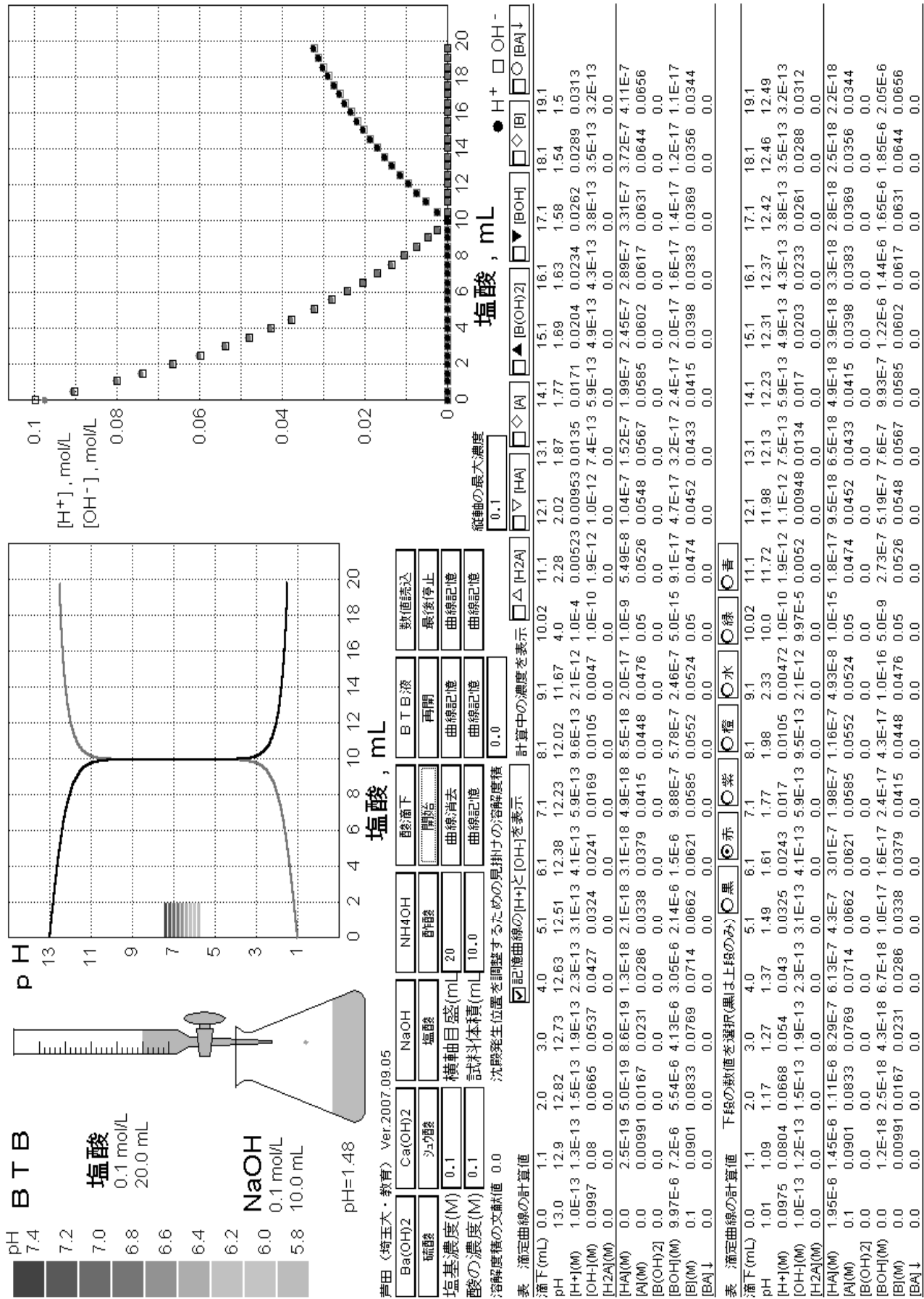


図1 強酸-強塩基の滴定曲線(塩酸-水酸化ナトリウム水溶液)および滴定液と非滴定液を交換した曲線との比較

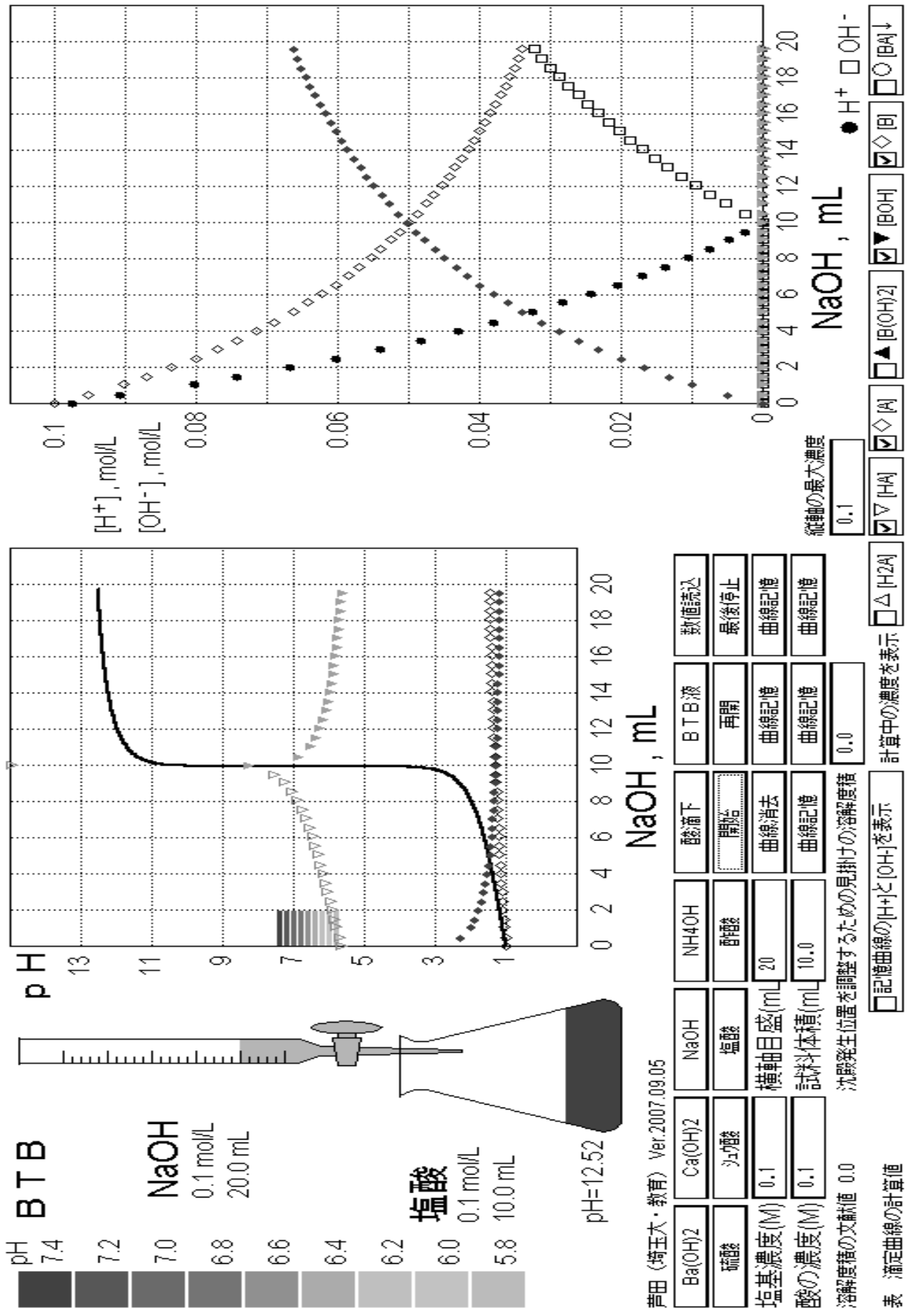


図2 強酸-強塩基の滴定曲線(塩酸-水酸化ナトリウム水溶液)および各化学種の濃度変化



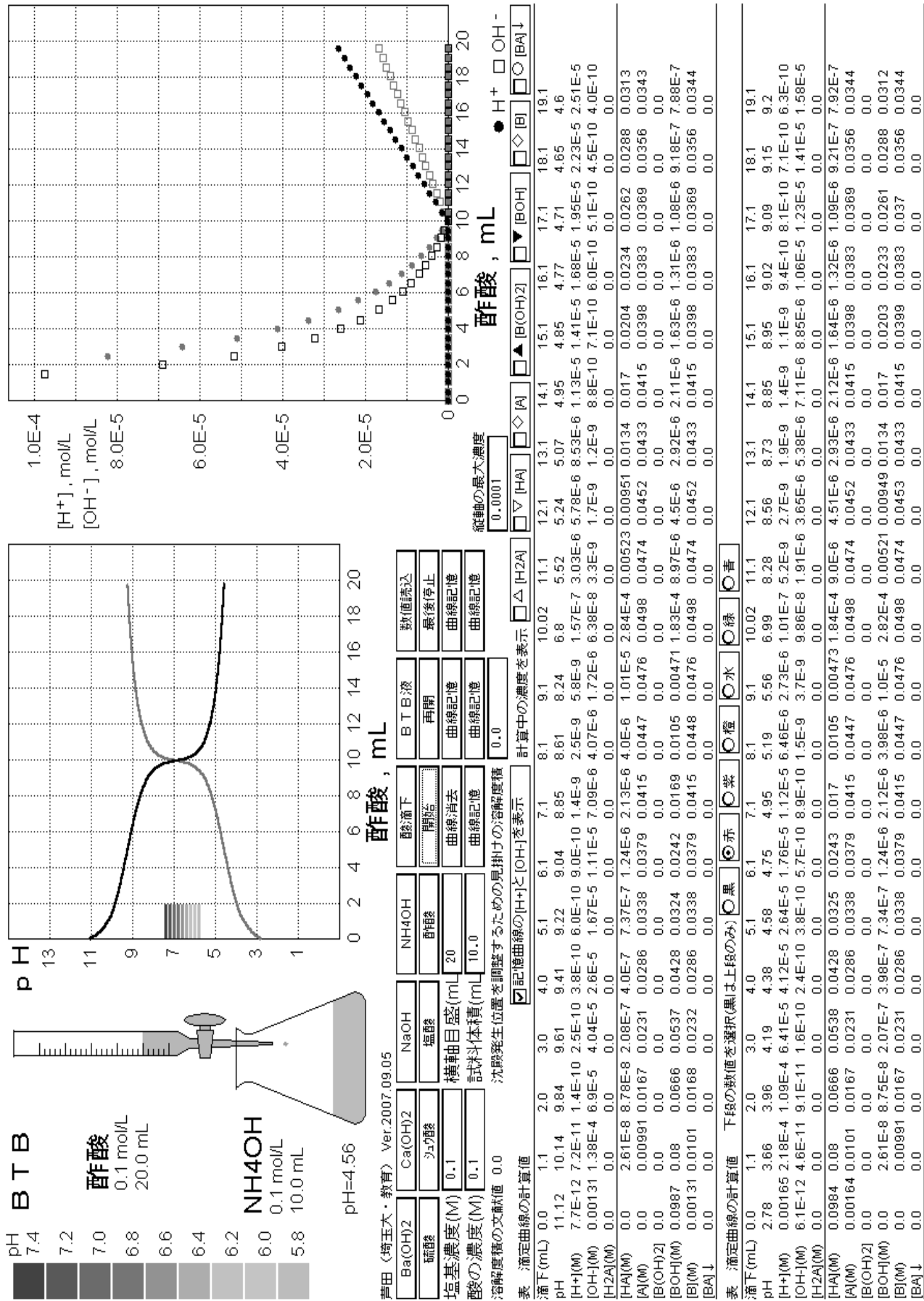


図3 弱酸-弱塩基の滴定曲線(酢酸-アンモニア水)および滴定液と非滴定液を交換した曲線との比較

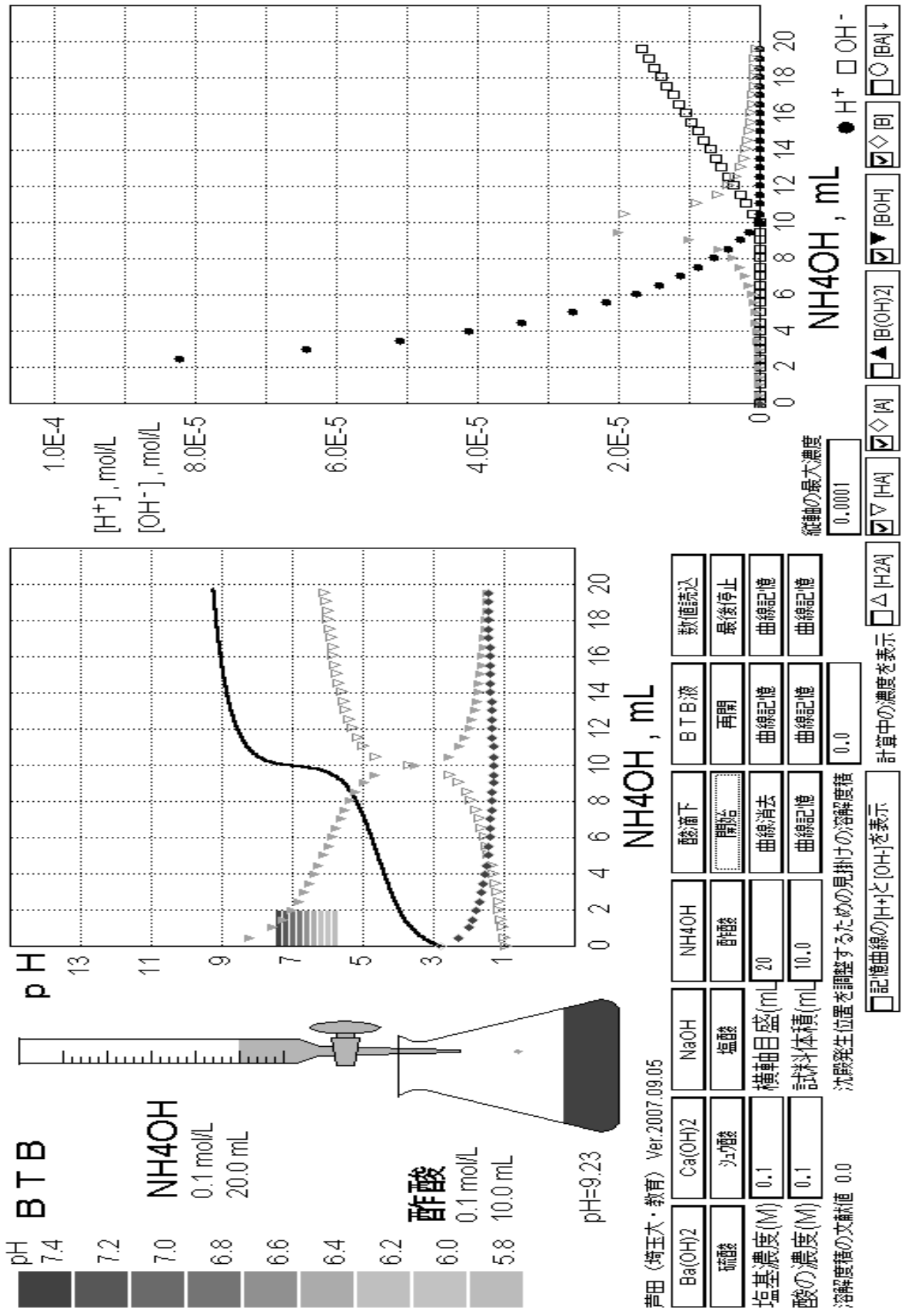


図4 弱酸-弱塩基の滴定曲線(酢酸-アンモニア水)および各化学種の濃度変化

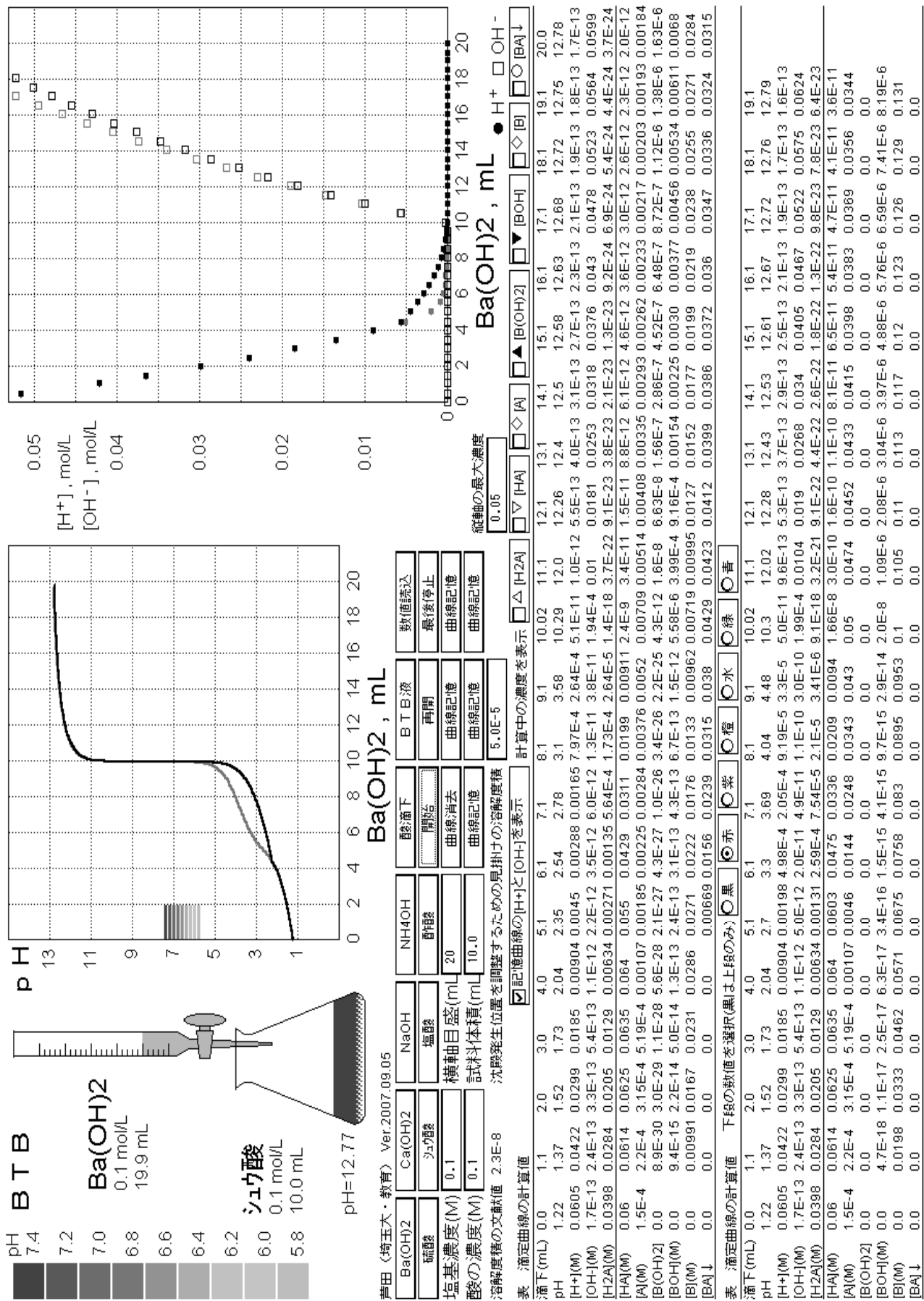


図5 沈殿しない場合と沈殿する場合の滴定曲線の比較(シュウ酸-水酸化ナトリウム水溶液, シュウ酸-水酸化バリウム水溶液)

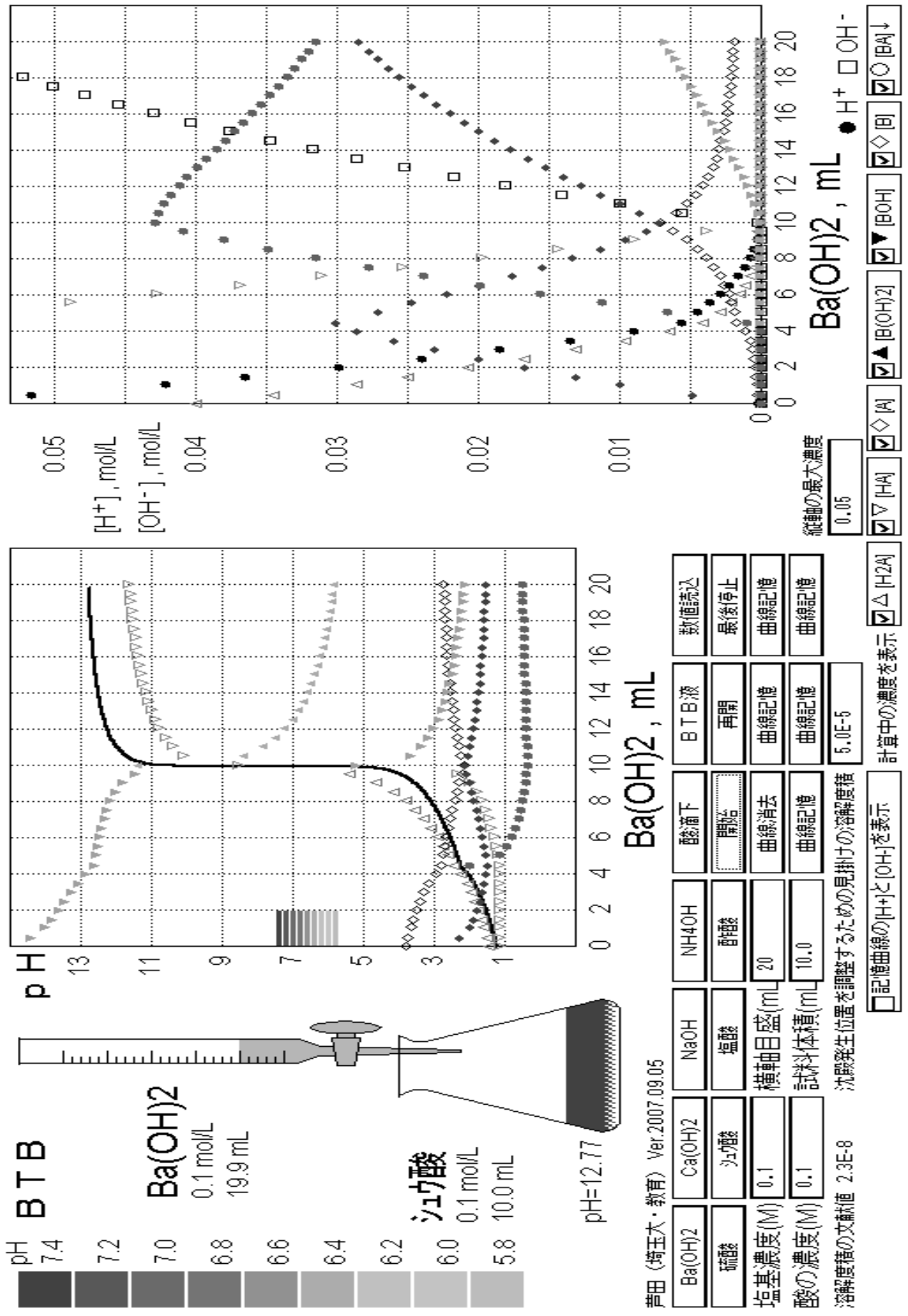


図6 沈殿する場合の滴定曲線(シュウ酸-水酸化バリウム水溶液)および各化学種の濃度変化

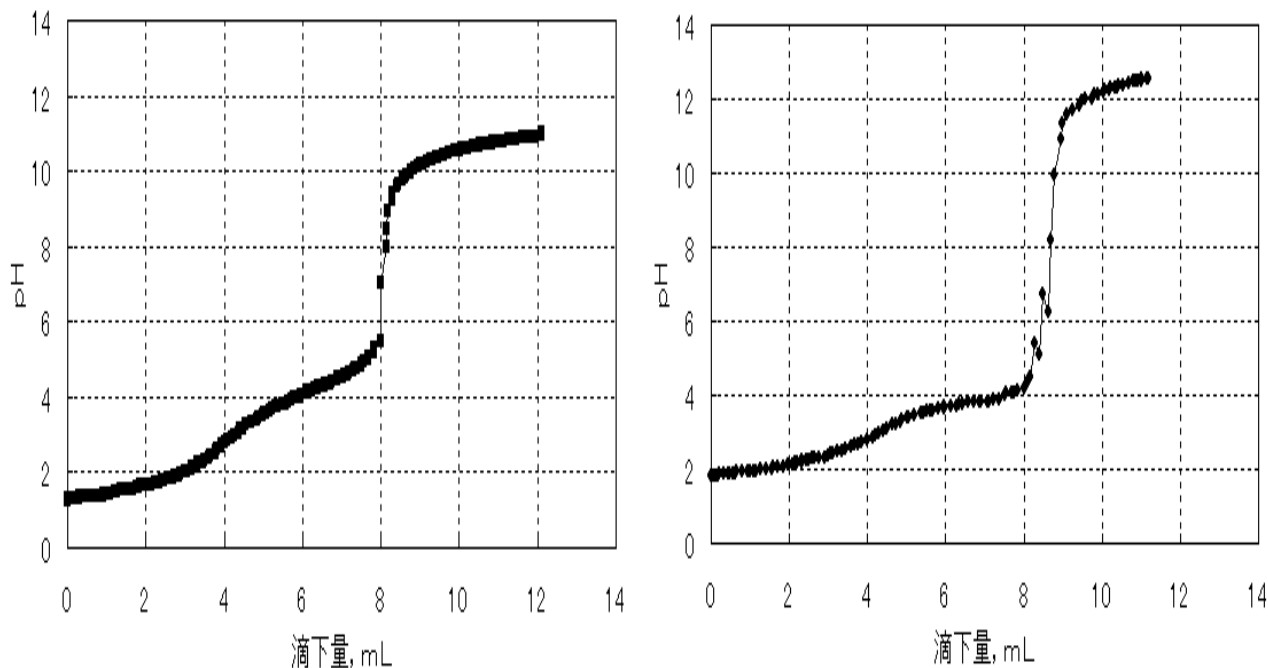


図7 沈殿しない場合と沈殿する場合の滴定曲線の実測値の比較

左図: シュウ酸-NaOH 水溶液系, 窒素ふん囲気中で 0.050mol/L のシュウ酸 25.0mL を約 0.31mol/L の NaOH 水溶液で滴定した.

右図: シュウ酸-Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液系, 窒素ふん囲気中で 0.025mol/L のシュウ酸 31.0mL を約 0.090mol/L の Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液で滴定した. 滴下量 3.0mL (pH2.4) 付近で沈殿が生成し始めた.

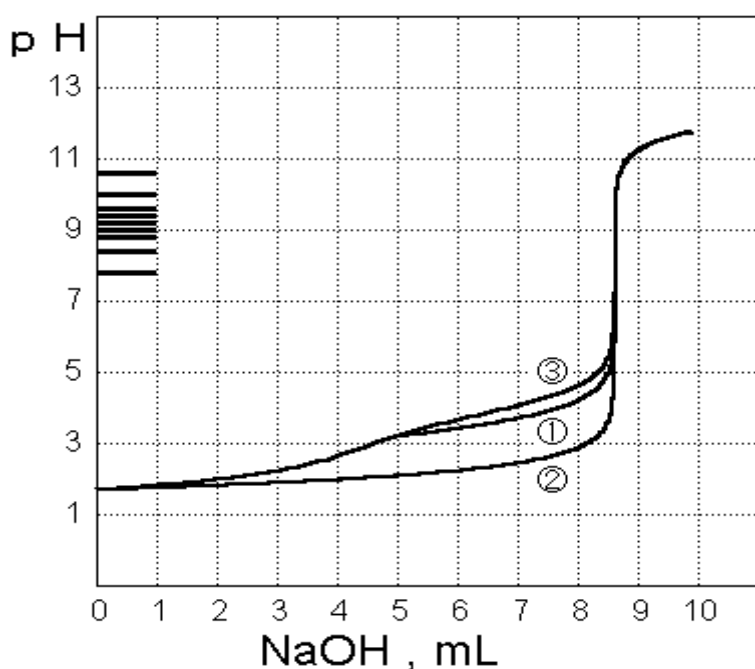


図8 溶解度積の値を変更した場合の滴定曲線の計算値の比較

赤線①:  $K_{sp}=5.0 \times 10^{-5}$  を使用して, 0.025mol/L のシュウ酸 31.0mL を 0.090mol/L の Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液で滴定した場合の計算値(滴定途中で沈殿し始める).

紫線②:  $K_{sp}=2.3 \times 10^{-8}$  (文献値) を使用して, 0.025mol/L のシュウ酸 31.0mL を 0.090mol/L の Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液で滴定した場合の計算値(最初から沈殿する).

黒線③: 比較のために, 0.025mol/L のシュウ酸 31.0mL を 0.18mol/L の NaOH 水溶液で滴定した場合の計算値(沈殿しない).

## V. おわりに

本研究室のホームページに設けた質問箱への質問件数が、平成13年度に10件、平成14年度に21件、平成15年度に48件、平成16年度に141件、平成17年度に123件、平成18年度に116件と推移してきた。最初のうちは年々倍増したが、質問が増えすぎたので平成16年6月下旬より質問受付を制限し、年間120件を目安に回答してきた。学内・学外のサーバーから公開するホームページの数を増やしてきたこと、回答済みの質問が増えてきたことなどにより、利用者がインターネットで検索したとき質問箱が見つかり易くなったものと思われる。しかし、平成19年度は11月下旬現在で45件と例年の3分の1に減少している。質問が最も殺到していたホームページ(縮小版2)のサーバーが平成19年5月初旬より停止している影響が非常に大きい。平成19年7月初旬より別館1～3を新たに開設したが、これらはインターネット上でほとんど知られていないため、質問数の回復にはつながらなかった。なお、小学校～高等学校の教員や指導主事等からの質問は依然として少ない。理科離れを未然に防ぐために、質問箱を世間一般に知らしめる努力をなおいっそう行う必要があり、質問箱は今後も長年にわたって維持するつもりである。さらに、質問と回答を整理して、利用者が閲覧しやすいように改良する予定である。

インターネットを活用した溶液の濃度計算と調製方法について、本年度は「シュウ酸水溶液」、「シュウ酸ナトリウム水溶液」の2つを試作した。定性・定量分析のシミュレーションおよびクイズ形式の化学Q&A集等に関する自動サービスも含めて、これらを今後さらに充実させていく予定である。大学の授業などで利用したり、学生に紹介したので、利用者は少しずつ増加してきた。今後は利用者が益々増加していくと思われる。

## 謝辞

平成18年度～平成21年度 科学研究費補助金(基盤研究(C)(2),平成19年度分)を受けて研究成果が大いにあがったことを、ここに記して謝意を表す。同時に本研究の遂行には、研究分担者を始めとして多くの協力者の協力を得たことも、ここに記して感謝致します。

---

平成18年度～平成21年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))  
研究成果報告書(平成19年度分冊, 課題番号 18500651)

「理科離れを未然に防ぐために理科(化学)の実験  
や学習を支援するホームページの開発」

平成20年1月 発行

発行者

研究代表者 埼玉大学教育学部教授 芦田 実

---