
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))報告書

(平成20年度分冊)

平成21年3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	-----	4
3. 交付決定額(配分額)	-----	4
4. 研究発表	-----	4
5. ホームページのURL(アドレス)	-----	5
6. 過去の報告書(pdf版)の配布URL(アドレス)	-----	5
II. 平成20年度に質問箱に寄せられた質問と回答	-----	5
III. ホームページの開発	-----	71
1. 溶液の濃度計算と調製方法の自動サービス	-----	72
2. 化学実験のシミュレーション	-----	72
IV. 参考資料(研究発表)	-----	72
V. おわりに	-----	125
謝辞	-----	125

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)が十分に理解しきれず、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に研究開始当初の概略を示す。

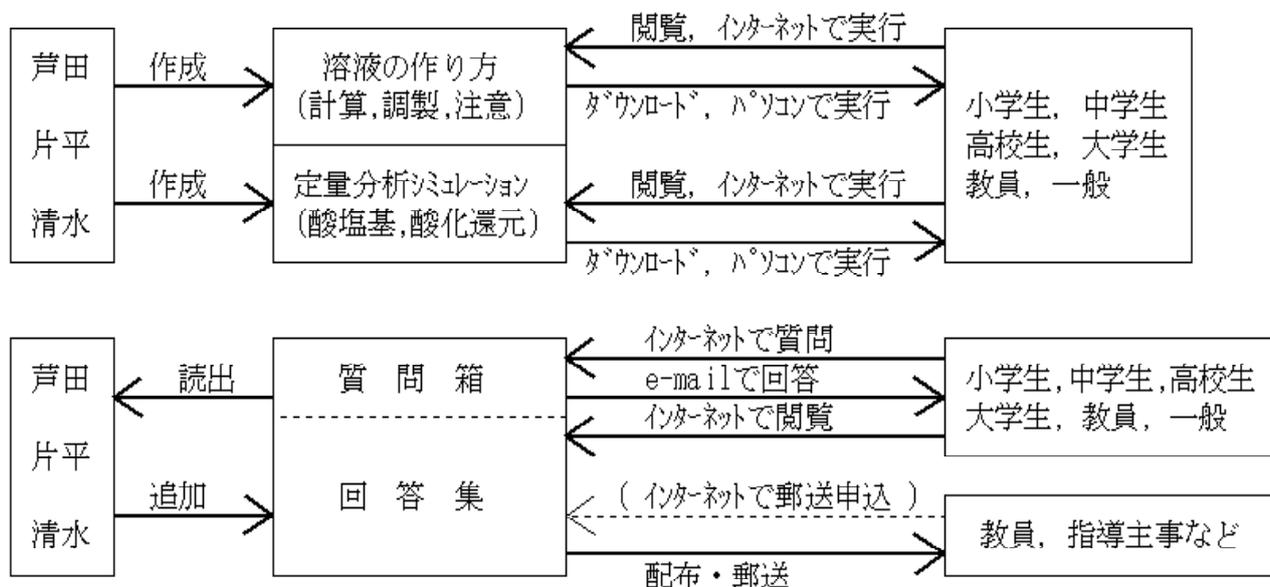


図1 研究開始当初の概略図

「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480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, 18, 19年度の閲覧総数は54,012件, 43,235件, 23,633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20年度の閲覧数は11月下旬現在で21,617件になる。平成19年度から閲覧数が減少した理由は、最も盛況だったホームページのサーバー(縮小版2)が平成19年5月初旬から停止したためである。月別の閲覧数には変動があり、学期末が近づくと連れて、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5~7月, 10~11月であり、少ないのは2~4月, 8~9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)。

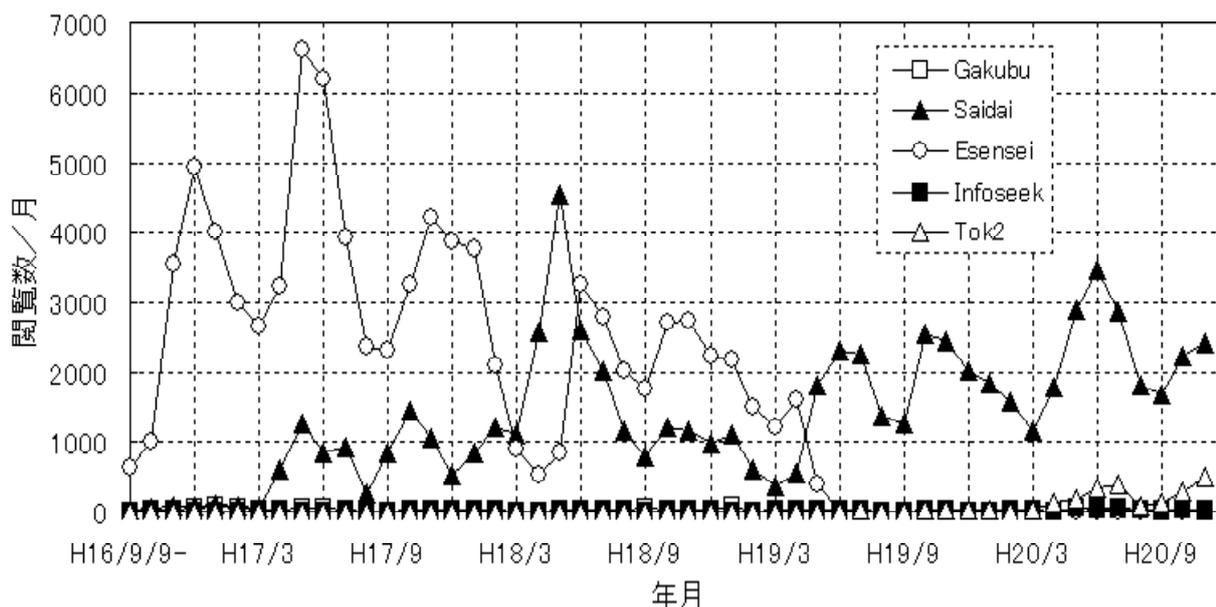


図2 閲覧数の推移(記録開始H16年9月10日)

本館	Saidai	http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/
縮小版1	Gakubu	http://www1.edu.saitama-u.ac.jp/users/ashida/
別館2	Infoseek	http://ashidabk2.hp.infoseek.co.jp/
別館3	Tok2	http://www7.tok2.com/home/ashidabk3/

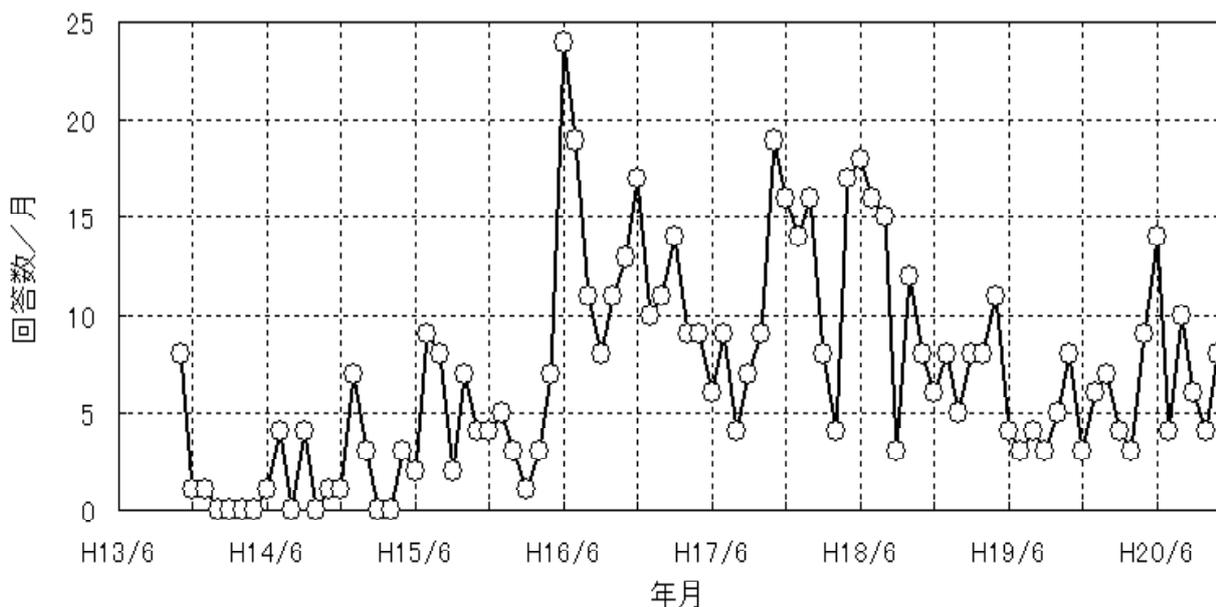


図3 回答数の推移(H16年6月下旬より質問受付を制限)

閲覧数に比例して質問数も増え、H16年度に126件、H17年度に124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られると思われる。質問があまりに多い時期(H16～H18年度)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。現在は質問がやや減少し、年間70～80件の質問に回答している。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である。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。

表1 質問内容による分類(推定)

年度	小学生	中学生	高校生	大学生	教員等	企業等	一般人	計
13	0	0	1	1	2	0	6	10
14	0	1	3	7	4	0	6	21
15	0	2	24	17	4	0	0	47
16	2	7	56	40	6	7	8	126
17	1	4	48	39	6	23	3	124
18	1	3	40	39	8	21	6	118
19	0	3	25	28	4	13	0	73
20	1	6	28	17	4	17	5	78
計	5	26	225	188	38	81	34	597
%	0.8	4.4	37.7	31.5	6.4	13.6	5.7	100

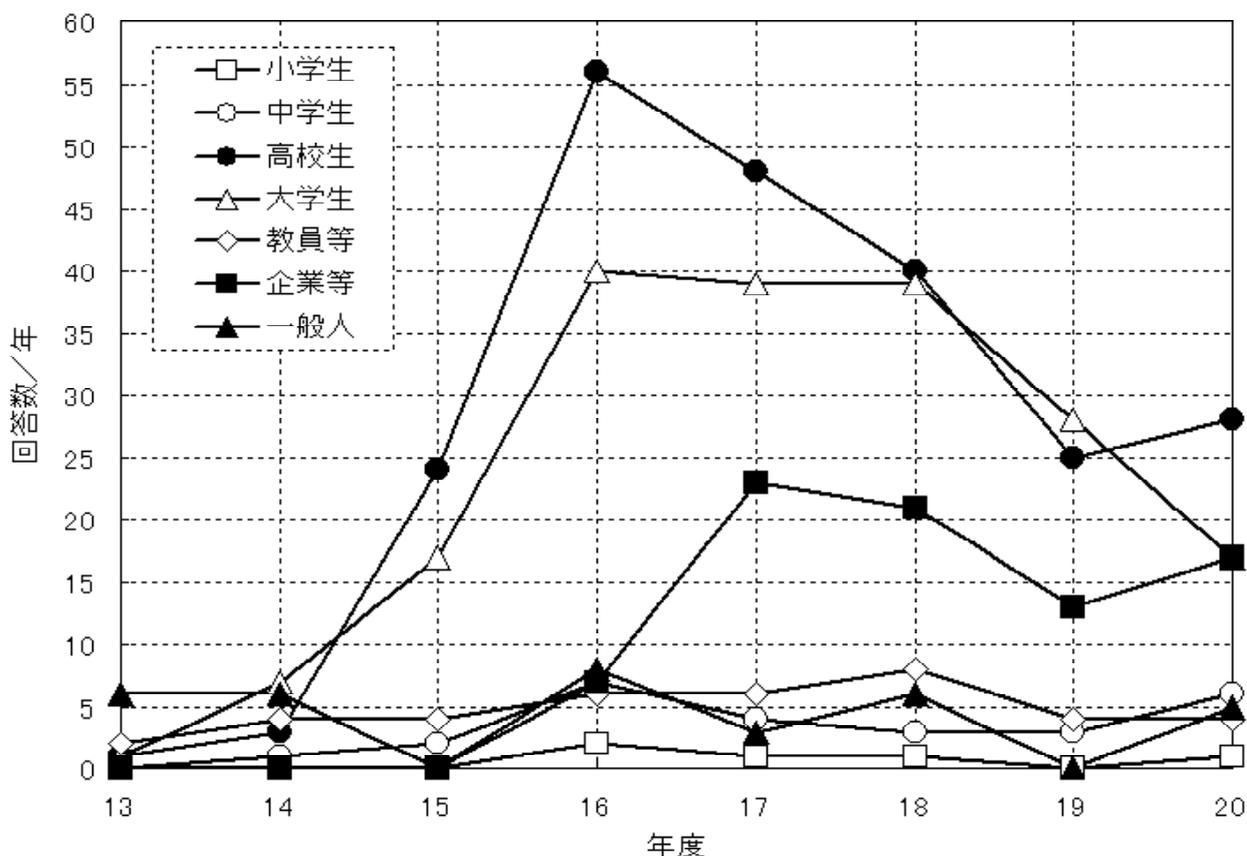


図4 質問内容による分類(推定)

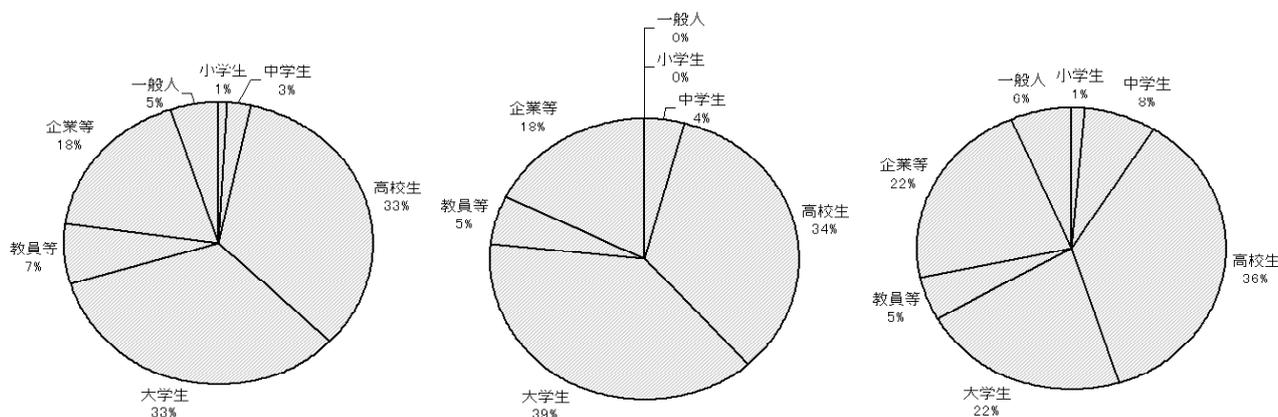


図5 質問内容による分類(推定)

左から平成18年度，平成19年度，平成20年度の回答数の割合(%)

最近2～3年間の質問者数の内訳は，質問内容から考えて，多いほうから順に，高校生，大学生>企業等>教員(小学校～高校教員)，中学生，一般>小学生である(表1，図4，図5)．高校生と大学生からの質問数は減少傾向にあるが，企業からの質問数はあまり増減していない．一方，教員はまだまだ忙し過ぎて，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．

2. 研究組織

研究代表者：芦田 実 (埼玉大学教育学部教授)

連携研究者：片平克弘 (埼玉大学教育学部教授，平成20年10月1日より筑波大学大学院人間総合科学研究科準教授) 平成18～19年度は研究分担者

連携研究者：清水 誠 (埼玉大学教育学部教授) 平成18～19年度は研究分担者

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	1,300
平成20年度	700	210	910
平成21年度	600(予定)	180(予定)	780(予定)
総計	3,600(予定)	690(予定)	4,290(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—シュウ酸水溶液およびシュウ酸ナトリウム水溶液—，化学教育ジャーナル(CEJ)，第11巻第1号(通巻20号)発行2008年11月11日/採録番号11-4/2008年6月5日受理(2008)，URL = <http://www.juen.ac.jp/scien/cssj/cejrn.html>
- 2) 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－混合滴定－，化学教育ジャーナル(CEJ)，第11巻第1号（通巻20号）発行2008年11月11日／採録番号 11-5／2008年6月11日受理(2008)，URL =<http://www.juen.ac.jp/scien/cssj/cejrnl.html>

3) 芦田実，深澤晋，柳沼杏菜，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－酸化・還元滴定－，化学教育ジャーナル(CEJ)，第11巻第1号（通巻20号）発行2008年11月11日／採録番号 11-6／2008年6月18日受理(2008)，URL = <http://www.juen.ac.jp/scien/cssj/cejrnl.html>

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://www1.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/>

6. 過去の報告書（pdf版）の配布URL（アドレス）

埼玉大学図書館の学術情報発信システムSUCRAを通じて，過去の科学研究費補助金や学内研究費による研究成果の報告書(pdf版)を配布している。

- 1) 「化学の考え方や現象を分かりやすく回答する質問箱の開設」H14～15年度科学研究費補助金(基盤研究(C))研究成果報告書，URL <http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=KK000018>
- 2) 「化学の考え方や現象を分かりやすく回答する質問箱の開設 第2巻」H16年度埼玉大学教育学部学部長裁量経費報告書，<http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=A1002102>
- 3) 「化学の考え方や現象を分かりやすく回答する質問箱の開設 第3巻」H17年度埼玉大学総合研究機構研究プロジェクト研究成果報告書，<http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=A1002103>
- 4) 「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」H18～21年度科学研究費補助金(基盤研究(C))研究成果報告書(H18年度分冊)，<http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=KK000453>
- 5) 「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」H18～21年度科学研究費補助金(基盤研究(C))研究成果報告書(H19年度分冊)，<http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=KK000454>

II. 平成20年度に質問箱に寄せられた質問と回答

平成20年度には11月下旬現在で78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越えるときは，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：けんたいくん 日時：2007年12月08日 19時36分47秒

はじめまして. どうしてもわからないので, 教えてください. 1%のMnCl(塩化マンガン)を作りたいのです. MnCl・4水和物を使って作るにはどうすればよろしいですか? よろしくお願いします.

名前：芦田 実 日時：2007年12月09日 12時20分00秒

けんたいくん 様

質問505 はじめまして. どうしてもわからないので, 教えてください. 1%のMnCl(塩化マンガン)を作りたいのです. MnCl・4水和物を使って作るにはどうすればよろしいですか? よろしくお願いします.

回答 塩化マンガン(Ⅰ)四水和物MnCl・4H₂Oは市販されていないので作れません(存在しない?). 塩化マンガン(Ⅱ)四水和物MnCl₂・4H₂Oならば市販されています. これのモル質量(式量)は197.91g/molであり, 1mol当たりの質量の内訳はMnCl₂が125.84g, 4H₂Oが残りの72.07gです. 濃度1%とは無水物としての濃度であり, 結晶水は溶媒の水の方に含めて考えます. したがって, 1%の水溶液100gを作るときに必要な塩化マンガン(Ⅱ)四水和物の質量W₁は

$$W_1 = 1.00\text{g} \times 197.91\text{g/mol} \div 125.84\text{g/mol} = 1.57\text{g}$$

これを溶解する水の質量W₂は

$$W_2 = 100.00\text{g} - 1.57\text{g} = 98.43\text{g}$$

塩化マンガン(Ⅱ)四水和物は労働安全衛生法(安衛法), 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)および化学物質排出把握管理促進法(P R T R 制度/化管法)に指定されていますので, その取り扱いおよび排出等には十分に注意して下さい. 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://www.j-shiyaku.or.jp/home/msds/>

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

<http://www.siyaku.com/>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：宮原 そら 日時：2007年12月06日 18時38分02秒

こんにちは. フォルハルト法の, 逆滴定について質問です. なぜ逆滴定をすると, 値を入れて計算するときにはブランクを引かなくて良いのでしょうか. 回答よろしくお願いします.

名前：芦田 実 日時：2007年12月09日 18時00分00秒

宮原 そら 様

質問506 こんにちは. フォルハルト法の, 逆滴定について質問です. なぜ逆滴定をすると, 値を入れて計算するときにはブランクを引かなくて良いのでしょうか. 回答よろしくお願いします.

回答 実験操作が詳しく書かれていないため, 何が聞きたいのか良く理解できません. 想像で回答します. 滴定実験ではブランクテストを行い, 滴定値からブラ

ンク分を補正するのは普通だと思います。ブランクの補正に気づいていないだけではないですか。例えば、チオシアン化カリウム溶液の標定の際に純水とニトロベンゼンも添加して、塩素イオンを含む検液の場合と同一の操作をしませんでしたか。その様な操作をすればブランクが自動的に補正されませんか。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：ada 日時：2007年12月11日 19時15分51秒

化学の初心者です。全然わからないのでよろしくお願いします。臭素溶液を作るんですが、臭素酸カリウム2.8g、臭化カリウム15gを1000mLの水に溶かします。この時1000mL中に臭素が7.99g含まれる。この臭素溶液は0.05mol/Lになるんですけど、Brの原子量が79.9だとして、1000mLに7.99g含まれてるなら0.1mol/Lになると思うんですが0.05mol/Lになるそうで、？価によって半分になったり変化すると言われましたがよくわかりませんでした。よろしく指導の方おねがいします。

名前：芦田 実 日時：2007年12月14日 18時50分00秒

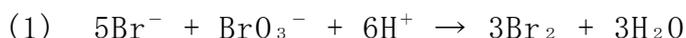
ada 様

質問507 化学の初心者です。全然わからないのでよろしくお願いします。臭素溶液(臭素水)を作るために、臭素酸カリウム2.8g、臭化カリウム15gを1000mLの水に溶かします。このとき1000mL中に臭素が7.99g含まれ、この臭素溶液は0.05mol/Lになります。けれども、Brの原子量が79.9(g/mol)だとして、1000mLに7.99g含まれてるなら0.1mol/Lになると思うんです。？価によって半分になったり変化すると言われましたがよくわかりませんでした。よろしく指導の方おねがいします。

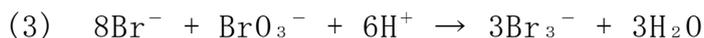
回答 物質量(mol)は単なる数の単位です。それゆえ、数える対象の物が何か、どのような状態の物を数えるのかを、はっきりと認識する必要があります。溶液中に存在する分子Br₂として7.99gの臭素を数えるならば、分子量が159.8(g/mol)ですから0.0500molになります。存在しない臭素原子Brまたは臭化物イオンBr⁻として数えるならば、原子量が79.9(g/mol)ですから0.100molになります。ただし、質問の溶液中で反応が完全に終了した場合には、余った臭化物イオンBr⁻と臭素分子Br₂が結合して、水中でもっとも安定な臭素イオンBr₃⁻として大部分が存在すると思います。また、溶解により体積(密度)変化が普通起こりますので、1000mLの水に試薬を溶かした場合、水溶液の体積が1000mLとは限りません。溶かす前の固体の体積も含めて注意して下さい。

身近な例をあげれば、多数の靴を数えるときに普通は左右2個で対になっているものを単位として、1足2足と数えます。これが分子Br₂として数えることに相当します。左右をバラバラにしてごちゃ混ぜにし、1個2個と数えるのが原子Brとして数えるのに相当します。前の数え方の2倍になりますが、このように数える意味はありません。また、臭素原子Brは不安定であり、臭素分子Br₂を解離させるには外から大きなエネルギーを与える必要があります。水中ではあまり解離しないと思います。たとえ解離したとしても、直ぐに臭素分子Br₂に戻ってしまったり、他の化学物質と反応してしまいます。

臭素分子を生じる反応は次の様になります。



式(1) + 式(2) × 3より



したがって、臭化カリウムKBrと臭素酸カリウムKBrO₃をモル比8 : 1で反応させると、臭素イオンBr₃⁻がモル比3の割合で生じます。ただし、式(1)が酸性水溶液中の式であること、半反応の標準電極電位の差が小さいので、式(1)が完全に反応するかどうかは分かりません。化学平衡になる可能性もあります。ゆえに、7.99gの臭素が得られるかどうかは疑問です。さらに、質問文中の混合比は

$$\text{臭化カリウムKBr} : \text{臭素酸カリウムKBrO}_3 = 15\text{g} : 2.8\text{g} = 0.126\text{mol} : 0.0168\text{mol} = 7.5 : 1$$

ですので、生じた臭素Br₂が安定な臭素イオンBr₃⁻を作るための臭化物イオンBr⁻が少し不足しています。なお、臭素Br₂は劇薬であり、毒性・腐食性・爆発性等があります。もしも、実験する場合には十分に注意して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前 : ada 日時 : 2007年12月15日 19時49分24秒

芦田 実 様

詳しく答えてくださってありがとうございます。原子と分子って所ですで見誤ってたようです。化学式まで使って説明していただきありがとうございます。

名前 : クリリン 日時 : 2007年12月31日 19時58分57秒

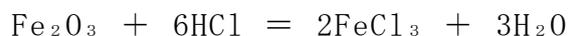
酸化鉄(Ⅲ) + 塩酸の化学反応式がわかりません。教えてください。

名前 : 芦田 実 日時 : 2008年01月08日 00時20分00秒

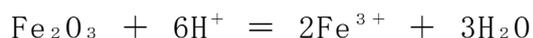
クリリン 様

質問508 酸化鉄(Ⅲ) + 塩酸の化学反応式がわかりません。教えてください。

回答 固体の酸化鉄(Ⅲ)Fe₂O₃と塩酸HClは次式のように反応し、塩化鉄(Ⅲ)FeCl₃と水H₂Oができます。



ただし、水中では塩酸HClと塩化鉄(Ⅲ)FeCl₃は大部分が電離していますので、塩素イオンCl⁻は反応にほとんど関係していません。したがって、より正確な(実質的に意味のある)イオン反応式は次のようになります。



埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前 : 星 肇 日時 : 2008年01月04日 21時17分19秒

集合住宅のベランダでバラを栽培しております。飽和石灰水がバラ鉢のpH調節および肥料の一部として有効という情報(日本バラ園)があります。

問題は消石灰に水を加えて作った飽和石灰水を作成した後に残った、溶け残り

の白い粉の処分方法です。消石灰は水に多くは溶けないと思います。という事は、白い粉も多分多く残る筈です。そこで、(1)一鉢に10L使用という情報では、30鉢を栽培している当方の飽和石灰水作成後の残土(白い土)はかなりの量と推定されます。その量(作成時の温度は25度と仮定して)はどれ位となるのか？集合住宅では捨てる場所もありますが、(2)無害化の方法、(3)どこに捨てれば良いか？

(1)(2)(3)を教えてください。運動場に引く白いライン線と同じ物という認識はありますが、地面に多量に捨ててよいのか、多量とはどの位なのかその辺に？を感じます。大体地面というのが見あたらないのが最近の日本です。よほど遠方に行かないとありません。大きい川の土手等を予想すべきか、また行政のゴミ処理で引き受けてくれるのか？、また、それほど量が発生しないのか？疑問だらけです。Netで調べると最近は中学生が石灰水に関して色々実験し高校でも入試に出るようです。当方化学に弱いのでお伺いします。(3)については答えられないかも知れません。大学で消石灰20L(一袋)から全量で飽和石灰水を作った場合、残土を学内で捨てられるものなのか(穴を掘って?)も教えてください。当方73歳男子

名前：芦田 実 日時：2008年01月08日 02時10分00秒

星 肇 様

質問509 集合住宅のベランダでバラを栽培しております。飽和石灰水がバラ鉢のpH調節および肥料の一部として有効という情報(日本バラ園)があります。問題は消石灰に水を加えて作った飽和石灰水を作成した後に残った、溶け残りの白い粉の処分方法です。消石灰は水に多くは溶けないと思います。という事は、白い粉も多分多く残るはずです。そこで、(1)一鉢に10L使用という情報では、30鉢を栽培している当方の飽和石灰水作成後の残土(白い土)はかなりの量と推定されます。その量(作成時の温度は25度と仮定して)はどれ位となるのか？集合住宅では捨てる場所もありますが、(2)無害化の方法、(3)どこに捨てれば良いか？(1)(2)(3)を教えてください。運動場に引く白いライン線と同じ物という認識はありますが、地面に多量に捨ててよいのか、多量とはどの位なのかその辺に疑問を感じます。大体地面というのが見あたらないのが最近の日本です。よほど遠方に行かないとありません。大きい川の土手等を予想すべきか、また行政のゴミ処理で引き受けてくれるのか？、また、それほど量が発生しないのか？疑問だらけです。Netで調べると最近は中学生が石灰水に関して色々実験し高校でも入試に出るようです。当方化学に弱いのでお伺いします。(3)については答えられないかも知れません。大学で消石灰20kg(一袋)から全量で飽和石灰水を作った場合、残土を学内で捨てられるものなのか(穴を掘って?)も教えてください。当方73歳男子

回答 消石灰(水酸化カルシウム)は20℃の水1Lに約1.6g溶けます。それゆえ、10L/鉢×30鉢=300Lの場合には約480gの消石灰が必要です。したがって、園芸用の小さい袋の消石灰1kgを購入すれば充分だと思います。石灰水を作るには、消石灰を水に入れてかき混ぜます。白濁しますので、しばらく放置した後の上澄みを石灰水として使用します。残った沈殿は消石灰に違いありませんので、再び水を入れてかき混ぜれば何度でも使用できます。それゆえ、(1)の残土はほとんど出ないと思います。ただし、石灰水は空気中の二酸化炭素を徐々に吸収して、水にほとんど溶けない炭酸カルシウムに変化していきます。したがって、石灰水を放置・保存するときには容器に栓をして、新鮮な空気に触れない様にするほうが望ましいです。(2)炭酸カルシウムに変化して水に溶けなくなってしまった少量の残土は、卵の殻と同じ成分ですから肥料にするか、乾かして不燃物としてゴミに出せると思います。(3)石灰水はアルカリ性ですが、水に溶けない炭酸カルシウムはほぼ中性であり、自然に無害化されています。(3)または、炭酸カルシウムは酸に溶けますので、食用のお酢に溶かして、大量の水(風呂の残り湯)と一緒に流すこ

とも不可能ではないと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：星 肇 日時：2008年01月09日 20時45分06秒

芦田 様

質問509に早速のご返事有難うございました。飽和石灰水作成後の白粉が再使用できる事は知りませんでした。しかも中性で廃棄できるようで、質問箱に書き込みしたかいはありました。これらをインターネットで何時間も何時間も調べましたが、どこにも記載されておらず、困っていた事柄で、貴質問箱は教育関係のみを扱っていると思いましたが、あえて質問してお世話をかけました。本当に厚く感謝いたします。

ところで、もう一つ質問してよろしいでしょうか？銅線をハンダ付けする時に、銅線が黒く酸化している事があります。こういう時は、通常、酸化部分を紙ヤスリ等で物理的に磨き、酸化部分をキレイにして、ハンダ付けをします。銅の酸化であれば、還元すれば、ヤスリ等で磨くよりはるかにキレイにハンダ付けが出来る筈と思いますが、家庭で出来る簡単な銅の還元方法を教えていただけませんか。「化学の教科書を読め」と言われそうで、不勉強を恥じる次第ですが、ご教授いただければ、幸いです。

名前：芦田 実 日時：2008年01月14日 19時35分00秒

星 肇 様

質問511 芦田様、質問509に早速のご返事有難うございました。飽和石灰水作成後の白粉が再使用できる事は知りませんでした。しかも中性で廃棄できるようで、質問箱に書き込みしたかいはありました。これらをインターネットで何時間も何時間も調べましたが、どこにも記載されておらず、困っていた事柄で、貴質問箱は教育関係のみを扱っていると思いましたが、あえて質問してお世話をかけました。本当に厚く感謝いたします。

ところで、もう一つ質問してよろしいでしょうか？銅線をハンダ付けするときに、銅線が黒く酸化している事があります。こういうときは通常、酸化部分を紙ヤスリ等で物理的にみがき、酸化部分をキレイにしてハンダ付けをします。銅の酸化であれば、還元すれば、ヤスリ等で磨くよりはるかにキレイにハンダ付けが出来るはずと思いますが、家庭で出来る簡単な銅の還元方法を教えていただけませんか。「化学の教科書を読め」と言われそうで、不勉強を恥じる次第ですが、ご教授いただければ幸いです。

回答 質問509の回答で書き忘れましたが、石灰水はアルカリ性がかなり強いからです、目に入ったり階下の人や物に降りかかったりしないように、十分に注意してください。安全めがね(スキーのゴーグル)をつけるほうが望ましいです。また、1鉢に10Lとは量がかなり多いように思いましたが、一度に使用する量ではないものと解釈しました。

還元剤を使用すれば、酸化銅を還元することは不可能ではありません。しかし、強力な還元剤になればなるほど、劇薬ですから使用後の廃棄処理が大変になります。それよりも、酸化銅を酸に溶かす方が簡単に除去できると思います。例えば、古い10円玉を10mL程度のレモン汁や食酢に20分から1時間ほど漬けておくとかなりきれいになります。この場合には、酸味の強い物ほど有効です。ただし、表面の酸化銅が溶けて、目に見えない極微小の凹凸ができますので、新品の様に光り

輝くことはありません。これらの酸性物質ならば量も少ないので、使用後の廃棄も簡単です。参考として、例えば下記のホームページもご覧ください。なお、紙ヤスリ等でみがいたほうが、短時間で酸化銅を除去できる様にも思います。

http://www.mizkan.co.jp/contact/faq/q_10.htm

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：星 肇 日時：2008年01月18日 22時48分43秒

質問511のご回答ありがとうございました。酸化銅の還元に使った酸という回答で、本件は解決しました。小生園芸を趣味としてやっておりますので、アルカリとしては硫黄石灰剤の強力なアルカリ(水溶液)を中和するものとしての「酸」を考えておりましたので塩酸、硫酸は手元にはないものの、クエン酸などで中和(塩素発生は充分注意して)しておりました。よって今後は銅線が黒く変色した場合、ライターであぶって赤くさせ、より黒く酸化させて後に、クエン酸に浸して還元させてみる事にします。これでどの位キレイに還元されるかわかりませんが、硫酸、塩酸がない以上はこの位で我慢する以外はありません。多分、紙ヤスリで磨くより、より銅色に輝き、ハンダの接着が上手に付く事と思います。それでダメであれば、硫酸、塩酸を何とかして手に入れる以外ないと存じますが、取り扱いには充分注意(塩素発生・火傷等)致します。ご回答本当に有難うございました。

名前：芦田 実 日時：2008年01月22日 00時05分00秒

星 肇 様

質問511(追加) 質問511のご回答ありがとうございました。酸化銅の還元に使った酸という回答で、本件は解決しました。小生園芸を趣味としてやっておりますので、アルカリとしては硫黄石灰剤の強力なアルカリ(水溶液)を中和するものとしての「酸」を考えておりましたので塩酸、硫酸は手元にはないものの、クエン酸などで中和(塩素発生は充分注意して)しておりました。よって今後は銅線が黒く変色した場合、ライターであぶって赤くさせ、より黒く酸化させて後に、クエン酸に浸して還元させてみる事にします。これでどの位キレイに還元されるかわかりませんが、硫酸、塩酸がない以上はこの位で我慢する以外はありません。多分、紙ヤスリで磨くより、より銅色に輝き、ハンダの接着が上手に付く事と思います。それでダメであれば、硫酸、塩酸を何とかして手に入れる以外ないと存じますが、取り扱いには充分注意(塩素発生・火傷等)致します。ご回答本当に有難うございました。

回答 誤解されているといけませんので補足しておきます。質問511の回答でも書きましたが、酸化銅を酸で還元する訳ではありません。酸化銅を酸に溶かして取り除いているだけです。還元の場合には、酸化銅が金属の銅に戻るわけであり、銅の原子はそのまま銅線に残っていて失われません。しかし、溶かす場合には酸化銅がイオンとなって水中に流失します。ゆえに、酸化状態がひどいほど、残った銅線は細くなっていきます。この意味では、紙ヤスリでみがいて酸化銅を削り取るのと同様です。したがって、銅線が太い一本線なら紙ヤスリでみがく方が早く確実にきれいになります。銅線が多数の細かい線をよったものならば、紙ヤスリでは細かい線同士が接触している部分をみがくことができませんので、ハンダはあまりうまく付きません。酸ならばしみこんでいって、そのような部分もきれいにできると思います。ただし、時間が少しよけいにかかります。なお、クエン酸は酢酸(お酢)よりも40倍ぐらい強い酸なので、酢酸よりもきれいにできると期待で

きます。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：清水 巧 日時：2007年12月14日 19時12分45秒

はじめまして。限度まで食塩を溶かした飽和食塩水にホウ酸やミョウバンが溶ける理由を教えてください。また、逆に飽和ホウ酸水や飽和ミョウバン水に食塩は溶けるのでしょうか？教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年01月14日 16時40分00秒

清水 巧 様

質問510 はじめまして。限度まで食塩を溶かした飽和食塩水にホウ酸やミョウバンが溶ける理由を教えてください。また、逆に飽和ホウ酸水や飽和ミョウバン水に食塩は溶けるのでしょうか？教えてください。

回答 溶解－析出現象は化学平衡の一種であり、溶液中で複数の溶解－析出の化学平衡が同時に起こっているだけだと思います。これらの系では共通イオン効果もありません。溶解度に影響しあうとしたら水や水や結晶水の奪い合いだと思います。ただし、ミョウバンの固体は式量あたり12個の結晶水を持っています。したがって、原理的には3種類とも同時に溶けますが、2成分系や3成分系になると溶解度の値が変化すると思います。これらの物質は溶解度がかなり大きいので不思議に感じるだけだと思います。溶解度が非常に小さい物質、例えば無機重金属イオンの定性分析で生じる沈殿ならば、複数の物質が同時に沈殿してもあまり不思議には感じないと思います。しかし、言い換えると、そのような沈殿でもそれぞれ溶解度(溶解度積)分は溶けています。要するに程度の問題だと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：ちい 日時：2008年01月19日 11時42分12秒

水酸化ナトリウム水溶液の電気分解で、生成物質が酸素のときの理論値をだす途中式で、 O_2 の物質質量を出すのに()mol $\times 0.25$ とありました。なぜ0.25をかけるんですか？

名前：芦田 実 日時：2008年01月24日 00時25分00秒

ちい 様

質問512 水酸化ナトリウム水溶液の電気分解で、生成物質が酸素のときの理論値をだす途中式で、 O_2 の物質質量を出すのに()mol $\times 0.25$ とありました。なぜ0.25をかけるんですか？

回答 酸素の理論値をだす途中式が詳しく書いてありませんので、想像で回答します。電気分解では、流れた電気量(C)＝電流(A) \times 時間(s)を電子1個の電気量(電気素量)＝ 1.60×10^{-19} C/個とアボガドロ定数＝ 6.02×10^{23} 個/molで割って、流れた電子の物質質量(mol)を求めます。さらに、この値を発生する気体の物質質量(mol)に換算して、理論値を求めます。電気分解により酸素が発生する化学式は



ですから、電子 4 mol から酸素 1 mol が生成します。したがって、流れた電子の物質質量 (mol) を 4 で割って (すなわち 0.25 をかけて) 酸素の物質質量 (mol) の理論値を求めます。

同様に、電気分解により水素が発生する化学式は



ですから、電子 2 mol から水素 1 mol が生成します。したがって、流れた電子の物質質量 (mol) を 2 で割って (すなわち 0.5 をかけて) 水素の物質質量 (mol) の理論値を求めます。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：千藤ひな 日時：2008年01月25日 23時16分37秒

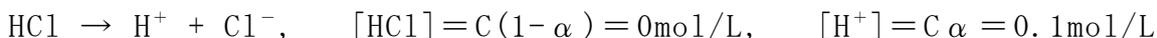
次の各水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ ，および pH を求めよ。酢酸，アンモニア以外の酸，塩基は完全に電離しているものとする。水のイオン積を $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。(1) 0.1 mol/L の塩酸，(2) 0.1 mol/L の酢酸 (酢酸の電離度を 0.01 とする)，(3) 0.05 mol/L の硫酸，(4) 水酸化ナトリウム 2g を水に溶かして 500 mL とした水溶液，(5) 0.1 mol/L のアンモニア水溶液 (アンモニアの電離度を 0.01 とする)，(6) pH が 1 の塩酸を 100 倍に希釈した水溶液

名前：芦田 実 日時：2008年02月10日 17時00分00秒

千藤ひな 様

質問513 次の各水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ ，および pH を求めよ。酢酸，アンモニア以外の酸，塩基は完全に電離しているものとする。水のイオン積を $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。(1) 0.1 mol/L の塩酸，(2) 0.1 mol/L の酢酸 (酢酸の電離度を 0.01 とする)，(3) 0.05 mol/L の硫酸，(4) 水酸化ナトリウム 2g を水に溶かして 500 mL とした水溶液，(5) 0.1 mol/L のアンモニア水溶液 (アンモニアの電離度を 0.01 とする)，(6) pH が 1 の塩酸を 100 倍に希釈した水溶液

回答 (1) 初濃度 (モル濃度) $C = 0.1 \text{ mol/L}$ の塩酸 HCl は完全電離 (電離度 $\alpha = 1$) ですから、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は塩酸の初濃度 C と同じになります。したがって、



$$[\text{Cl}^-] = C\alpha = 0.1 \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (0.1 \text{ mol/L}) = 1.0$$

(2) 初濃度 $C = 0.1 \text{ mol/L}$ の酢酸 CH_3COOH は弱酸ですから、その電離度を $\alpha = 0.01$ として次の様に電離します。



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha) = 0.1 \text{ mol/L} \times (1 - 0.01) = 0.099 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.01 = 0.001 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.01 = 0.001 \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = -\log_{10} (0.001 \text{ mol/L}) = 3.0$$

(3) 初濃度 $C = 0.05 \text{ mol/L}$ の硫酸 H_2SO_4 は完全電離 (電離度 $\alpha = 1$) であり、硫酸分子 1 個から水素イオン 2 個が生じますから、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は硫酸初濃度の 2 倍 ($2C$) になります。したがって、



$$[\text{SO}_4^{2-}] = C\alpha = 0.05 \text{ mol/L}, \quad [\text{H}^+] = 2C\alpha = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.1 \text{ mol/L}) = 1.0$$

ただし、硫酸の2段目の電離はあまり強くないので、実際の $[\text{H}^+]$ は上の値より少し小さく、pHは上の値より少し大きくなります。

(4) 水酸化ナトリウムNaOHのモル質量(式量)が $M=40 \text{ g/mol}$ ですから、NaOH 2gを水に溶かして500mLとした水溶液の初濃度Cは

$$C = 2 \text{ g} \div 40 \text{ g/mol} \div 0.5 \text{ L} = 0.1 \text{ mol/L}$$

NaOHは完全電離(電離度 $\alpha=1$)ですから、水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ はNaOHの初濃度Cと同じになります。したがって、

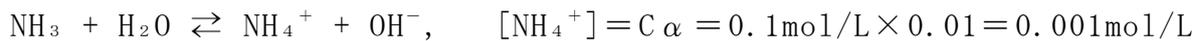


$$[\text{Na}^+] = C\alpha = 0.1 \text{ mol/L}, \quad [\text{OH}^-] = C\alpha = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = K_w \div [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \div 0.1 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}) = 13.0$$

(5) 初濃度 $C=0.1 \text{ mol/L}$ のアンモニア NH_3 水溶液は弱塩基ですから、その電離度を $\alpha=0.01$ として次の様に電離します。



$$[\text{NH}_3] = C(1-\alpha) = 0.1 \text{ mol/L} \times (1-0.01) = 0.099 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = C\alpha = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.01 = 0.001 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \div 0.001 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}) = 11.0$$

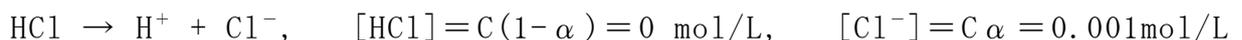
(6) 希釈前のpH₀が1の塩酸の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_0$ は

$$[\text{H}^+]_0 = 10^{-\text{pH}_0} = 10^{-1} = 0.1 \text{ mol/L}$$

塩酸は強酸で完全電離(電離度 $\alpha=1$)しますから、希釈前の初濃度 C_0 は水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_0$ と同じになります。したがって、100倍に希釈した後の初濃度Cは

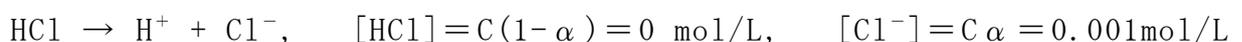
$$C = C_0 \div 100 = [\text{H}^+]_0 \div 100 = 0.1 \text{ mol/L} \div 100 = 0.001 \text{ mol/L}$$

後の解き方は上の(1)と同様になります。完全電離ですから電離度は $\alpha=1$ のまま変化しません。希釈後の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は希釈後の塩酸の初濃度Cと同じになります。したがって、



$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0.001 \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = -\log_{10}(0.001 \text{ mol/L}) = 3.0$$

別解 pHが1の塩酸を100倍に希釈した水溶液は、上の(1)の塩酸を100倍に希釈すればできます。したがって、初濃度が $C=0.001 \text{ mol/L}$ になり、完全電離ですから電離度は $\alpha=1$ のまま変化しません。水素イオン濃度は塩酸の初濃度Cと同じになります。したがって、



$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0.001 \text{ mol/L}, \quad \text{pH} = -\log_{10}(0.001 \text{ mol/L}) = 3.0$$

名前：野田 侑樹 日時：2008年02月05日 03時34分28秒

質問をお願いします。酸化還元反応のことで教えていただきたいのですが、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)とチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)の酸化還元反応式がいまいち分かりません。この酸化還元反応式を教えていただけませんか。よろしく願いいたします。

名前：芦田 実 日時：2008年02月10日 19時40分00秒

野田 侑樹 様

質問514 質問をお願いします。酸化還元反応のことで教えていただきたいのですが、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)とチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)の酸化還元反応式がいまいち分かりません。この酸化還元反応式を教えていただけませんか。よろしく願いいたします。

回答 次亜塩素酸ナトリウムとチオ硫酸ナトリウム等の酸化還元反応については、既に質問412, 286, 206の回答で詳細に説明しています。したがって、わざわざ4～5時間かけて、改めて回答を作成する必要を認めません。それらの回答をご覧下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：浅野 博一 日時：2008年02月07日 21時38分58秒

1月12日埼大での研修会ありがとうございました。本校の野島先生に「ろ紙の表裏」について相談したところ、野島先生が物理の近藤先生にメールしてくださり、近藤先生が芦田先生にお聞きくださり、返信してくださりました。大変ありがとうございました。公務ご多用の折、大変恐縮ですが、「寒材としての食塩」についてご質問させてください。小学4年の授業で「氷ができる時の温度」を測定する実験で、「氷に食塩水をかける」のですが、食塩の濃度(加える量)は、高い(多い)方が良いでしょう。子供によっては、「氷に食塩水でなく、食塩をかけた方が冷える」と考えたり「冷やすためにもっとたくさん食塩をかけてください」とお願いする子もいます。適切な量があるのでしょうか。お手数申し訳ございません。

名前：芦田 実 日時：2008年02月11日 13時15分00秒

浅野 博一 様

質問515 1月12日埼玉大学の研修会ありがとうございました。本校の野島先生に「ろ紙の表裏」について相談したところ、野島先生が物理の近藤先生にメールしてくださり、近藤先生が芦田先生にお聞きくださり、返信してくださりました。大変ありがとうございました。

回答 ろ紙の表裏の使用区別についてはあまり意識したことがありませんでした。急に聞かれてその場で答えたため、適当な回答だったかどうか気になっていました。その後調べたところでは、ろ紙の表を上(ろ過前の試料と接するよう)

にして使用したほうが良いそうです。逆にすると、ろ過寿命が短くなることがあるそうです。沈殿等がろ紙に目詰まりしやすくなるのかもしれない。参考として、例えば下記のホームページをご覧ください。

http://www.advantec.co.jp/japanese/hinran/contentlist_26.html

質問516 公務ご多用の折、大変恐縮ですが、「寒材としての食塩」についてご質問させていただきます。小学4年の授業で「氷ができる時の温度」を測定する実験で、「氷に食塩水をかける」のですが、食塩の濃度(加える量)は、高い(多い)方が良いでしょう。子供によっては、「氷に食塩水でなく、食塩をかけた方が冷える」と考えたり「冷やすためにもっとたくさん食塩をかけてください」とお願いする子もいます。適切な量があるのでしょうか。お手数申し訳ございません。

回答 結論から先に言うと、食塩(塩化ナトリウム)の固体を22.4質量%(重量%)および氷を77.6質量%の割合(共融混合物や含氷晶の組成)で混合したときに最も低温(-21.2℃、共融点、含氷晶点)になるそうです。飽和食塩水の濃度が約26質量%ですので、上の割合にするには氷を少ししか使用できません。例えば、氷16gに飽和食塩水100gをかけることになります。それよりも、(家庭で氷水を作るときの砕氷器等で)細かく砕いた氷100gに食塩の固体29gをまぶしたほうが効率的だと思います。なお、食塩の代わりに塩化カルシウム(無水物として29.8質量%)を用いれば、もっと低温(-54.9℃)が得られるそうです。

氷と食塩の混合物が寒剤となる理由は融点(凝固点)降下と同様です。氷と食塩を混合すると、氷の表面にわずかに存在する水に食塩が溶解して熱を吸収します。氷が食塩水に接するので氷の融点が降下し、氷がさらに融解して融解熱を吸収します。食塩がその溶けた水にますます溶解して熱を吸収します。これらの相乗効果で温度が低下していきます。このような現象が起こる理由は、氷と水が共存するとき氷の表面に氷の成長と融解の動的平衡が存在するためです。食塩を加えたために氷の成長が抑えられ、氷の融解が優勢になって、共存できる温度が降下(動的平衡が移動)したためです。参考として、例えば下記のホームページ等もご覧ください。

理化学辞典，岩波書店

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

<http://www.edu.city.hashimoto.wakayama.jp/kagaku/zenki1.html>

<http://www.kyoto-be.ne.jp/n-center/rika-kkm/mizu-hiyasitatoki-henka/mizu-hiyasitatoki-henka.htm>

<http://www.edu-ctr.pref.nagano.jp/kjouhou/rika/chtml/pdf/gyouko.pdf>

<http://www.edu.city.akita.akita.jp/~ksj-s/rika0620.html>

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/masa/p6.HTM>

<http://www.onsen-web.org/modules/news/article.php?storyid=560>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：浅野 博一 日時：2008年02月11日 20時24分59秒

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実 先生

公務ご多用の中、温かいご指導をいただき、心より感謝申し上げます。本校、文部科学省「理数大好きスクール」2年目を終えようとしており、来年度は、最終年度です。ソニー科学教育研究会からも、努力校の表彰を受け、これからも、子どもたちのために努力して参りたいと思います。

今週にも、「新しい学習指導要領」の改訂案が公表されようとしています。今後とも、たくさん学ばさせていただき、子どもたちと充実した理科学習を展開していきたいと思います。今後とも、宜しくご指導のほどお願い申し上げます。

埼玉大学教育学部理科専修 松丸研究室 平成2年卒業
浅野 博一

名前：牧野りな 日時：2008年02月11日 10時57分34秒

炭酸飲料水を加熱したり，発泡入浴剤を水に入れたときに発生する気体は何か？

名前：芦田 実 日時：2008年02月11日 17時00分00秒

牧野りな 様

質問517 炭酸飲料水を加熱したり，発泡入浴剤を水に入れたときに発生する気体は何か？

回答 主成分は二酸化炭素(炭酸ガス)CO₂です。水蒸気が少し混ざっていると思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：佐々木舞 日時：2008年01月20日 17時45分16秒

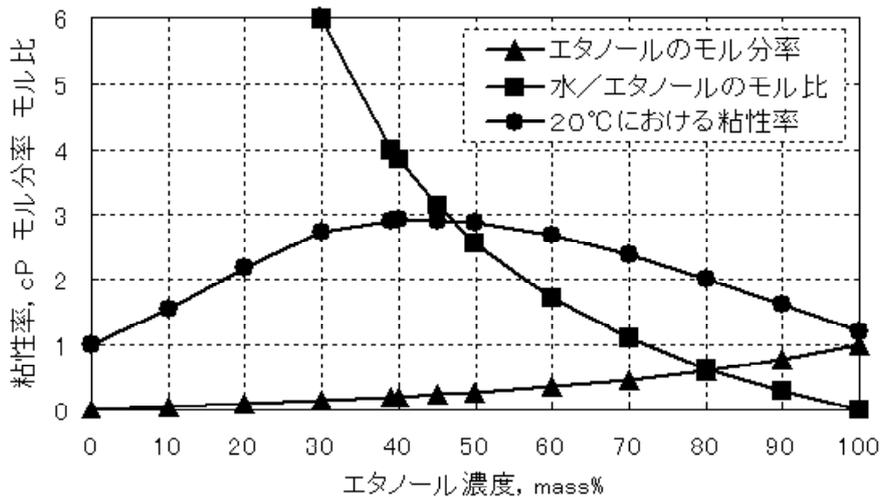
エタノール水溶液の濃度と粘性率との関係で，濃度40%で1番粘性率が高いのはなぜでしょうか？

名前：芦田 実 日時：2008年02月11日 19時15分00秒

佐々木舞 様

質問518 エタノール水溶液の濃度と粘性率との関係で，濃度40%で1番粘性率が高いのはなぜでしょうか？

回答 この質問は高度な専門的内容を含んでいます。詳細については，分子動力学等の専門家に質問してください。いろいろと調べましたが，ハッキリしたことは分かりませんでした。想像を含めて回答します。下図に示す様に，エタノール水溶液の粘性率はエタノール濃度が40～50mass%で最大になり，純粋なエタノールや純水の粘性率よりも大きくなります。この領域ではエタノールに対する水のモル比が4～3になっています。したがって，これらのモル比のときにエタノール分子-水分子間，水分子同士間，およびエタノール分子同士間の水素結合が最適化すると想像できます。その結果，エタノール分子と水分子を含むクラスター(集団)のサイズ(分子数)が最大になり，粘性率が最大になると想像できます。粘性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(詳細については質問444の回答をご覧ください)。それゆえ，水素結合でクラスターのサイズが大きくなったら，クラスターの動きが遅くなり，クラスター同士が接触したときの摩擦抵抗も大きくなると考えられます。



エタノール水溶液の粘性率の濃度変化

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：川上 信吾 日時：2008年02月19日 19時00分41秒

0.5M EDTAとDWが手元にあるんですが、これで0.02%EDTAを作成するにはどうしたらいいんでしょうか？それから、デオキシコール酸powder：25gと10mMのTris-HClが手元にある場合に、0.5%デオキシコール酸を作るには？化学をおろそかにしたせいで、頭が爆発しそうです。

名前：芦田 実 日時：2008年02月26日 19時40分00秒

川上 信吾 様

質問519 0.5M EDTAとDWが手元にあるんですが、これで0.02% EDTAを作成するにはどうしたらいいんでしょうか？それから、デオキシコール酸粉末25gと10mMのTris-HClが手元にある場合に、0.5%デオキシコール酸を作るには？化学をおろそかにしたせいで、頭が爆発しそうです。

回答 質問文中に誤り、または不正確な表現があり、正しく回答できるかどうか疑問です。まず、エチレンジアミン四酢酸 $C_{10}H_{16}N_2O_8$ はモル質量(分子量)が292.24g/molで、25°Cにおける溶解度が約0.34mass%です。これをモル濃度に換算すると約0.0116mol/Lになり、質問文中の0.5mol/L EDTA原液は作れるはずがありません。例えば、別の化学物質であるエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物から調製した原液ではないですか。この物質の場合には、無水塩 $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$ (モル質量 $M=336.21g/mol$)として20°Cで約10mass%溶けますので、この水溶液の密度を1.00g/mLと仮定して、モル濃度に換算すると約0.30mol/Lになります。しかし、まだ質問文中の0.5mol/L原液は作れません。そこで、原液濃度が $C=0.05mol/L$ (市販品があります)の誤りだと仮定して回答します。原液濃度がかなり薄くなりましたので、密度を $D=1.00g/mL$ と仮定して、原液の体積 $V=1.00L$ (すなわち原液の質量が1000g)中のEDTA2Na無水塩の質量 X を求めると

$$X = C V M = 0.05mol/L \cdot 1.00L \cdot 336.21g/mol = 16.8g$$

DWは蒸留水だと解釈します。蒸留水で希釈後の質量百分率濃度 $W=0.02mass\%$ の溶液中に上の $X=16.8g$ の溶質が含まれている訳ですから、希釈後の溶液全体の質量 Y は

$$Y = X / W \cdot 100\text{mass}\% = 16.8\text{g} / 0.02\text{mass}\% \cdot 100\text{mass}\% = 84000\text{g}$$

したがって、希釈水の量Zは

$$Z = Y - VD \cdot 1000\text{mL}/L = 84000\text{g} - 1.00\text{L} \cdot 1.00\text{g}/\text{mL} \cdot 1000\text{mL}/L = 83000\text{g} \doteq 83.0\text{L}$$

結論として、原液体積 $V = 1.00\text{L}$ に対して蒸留水体積 $Z = 83.0\text{L}$ の割合で希釈すれば調製できます。ただし、あくまでも原液がエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウムの $0.05\text{mol}/\text{L}$ 水溶液の場合です。なお、希釈前の原液密度が $D \doteq 1.00\text{g}/\text{mL}$ に近似できるかどうかは、ご自分で確認してください。

デオキシコール酸は水に溶け難く、デオキシコール酸ナトリウムは良く溶けるそうです。純度も少し違うようです。どちらの薬品なのかは注意する必要があると思います。純度を無視すれば、いずれの薬品でも粉末 0.5g を 99.5g のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩酸水溶液に溶かせば調製できます。ただし、モル濃度がデオキシコール酸ならば約 13mM に、デオキシコール酸ナトリウムなら約 12mM になりますので、pH緩衝用のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩酸の 10mM よりも大きくなります。したがって、pH緩衝試薬がほとんど消費されてしまいますので、pH緩衝効果はもはや期待できず、調製後のpHの値がどのように変化しているかは想像できません。薬品がデオキシコール酸なのか、デオキシコール酸ナトリウムなのかによって両極端に変わります。さらに後からpH緩衝試薬を添加すると、肝心のデオキシコール酸の濃度が変化(減少)しますので注意して下さい。

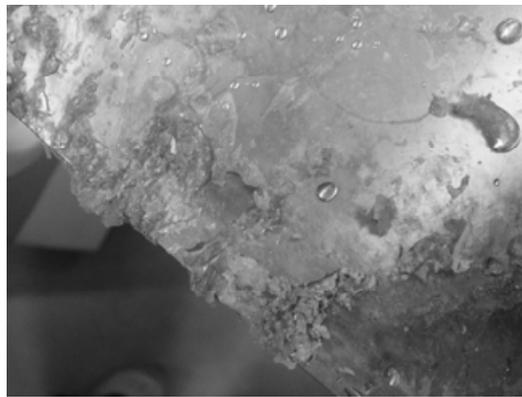
埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：浅野 博一 日時：2008年02月23日 10時34分29秒

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実 先生

先日は、公務ご多用の中、ろ紙・寒材としての食塩について温かいご回答、ありがとうございました。早速、子どもたちへの指導に生かすことができました。心より深く感謝申し上げます。

さて、昨日、4年生の実験中、子どもたちが「先生、先生、いったいこれは何ですか」とさわぎだしました。銅板に「ろう」をぬって加熱し、熱の伝わり方を学習していたのですが、加熱中や、実験後に冷却した際、「緑色のもの」が出始めました。私は、「ろくしょう」かもしれないと思い、強烈な毒があると小学校の時に学習したのを思い出し、その場は、「あとで調べてみるね」と言って写真をとる



左図 銅板にろうをぬって加熱、

右図 銅板にろうをぬって加熱後に水で冷却

にとどめました。その時の写真を添付します。教科書にあるとおりの実験をやっただけなので、子どもの健康上、問題はないものと思いますが、よろしくご指導のほどお願い申し上げます。

埼玉大学教育学部理科専修 平成2年卒業
浅野 博一

名前：芦田 実 日時：2008年03月02日 22時15分00秒

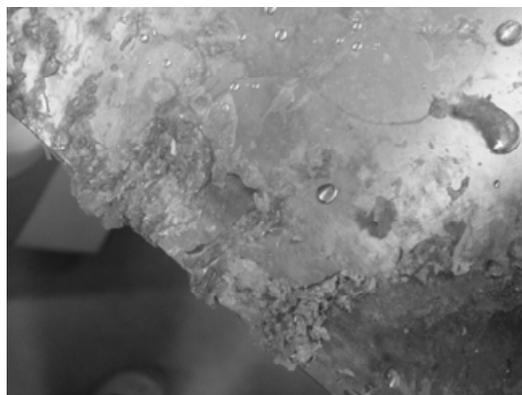
浅野 博一 様

質問520 埼玉大学教育学部理科教育講座 芦田 実 先生

先日は、公務ご多用の中、ろ紙・寒材としての食塩について温かいご回答、ありがとうございました。早速、子どもたちへの指導に生かすことができました。心より深く感謝申し上げます。

さて、昨日、4年生の実験中、子どもたちが「先生、先生、いったいこれは何ですか」とさわぎだしました。銅板に「ろう」をぬって加熱し、熱の伝わり方を学習していたのですが、加熱中や、実験後に冷却した際、「緑色のもの」が出始めました。私は、「ろくしょう」かもしれないと思い、強烈な毒があると小学校の時に学習したのを思い出し、その場は、「あとで調べてみるね」と言って写真をとるにとどめました。その時の写真を添付します。教科書にあるとおりの実験をやっただけなので、子どもの健康上、問題はないものと思いますが、よろしくご指導のほどお願い申し上げます。

埼玉大学教育学部理科専修 平成2年卒業
浅野 博一



左図 銅板にろうをぬって加熱、 右図 銅板にろうをぬって加熱後に水で冷却

回答 「ロクショウ(緑青)」には数種類の物があるそうです。例えば、銅が空気中の水分と二酸化炭素との反応で生ずる塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (孔雀石と同一組成)、空気中の二酸化イオウまたは硫化水素との反応物が酸化されて生ずる $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等です。製品安全データシート(MSDS)によると塩基性炭酸銅や硫酸銅には急性毒性が少しあるようですが、毒物指定ではなく劇物指定ですので、毒性はかなり弱いと思います。さらに、児童の口に入ったり、手に付いたわけではないと思います。また、現在ではロクショウは毒ではないと言われています。

色々実験してみました。加熱中に短時間で銅板が付着物(酸・塩基・塩類等)やろうと反応して、ロクショウが生じることはなさそうです。ただし、加熱面に酸化銅は生じると思います。したがって、長時間の経時変化でできたロクショウが、銅板表面の褐色になっている部分に隠れていたものと思います。ろうを塗って加熱したときに、融解したろうにそのロクショウが混ざった(溶け出した?)

ものと想像します。さらに、銅板が少し傾いていたために、ロウが流れて一カ所に集まって厚みが増し、色が濃くなって顕著に見える様になったものと思います。なお、2つの写真のロクショウの色が少し違うのは、ロクショウの組成や集合状態(沈殿や粒子?)が微妙に異なるためだと思います。その他、化学物質の毒性や危険性等については、例えば下記のホームページのMSDS等をご覧ください。

<http://www.j-shiyaku.or.jp/home/msds/>
<http://www3.kanto.co.jp/catalog/Csearch.aspx>
<http://www.siyaku.com/>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：山下安年 日時：2008年02月25日 09時38分39秒

実験室で保存している溶液が凍ります。濃度が濃すぎるためと思います。お忙しい中申し訳ありませんが、 Na_2SO_3 の濃度と凝固点の関係を一覧表で教えてください。例えば、1, 5, 10, 15, 20% Na_2SO_3 溶液の凝固点を教えてください。お願い申し上げます。

名前：芦田 実 日時：2008年03月05日 00時35分00秒

山下安年 様

質問521 実験室で保存している溶液が凍ります。濃度が濃すぎるためと思います。お忙しい中申し訳ありませんが、 Na_2SO_3 の濃度と凝固点の関係を一覧表で教えてください。例えば、1, 5, 10, 15, 20% Na_2SO_3 溶液の凝固点を教えてください。お願い申し上げます。

回答 できる限り調べましたが、凝固点の濃度による変化については、化学便覧等にもデータが記載されていませんでした。一般に凝固点降下という現象がありますので、希薄溶液では濃度が濃くなるほど凝固点が下がって、凍り難くなると思います。例えば、溶媒の水のモル凝固点降下は $1.858\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ です。ただし、1個の亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 が水に溶けたとき、2個のナトリウムイオンと1個の亜硫酸イオンに電離しますので、亜硫酸ナトリウムの質量モル濃度の3倍で凝固点降下を見積もる必要があると思います。また、モル凝固点降下が適用できるのは希薄溶液に限ります。濃厚溶液では比例関係が成立しなくなりますので、注意してください。

質問文中の濃度が濃すぎるため溶液が凍るという箇所はおかしいと思います。例えば、食塩水が凍る場合には、温度が低下すると最初に純水の氷ができ、さらに温度が低下してから始めて残りの食塩水が凍ります。ゆえに、かなり低温の冷凍庫にでも保存しない限り、凍らないと思います。そうではなく、濃度が濃すぎたため、温度が低下したときに飽和濃度を超過して、亜硫酸ナトリウム七水和物 $\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の固体が析出した(温度による溶解度の差を利用して再結晶の実験をした)だけではないでしょうか。凝固点の濃度変化のデータはありませんが、溶解度の温度変化ならば化学便覧等にデータが記載されています。ついでに、類似し水に対する溶解度(無水物のmass%)

温度, °C	0	10	20	25	30	32.4	33	固相
Na_2SO_3	11.7	15.9	20.9	23.5	26.2	-	27.5	$7\text{H}_2\text{O}$
Na_2SO_4	4.31	8.26	16.0	21.9	29.2	33.2	-	$10\text{H}_2\text{O}$

た化合物の硫酸ナトリウム Na_2SO_4 のデータも次の表に載せておきます。なお、亜硫酸ナトリウムでは 33°C 以上で、硫酸ナトリウムでは 32.4°C 以上で固相が無水物に変化し、溶解度曲線が下に折れ曲がります(データ省略)。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：山下安年 日時：2008年03月05日 23時41分38秒

芦田 実 様

こんばんは。Na₂SO₃溶解度の件、御指導大変ありがとうございます。凝固したのは、凝固点よりも飽和点に関係しているとのこと説明は、大変よく理解できます。現状にもあっており大変素晴らしいご指導です。ありがとうございます。また凝固点降下現象は、希薄濃度で成立するとの丁寧なご説明大変参考になりました。お忙しい中大変ありがとうございました。今後とも御指導お願い申し上げます。

山下安年

名前：加藤 崇 日時：2008年03月05日 14時28分20秒

以前の質問と重なってしまい申し訳ありません。私もEDTAについてのご質問をいたします。手元に2NA(EDTA・2Na)の試薬で、構造式が $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、分子量が372.24の物があります。これを、50mMのEDTA・2Na水溶液に調製したいのですが、手元にあるEDTA・2Naを1Lの水に何グラム溶解すればよいのでしょうか？私は、水の分子量を除き計算を行った結果、 $1\text{mol/L} : 372.24 \times 372.24 / 336.24 = 0.05\text{mol/L} : x$ として20.60gとなりましたが間違っていますでしょうか？お願いします。

名前：芦田 実 日時：2008年03月05日 17時50分00秒

加藤 崇 様

質問522 以前の質問と重なってしまい申し訳ありません。私もEDTAについてのご質問をいたします。手元に2NA(EDTA・2Na)の試薬で、構造式が $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、分子量が372.24(g/mol)の物があります。これを、50mMのEDTA・2Na水溶液に調製したいのですが、手元にあるEDTA・2Naを1Lの水に何g溶解すればよいのでしょうか？私は、水の分子量を除き計算を行った結果、 $1\text{mol/L} : 372.24 \times 372.24 / 336.24 = 0.05\text{mol/L} : x$ として $x = 20.60\text{g}$ となりましたが間違っていますでしょうか？お願いします。

回答 考え方や計算方法に複数の間違いがあります。最初に、2NA(EDTA・2Na)を秤量する前に、結晶水を取り除いてEDTA・2Naだけを取り出すことができません。したがって、結晶水を含めた質量を秤量する必要があります。次に、溶解する前の水の体積と溶解した後の水溶液の体積が異なります。これには、粉末の2NA(EDTA・2Na)の添加による体積の増加、水和により水の隙間だらけの構造が壊れるための体積の減少等が原因しています。要するに、粉末と純水と水溶液の密度が全部違います。したがって、2NA(EDTA・2Na)を溶解した後に、水を添加して溶液の体積を1Lに調節するしかありません。次に、計算式中の $372.24 \times 372.24 / 336.24$ の部分がいったい何を考えているのか、全く意味が分かりません。さらに、この部分の単位はg/molになりますが、xの単位gとの整合性もありません。計算式の数字1つ1つに必ず単位を付けるべきです。そうすればこの様な間違いは起こりません。

普通は次の様に考えて分取量(質量)を計算します。結晶水を含めた分子量(

372.24g/mol)分の質量を量り取って、水に溶解して1 Lにすれば、濃度1.00mol/Lの溶液が1 Lできます。しかし、実際に必要な濃度は0.05mol/Lなので、分子量に濃度をかけると、0.05mol/Lの溶液を1 L調製するときの分取量が求まります(18.61g/L)。さらに、必要な溶液の体積が1 Lでない場合には、溶液の体積(L)をかけると最終的に必要な分取量が求まります。以上を計算式にまとめると

$$X = 372.24\text{g/mol} \times 0.05\text{mol/L} \times 1\text{L} = 18.61\text{g}$$

上の18.61g中の16.81gがEDTA・2Naだけの質量に、残りの1.80gが結晶水だけの質量に相当します。しかし、最初に述べた様にこれらを分離して秤量することはできません。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：小池博志 日時：2008年03月04日 22時34分14秒

ご多忙の中、下記の件ご教示ください。水をその場で硬度指示薬で軟水であるかどうかを判断(ブルーであれば軟水)しますが、この現場で判断する硬度指示薬を自分で作って見たいと思います。ついては調合方法と、どのような薬品をじゅんぴすれば良いか、ぜひご教示ください。よろしくお願いします。

名前：芦田 実 日時：2008年03月06日 00時05分00秒

小池博志 様

質問523 ご多忙の中、下記の件ご教示ください。水をその場で硬度指示薬で軟水であるかどうかを判断(ブルーであれば軟水)しますが、この現場で判断する硬度指示薬を自分で作って見たいと思います。ついては調合方法と、どのような薬品を準備すれば良いか、ぜひご教示ください。よろしくお願いします。

回答 キレート滴定(水質検査の1種)を簡略化した方法だと思います。市販の検査薬の成分と濃度が分かりません。必要な薬品と調製方法はほぼ想像できますが、市販品と異なっている可能性が高いです。さらに、個々の薬品は微量では市販されていません。数百回～千回以上の検査を行わない限り、購入した薬品の大部分が無駄になり、しかもほとんどが劇薬ですので廃棄するのが大変だと思います。検査が50回までなら、市販のパックテストを購入したほうが金額的にも安いと思います。

必要な薬品としては、エリオクロムブラック T (EBTと略記)、塩酸ヒドロキシルアミン、塩化アンモニウム、アンモニア水(強烈な刺激臭)、メタノールです。EBTと塩酸ヒドロキシルアミンを混合済みの薬品(エリオクロムブラック T希釈粉末、エリオクロムブラック Tコンプレックス等)も市販されています。なお、本格的なキレート滴定ではEDTAも使いますが、ここではEBTの色を見るだけなので、EDTAは使いません。EBT指示薬は、EBT 0.5gと塩酸ヒドロキシルアミン4.5gをメタノール100mLに溶解して調製します。pH緩衝液(pH10)は、塩化アンモニウム7.0gに濃アンモニア水57mLを加え(溶かし)、さらに純水を加えて100mLにして調製します。溶液等の使用量は実験テキストによって多少異なっています。検査する試料水10～20mLに対して、pH緩衝1～2 mLを加えて振り混ぜた後、EBT指示薬1～3滴を加えて振り混ぜ、色を観察します。慣れないうちは、パックテストと併用して、硬水か軟水かを見極めるべきだと思います。なお、キレート滴定等の詳細については、参考として質問18の回答や下記のホームページをご覧ください。

http://www.chem.gunma-u.ac.jp/~taiken/T_6.pdf

<http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/shijiyaku.html>
<http://www.shse.u-hyogo.ac.jp/kumagai/eac/224a.htm>
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S32/S32F03101000014.html>
<http://www.bunseki.ac.jp/naruhodo/jugyou05.html>
http://kyoritsu-lab.co.jp/pack/packtest/wak_2.html
<http://kyoritsu-lab.co.jp/komoku/k.htm>
http://www.endokagaku.co.jp/shop/packtest/packtest/wak-ca_mg_th.html

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：小池博志 日時：2008年03月06日 20時26分34秒

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実 様

早速のご回答有難うございます。一度トライして見ます。有難うございました。

小池博志

名前：大高 日時：2008年04月07日 13時58分55秒

100mgの5-azacytidineがあるんですが、使用方法をみると、酢酸:DW=1:1の溶液に溶いた場合、5mg/mLの濃度に溶かすらしいんです。5-azacytidineを0.1 μ Mの濃度で細胞培養に使用したいのですが、1 mLのmediumに入れる5-azacytidineの量が非常に小さくなってしまいます。溶いた溶液を10000倍くらいに希釈しないといけないのですが、これ以外にいい方法ってないですか？

名前：芦田 実 日時：2008年04月08日 00時15分00秒

大高 様

質問524 100mgの5-azacytidineがあるんですが、使用方法をみると、酢酸:DW=1:1の溶液に溶いた場合、5mg/mLの濃度に溶かすらしいんです。5-azacytidineを0.1 μ Mの濃度で細胞培養に使用したいのですが、1 mLのmediumに入れる5-azacytidineの量が非常に小さくなってしまいます。溶いた溶液を10000倍くらいに希釈しないといけないのですが、これ以外にいい方法ってないですか？

回答 濃度が極端に小さいですから、不純物や汚れの影響の方が大きくなる恐れがあります。培養容器1つ1つの内壁の極微量の汚れ方の違いや容器の壁からしみ出してくる不純物が最後まで問題になると考えられます。容器を使用する以上、これらの影響を完全に排除することは不可能でしょう。

培養容器を同時に多数使用すると思いますので、100mL(=0.1L)調製すると仮定して回答します。1つ目の方法は、0.1 μ gまで量れるウルトラマイクロ天秤を使用します。例えば、5-azacytidineの分子量が244.2g/molですから0.1 μ mol/Lの溶液0.1Lを調製するとき分取する質量Wは

$$W = 244.2 \text{ g/mol} \times 0.1 \mu \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 2.4 \mu \text{ g}$$

になります。ウルトラマイクロ天秤については、参考として下記のホームページをご覧ください。

2つ目の方法は、0.1mgまで量れる電子天秤を使用し、2段階に希釈して調製します。例えば、1mM(=1mmol/L)の溶液0.1Lを調製するとき分取する質量Xは

$$X = 244.2 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mmol/L} \times 0.1 \text{ L} = 24.4 \text{ mg}$$

になります。例えば、この溶液 1 mL を希釈して 100 mL にすれば、濃度が $10 \mu\text{M}$ になります。さらに、同様に 100 倍に希釈すれば、濃度が $0.1 \mu\text{M}$ になります。100 mL の溶液が 3 種類できるだけです。2 種類の濃い溶液を密閉して冷蔵庫に保管しておけば、何時でも使用できますので、無駄にならないと思います。なお、当然のことですが、濃度が狂わない様に、希釈には精度の高いホールピペットとメスフラスコ等を使用します。

<http://www.sartorius.co.jp/html/index.html>

<http://japan.mt.com/home?cnty=JP&als=jp>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：カツ 日時：2008年04月24日 21時59分01秒

こんばんは。初めまして。0.05MのEDTA溶液を作成しました。この溶液のファクターFを求める実験方法、算出が分かりません。キレート滴定の本を読みました。EDTA溶液の作り方は載ってましたがファクターの事まではきちんと書いてありません。全てファクターF=1となっているようです。教えてください。お願いします。

名前：芦田 実 日時：2008年04月26日 00時30分00秒

カツ 様

質問525 こんばんは。初めまして。0.05MのEDTA溶液を作成しました。この溶液のファクターFを求める実験方法、算出方法が分かりません。キレート滴定の本を読みました。EDTA溶液の作り方は載ってましたがファクターのことまではきちんと書いてありません。全てファクターF=1.00となっているようです。教えてください。お願いします。

回答 例えば、市販の特級EDTA二水素二ナトリウム二水和物の場合には純度が99.5%以上ありますので、一次標準試薬として使用できます。それゆえ、1mgまたは0.1mgのオーダーまで精密に秤量した質量W(g)を分子量M(=372.24g/mol)とメスフラスコの容積V(L)で除すと、正確な濃度 C_c (mol/L)が求まります。これを調製目的の濃度 C_o (=0.05mol/L)で除せば、ファクターFが求まります。

$$C_c = W / (MV), \quad F = C_c / C_o$$

分子量が大きいですから、ファクターがF=1.00となる質量を比較的容易に秤量できます。したがって、キレート滴定の本では全てファクターがF=1.00となっていると考えられます。なお、純粋な亜鉛や銅の一定量を正確に秤量し、これを酸に溶かして亜鉛や銅の標準液を調製して、標定(滴定)する方法もあるそうです。ただし、亜鉛や銅の表面が通常は酸化していて、これにより誤差を生じますから、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：矢吹 晴彦 日時：2008年04月07日 14時20分23秒

お忙しいところ、素人質問をして誠に申し訳ありません。実は先日、ペットボトル(コカコーラ500mLのもの)に熱湯を入れたところ、急に縮まり350mLクラスになってしまいました。他のペットボトル(清涼飲料水)では、この様な事は起きないのに、なぜコカコーラのボトルでは、この様な事が起きてしまうのでしょうか？

名前： 芦田 実 日時： 2008年04月30日 01時10分00秒

矢吹 晴彦 様

質問526 お忙しいところ、素人質問をして誠に申し訳ありません。実は先日、ペットボトル(コカ・コーラ500mLのもの)に熱湯を入れたところ、急に縮まり350mLクラスになってしまいました。他のペットボトル(清涼飲料水)では、この様な事は起きないのに、なぜコカ・コーラのボトルでは、この様な事が起きてしまうのでしょうか？

回答 11種類(各1本)のペットボトルを約100℃で15分間煮たところ、程度の差はありましたが全て収縮しました。質問文中にコカ・コーラ以外のペットボトルでは熱収縮しないとありますが、微量の収縮に気が付かなかったものと思います。

ペットボトルはポリエチレンテレフタレートという繊維状の熱可塑性樹脂をブロー成型して作るそうです。熱を加えて軟らかくし、風船をふくらませる様にして型に合わせ、直ぐに冷やして硬くし、そのままの形を保たせているそうです。

表 100℃で15分間加熱したときのペットボトルの容積変化

商品名	容器質量	容積 mL		容積残存率
	g	加熱前	加熱後	%
volvic	20.3	528	297	56
ポカリスエット	23.1	539	322	60
爽健美茶	25.2	362	215	59
小岩井ミルクとコーヒー	27.6	519	240	46
午後の紅茶レモンティー	28.2	517	237	46
生茶	28.8	514	170	33
C1000レモンウォーター	30.9	521	450	86
アクエリアスピタミンガード	31.1	515	492	96
アクエリアス	31.2	517	498	96
コカ・コーラ	34.8	535	295	55
シャバダバ	39.4	473	346	73



左図 加熱前



右図 加熱後



左図 加熱前



右図 加熱後

この方法では、ふくらませたときの影響が残っていて、再び加熱して軟らかくしたときに収縮する可能性があると思います。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。

ペットボトルの種類によって収縮率（容積残存率）が異なる原因はよく分かりません。樹脂の重合度（繊維の長さ）の違い、成型条件（温度とふくらませる圧力）の違い、ボトル壁の肉厚の違い、同一ボトルでも場所による肉厚の不均一性、ボトルの形状の違い等が考えられます。これら複数の原因が同時に関係している可能性もあります。後はご自分で考えたり調べたりして下さい。

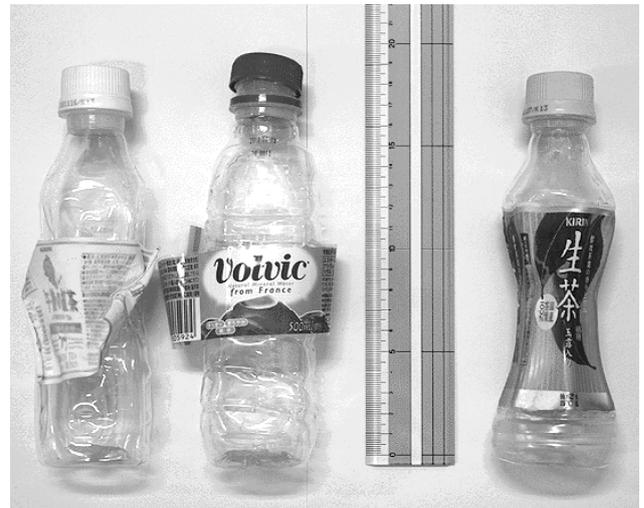


図 加熱後

<http://www.sankei-corp.com/monozukuri.html>

http://knowledge.yasojima-proceed.com/archives/2007/09/q_50.html

http://www.r-agent.co.jp/glossary/glossaryList/kikai/glo_blow.html

<http://www.aupair.jp/terms/akasa.htm>

http://detail.chiebukuro.yahoo.co.jp/qa/question_detail/q1013302045

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：矢吹 晴彦 日時：2008年05月08日 16時44分39秒

「質問番号526」でお世話になった矢吹ですが、今回は大変お世話になりました。子供に回答を見せたところ「凄い、ここまでやってくれたんだ。大学って凄いとこだね！」と、大変驚いていました（勿論私自身も）。私の様な知識も無い質問に、本気で答えて下さった大学の方々、誠に有り難う御座いました。今回の事で、自分の子供が「大学」と言う存在に大変な関心を持ってくれた事が何よりの宝です。本当に有り難う御座いました。

名前：佐々木 浩 日時：2008年04月28日 22時17分23秒

中学3年生です。質問なのですが、気温が上がるから気圧が下がるのか、もしくは気圧が下がるから気温があがるのかどちらが正しいのでしょうか。

名前： 芦田 実 日時： 2008年05月06日 02時25分00秒

佐々木 浩 様

質問527 中学3年生です。質問なのですが、気温が上がるから気圧が下がるのか、もしくは気圧が下がるから気温があがるのかどちらが正しいのでしょうか。

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、下記の回答以上に詳しいことが知りたい場合には、地学(または気象学)の専門家に質問して下さい。この回答も、私が気象学の専門の先生に伺って、そのときの話を参考にして作成しています。

気温と気圧の関係は、次の様に幾つかの場合に分けて考えたほうが良さそうです。1つ目は、地表付近の固定位置で気温と気圧を観測した場合です。質問の意味も、この内容だと判断します。気圧は測定場所より上に存在する空気の重さになります。空気は気温が高くなれば軽くなり(膨張し)、低くなれば重くなり(収縮)しますから、気温の変化(原因)が気圧の変化(結果)をもたらすと、一般的に考えて良いそうです。例えば、夏の日中には、地面付近が熱せられることによって気温が上昇し、内陸部に熱的低気圧が発生するそうです。大きなスケールでは、冬に大陸が冷却することによって空気が重くなり、シベリア高気圧が発生するそうです。これらの場合には、空気の塊が外部(周囲)と熱エネルギーをやり取りしています。結論として、気温が上がるから気圧が下がることになります。ただし、上昇気流や下降気流が発生しますので、固定位置で観測した場合には、同一の空気塊の気温と気圧の関係ではないように思います。

2つ目は、上昇気流中または下降気流中の同一の空気塊について考えた場合です。理想気体の状態方程式(ボイルーシャルルの法則)より一定量(外部との間に分子の出入りが無い)の気体の体積は、圧力に反比例し、絶対温度に比例します(圧力×体積 \propto 絶対温度)。温められた空気塊は上昇し、気圧が低くなり、体積が増えます。すなわち、空気塊は周囲に対して圧力×体積の変化量分の仕事をします。このときに、空気の持っていた熱エネルギーが代わりに消費され、温度が低下します(仕事に相当する分量だけ温度が変化)。気流中では、外部(周囲)もほとんど同じ気温なので熱エネルギーの出入りが起こりません(断熱変化)。したがって、気温と気圧の変化は同時に起こり、どちらが先とは言えないように思います。ただし、気流中の(同一の空気塊の)気温と気圧を、気流に何ら影響を与えることなく、気流と同一速度で移動しながら連続的に観測することは、かなり難しいと思います。高度の異なる複数の位置で観測したデータ(異なる空気塊)から推定するほうが簡単だろうと思います。

3つ目は、低気圧や高気圧の移動によって気圧が変化する場合です。他にもいろいろな原因が重なることがあるそうです。これらの場合は現象が複雑であり、気温と気圧の関係を簡単に言い表すことはできないそうです。したがって、上の1つ目で述べた結論はあくまでも一般的な(非常に単純化した)話だそうです。

天気(気温、気圧、台風等)の詳細については、参考として下記のホームページもご覧下さい。

http://contest.thinkquest.jp/tqj2001/40457/weather/weather_qu_prmain.html

http://contest.thinkquest.jp/tqj2001/40457/weather/weather_question.html

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：小柳三穂 日時：2008年05月05日 07時33分46秒

塩化ビニル樹脂には可塑剤(軟化剤)が使用されていますが、トリアセチルセルロース用の①可塑剤②溶ける用材を教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年05月08日 00時10分00秒

小柳三穂 様

質問528 塩化ビニル樹脂には可塑剤(軟化剤)が使用されていますが、トリアセチルセルロース用の①可塑剤と②溶材を教えてください。

回答 トリアセチルセルロース用の①可塑剤としては、エーテル類、リン酸エステル類、カルボン酸エステル類、スルホン酸系の化合物、およびそれらの混合物等が多数あるそうです。②溶剤としては、塩化メチレンとメタノールの混合溶媒、アセトン等があるそうです。個々の薬剤名をあげたらきりがないので、後にご自分で調べて下さい。また、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。ただし、特許等も含まれていますので、これらの薬剤を使用するときは自由分に注意して下さい。

http://www.aist.go.jp/aist-idea/cgi-bin/detail_data2.cgi?kind=1&seq=3747&no=11

http://www.daicel.co.jp/cell_ac/dai_zu8.html

<http://www.fujifilm.co.jp/msds/no4/aispdf/AEG20010J.pdf>

<http://www.koeido-sp.co.jp/yogojp/>

<http://www.daihachi-chem.co.jp/seihin/nann.html>

<http://www.weblio.jp/content/%E3%82%A2%E3%82%BB%E3%83%81%E3%83%AB%E3%82%BB%E3%83%AB%E3%83%AD%E3%83%BC%E3%82%B9>

<http://www.j-plus.co.jp/kaso.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：椎名美紀 日時：2008年05月09日 00時20分45秒

学校のレポートのことなのですが、いくら探しても出てこなくて困っています。硝酸鉄水溶液とアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、チオシアン酸カリウムのイオン反応式を教えてください。いきなりこんなにたくさん質問してしまい、すみません。どうぞよろしくお願ひします。

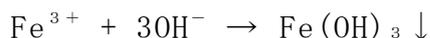
名前：芦田 実 日時：2008年05月12日 22時20分00秒

椎名美紀 様

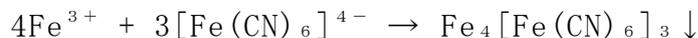
質問529 いくら探しても出てこなくて困っています。硝酸鉄水溶液とアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、チオシアン酸カリウムのイオン反応式を教えてください。いきなりこんなにたくさん質問してしまい、すみません。どうぞよろしくお願ひします。

回答 硝酸鉄が硝酸鉄(III)であると仮定して回答します。水中で硝酸鉄(III)は、鉄(III)イオンと硝酸イオンに電離しています。アンモニア水は弱アルカリ性で、水酸化ナトリウム水溶液は強アルカリ性ですから、これらの水溶液と硝酸鉄(III)

水溶液を混合すると、鉄(Ⅲ)イオンと水酸化物イオンが結合して水酸化鉄(Ⅲ)の赤褐色沈殿を生じます。さらに、水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿はアンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えても溶解しません。



ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウムと硝酸鉄(Ⅲ)水溶液を混合すると、鉄(Ⅲ)イオンとヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオンが結合して紺青色の沈殿を生じます。この沈殿のことをプルシアン青、ベレンス青、紺青、ベルリン青などと呼びます。



チオシアン酸カリウムと硝酸鉄(Ⅲ)水溶液を混合すると、鉄(Ⅲ)イオンとチオシアン酸イオンが結合して血赤色の水溶液になります(沈殿は生じません)。



埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：椎名美紀 日時：2008年05月12日 22時52分08秒

芦田 実 先生

お忙しい中、ご回答をいただきありがとうございました。

調べてもわからなくて、大変困っていたので、とても助かりました。また、今後もわからないことなどがありましたら、いろいろ教えていただきたいと思いますので、どうぞよろしく願いいたします。

本当にどうもありがとうございました。

椎名 美紀

名前：中久喜真理 日時：2008年05月11日 17時11分24秒

固体の溶解度の化学実験をしました。試験管に塩化アンモニウム2.0g, 2.2g, 2.4g, 2.6g, 2.8g, 3.0gをとり、これに水5.0cm³を加えて、それぞれよく振り、溶解する様子を見ました。問1 溶液の温度はどのように変化するか。また、溶けるかどうか。

私たちのグループは2.2g, 2.6g, 3.0gを実験したところ、どれも完全には溶けきりませんでした。2.2gは0.8cmくらい積もり、2.6gは1.0cm積もり、3.0gは1.3cm積りました。温度は2.2gは13.5℃, 2.6gは15℃, 3.0gは16℃でした。問1には実験結果を書けば良いので答えられるのですが、なぜ冷たくなるのですか？塩化アンモニウムの量が多い試験管の方が、温度が少し高いのはなぜですか？室温は関係しているのですか？教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年05月13日 01時15分00秒

中久喜真理 様

質問530 固体の溶解度の化学実験をしました。試験管に塩化アンモニウム2.0g, 2.2g, 2.4g, 2.6g, 2.8g, 3.0gをとり、これに水5.0cm³を加えて、それぞれよく振り、溶解する様子を見ました。問1 溶液の温度はどのように変化するか。また、溶けるかどうか。

私たちのグループは2.2g, 2.6g, 3.0gを実験したところ、どれも完全には溶け

きりませんでした。2.2gは0.8cmくらい積もり、2.6gは1.0cm積もり、3.0gは1.3cm積もりました。温度は2.2gは13.5℃、2.6gは15℃、3.0gは16℃でした。問1には実験結果を書けば良いので答えられるのですが、なぜ冷たくなるのですか？塩化アンモニウムの量が多い試験管の方が、温度が少し高いのはなぜですか？室温は関係しているのですか？教えてください。

回答 一般に、溶媒と溶質が別々に存在する溶解前の状態と溶解後の溶液の状態を比較して、溶解前の状態の方がエネルギー的に低けれ(安定ならば)、溶解するときに周囲から熱エネルギーを吸収して、エネルギー的に高い(不安定な)状態になります(吸熱)。逆に、溶解前の状態の方がエネルギー的に高けれ(不安定ならば)、溶解するときに余分なエネルギーを熱の形で放出して、エネルギー的に低い(安定な)状態になります(発熱)。要するに、水と塩化アンモニウムの固体が別々に存在する状態の方が水溶液の状態よりもエネルギー的に安定だから、周囲から熱エネルギーを吸収しないと、溶けることができないのです。すなわち、溶解に伴って熱を奪われたために、冷たくなったのです。

塩化アンモニウムの量が多い試験管の方が温度が少し高いのは、トータルの熱量(熱エネルギー)の問題だと思います。水の量が同じですから、塩化アンモニウムが溶解する量も同じになります。それゆえ、溶解に伴って吸収される熱量も同じになります。熱を吸収される物質は水、塩化アンモニウム、試験管、温度計などです。塩化アンモニウムの量が多いほど、溶解前に持っていたトータルの熱量が多くなりますので、それだけ温度が下がり難くなります。冷蔵庫で氷を作るときに、水の量が多いほど冷え難い(時間がかかる)のと似た様な現象です。

温度計について詳しく書かれていませんが、試験管3本の温度を測るときに、1本のアルコール温度計を短時間で使い回した場合には、測る順序が温度の測定値に微妙に影響すると思います。なぜなら、温度計で温度を測るためには、温度計の温度が測定前の温度から測定中の温度に変化しなければなりません。このときに、温度計と溶液の間で熱のやり取りがあり、温かい方は冷やされ、冷たい方は温められ、正しい温度が厳密には測定できません。特に、一番最初に測った温度が、温度計の温度(室温)と液温の差が最も大きく、最も大きな影響を受けると思います。2本目は、温度計の温度(1本目の液温)と2本目の液温の差が小さく、影響が小さいと思います。3本目もほぼ同様です。なお、空気(気体)は固体や液体と比較して、単位体積中の分子数(密度)が少なく、それゆえ持っている熱量が小さいので、短時間の実験なら室温はあまり関係しないと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：秋生 文昭 日時：2008年03月29日 18時03分44秒

突然の質問で申し訳ありません。蓄熱材として硫酸ナトリウムがあるみたいですが、融ける温度が変更できたら用途に合わせて活用できると思います。失礼とは思いましたが、教えていただけませんか。硫酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の凝固点、融点を変更させるには、どうすればいいのですか？よろしく願います。

名前：芦田 実 日時：2008年05月20日 00時35分00秒

秋生 文昭 様

質問531 突然の質問で申し訳ありません。蓄熱材として硫酸ナトリウムがあるみたいですが、融ける温度が変更できたら用途に合わせて活用できると思います。

失礼とは思いましたが，教えていただけませんか．硫酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の凝固点，融点を変更させるには，どうすればいいのですか？ よろしくお願いします．

回答 回答が遅くなって大変申し訳ありませんでした．凝固点や融点はその物質の固有の性質であり，簡単に変更できるものではありません．方法を考えるのに時間がかかりました．さらに，色々実験するのに時間がかかりました．しかしながら，結論から先に言うと，硫酸ナトリウム十水和物の凝固点や融点を変化させる適切な方法は見つかりませんでした．

硫酸ナトリウム十水和物の固体は 32.4°C で結晶水を放出して無水物に変化し，その放出した水に溶けると言われています．熱で融けると言うよりも，むしろ水に溶ける現象です．したがって，凝固点や融点と言うよりも，溶解度曲線(温度による溶解度の変化)の方に関係していると思います．化学便覧基礎編Ⅱ(丸善)等によれば 32.4°C 以下では，温度が下がるほど溶解度も小さくなります．それゆえ(あくまでも)計算上では，硫酸ナトリウム十水和物に水を加えれば加えるほど，凝固点や融点が下がるはずですが(しかし，蓄熱量も減少します)．そこで，硫酸ナトリウム無水物に水を加えて，60%，44%(硫酸ナトリウム十水和物の固体の組成)，33%(32.4°C における溶解度)，30%，25%，15%，10%等の組成で実験してみました．しかし， 32.4°C よりもかなり低い温度で溶け始めたり，冷蔵庫に入れないと凍らなかつたりして，凝固点や融点の温度変化はうまく測れませんでした．硫酸ナトリウム十水和物の固体と硫酸ナトリウム無水物の固体の間に準安定状態の(結晶水の数が10より小さく，0より大きい)水和物の固体が存在し，固体間の変化が遅いためだと想像します．さらに，凝固点と融点が変わっているかもしれません．なお， 32.4°C 以上では溶解度がほとんど変化しません(温度が上がるほど溶解度がほんの少しずつ減少します)．それゆえ，硫酸ナトリウムの凝固点や融点を 32.4°C 以上にする方法はありません．

硫酸ナトリウム十水和物と似た様な溶解現象が期待でき，しかも比較的 안전한物質として，硫酸ニッケル六水和物(31°C と 53°C の二段階で結晶水を放出)や硫酸マグネシウム七水和物(48°C と 69°C の二段階で結晶水を放出)等があります．硫酸ナトリウム十水和物とこれらの物質を組み合わせれば，凝固点や融点を 32.4°C 以上にできるかもしれません．そこで，硫酸マグネシウム七水和物の固体を加熱してみました，結晶水を放出する温度が高いために水蒸気になってしまい，うまく溶解しませんでした．容器を密閉する必要がありますが，中の圧力が高くなりますので，容器の破損に注意する必要があります．硫酸ナトリウム十水和物と併用すれば， 32.4°C と 69°C 等の複数の融点を利用できるかもしれません．しかし，これらの物質を混合したら，融点がどのように変化するか想像もつきません．別々の容器に入れて近くに置くほうがよいかもしれません．

硫酸ナトリウム十水和物等の無機物ではなく，石油ワックス(ロウ，パラフィン等)を利用する方法も考えられます．種々の融点の物がありますので，これなら融点を細かく変更できると思います．ただし，可燃性ですので取り扱いには十分に注意する必要があります．なお，オイルヒーターには難燃性のオイルを密封しているそうです．

以上の様に，凝固点や融点を変化させる適切な方法は見つかりませんでした．種々の化学物質を用いて，試行錯誤に調べるしかないと思います．後はご自分で実験してみてください．

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：秋生 文昭 日時：2008年05月21日 16時27分55秒

丁寧に教えていただき、勉強になりました。科学をどこで学んで良いかわからない私には、貴重な回答でした。また、よろしく申し上げます。大変、ありがとうございました。

名前：松田 優 日時：2008年05月20日 14時49分04秒

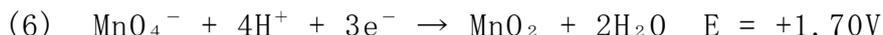
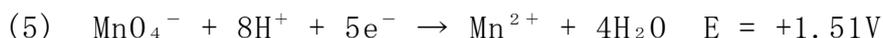
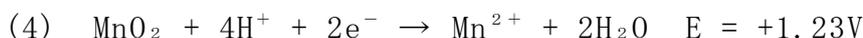
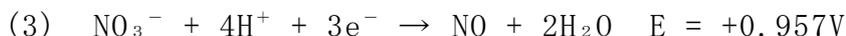
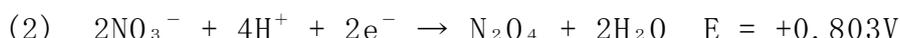
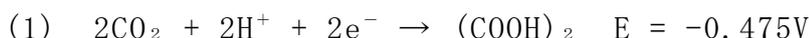
酸化還元滴定にて過マンガン酸カリウムを用いる滴定の際に、硝酸を用いることができないのはなぜですか。教えてください。また、過マンガン酸カリウムを用いて滴定していると、茶色の不溶性固体が生成するのはなぜですか。教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年05月25日 16時10分00秒

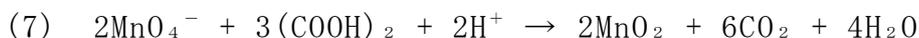
松田 優 様

質問532 酸化・還元滴定にて過マンガン酸カリウムを用いる滴定の際に、硝酸を用いることができないのはなぜですか。教えてください。また、過マンガン酸カリウムを用いて滴定していると、茶色の不溶性固体が生成するのはなぜですか。教えてください。

回答 2つの酸化・還元半反応を組み合わせた場合に、標準電極電位E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。例えば、シュウ酸(COOH)₂、硝酸HNO₃および過マンガン酸カリウムKMnO₄を混合した場合には、次の様な半反応が関係すると思います。



ここで、式(5)は式(4)と式(6)をまとめた式です。式(1)と式(6)を組み合わせた反応が、標準電極電位Eの差が最も大きいので、最も起こり易く反応速度も速くなります。



酸性溶液中では過マンガン酸イオンMnO₄⁻はマンガニオンMn²⁺にまで還元されますので、式(1)と式(4)を組み合わせた反応も起こります。しかし、反応速度は式(7)よりも遅くなります。



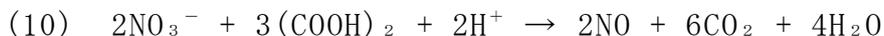
以上をまとめて、式(1)と式(5)を組み合わせた反応、すなわち式(7)と式(8)をまとめた反応が主に起こることになります。



過マンガン酸カリウムKMnO₄の滴下速度が遅い場合には、式(7)で生じる二酸化マンガニオンMnO₂は次の式(8)で完全に消費されてしまいます。ところが、KMnO₄を急激に多量に滴下すると、式(7)と比較して式(8)の速度が遅いため、多量に生じた二

酸化マンガン MnO_2 の溶解度が小さいために、その固体微粒子が一時的に析出すると考えられます。あるいは、滴下部分でシュウ酸 $(COOH)_2$ が不足して、式(4)と式(6)を組み合わせた(遅い)反応が起こる恐れもあります。これらの現象が茶色の不溶性固体を生成する主な理由だと考えられます。

硝酸 HNO_3 酸性にすると、硝酸イオン NO_3^- が多量に存在しますので、式(1)と式(3)を組み合わせた反応および式(1)と式(2)を組み合わせた反応もゆっくりと進行すると考えられます。



さらに、生じた NO や N_2O_4 が MnO_4^- と反応する恐れもあります(式省略)。そうすると、滴定の定量性が失われ、滴定値が信用できなくなります。結論として、過マンガン酸カリウムだけでなく、多量の硝酸も酸化作用を持つために、それらが競争して還元剤と反応するためです。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：塚橋 祐介 日時：2008年05月21日 10時09分32秒

硫酸銅の5水和物と1水和物ではなぜ結合力が違うのですか？

名前：芦田 実 日時：2008年05月25日 17時05分00秒

塚橋 祐介 様

質問533 硫酸銅の5水和物と1水和物ではなぜ結合力が違うのですか？

回答 硫酸銅5水和物の5つの結晶水のうち4つは銅イオンに平面四角形状に結合し、残り1つは硫酸イオンに結合しています。温度を上げていくと結合力の弱い結晶水から段階的に放出して、硫酸銅5水和物→硫酸銅3水和物→硫酸銅1水和物→硫酸銅無水物と変化していきます。すなわち、硫酸銅5水和物と1水和物で結合力が違う理由は、結合している場所が異なるためです。詳細については、例えば参考として下記のホームページをご覧ください。

<http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/cuso4.html>

http://www.siint.com/documents/technology/thermal_analysis/application_TA_063.pdf

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：浄水課 小野寺裕司 日時：2008年05月21日 11時03分45秒

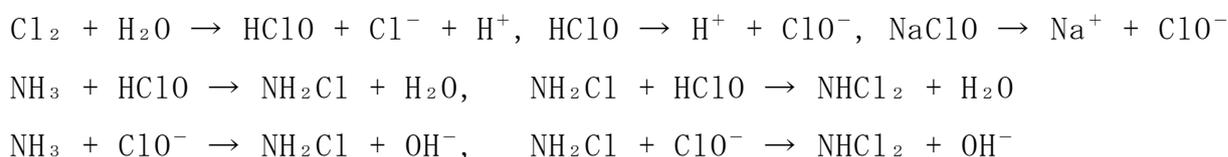
失礼致します。小野寺と申します。大変、お忙しい中申し訳ございませんが、水道水(残留塩素ppm)を7水和の亜硫酸ナトリウムで中和いたしたいのですが、化学式を御教授くださる様お願い申し上げます。一方的な質問に対する非礼お詫び申し上げます。

名前：芦田 実 日時：2008年05月26日 01時05分00秒

浄水課 小野寺裕司 様

質問534 小野寺と申します. 大変, お忙しい中申し訳ございませんが, 水道水(残留塩素ppm)を7水和の亜硫酸ナトリウムで中和したいのですが, 化学式を御教授くださる様お願い申し上げます. 一方的な質問に対する非礼お詫び申し上げます.

回答 質問中の残留塩素の定義があいまいです. 残留塩素には, 塩素ガスを水に溶かしたときに生じる次亜塩素酸HClOや次亜塩素酸イオンClO⁻, 次亜塩素酸ナトリウムを水に溶かしたときに生じる次亜塩素酸イオンClO⁻, 塩素ガスとアンモニアが反応して生じるモノクロロアミンNH₂ClやジクロロアミンNHC_l₂等があるそうです.



水道水のpHはほぼ中性ですから, これらのうち次亜塩素酸イオンClO⁻, モノクロロアミンNH₂ClおよびジクロロアミンNHC_l₂の反応を考えれば良いでしょう. 次亜塩素酸イオンClO⁻と亜硫酸イオンSO₃²⁻のイオン反応式は



モノクロロアミンNH₂ClやジクロロアミンNHC_l₂と亜硫酸イオンSO₃²⁻の化学反応式はよく分かりません. これらの反応式と標準電極電位等のデータが見つからないためです. 例えば, 次の様なイオン反応式が考えられますが, あくまでも推定に過ぎません. 後はご自分で文献を調べたり, 分析して調べて下さい.



質問中で残留塩素が特定されていませんし, その濃度(ppm)も書かれていません. したがって, 中和に必要な亜硫酸ナトリウム七水和物の量を計算する方法は省略します. 亜硫酸ナトリウムを分取するときに注意して下さい. 亜硫酸ナトリウムと水和水(結晶水)を分けて秤量することはできません.

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前: 田島 日時: 2008年05月24日 15時03分20秒

第Ⅲ族イオンの定性分析実験において始めにNH₄Clを滴下するのはなぜですか?

名前: 芦田 実 日時: 2008年05月28日 09時55分00秒

田島 様

質問535 第3族イオンの定性分析実験において始めにNH₄Clを滴下するのはなぜですか?

回答 この理由について詳しいことは, 化学実験の本にもほとんど書かれていません. 第3族のアルミニウムイオンとクロム(Ⅲ)イオンに強塩基の水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると, 最初は水酸化物の沈殿を生じますが, 水酸化ナトリウムが過剰になると, 水酸化物イオンと錯体(錯イオン)を作って溶解します. すなわち, 塩基性の原因である水酸化物イオンが過剰になると, この溶解現象が起こります.

アンモニア水は弱塩基ですが、アンモニア水だけを過剰に滴下するとpHが11を超えるほどの塩基性になると予想されます。すると、アルミニウムとクロム(Ⅲ)の水酸化物沈殿がわずかに溶解して、第4族の試料に紛れ込む恐れが生じます。これを防ぐために塩化アンモニウムを滴下しているのだと思います。塩化アンモニウムとアンモニアが混ざるとpH緩衝効果が起こり、塩化アンモニウムの量にもよりますが、pHが10前後に保たれると考えられます。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：ちひろ 日時：2008年06月02日 16時40分20秒

酸化マンガンもカタラーゼも過酸化水素水に入れると同様の分解反応を行うが、この2つを100℃の熱湯で煮沸した後、冷ましてから過酸化水素水に入れたところ片方は分解反応が起こり、片方は反応が起こりませんでした。どちらが分解反応が起こらなかったのか答え、その理由を書きなさい。

名前：芦田 実 日時：2008年06月05日 22時10分00秒

ちひろ 様

質問536 酸化マンガンもカタラーゼも過酸化水素水に入れると同様の分解反応を行うが、この2つを100℃の熱湯で煮沸した後、冷ましてから過酸化水素水に入れたところ片方は分解反応が起こり、片方は反応が起こりませんでした。どちらが分解反応が起こらなかったのか答え、その理由を書きなさい。

回答 酸化マンガンは無機物ですから100℃以上でも安定であり、何の変化も起こさないと考えます。したがって、煮沸した後でも過酸化水素を分解すると考えられます。一方、カタラーゼは酵素(有機物、タンパク質)ですから100℃に加熱すると熱変性(立体的な構造が変化)し、酵素活性を失うと考えられます。したがって、煮沸した後では過酸化水素を分解できないと考えられます。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：ふじもとやすえ 日時：2008年06月05日 00時02分06秒

化学は初心者の社会人ですが、分析部署に配属されベルトラン法で全糖分析をしています。配属当初からベルトラン換算早見表があって、たとえば滴定値6.9 mLの時の糖量は17.8mgといったように計算しやすいようになっています。しかし、なぜその糖量になったのか、様々な文献に目を通しましたが、その根拠がわかりません。糖量の求め方、全糖値の求め方の解説をお願いできますでしょうか？

名前：ふじもとやすえ 日時：2008年06月05日 07時08分19秒

先ほどの質問の補足説明をいたします。当方の分析で使用している過マンガン酸カリウムは0.08Nです。

名前：芦田 実 日時：2008年06月06日 00時20分00秒

ふじもとやすえ 様

質問537 化学が初心者の社会人ですが、分析部署に配属されベルトラン法で全糖分析をしています。配属当初からベルトラン換算早見表があって、たとえば滴定値6.9mLのときの糖量は17.8mgといったように計算しやすいようになっています。しかし、なぜその糖量になったのか、様々な文献に目を通しましたが、その根拠がわかりません。糖量の求め方、全糖値の求め方の解説をお願いしますでしょうか？先ほどの質問の補足説明をいたします。当方の分析で使用している過マンガン酸カリウムは0.08Nです。

回答 ベルトラン法の原理については質問256の回答をご覧ください。ベルトラン法は経験的な方法であり、理論的な根拠は乏しいと思います。その理由は、還元糖と銅イオンの反応が化学量論的に起こらないためだそうです。それゆえ、還元糖と銅イオンの反応条件(温度と時間)をいつも同一にしていると思います。還元糖の量と反応条件が同じなら、いつも同じ程度の酸化銅が生じるそうです。したがって、純粋な糖を用いて、その量(既知量)を変えて多数の予備実験を行い、それらのデータをまとめた校正(換算)表が必要になります。それがベルトラン換算早見表です。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前： ふじもとやすえ 日時： 2008年06月07日 07時44分50秒

質問537のふじもとです。ご回答ありがとうございました。回答いただいた中に、反応時間と温度がいつも同一とありましたので、ここでまた質問させていただきます。当方では以前より分解は25%塩酸で30分となっております。しかし検体によっては塩酸濃度が高すぎるのでは？といったことから、塩酸濃度を低くしたり、文献に2~3時間反応させるとありましたので2.5時間では？という検討をしているのですが、反応時間をかえてしまえば、今使用しているベルトラン換算早見表は原則として適用できない、ということになるのでしょうか？

名前： 芦田 実 日時： 2008年06月08日 12時25分00秒

ふじもとやすえ 様

質問537(追加) 質問537のふじもとです。ご回答ありがとうございました。回答いただいた中に、反応時間と温度がいつも同一とありましたので、ここでまた質問させていただきます。当方では以前より分解は25%塩酸で30分となっております。しかし検体によっては塩酸濃度が高すぎるのでは？といったことから、塩酸濃度を低くしたり、文献に2~3時間反応させるとありましたので2.5時間では？という検討をしているのですが、反応時間をかえてしまえば、今使用しているベルトラン換算早見表は原則として適用できない、ということになるのでしょうか？

回答 質問498の回答で書きました様に、前処理の加水分解はベルトラン法ではありません。前処理として非還元糖の二糖類~多糖類を100%加水分解して還元糖を得ることが、ベルトラン法的前提条件だと思います。反応条件を緩和し過ぎて加水分解が100%起こらなければ、次のベルトラン法による全糖量の値が狂い(小さくなります)。逆に、反応条件を激しくし過ぎて、生じた還元糖がさらに壊れてしまったら、やはり全糖量の値が狂い(小さくなります)。前処理の加水分解がちょうど100%でなければ、ベルトラン法以前の問題により、当然ながら全糖量の値に誤差を生じます。

反応時間と温度をいつも同一と書いたのは、還元糖を含む試料を過剰の硫酸銅(Ⅱ)、ロッシェル塩、アルカリ溶液と共に加熱するベルトラン法の開始部分以降

です。当然ながら硫酸銅(Ⅱ)等の濃度もいつも同一です(保存中の劣化に注意)。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：ふじもとやすえ 日時：2008年06月08日 17時50分59秒

お忙しい中、詳しい説明をありがとうございました。

名前：ふじもとやすえ 日時：2008年06月09日 23時00分26秒

質問537のふじもとです。度々申し訳ございません。お返事をいただくたびに、詳しく知りたい事が出てきて、己の無知さに恥じ入るばかりですが、最後に質問させてください。前処理の分解が、どうなったときに100%加水分解できたと判断できるのか、ということです。加水分解が過不足だと全糖値が小さくなる、ということは、一番多い全糖値になった塩酸濃度と分解時間の時が100%加水分解できている、というふうに捉えても良いのでしょうか？

名前：芦田 実 日時：2008年06月10日 00時30分00秒

ふじもとやすえ 様

質問537(追加2) 質問537のふじもとです。度々申し訳ございません。お返事をいただくたびに、詳しく知りたい事が出てきて、己の無知さに恥じ入るばかりですが、最後に質問させてください。前処理の分解がどうなったときに100%加水分解できたと判断できるのかということです。加水分解が過不足だと全糖値が小さくなるということは、一番多い全糖値になった塩酸濃度と分解時間の時が100%加水分解できていると捉えても良いのでしょうか？

回答 普通は質問文中のように、全糖値が最大になった塩酸濃度と分解時間のときが100%加水分解したと考えて良いと思います。ただし、生じた還元糖がさらに壊れてしまったとき、その生成物が還元糖と同等以上の還元力を持っているならば話が違います。ベルトラン法について実験したことがありませんので、私にはそこまで詳しいことは分かりません。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：ふじもとやすえ 日時：2008年06月10日 18時44分26秒

何度も丁寧にご回答くださりましてありがとうございました。大変助かりました。

名前：前川 恵美 日時：2008年06月06日 17時20分33秒

日本の大学に留学する学生のための過去問題集です。参考書がなく、答えを導くことが出来ないでいます。お忙しいとは思いますが、是非よろしく願います。

気体の燃焼について答えなさい。なお、メタンガスと水素ガスの燃焼熱は、それぞれ891kJ/mol, 286kJ/molである。0℃, 1 atmで合計112Lとなるメタンと水素の混合気体がある。この気体を完全燃焼させたところ、発熱量は3850kJであった。燃焼前の混合気体中に、メタンは体積で何%含まれていたか。

名前：芦田 実 日時：2008年06月11日 23時35分00秒

前川 恵美 様

質問538 日本の大学に留学する学生のための過去問題集です。参考書がなく、答えを導くことが出来ないでいます。お忙しいとは思いますが、是非よろしくお願ひします。

気体の燃焼について答えなさい。なお、メタンガスと水素ガスの燃焼熱は、それぞれ891kJ/mol, 286kJ/molである。0℃, 1 atmで合計112Lとなるメタンと水素の混合気体がある。この気体を完全燃焼させたところ、発熱量は3850kJであった。燃焼前の混合気体中に、メタンは体積で何%含まれていたか。

回答 標準状態(0℃, 1 atm)における気体1.00molの体積22.4Lで混合気体の体積112Lを除すと、混合気体全体の物質質量(mol)が求まります。

$$\text{混合気体全体の物質質量 (mol)} = 112\text{L} \div 22.4\text{L/mol} = 5.00\text{mol}$$

この中のメタンの物質質量をX (mol)とすると、水素の物質質量は(5.00 - X) (mol)になります。これらの気体を完全燃焼させたとき、発熱量の合計が3850kJになったのですから、

$$891\text{kJ/mol} \cdot X (\text{mol}) + 286\text{kJ/mol} \cdot (5.00 - X) (\text{mol}) = 3850\text{kJ}$$

$$\therefore X = 4.00\text{mol}$$

体積百分率(vol%)は混合前の体積の割合です。混合前の気体の温度と圧力が等しければ、体積(L)の割合と物質質量(mol)の割合が等しくなります。したがって、メタンの体積百分率(vol%)は

$$\text{メタンの体積百分率 (vol\%)} = 4.00\text{mol} \div 5.00\text{mol} \cdot 100\% = 80.0\text{vol\%} \quad \text{または}$$

$$\text{メタンの体積百分率 (vol\%)} = 89.6\text{L} \div 112\text{L} \cdot 100\% = 80.0\text{vol\%}$$

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：小柳三穂 日時：2008年06月05日 05時26分45秒

TAC(トリアセチルセルロース)をジアセチルセルロースに変性させる方法として、プラスチックの押出機内で変性する方法をさがしています。水を添加し高温・高圧：280℃×100気圧下で変性出来ますか

名前：小柳三穂 日時：2008年06月05日 05時44分29秒

トリアセチルセルロースの可塑剤の質問528に対し回答をいただきありがとうございました。テスト結果「軟化はしましたが押出機250℃では溶けて流れるには至りませんでした。さらに一工夫が必要」と感じています。ジアセチルセルロースは可塑剤添加で押出せる様なので「加水分解でトリをジに出来ないか?」を検討したいと考えています。

名前：芦田 実 日時：2008年06月13日 00時25分00秒

小柳三穂 様

質問539 TAC(トリアセチルセルロース)をジアセチルセルロースに変性させる方法として、プラスチックの押出機内で変性する方法をさがしています。水を添加し高温・高圧：280℃×100気圧下で変性できますか

回答 水と高温・高圧だけでは反応しないか、反応しても速度が非常に遅いと想像します。トリアセチルセルロースは高分子のエステルですから、エステル結合の約1/3量の水酸化ナトリウム(水溶液)等のアルカリでけん化(加水分解)すれば、ジアセチルセルロースになると思います。残ったアルカリは酸で中和します。けん化するときの温度・圧力と反応時間に関する最適条件は実験してみないと分かりません。ただし、押出機の内壁等がアルカリや酸で腐食する恐れがあります。さらに、どの段階で中和するか、または中和できるかが分かりません。繊維にするなら、押し出したときに不要な水と酢酸ナトリウムを除去し、残ったアルカリを酸で中和できるかもしれません。射出成型する場合には、不要物を除去したり、中和する操作ができそうにありません。別の方法として、トリアセチルセルロースの重合度を小さくする(高分子1本1本の繊維を切断して短くする)ことは考えられませんか。高分子の特性が変わってしまうのでだめでしょうか。または、アセチルセルロースはセルロースを人工的にアセチル化したものでしょうから、最初からジアセチルセルロースを購入することはできないのですか。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：小柳三穂 日時：2008年06月13日 06時10分44秒

芦田様

返信ありがとうございました。厚くお礼申し上げます。

混練機で250℃近くまで加熱したら、分解が始まり、加熱溶融は難しい事を確認しました。今後、発想を変えた用途開発を検討します。

小柳三穂

名前：平井和正 日時：2008年06月05日 16時33分28秒

高圧蒸気滅菌器でガラス容器の滅菌を行っているのですが、滅菌室に目一杯ガラス容器を詰め込んだ場合、滅菌不良を引き起こすことは考えられますか？温度と圧力のふん囲気が一定なら滅菌不良は有り得ない？

名前：芦田 実 日時：2008年06月13日 01時00分00秒

平井和正 様

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ますので、医学、生化学や生物学の専門家に質問して下さい。または、装置のメーカーに問い合わせして下さい。

質問540 高圧蒸気滅菌器でガラス容器の滅菌を行っているのですが、滅菌室に目一杯ガラス容器を詰め込んだ場合、滅菌不良を引き起こすことは考えられますか？温度と圧力のふん囲気が一定なら滅菌不良は有り得ないでしょうか？

回答 ガラス容器を詰め込んだ場合、最初に温度分布(不均一)が生じるかもしれません。すなわち、高温に到達するのに少し時間が延びるかもしれません。それから、ガラス容器が滅菌室の壁や他のガラス容器と接触している部分が、完全に

滅菌されるか気になります。要するに、滅菌時間の長短の問題になると思います。高圧蒸気滅菌器のメーカーが性能を試験していると思いますので、メーカーに問い合わせるのが一番速いと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：omura michiaki 日時：2008年06月06日 12時23分41秒

初めまして、よろしく申し上げます。アルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムのゲル化反応でできたアルギン酸カルシウムのゲルを再び、水溶液に戻す方法はあるのでしょうか？人工イクラなら食べてしまえば良いのでしょうか。消化以外に手段を教えてくださいたく思います。

名前：芦田 実 日時：2008年06月13日 01時30分00秒

omura michiaki 様

質問541 初めまして、よろしく申し上げます。アルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムのゲル化反応でできたアルギン酸カルシウムのゲルを再び、水溶液に戻す方法はあるのでしょうか？人工イクラなら食べてしまえば良いのでしょうか。消化以外に手段を教えてくださいたく思います。

回答 実験した訳ではありませんので、想像で回答します。アルギン酸ナトリウムは、ヒジキやコンブから炭酸ナトリウム水溶液で抽出して作るそうです。そこで、アルギン酸カルシウムと炭酸ナトリウム(水溶液?)を反応させれば、炭酸カルシウムの白色沈殿と水溶性のアルギン酸ナトリウムを生じるのではないかと思います。それから白色沈殿を除去し、アルギン酸ナトリウムの製造方法に準じて残った炭酸ナトリウムを処理すればよいと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：omura michiaki 日時：2008年06月20日 11時09分11秒

芦田 様

解答、ありがとうございました。早速、苛性ソーダでテストしてみました。アルギン酸カルシウムの量と水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変えてテストしていきたいと思っています。

名前：熊田美穂 日時：2008年06月21日 16時26分37秒

糖質の定性実験ではなぜショ糖が使われないのですか？

名前：芦田 実 日時：2008年06月22日 17時10分00秒

熊田美穂 様

質問542 糖質の定性実験ではなぜショ糖が使われないのですか？

回答 糖質の定性実験には、フェーリング反応、ベネディクト反応、オサゾンの生成、セリワーノフ反応、ビアル反応、モーリッシュ反応、パーフォード反応、

ヨウ素デンプン反応等があるそうです。さらに、糖質の定量実験(呈色反応)には、アントロン硫酸法、フェノール硫酸法、トリプトファン硫酸法、ネルソンーソモギ法、カルバゾール硫酸法、尿素-塩酸反応、カルバゾール-システイン硫酸反応、塩酸反応、ベルトラン法等があり、定性実験にも応用できるものがあると思います。これらの実験の中には糖質の還元性を利用した方法とそうではない方法があります。試薬の準備、必要な装置・器具や実験に要する時間等を考慮したとき、これらの中で比較的簡単に実験できるものに糖質の還元性を利用した方法が多いのではないかと想像します。ショ糖には還元性がありません。還元性を持たせるためには、加水分解してグルコース(ブドウ糖)とフルクトース(果糖)に変える必要があります、実験に時間がかかります。そのため、ショ糖を使わないだけだと思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：熊田美穂 日時：2008年06月23日 16時01分18秒

お答え頂きありがとうございました。今後、参考にさせていただきます。

名前：新井裕幸 日時：2008年06月19日 16時25分12秒

水(シュウ酸2000ppm, オゾン水5ppm, 95℃)のpH値をご教示下さい。

名前：芦田 実 日時：2008年06月22日 19時00分00秒

新井裕幸 様

質問543 水(シュウ酸2000ppm, オゾン5ppm, 95℃)のpH値をご教示下さい。

回答 この条件のpHは計算で求められるようなものではありません。高温なので、水にあまり溶けないオゾンが空气中に追い出されてしまっているか、シュウ酸や水中の還元性不純物等と反応してしまっている恐れがあります。シュウ酸が部分的に熱分解しているか、水中の不純物等と反応している恐れがあります。ゆえに、シュウ酸とオゾンの濃度が信用できません。さらに、水の電離が室温よりもかなり大きくなり、中性のpHが7より小さくなっています。以上のことより、試料ごとにpHが異なっている可能性があります。したがって、pHメーターを使用してpHを実際に測定するのが最も確実です。温度補償付きのpHメーターはそれ程高価なものではありませんので、後はご自分で測定して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前： 早川容子 日時：2008年06月21日 10時45分59秒

中学生対象に酸性、アルカリ性の水溶液についての実験を行いました。0.1M塩酸、食酢(そのまま)、0.1Mアンモニア水溶液、0.1M水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水、それぞれにマグネシウムリボンを反応させ、「酸性溶液は反応する」「アルカリ性、中性溶液は反応しない」ということを確認する目的で行いました。しかし、飽和食塩水とマグネシウムリボンの組み合わせで反応が起こり、気体が発生し、難溶性の白色物質が生成しました。BTB液の変化も飽和食塩水のみのは緑色、マグネシウムリボンを加えてからは青色に変化をしました。このことから水酸化マグネシウムが生成しているとは思いますが、飽和食塩水中のどのイオンが、

反応に深く関与しているのか、またどのようなしくみなのか教えていただけないでしょうか。

名前：芦田 実 日時：2008年06月27日 00時45分00秒

早川容子 様

質問544 中学生対象に酸性，アルカリ性の水溶液についての実験を行いました。0.1M塩酸，食酢(そのまま)，0.1Mアンモニア水溶液，0.1M水酸化ナトリウム水溶液，飽和食塩水，それぞれにマグネシウムリボンを入れ，「酸性溶液は反応する」「アルカリ性，中性溶液は反応しない」ということを確認する目的で行いました。しかし，飽和食塩水とマグネシウムリボンの組み合わせで反応が起こり，気体が発生し，難溶性の白色物質が生成しました。BTB液の変化も飽和食塩水のみの方は緑色，マグネシウムリボンを加えてからは青色に変化しました。このことから水酸化マグネシウムが生成しているとは思いますが。飽和食塩水中のどのイオンが，反応に深く関与しているのか，またどのようなしくみなのか教えていただけないでしょうか。

回答 反応メカニズムを詳しく調べた訳ではありませんので，想像で回答します。マグネシウム粉末(全て約0.03g)を純水，食塩水等に入れて，実際に調べてみました。マグネシウム粉末は表面積が大きいので，マグネシウムリボンよりも反応し易いかもかもしれません。純水の場合には気体がほとんど発生せず，液がほとんど白濁することもなく，pHもほとんど変化しませんでした。食塩水の場合には濃度が1%や2%の場合でも，マグネシウム粉末の表面からゆっくりと気体が発生し，液が少し白濁し，pHが約8になりました。また，濃度が大きくなると，溶解反応が少し活発になりました。その他に，塩化カリウム，硫酸ナトリウム，リン酸水素二ナトリウムの水溶液でも調べましたが，食塩水とほぼ同様にマグネシウムが溶解しました。以上の結果をまとめて，下の表に示します。

表 マグネシウム粉末の塩類水溶液への溶解反応

水溶液	純水	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ HPO ₄
濃度, %		1.0	2.0	13	26(飽和)	3.8	7.4	2.6
気体	ほとんどなし	微量発生	微量発生	発生	発生	微量発生	発生	発生
白濁	ほとんどなし	微量白濁	微量白濁	白濁	白濁	微量白濁	白濁	白濁
pH	約7	約8	約8	約9	約9	約9	約9	約10

溶解メカニズムは次の様に想像します。まず，マグネシウム表面が水と反応して，水酸化マグネシウムが生じ，水素が発生すると思います。水酸化マグネシウムは純水にほとんど溶けないため，生じた水酸化マグネシウムが金属表面を覆い(保護膜，不動態膜?)，純水中ではそれ以上に反応が進まないと思います。ところが，食塩水中には塩化物イオンがそれなりに多量に存在します。その塩化物イオンが，表面の水酸化マグネシウムを攻撃してイオン交換反応を起こし，塩化マグネシウムと水酸化物イオンを生じると想像します。塩化マグネシウムも水酸化物イオンも水に良く溶けますので，金属表面から離れます。すると，表面に露出したマグネシウムが水と再び反応し，水酸化マグネシウムと水素を生じます。この様な過程を繰り返してマグネシウムの溶解現象が起こると思います。一方，水中に溶け出した塩化マグネシウムはマグネシウムイオンと塩化物イオンに(一部?)電離します。生じたマグネシウムイオンは，水中で水酸化物イオンと再び出合って水酸化マグネシウムの白色沈殿(白濁)を生じると思います。要するに，最初に水中に存在する陰イオンが触媒的な働きをして，マグネシウムが溶解するの

を助けていると想像します。この現象は、マグネシウム塩の溶解度が大きいほど起こり易く、逆に溶解度が小さいほど起こり難いと期待しました。リン酸マグネシウムは他のマグネシウム塩と比較して溶解度が小さいです。さらに、リン酸水素二ナトリウムが加水分解して最初から弱アルカリ性(約pH9)であることから、リン酸水素二ナトリウムの水溶液ではマグネシウムが溶解しないと期待しました。しかし、実験結果はその様にはなりませんでした。リン酸マグネシウムではなく、リン酸水素マグネシウムができたかもしれません。その他、類似した現象に関する参考として、下記のホームページもご覧下さい。

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/alchemst/196-18.htm>

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/alchemst/196-20.htm>

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/alchemst/196-21.htm>

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/alchemst/196-22.htm>

<http://www.water.sannet.ne.jp/masasuma/alchemst/196-23.htm>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：早川容子 日時：2008年06月27日 09時14分34秒

芦田 実 様

ご丁寧な回答ありがとうございました。大変興味深い実験結果です。お手数をおかけしました。ありがとうございました。

南山中学校高等学校女子部

早川容子

名前：山本哲裕 日時：2008年06月27日 16時12分58秒

溶解度と溶解熱の関係について質問です。温度を上げれば、硝酸カリウムの溶解度はぐんぐん増加する。一方で、塩化ナトリウムの溶解度は大して変化はない。それで溶解熱を調べたら、硝酸カリウム： -34.9kJ/mol 、塩化ナトリウム： -3.88kJ/mol となっていたのですが、これってなんかおかしくないですか？温度を上げた場合、ルシャトリエの法則にしたがって吸熱方向に平衡は移動しますよね？だから同じ温度変化でも、塩化ナトリウムのほうがたくさん分子が移動して溶けやすくなりそうな気がするのですが。よろしくお願いします。

名前：芦田 実 日時：2008年06月28日 15時10分00秒

山本哲裕 様

質問545 溶解度と溶解熱の関係について質問です。温度を上げれば、硝酸カリウムの溶解度はぐんぐん増加する。一方で、塩化ナトリウムの溶解度は大して変化はない。それで溶解エンタルピー ΔH (溶解熱)を調べたら、硝酸カリウム $\Delta H = 34.9\text{kJ/mol}$ (吸熱)、塩化ナトリウム $\Delta H = 3.883\text{kJ/mol}$ (吸熱)となっていたのですが、これってなんかおかしくないですか？温度を上げた場合、ルシャトリエの法則にしたがって吸熱方向に平衡は移動しますよね？だから同じ温度変化でも、塩化ナトリウムのほうがたくさん分子が移動して溶けやすくなりそうな気がするのですが。よろしくお願いします。

回答 何が聞きたいのか、質問の意味がよく理解できません。ルシャトリエの法則は平衡が移動する方向を単純に示すだけのもので、溶解度や濃度変化等の定量的な扱いはできません。硝酸カリウムの溶解エンタルピー $\Delta H = 34.9 \text{ kJ/mol}$ (吸熱) と塩化ナトリウムの溶解エンタルピー $\Delta H = 3.883 \text{ kJ/mol}$ (吸熱) は 25°C における無限希釈状態の値 (濃度 0 に外挿した極限值) であり、温度や希釈率 (濃度) が変わればこれらの値も変化します。溶解度の方だけ温度変化を考えて、溶解エンタルピー (溶解熱) の方には温度変化や希釈率の変化を考えないのでは、片手落ちだと思います。また、溶解エントロピーや溶解自由エネルギー (の温度変化) も考慮した方が良いと思います。さらに、溶解エンタルピー (溶解熱) が発熱の物質でも、温度を上げると溶解度が増加する物が多数あります。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：山本哲裕 **日時：2008年07月10日 19時49分13秒**

芦田様

お返事が遅くなり、すみません。

私の質問に対し、大変丁寧な解説をくださり、ありがとうございます。あれからエンタルピー、エントロピー、ギブスの自由エネルギーなどについていろいろと勉強し、だいたい理解でき (たと思います) ととてもスッキリしました。

本当にありがとうございます。

山本哲裕

名前：小林 紘子 **日時：2008年06月29日 14時44分40秒**

塩酸とマグネシウムの反応実験で、マグネシウムを塩酸に入れる時何故紙やすりで磨く必要があるのですか？また、その2つが反応するとどうして熱と光が出てくるのですか？教えてください。

名前：芦田 実 **日時：2008年06月30日 12時10分00秒**

小林 紘子 様

質問546 塩酸とマグネシウムの反応実験で、マグネシウムを塩酸に入れるときなぜ紙やすりでみがく必要があるのですか？また、その2つが反応するとどうして熱と光が出てくるのですか？教えてください。

回答 マグネシウムはかなり活性な金属ですから、空気中で保管していると表面に酸化物や水酸化物等の膜ができます。その状態のまま塩酸に入れると、最初に酸化膜等が酸に溶解する穏やかな反応が起こります (時間が比較的長い)。しかし、これは金属マグネシウムそのものの反応ではありません。続いて、酸化膜等がなくなると、金属マグネシウムそのものが酸に溶解する激しい反応が起こります (時間が比較的短い)。これら2つの反応を比較すると、金属マグネシウムが酸に溶解する反応のほうがはるかに激しく、速度も速いと思います。反応がこの様に2段階で起こると、反応時間の長短や反応の激しさを含めて、結果を整理するとき悩むのではないかと思います。そこで、最初から金属マグネシウムそのものの激しい反応を観察したいために、表面の酸化膜等を除去しているのだと思います。

金属マグネシウムが酸に溶解するとき高熱を発生し、非常に高温になるので発光します。これは、反応前の金属マグネシウムと塩酸の状態よりも、反応後の塩化

マグネシウム水溶液と水素ガスの状態のほうエネルギー的に非常に安定なため、余分なエネルギーを多量の熱エネルギーとして急激に放出するからです。金属マグネシウムを空气中で燃やしても、非常に激しく反応して発光します(昔のカメラのフラッシュ)。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：柴田貴浩 日時：2008年06月26日 15時33分18秒

10wt%エタノール水溶液が富士山頂(64.82kPa)で示す沸点およびエタノールの平衡蒸気圧組成を、純物質はAntoine式、活量係数はVan Laar式で出すにはどうすればよいのか教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年06月30日 16時55分00秒

柴田貴浩 様

質問547 10wt%エタノール水溶液が富士山頂(64.82kPa)で示す沸点およびエタノールの平衡蒸気圧組成を、純物質はAntoine式、活量係数はVan Laar式で出すにはどうすればよいのか教えてください。

回答 Antoine式は純物質(活量=1)の蒸気圧Pの温度t変化に関する経験式です。

$$(1) \log_{10}(P) = A - B / (C + t)$$

ここでA, B, Cは定数です。したがって、2成分系を構成する成分1と成分2が純物質(混合前)であるときの蒸気圧 P_1 と P_2 はそれぞれ

$$(2) \log_{10}(P_1) = A_1 - B_1 / (C_1 + t), \quad (3) \log_{10}(P_2) = A_2 - B_2 / (C_2 + t)$$

混合後の2成分系における成分1の分圧 p_1 は、液相における成分1の活量(=活量係数 γ_1 ・モル分率 X_1)に比例します。成分2の分圧 p_2 についても同様です。

$$(4) p_1 = \gamma_1 X_1 P_1, \quad (5) p_2 = \gamma_2 X_2 P_2 = \gamma_2 (1 - X_1) P_2$$

ここで、活量係数 γ_1 と γ_2 はvan Laar式から求めます。

$$(6) \log_{10}(\gamma_1) = D / (1 + X_1 \cdot D / (X_2 \cdot E))^2$$

$$(7) \log_{10}(\gamma_2) = E / (1 + X_2 \cdot E / (X_1 \cdot D))^2$$

ここでD, Eは定数です(詳細は省略)。さらに、気相における成分1と成分2のモル分率を Y_1 と Y_2 とすると

$$(8) Y_1 = p_1 / (p_1 + p_2), \quad (9) Y_2 = p_2 / (p_1 + p_2)$$

以上の式から、全圧 $P = p_1 + p_2$ が64.82kPaになったときの沸点とエタノールのモル分率Y(平衡蒸気圧組成)を求めればよいと思います。なお、単位に注意して下さい。さらに、下記のホームページに詳しい説明がありますので、これ以上のことについてはそれらをご覧ください。

<http://members.ld.infoseek.co.jp/okajiman/kieki.htm>

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/bce_bun9.html

<http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/cemath/cemath04.html>

<http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/calc/pr01Q.html>

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/h-fukui/85VLEquil.html>

名前：浅田 奈美 日時：2008年07月01日 19時48分26秒

アクエリアスの緩衝作用について教えてください！

名前：芦田 実 日時：2008年07月03日 12時15分00秒

浅田 奈美 様

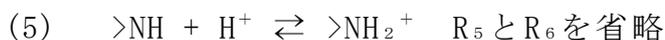
質問548 アクエリアスの緩衝作用について教えてください！

回答 アクエリアスには多数の化学物質が含まれています。その中でpH緩衝作用に関係すると考えられる物質を挙げると、クエン酸、クエン酸ナトリウム、アルギニン、乳酸カルシウム、アスコルビン酸(ビタミンC)、イソロイシン、バリン、ロイシン等があります。さらに、これらの中の主な成分(濃度が大きいもの)が分かりません。これらの物質を全て考慮するとなると、そのpH緩衝作用は非常に複雑です。そこで、一般論に近い形で説明します。

最初に、水素イオン H^+ を放出する物質として、カルボキシル基を含む物質(例えば、クエン酸、アルギニン、イソロイシン、バリン、ロイシン)とエノール形水酸化物基を含む物質(例えば、アスコルビン酸)があります。



逆に、水素イオン H^+ を受け取る物質として、カルボキシルイオン(カルボン酸塩)を含む物質(例えば、クエン酸ナトリウム、乳酸カルシウム)とアミノ基を含む物質(例えば、アルギニン、イソロイシン、バリン、ロイシン)があります。



以上の水素イオン H^+ を放出する反応と水素イオン H^+ を受け取る反応が組み合わさってpH緩衝作用が発生します。

1つ目のメカニズムとして、カルボキシル基(例えば、クエン酸)とカルボキシルイオン(例えば、クエン酸ナトリウム)の組み合わせ(混合)によるpH緩衝作用が考えられます。この系には、式(1)または式(3)の化学平衡が存在します。これに酸を添加すると、式(1)の平衡が左に移動し(または式(3)の平衡が右に移動し)、添加した酸の一部を消費します。逆に塩基を添加すると、式(1)の平衡が右に移動し(または式(3)の平衡が左に移動し)、添加した塩基の一部を消費(中和)します。この様な緩衝作用によってpHがあまり変化しません。ただし、pH緩衝作用には限界があり、最初に存在するカルボキシル基やカルボキシルイオンの物質質量以上の酸や塩基を添加したら、カルボキシル基やカルボキシルイオンが全て使われてしまいますので、当然ながらpH緩衝作用が消失します。アクエリアスは清涼飲料水ですから、最初に存在するカルボキシル基やカルボキシルイオンの量は比較的薄いと思います。

2つ目のメカニズムとして、エノール形水酸化物基(例えば、アスコルビン酸)とカルボキシルイオンを組み合わせても、式(2)と式(3)により上の1つ目と同様なpH緩衝作用が考えられます。

3つ目のメカニズムとして、カルボキシル基とアミノ基の組み合わせ、すなわちアミノ酸(アルギニン、イソロイシン、バリン、ロイシン)によるpH緩衝作用が考えられます。この系には、式(1)と式(4)または式(5)を組み合わせた化学平衡が

存在し、pHが中性領域ではアミノ酸は -COO^- と -NH_3^+ または >NH_2^+ の状態(双性イオン)で存在します。この状態に酸を添加すると、式(1)の平衡が左に移動し、添加した酸の一部を消費します。逆に塩基を添加すると、式(4)または式(5)の平衡が左に移動し、添加した塩基の一部を消費(中和)します。このような緩衝作用によってpHがあまり変化しません。

以上の様に大別して3つのpH緩衝作用のメカニズムが考えられます。アクエリアスに含まれる物質には、1つの分子内に複数のカルボキシル基やアミノ基を持つ物があります。したがって、実際のpH緩衝作用はもっと複雑なメカニズムになると思います。しかしながら、pH緩衝作用に関係すると考えられる主な成分が分かりません。主な成分によって、どのメカニズムが優勢になるかが決まると思います。なお、アクエリアスの最初のpHが約4なので、クエン酸やアスコルビン酸が過剰の可能性がありますが、これらの物質の濃度が容器に書かれていません。後にご自分で調べたり、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：小林勇太 日時：2008年07月04日 05時19分11秒

過マンガン酸カリウムについての質問なのですが、溶液の調製時に固体を溶解してから一度加熱して室温で放冷し、一晩置くのはどうしてでしょうか？ご教授ください。

名前：芦田 実 日時：2008年07月15日 23時40分00秒

小林勇太 様

質問549 過マンガン酸カリウムについての質問なのですが、溶液の調製時に固体を溶解してから一度加熱して室温で放冷し、一晩置くのはどうしてでしょうか？ご教授ください。

回答 過マンガン酸カリウムを水に溶解するだけですと、水中に溶けている還元性物質が過マンガン酸カリウムと非常に遅い速度で酸化・還元反応して二酸化マンガン等を生じ、保存中に過マンガン酸カリウムの濃度がしだいに減少していきます。そこで、加熱することによって、この酸化・還元反応を加速して、最初に完全に反応させてしまいます。そうすれば光分解を除いて、過マンガン酸カリウムの濃度が保存中に変化し難くなります。一晩放置するのは、生じた二酸化マンガンの微粒子を熟成させて、沈殿させるためだと思います。ただし、ブラウン運動がありますので、二酸化マンガンの微粒子が完全には沈殿しないと思います。それゆえ放置後に、ガラスフィルターを使って上澄み液を吸引ろ過していると思います。それでもフィルターの孔径より小さい粒子が残っている恐れがあります。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：河村 由雄 日時：2008年07月11日 11時53分44秒

天然ガス(LNG)の飽和水蒸気量を教えてください。例えば、1立方メートル中に飽和水蒸気量が発生するか？

名前：芦田 実 日時：2008年07月20日 22時30分00秒

河村 由雄 様

質問550 天然ガス(LNG)の飽和水蒸気量を教えてください。例えば、1立方メートル中に飽和水蒸気量が発生するか？

回答 天然ガスが水にほとんど溶けませんので、天然ガス中の飽和水蒸気圧は空気中や真空中とほとんど同じだと思います。例えば、25℃における飽和水蒸気圧は23.758mmHg=23.758mmHg÷760mmHg/atm=0.031261atmです。蒸気ですから容器内の空間を全て満たしますので、1m³中の飽和水蒸気量(体積)は1m³=1000Lです。理想気体の状態方程式を利用して、これを水の質量に換算すると

$$\begin{aligned} \text{水の質量} &= 0.031261\text{atm} \times 1000\text{L} \times 18.02\text{g/mol} \div 0.082056\text{L atm/(K mol)} \div 298.15\text{K} \\ &= 23.03\text{g} \end{aligned}$$

になります。ただし、この値はあくまでも飽和した場合であり、実際の天然ガス中の水の量がこの値になっているとは限りません。さらに、飽和水蒸気圧等は温度によって下の表の様に変わります。

温度	飽和水蒸気圧		水の質量	温度	飽和水蒸気圧		水の質量	温度	飽和水蒸気圧		水の質量
℃	mmHg	atm	g/m ³	℃	mmHg	atm	g/m ³	℃	mmHg	atm	g/m ³
0	4.581	0.006028	4.85	20	17.536	0.023074	17.29	40	55.33	0.07280	51.06
5	6.542	0.008608	6.80	25	23.758	0.031261	23.03	45	71.89	0.09459	65.29
10	9.208	0.01212	9.40	30	31.827	0.041878	30.34	50	92.55	0.1218	82.76
15	12.788	0.016826	12.82	35	42.180	0.055500	39.55	55	118.09	0.15538	103.99

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：岡田 邦博 日時：2008年07月13日 08時01分21秒

芦田 実 様

滴定酸度についてご教示下さい。職場の前任者より以下の方法で滴定酸度測定を習いました。弊社ではクエン酸含有を求めます。正確でしょうか。操作方は次の順序です。①試料5mL(試料S(g))を採取する。②水を10mL加えかくはんする。③指示薬にフェノールフタレインを2, 3滴加え、0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液で滴定する。続いて、滴定酸度=A×F×K×100/Sの式を用いて計算する。ここで、Aは0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液の滴定量(mL)、Fは0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液の力価、Kはクエン酸換算=0.0064です。

名前：芦田 実 日時：2008年07月23日 23時05分00秒

岡田 邦博 様

質問551 滴定酸度についてご教示下さい。職場の前任者より以下の方法で滴定酸度測定を習いました。弊社ではクエン酸含有を求めます。正確でしょうか。操作方は次の順序です。①試料5mL(試料S(g))を採取する。②水を10mL加えかくはんする。③指示薬にフェノールフタレインを2, 3滴加え、0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液で滴定する。続いて、滴定酸度=A×F×K×100/Sの式を用いて計算する。ここで、Aは0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液の滴定量(mL)、Fは0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液の力価、Kはクエン酸換算=0.0064です。

回答 滴定酸度という言葉は化学ではほとんど使用しないと思います。また、そ

の定義が分野や使用者ごとに微妙に異なっているようです。それゆえ、上の計算式が正確かどうか最終的に判断するためには、貴社で使用している滴定酸度の定義文が必要です。参考として質問212の回答もご覧下さい。

0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液の力価Fとは、約0.1mol/Lの水酸化ナトリウムの濃度を真の値に換算するためのファクターでしょうか。そうだとすると、上の計算式中のA×Fは濃度が正確に0.100mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を使用したときの滴定量(mL)になります。すなわち、Fは水酸化ナトリウムの滴定量を補正するファクターとも言えます。次に、クエン酸換算K=0.0064についてです。

0.100mol/L水酸化ナトリウムNaOH水溶液1.00mLからは水酸化物イオンOH⁻が0.100mol/L×0.00100L=0.000100mol生じます。一方、クエン酸も恐らく水溶液であり、水中では当然水和していると思います。しかし、水溶液になってしまったら、水和水(結晶水)と溶解に使用した純水が動的に入れ替わり(配位子交換反応等)続けて、区別できなくなります。それゆえ、含有量は無水物と仮定して定義しているはずで、クエン酸無水物のモル質量が192.12g/molであり、クエン酸1分子から3個の水素イオンH⁺を生じますから、0.000100molの水素イオンH⁺に相当するクエン酸無水物の質量は192.12g/mol×0.000100mol÷3=0.00640gになります。ゆえに、水溶液の濃度を換算するときのクエン酸換算K=水酸化ナトリウム0.100mol/L=クエン酸無水物0.00640g/mLとなります。したがって、上の計算式中のA×F×Kは試料5.00mL(試料S(g))中のクエン酸無水物の質量(g)になります。上の計算式中の100/Sは、試料S(g)中のクエン酸無水物の質量(g)を試料100g中のクエン酸無水物の質量(g)、すなわちクエン酸無水物の質量百分率(mass%)に換算していると思います。

以上の説明内容が、貴社で使用している滴定酸度の定義と一致しているかどうかは、ご自分で最終的に判断して下さい。なお、この場合の滴定酸度は試料に含まれている酸があくまでも全てクエン酸だと仮定した場合の値です。実際の試料には、当然ながら他の酸も含まれていると思います。さらに、滴定前の試料中でカルボキシル基の全部および一部が塩になっている物(例えばクエン酸三ナトリウム、クエン酸二水素ナトリウム等)については、塩の部分は滴定できませんから、滴定量Aに含まれ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：蒲田 浩樹 日時：2008年07月22日 14時24分57秒

電気分解についてお尋ねします。電解槽Ⅰに硝酸銀水溶液を、電解槽Ⅱに硫酸ナトリウム水溶液を入れ、電気分解を行った。白金電極A(電解槽Ⅰ)に銀43.2gを析出した。電気分解によって、白金電極C、D(ともに電解槽Ⅱ)で発生した気体の物質量はいくらになるかというとき、解説欄に次のようにありました。電解槽Ⅰの白金電極AではAgが析出、白金電極BではO₂が発生、電解槽Ⅱの白金電極CではH₂が発生、白金電極DではO₂が発生する。どのようにしたら、これが発生・析出するとわかるのでしょうか。教えてください。

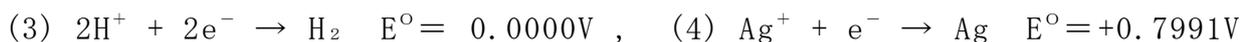
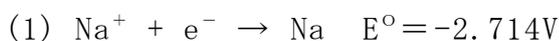
名前：芦田 実 日時：2008年08月01日 16時00分00秒

蒲田 浩樹 様

質問552 電気分解についてお尋ねします。電解槽Ⅰに硝酸銀水溶液を、電解槽Ⅱに硫酸ナトリウム水溶液を入れ、電気分解を行った。白金電極A(電解槽Ⅰ)に銀43.2gを析出した。電気分解によって、白金電極C、D(ともに電解槽Ⅱ)で発生した気体の物質量はいくらになるかというとき、解説欄に次のようにありました。電

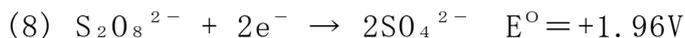
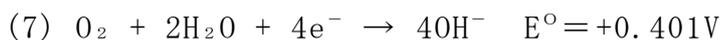
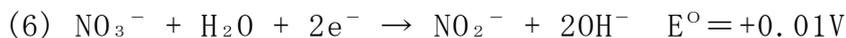
解槽Ⅰの白金電極AではAgが析出，白金電極BではO₂が発生，電解槽Ⅱの白金電極CではH₂が発生，白金電極DではO₂が発生する．どのようにしたら，これが発生・析出するとわかるのでしょうか．教えてください．

回答 どの反応が起こるか(何が発生・析出するか)に関する考え方は，イオン化傾向やイオン化列と良く似ています．すなわち，起こり易い方の反応が優先的に起こります．酸化・還元反応や電気分解の場合には，イオン化列に含まれない分子やイオン等も多数含まれます．したがって，イオン化列だけでは説明できませんので，正負の付いた電極電位(電極反応の起こり易さ)の順序で考えます．電解槽Ⅰには，主に銀イオン，硝酸イオンが存在します．電解槽Ⅱには，主にナトリウムイオン，硫酸イオンが存在します．その他に，両方ともほぼ中性の水溶液ですから水素イオン，水酸化物イオン，水分子等の電気分解を考える必要があります．白金電極Aおよび白金電極Cは陰極ですから，陽イオンを引き寄せ，これを還元します．ここに関係する半反応の標準電極電位E°を次に示します．これらの半反応の中で，電極電位がより負側のものほど逆反応が起こり易く(左方向へ反応し易く)，より正側のものほど正反応が起こり易く(右方向へ反応し易く)なります．この順序はイオン化列と同じであり，イオン化列を拡張して論理的にしたものが電極電位であると思います．



白金電極Aでは，式(3)の水素イオンと式(4)の銀イオンが還元される可能性があります．還元反応の場合には電極電位がより正側の反応の方が起こり易いため，式(4)の反応が起こり銀が析出します．このときの考え方はイオン化列と同じです．水素イオンよりも銀イオンの方が反応性が低い(不活性)なので，水素ガスよりも金属の銀が析出し易いためです．同様に，白金電極Cでは，式(1)のナトリウムイオンと式(3)の水素イオンが還元される可能性があります．式(3)の方がより正側なので，こちらの反応が起こり水素が発生します．別の考え方として，白金電極Cに電荷を実際に運ぶ(電流を流す)のはナトリウムイオンであり，白金電極Cで瞬間的に式(1)の反応が起こり，金属ナトリウムを生じるかもしれません．しかし，金属ナトリウムは非常に反応性が高いので，直ちに水と反応して水酸化ナトリウムと水素を生じます．すなわち，式(1)と式(2)を組み合わせた酸化・還元反応が起こっていると考えることもできます．

白金電極Bおよび白金電極Dは陽極ですから，陰イオンを引き寄せ，これを酸化します．ここに関係する半反応の標準電極電位E°は



白金電極Dでは，式(7)の逆反応により水酸化物イオンを酸化するか，式(8)の逆反応により硫酸イオンを酸化する可能性があります．酸化反応の場合には電極電位がより負側の反応の逆反応が起こり易いため，式(7)の逆反応が起こり，水酸化物イオンが酸化されて酸素が発生します．言い換えると，硫酸イオンが水酸化物イオンよりも酸化され難いためです．白金電極Bでも同様に，硝酸イオンが非常に酸化され難い(標準電極電位は不明)ため，式(7)の逆反応が起こり，水酸化物イオンが酸化されて酸素を発生します．なお，式(5)および式(6)は酸化・還元反応

方向が逆になり、逆反応の生成側(左辺)に硫酸イオンや硝酸イオンがあるため、ここでは使用できません。

以上の説明は、中性およびアルカリ性の水溶液中における電気分解(電極反応)に関するものです。酸性水溶液中では、半反応の化学式および標準電極電位の値が変化することがありますので、十分に注意して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：田中貴 日時：2008年07月29日 23時48分39秒

白金が王水に溶けた時の化学式とその王水液に塩化アンモニウムを加えたときの化学式を教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年08月01日 18時10分00秒

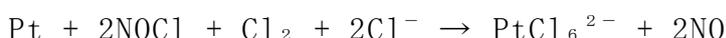
田中貴 様

質問553 白金が王水に溶けたときの化学式とその王水液に塩化アンモニウムを加えたときの化学式を教えてください。

回答 王水中では塩化ニトロシルNOClと塩素Cl₂が生じると言われています。



生じた塩化ニトロシルと塩素が白金Ptを酸化してヘキサクロロ白金(IV)酸イオンPtCl₆²⁻を生じ、これが溶解するそうです。



この溶液に塩化アンモニウムNH₄Clを加えると、ヘキサクロロ白金(IV)酸アンモニウム(NH₄)₂PtCl₆を沈殿するそうです。



詳細については、参考として下記のホームページをご覧ください。

<http://www.h5.dion.ne.jp/~nspicnic/mine/refine/refinePt.htm>

<http://www005.upp.so-net.ne.jp/barkhorn/home0.htm>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：蒲田 浩樹 日時：2008年08月05日 09時53分51秒

芦田 実 様

先日は、回答をいただき有り難うございました。また、質問をさせて下さい。『電気分解により発生する物質の優先順位』があったら、教えていただけないでしょうか。よろしく申し上げます。

名前：芦田 実 日時：2008年08月12日 15時30分00秒

蒲田 浩樹 様

質問554 芦田実様、先日は回答をいただき有り難うございました。また、質問を

させて下さい。

『電気分解により発生する物質の優先順位』があったら、教えていただけないでしょうか。よろしくお願いします。

回答 電気分解により発生する物質の優先順位は質問552で既に回答済みです。標準電極電位(または標準酸化還元電位, 標準単極電位等)が正值の半反応ほど, 右辺の物質が優先的に発生します。イオン化列の逆順序と同様です。詳細については, 化学便覧基礎編Ⅱの標準電極電位をご覧ください。そこに, 半反応の標準電極電位が約400記載されています。ただし, この値は標準状態における値であり, 濃度やpHによって実際の順序が変わることがありますので, 十分に注意して下さい。その他, 下記のホームページにもほんの少しだけ標準電極電位の値が載っています。

http://www.daido-sangyo.co.jp/info_401.htm

<http://www.inv.co.jp/~yoshi/kigou/ionka.html>

<http://www.tmk.or.jp/data/data51.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：北川 孝介 日時：2008年08月04日 17時19分49秒

水素は, なぜ原子の状態ではなくて, 2原子分子の状態で存在するのですか? 教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年08月12日 21時50分00秒

北川 孝介 様

質問555 水素は, なぜ原子の状態ではなくて, 2原子分子の状態で存在するのですか? 教えてください。

回答 水素原子(ラジカル, 遊離基)は非常に不安定であり, 他の水素原子や化学物質または容器の壁等と高速で反応(連鎖反応, 爆発)して, 安定な状態に変化してしまいます。要するに, そのままでは安定に存在できないためです。逆に言うと, 安定な水素分子(エネルギー的に低い状態)から水素原子(エネルギー的に高い状態)を作るには外から大きなエネルギーを加える必要があります。

水素原子の1s軌道には電子が1個しか存在しません。1つの軌道には電子が2個まで入れますので, 1個の電子では原子核の正電荷をシールドする効果が不十分であり, 正負電荷の偏りを生じて反応性が高くなるのだらうと想像します。一方, 1s軌道に電子が2個存在するヘリウムは原子の状態ですべて安定に存在します。これらの反応性(安定性)の違いは, 価電子の数とその存在状態で決まります。詳細については, 例えば量子化学や分子軌道法等についてご自分で調べてみて下さい。または, 量子化学や量子力学等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：高田 日時：2008年08月07日 21時27分13秒

卵が凍る温度(凝固点)は何度ですか?いくら調べても, ゆで卵しか出てきません。どうか, よろしく申し上げます

名前： 芦田 実 日時： 2008年08月12日 23時00分00秒

高田 様

質問556 卵が凍る温度(凝固点)は何度ですか？いくら調べても、ゆで卵しか出てきません。どうか、よろしくをお願いします

回答 調べた範囲では、卵が凍る正確な温度は分かりませんでした。ご自分で実験して測定して下さい。または、冷凍卵は-18℃以下で保管するそうです。したがって、それよりも高い温度で凍ると思います。例えば、下記の冷凍卵の製造業者に質問して下さい。

http://www.zensui.jp/anz_tr.html

<http://www.ifuji.co.jp/product/frozen.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前： 福山洋一 日時： 2008年08月13日 01時50分35秒

お忙しい中つまらない質問で恐縮ですが、よろしくをお願いします。塩化銅水溶液についてなのですが、もともとの色は青色ですよ。そこへ硝酸銀水溶液を加えるとどんな色になるのでしょうか。普通は「塩化～の水溶液に硝酸銀水溶液を加えると塩化銀の白い沈殿を生じる」でよいと思うのですがもともと青いだけにどうなるのかなあと思いました。また、塩化銅水溶液(硫酸銅水溶液)は酸性だと聞きましたが、BTB溶液を加えると色の変化はどうなるのでしょうか？お時間のあるときに教えていただければありがたいです。よろしくをお願いします。

名前： 芦田 実 日時： 2008年08月15日 21時55分00秒

福山洋一 様

質問557 お忙しい中つまらない質問で恐縮ですが、よろしくをお願いします。塩化銅水溶液についてなのですが、もともとの色は青色ですよ。そこへ硝酸銀水溶液を加えるとどんな色になるのでしょうか。普通は「塩化～の水溶液に硝酸銀水溶液を加えると塩化銀の白い沈殿を生じる」でよいと思うのですがもともと青いだけにどうなるのかなあと思いました。また、塩化銅水溶液(硫酸銅水溶液)は酸性だと聞きましたが、BTB溶液を加えると色の変化はどうなるのでしょうか？お時間のあるときに教えていただければありがたいです。よろしくをお願いします。

回答 水色の塩化銅(Ⅱ)水溶液に無色の硝酸銀水溶液を添加したら、塩化銀の白色沈殿と水色の硝酸銅(Ⅱ)水溶液(上澄み液)を生じました。添加した直後は、これらが混ざった状態の青白色のけん濁液になりましたが、しばらく放置すると白色の塩化銀が底に沈み、上澄み液が水色になりました。ただし、添加により体積が増加しましたので、その分だけ水色が薄くなりました。濃度によりますが、水色の塩化銅(Ⅱ)水溶液のpHは3～4でした。これに紫色のBTB粉末を添加したら、BTBが少し溶けて上澄み液の色が緑色に変化しました。銅(Ⅱ)イオンの水色とBTBの黄色が混ざって、緑色に見えたものと思います。

塩化銅には、淡い緑黄色粉末の塩化銅(Ⅰ)も市販されています。これを水に添加すると、わずかに溶けてpHが約4に、上澄み液がほとんど無色に、溶け残りの沈殿が黄色になりました。硝酸銀水溶液に塩化銅(Ⅰ)水溶液を添加したら、灰色沈殿と白色の濁り(非常に細かい沈殿で沈み難い)を生じました。灰色沈殿は金属銀

で、白色沈殿は塩化銀だと思います。しかし、銅(II)イオンの水色は確認できませんでした。さらに、塩化銅(I)の粉末を添加してみましたが、灰色沈殿と白色の濁りが増加しただけで、やはり銅(II)イオンの水色は確認できませんでした。塩化銅(I)が水に溶け難いため、塩化銅(I)の粒子表面に金属銀が析出しているかもしれません。水にBTB粉末と塩化銅(I)粉末を添加したら、それぞれが少しずつ溶けて、上澄み液が暗い黄色(褐色)になりました。弱酸性溶液中におけるBTBの明るい黄色とは少し異なっています。したがって、銅(I)イオンとBTBが何らかの相互作用(錯体形成?、酸化還元反応?)をしているかもしれませんが、詳細については分かりませんでした。必要なら、ご自分で調べて下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：福山洋一 日時：2008年08月16日 01時15分24秒

芦田 実 様

お忙しい中、これほどまでに丁寧なご回答をいただいたことに深く感謝いたします。ところで、少しわからなかった部分があるので再度質問させてください。紫色のBTB粉末というのはよく知らないのですが、小中学校の理科の実験で用いるBTB溶液を塩化銅(II)に加えるとどうなるのでしょうか。中学生程度の化学の知識では、中性ならば緑色、酸性ならば黄色ということですが、もともと液の色が水色であるため酸性だけれども緑色になるということでしょうか。

福山洋一

名前：芦田 実 日時：2008年08月16日 15時25分00秒

福山洋一 様

質問557(追加) 芦田実様、お忙しい中、これほどまでに丁寧なご回答をいただいたことに深く感謝いたします。ところで、少しわからなかった部分があるので再度質問させてください。紫色のBTB粉末というのはよく知らないのですが、小中学校の理科の実験で用いるBTB溶液を塩化銅(II)に加えるとどうなるのでしょうか。中学生程度の化学の知識では、中性ならば緑色、酸性ならば黄色ということですが、もともと液の色が水色であるため酸性だけれども緑色になるということでしょうか。

回答 質問423の回答もご覧下さい。市販のBTB溶液には2種類あります。1つ目は青色の水溶液であり、BTBが約0.04%、NaOHが約0.006%含まれています。BTBが純水よりも弱アルカリ水に溶け易いため、NaOHが微量添加されているのだと思います。このBTB溶液が手元にないこと、色の変化をはっきりさせるためBTB溶液を多めに添加したときNaOHによりpHが少し変化することを恐れて、使用しませんでした。2つ目は緑色の溶液であり、BTBの約0.1%がエタノール(約40.5%)－水(約59.4%)の混合溶媒に溶けています。BTBが水よりエタノールに溶けやすいため、混合溶媒にしているのだと思います。このBTB溶液も手元になく、さらに多めに添加したときエタノールによりpHや塩化銅の溶存状態(溶解度等)が少し変化することを恐れて、使用しませんでした。これら市販のBTB溶液を塩化銅(II)に添加したときの色は、紫色のBTB粉末のときと多分同じで緑色だと思います。その理由は、質問文中にあるとおりで、もともと液の色が水色であるため弱酸性だけれども緑色になるのだと思います。水色(青色)の絵の具と黄色の絵の具を混ぜたときに、緑色になるのと同じ現象(色の減法混色)です。なお、紫色のBTB粉末も市販されてい

て、BTBの純度は80%以上です。この粉末は純水(pH約6)に少し溶けて、薄い黄色の溶液になります。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：福山洋一 日時：2008年08月17日 01時06分10秒

芦田 実 様

よくわかりました。ありがとうございます。 福山洋一

名前：寺田 由美 日時：2008年08月16日 17時27分12秒

質問します。氷を水に入れるとひびが入るのはなぜですか？知りたいです。教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年08月16日 23時25分00秒

寺田 由美 様

質問558 質問します。氷を水に入れるとひびが入るのはなぜですか？知りたいです。教えてください。

回答 この質問は化学ではありません。詳細については物理学や製氷業者等の専門家に質問して下さい。氷を水に入れると、熱伝導度が悪いために氷の表面と内部で急激に温度差ができます。氷は温度によって膨張率(密度)が異なるため、表面と内部で膨張の程度が異なり、歪みを生じてひび割れるのだと思います。ガラスのコップに熱湯を注いだときにひび割れるのと同様の現象だと思います。氷を室温でゆっくり温めた場合には、表面と内部の温度差が小さいため、膨張の程度がほぼ同じになって、ひび割れ難いと思います。参考として下記のホームページもご覧下さい。

<http://www.icenet.or.jp/arekore02.htm>

http://www.nichirei.co.jp/kitchen/ice/ice_c01.html

<http://www5a.biglobe.ne.jp/~imaseki/hyogyo.htm>

<http://www.chu-rei.co.jp/tsukurikata5.html>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：窪田 僚 日時：2008年08月23日 14時54分44秒

「市販のアンモニア水の質量パーセント濃度は28%である。このアンモニア水の密度を 0.90g/cm^3 として次の問いに答えよ。0.10mol/Lのアンモニア水を300mL作るには、このアンモニア水が何mL必要か。」この問題はどのような手順で解けばいいのでしょうか。お忙しいのに申し訳ありませんが、お答え願います。

名前：芦田 実 日時：2008年08月24日 18時50分00秒

窪田 僚 様

質問559 「市販のアンモニア水の質量パーセント濃度は28%である。このアンモ

ニア水の密度を 0.90g/cm^3 として次の問いに答えよ. 0.10mol/L のアンモニア水を 300mL 作るには, このアンモニア水が何 mL 必要か.」この問題はどのような手順で解けばいいのでしょうか. お忙しいのに申し訳ありませんが, お答え願います.

回答 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. 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.

市販の濃アンモニア水を分取する体積が $X(\text{mL})$ だとすると, その質量は $X(\text{mL}) \times 0.90\text{g/mL}$ になり, その中に含まれるアンモニアの質量は $X(\text{mL}) \times 0.90\text{g/mL} \times 0.28$ になります. さらに, アンモニアのモル質量が 17g/mol ですから, アンモニアの物質量は $X(\text{mL}) \times 0.90\text{g/mL} \times 0.28 \div 17\text{g/mol}$ になります.

調製後の希アンモニア水中に含まれるアンモニアの物質量は $0.10\text{mol/L} \times 0.30\text{L}$ になり, これが調製前の濃アンモニア水中の値と等しくなります.

$$X(\text{mL}) \times 0.90\text{g/mL} \times 0.28 \div 17\text{g/mol} = 0.10\text{mol/L} \times 0.30\text{L}$$

$$\therefore X = 0.10\text{mol/L} \times 0.30\text{L} \times 17\text{g/mol} / (0.90\text{g/mL} \times 0.28) = 2.0\text{mL}$$

したがって, 市販の濃アンモニア水 2.0mL を純水で希釈して体積を 300mL にすれば(または純水 298.2mL で希釈すれば)調製できます.

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：2008年08月23日 17時08分07秒

芦田 実 様

現在, ナノチューブに内包するために, 前段階として, 熱処理して両端を開環させた未精製ナノチューブを超純水中に分散させた上で内包に取り組もうと考えています. そのため, まずナノチューブを超純水中に分散させた上で, ナノチューブの直径が伸縮するか確認するために, 乾燥させてラマン散乱測定を行いました. 今回未精製なのでDバンドおよびGバンドは確認出来ました. また, TEMでも, バンドルが確認されましたが, ナノチューブの伸縮モードを表すRBMの確認に至らず, 曲線が得られました. チューブ直径の伸縮を阻害している要因として, 乾燥させているので, 水の影響ではないと思うのですが, この原因がどうしても分かりません. また熱処理によって両端開環だけでなく, 欠陥も出来ると思いましたが, 熱処理の欠点についても教えていただけたらありがたいです. よろしくお願ひします.

名前：芦田 実 日時：2008年08月26日 12時25分00秒

佐藤真理子 様

質問560 芦田実様, 現在ナノチューブに内包するために, 前段階として, 熱処理して両端を開環させた未精製ナノチューブを超純水中に分散させた上で内包に取り組もうと考えています. そのため, まずナノチューブを超純水中に分散させた上で, ナノチューブの直径が伸縮するか確認するために, 乾燥させてラマン散乱測定を行いました. 今回未精製なのでDバンドおよびGバンドは確認出来ました. また, TEMでも, バンドルが確認されましたが, ナノチューブの伸縮モードを表すRBMの確認に至らず, 曲線が得られました. チューブ直径の伸縮を阻害している要因として, 乾燥させているので, 水の影響ではないと思うのですが, この原因がどうしても分かりません. また熱処理によって両端開環だけでなく, 欠陥も出来

ると思いますが、熱処理の欠点についても教えていただけたらありがたいです。よろしくお願ひします。

回答 このような実験を行ったことがありませんので、想像を含めて一般論で回答します。想像できる第1の原因は水が残っている影響です。対象物と水の相互作用が比較的弱いときに、水を蒸発させて乾燥するためには、一般に105℃～120℃の温度で1時間～2時間ほど加熱すると思います。または、もう少し温度を下げて減圧乾燥する方法もあると思います。ナノチューブの場合には毛細管現象等が強いでしょうから、適当な乾燥条件が分かりません。第2の原因として、反応性が比較的強い開環端が水と反応して、C-H、C-OHやC=O等に変化していることが想像できます。第3の原因として、熱処理して両端を開環させたとき等に生じたゴミがナノチューブ内に詰まっていることが想像できます。第4の原因として、ナノチューブが精製されていないため、不純物との相互作用が想像できます。第5の原因として、上の第1～第4の影響で伸縮周期が少し変化したことが想像できます。以上、考えられる原因を全てあげましたが、これらのうち複数が同時に関係しているかもしれません。後はご自分で考えて解決して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：パニ・ハム・ハサムニダ 日時：2008年08月20日 11時29分59秒

なにがこおりにとけるのが早いかを調べたいけど、なにをかければ良いか？

名前：芦田 実 日時：2008年09月04日 11時25分00秒

パニ・ハム・ハサムニダ 様

質問561 なにが氷にとけるのが早いかを調べたいけど、なにをかければ良いか？

回答 説明不足で質問文の意味がよく理解できません。氷に塩分などを溶かすには非常に低温にする必要があります。海水のような塩水でも最初のうちは、塩分を押し出して真水の状態で凍るからです(北極の氷)。

0℃よりも低い温度を得るために寒剤を捜しているならば、質問516の回答をご覧下さい。食塩(塩化ナトリウム)の固体を22.4質量%および氷を77.6質量%の割合(共融混合物や含氷晶の組成)で混合したときに最も低温(-21.2℃、共融点、含氷晶点)になります。当然ながら、混ぜる割合を変えれば温度(0℃～-21.2℃)が変わります。また、かき混ぜ方によって温度が変化する速さが変わります。塩化カルシウム(無水物として29.8質量%)を用いれば、もっと低温(-54.9℃)が得られます。

熱で氷を融かすものを捜しているならば、熱湯が適当だと思います。ただし、熱湯の量と温度によって氷が融ける速さが変わり、氷が融けきった後の温度も違います。また、かき混ぜ方によって氷が融ける速さが変わります。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：鉞 日時：2008年09月09日 21時04分54秒

B T B 溶液は、弱アルカリ性だと、何色になるのですか？

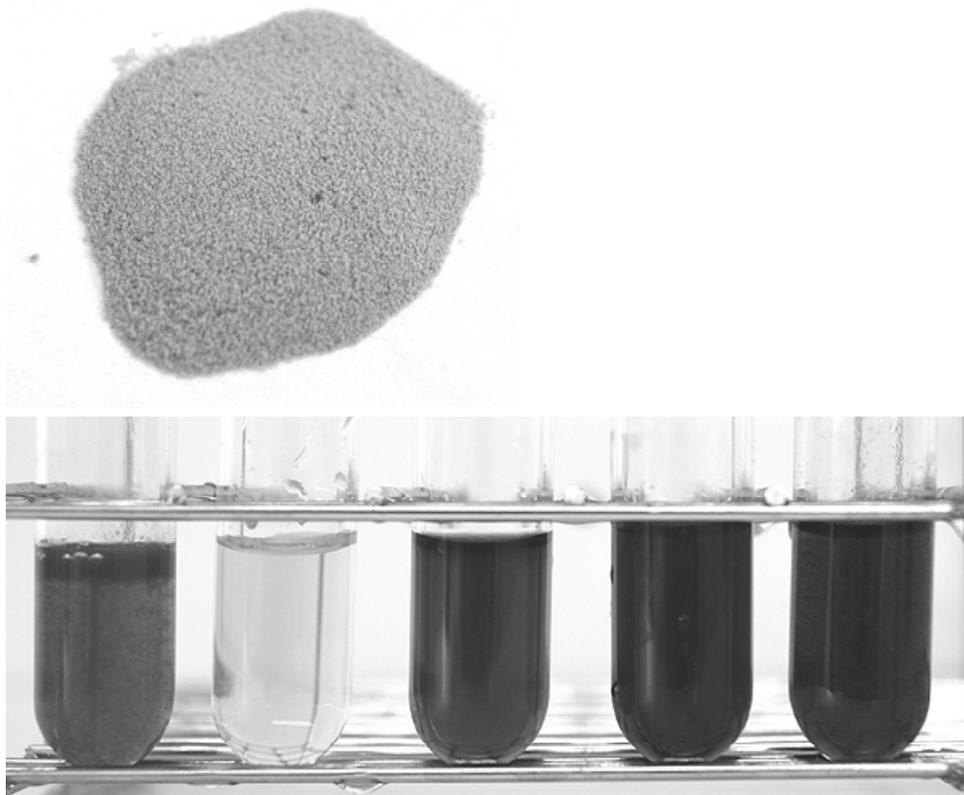
名前：芦田 実 日時：2008年09月10日 16時45分00秒

鉞 様

質問562 BTB溶液は、弱アルカリ性だと何色になるのですか

回答 純度の良いBTBの粉末は淡紫色～淡黄色です。水溶液中でBTBは、強酸性で赤色，酸性で黄色，中性で緑色，アルカリ性で青色，強アルカリ性で紫色になります。詳細については，例えば私のホームページの「驚きと感動をつたえる理科大好き先生の養成(化学研究室分のリンク先)」の下記アドレスをご覧ください。

<http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/rikasuki/rikasuki.htm>



黄色～緑色～青色と色が変わるメカニズムについて簡単に説明します。それ程強くない酸性においてBTBはほとんど黄色い状態で存在します。pHが中性に近づくにつれて、BTBの一部に青色の状態のものが現れ、水溶液は緑色がかかった黄色に見えるようになります。この理由は、BTBが酸・塩基の一種であるため、水素イオンや水酸化物イオンと化学平衡の状態になるためです。pHが大きくなるにつれて、青色の状態のものが増加し、中性付近の水溶液は黄色と青色が混ざった緑色に見えます。弱アルカリ性になると、さらに黄色のものが減少し、青色のものが増加していきます。それ程強くないアルカリ性において、BTBはほとんど青色の状態だけで存在するようになります。したがって、pHによって変化しますが、弱アルカリ性ではBTBは青みがかかった緑色～緑がかかった青色だと思います。赤色～黄色および青色～紫色の変化も類似した現象だと思います。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.komaba-s.tsukuba.ac.jp/ssh2/report/32b2.htm>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：木村 日時：2008年09月10日 15時39分26秒

お忙しい中申し訳ありませんが、以下の質問についてご解答下さい。油の自動酸化で過酸化物価の測定を0.005mol/Lチオ硫酸ナトリウムに濃度を変えて滴定した際の、過酸化物価(meq/kg)の計算方法を教えて下さい。0.01mol/Lで滴定した際の結果と相関が取れません。宜しくお願い致します。

名前： 芦田 実 日時：2008年09月10日 23時45分00秒

木村 様

質問563 お忙しい中申し訳ありませんが、以下の質問についてご解答下さい。油の自動酸化で過酸化物価の測定を0.005mol/Lチオ硫酸ナトリウムに濃度を変えて滴定した際の、過酸化物価(meq/kg)の計算方法を教えて下さい。0.01mol/Lで滴定した際の結果と相関が取れません。宜しくお願い致します。

回答 説明不足で、何が聞きたいのか全く理解できません。同じ試料を滴定したとき、原理的には0.005mol/Lチオ硫酸ナトリウムの滴定値が0.01mol/Lチオ硫酸ナトリウムの滴定値の2倍になるだけのはずですが、したがって、0.005mol/Lチオ硫酸ナトリウムのファクター(真の濃度への補正係数)および滴定値の1/2の値を用いて0.01mol/Lチオ硫酸ナトリウムの式で計算すれば、同じ過酸化物価になるはずですが。詳細については質問465の回答をご覧ください。もしも、2つの過酸化物価が一致しないならば、試薬調製時のミス、滴定実験における種々のミス、空試験(ブランクテスト)による滴定値の補正を実行していない等が考えられます。何れにしても、0.01mol/Lチオ硫酸ナトリウムの過酸化物価も信用できません。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前： 富澤秀夫 日時：2008年09月18日 18時27分38秒

チオ尿素の溶解熱を調べています。硝酸アンモニウムは出て来るのですが、チオ尿素の値は出てきません。チオ尿素の溶解熱を教えてください。

名前： 芦田 実 日時：2008年09月20日 12時25分00秒

富澤秀夫 様

質問564 チオ尿素の溶解熱を調べています。硝酸アンモニウムは出て来るのですが、チオ尿素の値は出てきません。チオ尿素の溶解熱を教えてください。

回答 チオ尿素の標準溶解エンタルピーは $\Delta H = +23.0 \text{ kJ/mol}$ (25°C, 水100molに溶解)です。参考として、尿素の標準溶解エンタルピーは $\Delta H = +15.4 \text{ kJ/mol}$ (25°C, 無限希釈)です。これらは実測値を外挿して求めた値だと思いますので、取り扱いに注意して下さい。水の量によって吸熱量が変わると思います。種々の物質の標準溶解エンタルピー等は化学便覧基礎編Ⅱ(丸善)に詳しく載っていますので、今後はそちらをご覧ください。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前： 富澤 秀夫 日時：2008年09月21日 15時21分14秒

色々お世話になり有難うございます。主題の件、チオ尿素の標準溶解エンタルピー

ーは吸熱ですからーではないでしょうか。確認致したく。

名前：芦田 実 日時：2008年09月21日 21時08分00秒

富澤 秀夫 様

質問564(追加) 色々お世話になり有難うございます。主題の件，チオ尿素の標準溶解エンタルピーは吸熱ですからーではないでしょうか。確認致したく。

回答 熱化学方程式で書いた訳ではありません。吸熱だから標準溶解エンタルピー ΔH が+なのです。化学便覧などで確認して下さい。

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：宮平 正子 日時：2008年09月07日 15時38分05秒

はじめまして。海水中のアミノ態窒素を定量したいのですが、壁にぶつかっています。海水がもともとpH8くらいなので、フェノールフタレインを数滴加えた瞬間にすでに淡桃色になってしまいます。その後、中性ホルマリン溶液を加えると若干無色に近づくのですが、ビュレットでN/10水酸化ナトリウム1滴加えただけで、また淡桃色に戻ってしまい、厳密な定量ができていない気がしません。このことを解決するにはどうしたらいいでしょうか。もしくは、ホルモール法以外に海水中のアミノ態窒素を定量できる良い方法はありますか？よろしくお願ひします。

名前：芦田 実 日時：2008年09月20日 15時55分00秒

宮平 正子 様

質問565 はじめまして。海水中のアミノ態窒素を定量したいのですが、壁にぶつかっています。海水がもともとpH8くらいなので、フェノールフタレインを数滴加えた瞬間にすでに淡桃色になってしまいます。その後、中性ホルマリン溶液を加えると若干無色に近づくのですが、ビュレットで0.1N水酸化ナトリウムを1滴加えただけで、また淡桃色に戻ってしまい、厳密な定量ができていない気がしません。このことを解決するにはどうしたらいいでしょうか。もしくは、ホルモール法以外に海水中のアミノ態窒素を定量できる良い方法はありますか？よろしくお願ひします。

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、分析化学、機器分析、有機化学や生化学の専門家に質問して下さい。または、分析機器の製造業者や食品関係の分析業者に問い合わせて下さい。ホルモール法で海水中のアミノ態窒素を定量するのは難しいのではないかと想像します。海水中に多量に存在するマグネシウムイオンやカルシウムイオン等が分析を妨害することはありませんか。また、ホルモール法で定量できるほど海水中にアミノ態窒素が含まれているのでしょうか。アミノ態窒素を定量する方法には、アミノ酸全自動分析法、蛍光分析法、ホルモール法(電位差自動滴定装置)、バンスライク法等があるそうです。

アミノ酸全自動分析装置では、イオン交換クロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーにより試料中の種々のアミノ酸を分離し、ニンヒドリン法やo-フタルアルデヒド法等によって検出・定量しているそうです。極微量のアミノ酸も検出できるそうです。ただし、タンパク質やペプチド等については、分析の前処理と

して加水分解する必要があるそうです。できる限り調べましたが、海水中の無機イオン等を前処理として除去する必要があるかどうかは分かりませんでした。詳細については、やはり分析機器や食品関係の専門家に問い合わせして下さい。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.jeol.co.jp/science/lc/principle.html>

<http://www.j-shiyaku.or.jp/home/reagents/s3-4.html>

<http://www.chem-station.com/yukitopics/aminoacid.htm>

<http://133.50.99.65/amino/aaa.html>

<http://www.jftrl.or.jp/modules/contents2/content/index.php?id=29#a07>

<http://www.jftrl.or.jp/modules/contents2/content/fpdf/013.pdf>

<http://www.jftrl.or.jp/modules/contents2/content/fpdf/014.pdf>

<http://www.jftrl.or.jp/modules/contents2/content/fpdf/063.pdf>

http://www.geocities.jp/choji_kashima/FoodsChem/FoodsChem6.pdf

<http://www.kyoto-kem.com/ja/pdf/industry/food/TIF-99306.pdf>

<http://www.kyoto-kem.com/ja/pdf/industry/food/TIF-99350.pdf>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：りょうた 日時：2008年10月02日 20時20分29秒

ホウ酸と石灰水を中和させてでてくる物

名前：芦田 実 日時：2008年10月05日 22時45分00秒

りょうた 様

質問566 ホウ酸と石灰水を中和させて出てくる物は何ですか。

回答 ホウ酸 $B(OH)_3$ と石灰水(水酸化カルシウム水溶液) $Ca(OH)_2$ を中和させたとき生じる物質はホウ酸カルシウムだと思います。化学式としては $Ca[B_3O_4(OH)_3]$ や $Ca(BO_2)_2$ が考えられますが、どちらが主に生じるかは良く分かりませんでした。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：まゆ 日時：2008年10月06日 17時52分00秒

酸化ロジウム(Rh_2O_3)の黒色粉末を塩化ロジウム(Ⅲ)や硝酸ロジウム(Ⅲ)に変えたいのですが、辞書によっては「酸、王水に不溶」や「HClと反応して $RhCl_3$ になる」などと書いてあります。温度条件などは何も記載されていません。”酸に溶けないが反応する”とはどういうことなのでしょう、HClガスを使用するという事なのでしょう。現在、5日間室温で濃塩酸中でかくはんしていますが、溶ける気配がありません。このままかくはんし続ければ溶けるのでしょうか。ここに記載した方法の詳細や他の方法、参考に出来るような反応でも構いませんので詳しくご存知でしたら教えてください。よろしくお願い致します。

名前：芦田 実 日時：2008年10月08日 14時45分00秒

まゆ 様

質問567 酸化ロジウム(Rh_2O_3)の黒色粉末を塩化ロジウム(Ⅲ)や硝酸ロジウム

(Ⅲ)に変えたいのですが、辞書によっては「酸、王水に不溶」や「HClと反応してRhCl₃になる」などと書いてあります。温度条件などは何も記載されていません。”酸に溶けないが反応する”とはどういうことなのでしょう、HClガスを使用することなのでしょう。現在、5日間室温で濃塩酸中でかくはんしていますが、溶ける気配がありません。このままかくはんし続ければ溶けるのでしょうか。ここに記載した方法の詳細や他の方法、参考に来るような反応でも構いませんので詳しくご存知でしたら教えてください。よろしくお願い致します。

回答 5日間も経っているのですから、濃塩酸には溶解しないと思います。「理化学辞典 第5版」岩波には王水のみで溶解すると記載されています。しかし、王水は酸化して溶解しますので、ロジウム(Ⅳ)またはロジウム(Ⅵ)の塩に変化すると考えられます。さらに、王水から分離するときには水酸化物や酸化物に戻る恐れがあります。それよりも、市販の塩化ロジウム(Ⅲ)または硝酸ロジウム(Ⅲ)を購入するほうが早くて確実です。高純度の物が1g当たり2～3万円で購入できると思います。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：まゆ **日時：2008年10月09日 13時10分03秒**

芦田 実 様

回答ありがとうございます。参考にさせていただきます。酸化ロジウムをすでに購入してしまいましたのでその反応を調べているところです。王水にも浸して1ヶ月近くなりますが変化した様子はあまりないようです。酸化ロジウムからの反応で、他にも何か出てきましたら、そのときは是非また教えてください。

名前：ゆい **日時：2008年10月12日 17時04分37秒**

赤錆や黒錆は酸化鉄の成分なんですか？

名前：芦田 実 **日時：2008年10月12日 20時10分00秒**

ゆい 様

質問568 赤錆や黒錆は酸化鉄の成分なんですか？

回答 赤錆(赤鉄鉱、ヘマタイト等)は水酸化鉄(Ⅲ)Fe(OH)₃やオキシ水酸化鉄(Ⅲ)FeO(OH)または三酸化二鉄Fe₂O₃等だと言われています。これらは似た様な化合物であり、含水量(加熱状態)が違うだけです。実際の赤錆には、これらの化合物が混ざっている可能性があります。黒錆(磁鉄鉱、マグネタイト等)は水酸化鉄(Ⅱ)鉄(Ⅲ)Fe(OH)₂・Fe(OH)₃または四酸化三鉄Fe₃O₄等だと言われています。やはり、これらは似た様な化合物であり、含水量が違うだけです。また、実際の黒錆には、これらの化合物が混ざっている可能性があります。以上の様に、赤錆や黒錆が酸化鉄の成分と言うよりは、むしろ逆の包含関係になっています。水酸化鉄や酸化鉄が赤錆や黒錆の成分です。

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：mayu **日時：2008年10月15日 16時16分34秒**

ヨウ素液が反応し、青紫色になるときの化学反応式を教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年10月30日 00時20分00秒

mayu 様

質問569 ヨウ素液が反応し、青紫色になるときの化学反応式を教えてください

回答 質問文中にヨウ素液の反応相手が書かれていません。質問箱の注意書きに書いてあるように、このような質問は本来なら削除対象です。褐色のヨウ素液が化学反応しても、無色のヨウ化物イオン、無色の次亜ヨウ素酸イオン、無色のヨウ素酸イオンおよびそれらの化合物等になるだけです。したがって、青紫色になるときの化学反応式はほとんど考えられません。

ヨウ素は黒紫色の固体であり、昇華し易く紫色の蒸気を生じます。二硫化炭素、クロロホルム、四塩化炭素やヘキサンに溶けて赤紫色を呈し、ベンゼン、アルコールやエーテルに溶けて褐色を呈します。これらの色の違いは化学反応によるものではなく、有機溶媒(疎水環境)中におけるヨウ素の存在状態が少し違うためだと思います。また、アミロース(デンプンの一種)と作用して青色を、アミロペクチン(デンプンの一種)とは赤色を、デンプンと似た化合物であるグリコーゲンとは褐色を呈します。これらの呈色も化学反応によるものではありません。例えば、ヨウ素デンプン反応の呈色メカニズムは、デンプンの鎖状分子がらせん構造をとり、そのらせんの内部に三ヨウ化物イオンや五ヨウ化物イオンが入り込む(包接化合物)ためと考えられています。ヨウ素デンプン反応の詳細については、例えば下記のホームページをご覧ください。

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/info/WakuwakuH15/Wakuwaku14.pdf>

<http://www8.plala.or.jp/grasia/denpun/denpun2007.pdf>

http://www.toray.co.jp/tsf/rika/pdf/rik_073.pdf

<http://www8.plala.or.jp/grasia/bunshi/bunsi0705.pdf>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前：たけだて 日時：2008年10月31日 17時14分08秒

中性リン酸塩pH標準液とフタル酸塩pH標準液の取り扱い上の注意点が知りたいのですが。

名前：芦田 実 日時：2008年11月05日 23時50分00秒

たけだて 様

質問570 中性リン酸塩pH標準液とフタル酸塩pH標準液の取り扱い上の注意点を教えてください。

回答 これらの水溶液は毒物・劇物や有害物質または危険物等には該当しませんので、一般的な点を注意すれば良いと思います。例えば、必要に応じて保護手袋や保護眼鏡を使用する。もしも、眼に入った場合や皮膚に付いた場合には流水で十分に洗い流す。吸入した場合には鼻をかみ、うがいをする。飲み込んだ場合には多量の水を飲ませて吐かせる。中性リン酸塩pH標準液を廃棄するときは大量の水で希釈して下水に流す。このとき、リンの排出基準(栄養塩類による富栄養化の問題等)に注意する。フタル酸塩pH標準液を廃棄するときはアルカリで中和した

後、大量の水で希釈して下水に流す。参考として、例えば下記のホームページの製品安全データシートMSDS等もご覧下さい。

<http://www.j-shiyaku.or.jp/home/msds/>

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

<http://www.siyaku.com/>

埼玉大学教育学部理科教育講座

芦田 実

名前：閑野 孝之 日時：2008年11月06日 20時52分03秒

SO₂の濃度70m³Nをppmで表現するための単位換算式を教えてください。

名前：芦田 実 日時：2008年11月08日 11時35分00秒

閑野 孝之 様

質問571 SO₂の濃度70m³Nをppmで表現するための単位換算式を教えてください。

回答 質問中のSO₂ 70m³Nは、標準状態(0°C, 1 atm)におけるSO₂の体積が70m³であることを意味しているだけであり、体積であって濃度ではありません。したがって、データがこれだけでは、濃度の単位の一つであるppm(体積百万分率)に換算することは不可能です。一般論としては、目的のガスの体積(m³N)を、それを含む全てのガスの体積(m³N, 排気ガスの総体積?)で割って、百万倍すればppmが求まります。なお、水蒸気等を除去するかどうかは、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：閑野 孝之 日時：2008年11月08日 14時44分57秒

芦田 様

参考になりました。ありがとうございました。

名前：白木康一 日時：2008年10月17日 21時08分00秒

過酸化水素測定の際に用いる溶媒にクロロホルム及び氷酢酸を用いる理由と混液として用いる理由をお教え下さい。よろしく願いいたします。

名前：芦田 実 日時：2008年11月08日 17時10分00秒

白木康一 様

質問572 過酸化水素測定の際に用いる溶媒にクロロホルムおよび氷酢酸を用いる理由と混液として用いる理由をお教え下さい。よろしく願いいたします。

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、食品化学や有機化学の専門家に質問して下さい。または、食品関係の分析業者に問い合わせして下さい。できる限り調べましたが、明確な回答が分かりませんでしたので、想像で回答します。

溶媒にクロロホルムと氷酢酸の混合物を用いる理由は、まず第1に試料の油脂を溶かすためだと思います。油脂が溶けなければ、実験がうまくいきません。実

験では次にヨウ化カリウムを加え、生じたヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定していると思います。これらの薬品は水溶液になっていませんか。油脂を溶かした溶液とヨウ化カリウムを溶かした溶液およびチオ硫酸ナトリウムを溶かした溶液が混ざらないと、実験がうまくいきません。さらに、油脂を溶かす溶媒がクロロホルム単独ですと、水との相互溶解度が小さく、2相に分かれてしまうと思います。一方、酢酸はどんな割合でも水と自由に混合します。そこで、第2の理由として水溶液と混合させるために、極性の混合溶媒を使用していると思います。

水中で反応させると、酸性とアルカリ性でチオ硫酸イオンの酸化・還元反応が変わります。酸性では1段階で定量的に反応しますが、アルカリ性では例えばチオ硫酸イオン→亜硫酸イオン→硫酸イオンの様に多段階で反応すると想像します。このとき、定量的に反応するかどうかは、実験したことがないので分かりません。さらに、アルカリ性ではヨウ素が水と反応してヨウ素イオンと次亜ヨウ素酸イオンに不均化(平衡反応)し、指示薬のデンプンとの間のヨウ素デンプン反応による発色が起こり難く(薄く)なると思います。過酸化剤の測定は完全な水中で行うわけではありませので、以上の様な反応が水中と全く同じに起こるとは限りませんが、第3の理由としてこれらのことが考えられます。その他に第4の理由として、油脂、ヨウ化カリウム、ヨウ素、チオ硫酸ナトリウム等と混合溶媒が化学反応しないことが考えられます。これらが反応するならば、実験がうまくいきません。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：白木康一 日時：2008年11月09日 10時24分00秒

芦田 実 様

大変参考になりました。ありがとうございました。

名前：尾関有香 日時：2008年11月11日 20時34分05秒

すみません、先ほど姓名とアドレスを入れずに書き込んでしまったのもう一度書き込みをさせて頂きました。シュウ酸と過マンガン酸イオンの酸化還元滴定の実験で、希硫酸を加えるのはなぜですか？塩酸で代用はできないかとかいう以前に、そもそもなぜ硫酸を加えるのか分かりません。参考書で調べたのですが載っていなかったのを教えてもらえるとありがたいです。

名前：芦田 実 日時：2008年11月12日 19時45分00秒

尾関有香 様

質問573 シュウ酸と過マンガン酸イオンの酸化・還元滴定の実験で、希硫酸を加えるのはなぜですか？塩酸で代用はできないかとかいう以前に、そもそもなぜ硫酸を加えるのか分かりません。参考書で調べたのですが載っていなかったのを教えてもらえるとありがたいです。

回答 過マンガン酸イオンの酸化・還元反応は、酸性と塩基性や中性で反応メカニズムが変化します。酸性では紫色の過マンガン酸イオンがほとんど無色のマンガニオンにまで還元されます。一方、塩基性や中性では過マンガン酸イオンが黒色～褐色の二酸化マンガニオンに変化したところで、反応が止まってしまいます。二酸化マンガニオンが水に溶けず濁りを生じますので、滴定がうまくいかないと思います。硫酸酸性でも最初から大量の過マンガン酸カリウムを滴下すると、二酸化

マンガンができて褐色の濁りを生じます。硫酸の代わりに塩酸を使用すると、塩素イオンが酸化されて塩素ガスを生じる余計な反応がゆっくりと起こります。それゆえ、滴定値が信用できなくなります。なお、硫酸の代わりに硝酸を使用すると、還元剤によっては硝酸が酸化作用を起こし、滴定がうまくいかないことがあります。詳細については、質問532, 381, 189, 171, 117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：尾関有香 日時：2008年11月13日 20時06分40秒

芦田様

お返事ありがとうございました。詳しく説明して頂きとても参考になりました。高校で、実験をしたはいいものの、一つ一つの操作の意味が分からずにとまどっていました。あと、すみません、まだこの実験に関して気になることがあるのですが、実験の際ビーカーの過マンガン酸カリウム水溶液をお湯で温めながら反応を見たのですが、高温にするのは何故ですか？もしよろしければ教えて頂けると有難いです。

尾関有香

名前：芦田 実 日時：2008年11月14日 17時25分00秒

尾関有香 様

質問573(追加) 芦田様、お返事ありがとうございました。詳しく説明して頂きとても参考になりました。高校で、実験をしたはいいものの、一つ一つの操作の意味が分からずにとまどっていました。あと、すみません、まだこの実験に関して気になることがあるのですが、実験の際ビーカーの過マンガン酸カリウム水溶液をお湯で温めながら反応を見たのですが、高温にするのは何故ですか？もしよろしければ教えて頂けると有難いです。

回答 高温にする理由は、シュウ酸と過マンガン酸イオンの酸化還元反応の速度が遅いので、温度を上げて反応速度を大きくするためです。温度が低いと、実験に長い時間がかかったり、二酸化マンガンができて実験がうまくいかない恐れがあります。しかし、加熱し過ぎると、シュウ酸や過マンガン酸イオンが熱分解する恐れがあります。さらに、湯気が出たり飛沫が飛び散って、シュウ酸の物質量(mol)が減少する恐れがあります。詳細については、質問171の回答(過去の質問と回答 頁1)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：天野 精二 日時：2008年10月09日 09時23分48秒

芦田先生

おはようございます。6月まで教育学部の総務係でお世話になりました天野です。改修した新しい校舎には、慣れてきた頃でしょうか。実は、子供の理科の勉強を見ていて、以下の3つの疑問があります。お忙しいところ申し訳ございませんが、ご教授願いますでしょうか。

1. 原子の大きさのうち半径(電子殻の半径)は、原子核の約 10^5 乗倍と聞き

ましたが、どの原子も同じなのではないでしょうか。ビー玉（原子核のイメージ）の1 km先を電子が回っているイメージと聞きました。もし、原子の大きさが違うとすると、原子核の約10の5乗倍ほどの原子が基準なのではないでしょうか。

2. 上の1に類似しますが、水素の原子の大きさを1とすると、他の原子の大きさは、2～4倍という話も聞きました。同じK殻だけのヘリウムも原子の大きさが水素の2倍になっていると聞きましたが、どうしてでしょうか。

3. ネオンやアルゴンに高電圧をかけると、光る（ネオンサインなど）のは、どのような仕組みなのではないでしょうか。希ガスは、反応しない元素というイメージがありますが、希ガスが光るのに、向いている特性があるのでしょうか。

よろしく申し上げます。子供と勉強を一緒にしながら、日常生活に化学がとても関連していることに気づき、化学の楽しさが少しずつわかってきました。

天野 精二

名前：芦田 実 日時：2008年11月17日 00時15分00秒

天野 精二 様

質問574 芦田先生、おはようございます。6月まで教育学部の総務係でお世話になりました天野です。改修した新しい校舎には、慣れてきた頃でしょうか。実は、子供の理科の勉強を見ていて、以下の3つの疑問があります。お忙しいところ申し訳ございませんが、ご教授願いますでしょうか。

1. 原子の大きさのうち半径（電子殻の半径）は、原子核の約10の5乗倍と聞きましたが、どの原子も同じなのではないでしょうか。ビー玉（原子核のイメージ）の1 km先を電子が回っているイメージと聞きました。もし、原子の大きさが違うとすると、原子核の約10の5乗倍ほどの原子が基準なのではないでしょうか。

2. 上の1に類似しますが、水素の原子の大きさを1とすると、他の原子の大きさは、2～4倍という話も聞きました。同じK殻だけのヘリウムも原子の大きさが水素の2倍になっていると聞きましたが、どうしてでしょうか。

3. ネオンやアルゴンに高電圧をかけると、光る（ネオンサイン等）のは、どのような仕組みなのではないでしょうか。希ガスは、反応しない元素というイメージがありますが、希ガスが光るのに、向いている特性があるのでしょうか。

よろしく申し上げます。子供と勉強を一緒にしながら、日常生活に化学がとても関連していることに気づき、化学の楽しさが少しずつわかってきました。

回答 回答が遅くなってしまって、大変申し訳ありません。この質問は高度な専門的内容を含んでいます。詳細については、核物理学、量子物理学や量子化学等の専門家に質問してください。想像を含めて回答しますが、不正確な点や誤りを含んでいる恐れがあります。

1番目の質問について、原子半径は最外殻の電子軌道の半径（電子が確率的に多く存在する空間的位置）で定義すると思います。原子によって原子核の大きさ（陽子や中性子の数、小さなビー玉の集まり？）が違い、電子殻の数（K殻、L殻、M殻等）や軌道の数と形（s軌道、p軌道、d軌道等）も違いますので、単純には比較できないかもしれませんが、多少の違いはあっても、質問文中のイメージはほぼ合っていると思います。10の5乗倍の違いに比べれば、原子核の大きさや最外殻の電子軌道半径が数倍程度違っても問題にならないと思います。2番目の質問について、電子殻の大きさ（軌道半径）は固定されている訳ではなく、陽子や電子の数が変わるとフレキシブルに膨張・収縮します。ある1つの電子（負電荷）が存在する位置（軌道半径）は、原子核の陽子（正電荷）から引きつけられる力と他の電子から反発される力が釣り合った位置になります。したがって、同一周期ならば希ガスを除いて周期表を右に行くほど原子の大きさが小さくなり

ます。この理由は、電子が存在する最外殻が変わらないのに、陽子の数が増えるために原子核からの引力が強くなり、全ての電子殻が収縮するためだと思います。同一周期でも希ガスになると原子半径が少し大きくなるのは、最外殻が満員になって、電子同士の反発が強くなるためだと思います。例えば別の現象として、最外殻が変わらなくても、原子が陽イオンになると半径が小さくなり、陰イオンになると半径が大きくなります。3番目の質問は、希ガスを封入した管に高電圧をかけたために放電現象が起こった（電気が流れた）ためだと思います。原子に外からエネルギー（放電、光等）を与えると、（外殻の）電子がそのエネルギーを吸収し、外側の空の軌道にせん移し（飛び移り）ます。電子が再び元の軌道にせん移す（戻）るときに、先ほど吸収した余分なエネルギーを光の形で放出します。これがネオンサイン等が発光する原理であり、化学反応ではありません。花火の種々の色（炎色反応）も同じ原理です。希ガスがネオンサインに向いているのは、まさに反応しないガスだからネオンサインの寿命が長くなるためだと思います。反応し易いガスならば、放電の高エネルギーによって管壁や電極等と反応して、直ぐに寿命が尽きてしまいます。液体や固体の物質を封入した場合には、気体の様に均一に分散し難いので、発光効率が悪く発光ムラができると思います。さらに、放電による熱膨張と破損の問題も起こりそうです。以上の1～3の参考として、質問393, 176, 166, 83, 79, 11, 5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：天野 精二 日時：2008年11月17日 12時06分22秒

芦田先生

ありがとうございました。メールの送信時間を見て、びっくりしました。

最近、子供も化学に少しずつ興味をもってきたので、今回の大きさ等についても難しいかも知れませんが、子供に説明したいと思います。

先週、埼玉大学に行く機会がありましたが、やはりきれいな校舎はいいですね。今後よろしく願います。

名前：山本 太一 日時：2008年11月17日 02時06分17秒

多忙のところ申し訳ありません。芦田様が過去に回答された、189番についての質問です。式(5)、式(6)にそれぞれ0.158V、1.96Vとありますが、なぜこの二つだけ符号がないのでしょうか。回答お願いいたします。

名前：芦田 実 日時：2008年11月17日 12時05分00秒

山本 太一 様

質問575 多忙のところ申し訳ありません。芦田様が過去に回答された、189番についての質問です。式(5)、式(6)にそれぞれ0.158V、1.96Vとありますが、なぜこの二つだけ符号がないのでしょうか。回答お願いいたします。

回答 ご指摘有り難うございました。質問189の回答を修正しておきました。通常の規則では、正符号(+)は省略しても良いことになっています。また、省略するほうが普通です。私は強調するために、あえて正符号(+)を付けているだけです。当たり前すぎて、式(5)、式(6)の付け忘れに気づかなかっただけです。

埼玉大学教育学部理科教育講座

名前：村田 由香 日時：2008年11月15日 16時08分03秒

下記の質問は、質問243と類似していて回答する意味がないので一度削除しましたが、2008年11月17日に再度の問い合わせがあり、さらに2008年11月17日に別の人から同じ質問あったために復活させました。

シュウ酸と過マンガン酸イオンの酸化還元滴定の実験で、滴定の最初に反応が進行しがたいのはどうしてでしょうか？教えていただけると幸いです。

名前：村田 由香 日時：2008年11月17日 13時08分26秒

すみません。先日、質問した者なのですが、質問243に書いてあると言われたのですがそれは、どこに書いてあるのですか？「質問回答一覧」には最高質問213までしか書いてませんし、「過去の質問と回答 頁1」には質問344～575しかありません。「過去の質問と回答 頁2」はクリックできません。教えていただけると幸いです。お願いします。

名前：水野 真巳子 日時：2008年11月17日 15時36分13秒

先日学校で酸化還元滴定の実験をしたんですが、シュウ酸水溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を滴下すると、はじめは反応がおきにくいですが、滴下が多くなると反応が進みやすくなるのはなぜでしょうか。色々調べてみたんですが、よくわかりません。教えていただけないでしょうか。宜しくお願いします。

名前：芦田 実 日時：2008年11月17日 17時55分00秒

水野 真巳子 様、 村田 由香 様

削除していた2008年11月15日付の質問も復活させました。

質問576 先日学校で酸化還元滴定の実験をしたんですが、シュウ酸水溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を滴下すると、はじめは反応がおきにくいですが、滴下が多くなると反応が進みやすくなるのはなぜでしょうか。色々調べてみたんですが、よくわかりません。教えていただけないでしょうか。宜しくお願いします。

シュウ酸と過マンガン酸イオンの酸化還元滴定の実験で、滴定の最初に反応が進行しがたいのはどうしてでしょうか？教えていただけると幸いです。

すみません。先日、質問した者なのですが、質問243に書いてあると言われたのですがそれは、どこに書いてあるのですか？「質問回答一覧」には最高質問213までしか書いてませんし、「過去の質問と回答 頁1」には質問344～575しかありません。「過去の質問と回答 頁2」はクリックできません。教えていただけると幸いです。お願いします。

回答 この反応では、マンガン(II)イオンが一度できると、その触媒作用により反応速度が促進されると言われています。しかし、その反応メカニズムは良く分かりません。詳細については、質問243の回答をご覧ください。質問記入ボックスの下には、最近の質問576～質問344(上が新しく、下が古い)が表示されています。

「過去の質問と回答 頁1」をクリックすると、質問記入ボックスが消えて、質

問343～質問1(上が新しく,下が古い)が表示されます. また,参考として下記のホームページもご覧下さい.

http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/uebung/mohr_note01.htm

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/uebung/inorgsyn/kmno4syn.htm>

埼玉大学教育学部理科教育講座
芦田 実

名前: 水野 真巳子 日時: 2008年11月19日 16時11分44秒

お忙しいところ, どうもありがとうございました. 参考になりました.

Ⅲ. ホームページの開発

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

あなたは  人目の訪問者です (H20.09.19 改訂) [戻る](#)

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. 2008.07.19
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)	過酸化水素水(試行版)
固体無水物の溶解度 ショ糖, NaCl, KCl, KBr, NaHCO ₃ , KHCO ₃ , ホウ酸 H ₃ BO ₃ , NaNO ₃ , KNO ₃	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

参考資料 外に出ます. 戻るにはブラウザ(Internet Explorer や Netscape Navigator 等)のボタンを使って下さい.	
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(英文)	二酸化炭素と石灰水
固体無水物の溶解度	

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) ダウンロード
操作方法(ろ過, 洗浄)	酸化・還元滴定(KMnO₄) ダウンロード
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)

参考資料 外に出ます. 戻るにはブラウザ(Internet Explorer や Netscape Navigator 等)のボタンを使って下さい.	
酸・塩基滴定(2価, 1価)	

図 溶液の作り方および化学実験のシミュレーションのメニュー(一部)

1. 溶液の濃度計算と調製方法の自動サービス

本年度は下図の「過酸化水素水」を試作した。さらに、「ミョウバンとその関連物質の溶解度と温度の関係（溶解度曲線）」を試作中である（図省略）。これらは小・中学校における理科実験の準備等に活用できよう。化学的性質（酸素発生量）、計算方法、調製方法、注意事項も説明している。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。

過酸化水素水の作り方 **H₂O₂** **H₂O₂** 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. 2008.09.18

76.35	423.75	500.0	5.0	1.495	計算値消去
H ₂ O ₂ 体積(mL)	希釈水体積(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=508.5 g 溶液の密度=1.017 g/mL

濃度を換算するときは [百分率濃度(%)] か [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。 市販品等の百分率濃度(%)

市販品濃度はチェックするか、数値入力して下さい。 30% 35% 45% 60% 100% 他

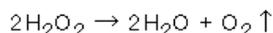
百分率濃度(%)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	27.5	30.0販	32.5
モル濃度(mol/L)	0.295	0.592	0.891	1.192	1.495	3.04	4.639	6.295	8.01	8.891	9.788	10.702
溶液密度(g/mL)	1.003	1.007	1.01	1.013	1.017	1.034	1.052	1.07	1.09	1.1	1.11	1.12
溶液/希釈水	1.031	1.064	1.1	1.139	1.18	1.451	1.902	2.803	5.506	10.913	9000.0	-10.715
百分率濃度(%)	35.0	37.5	40.0	42.5	45.0	47.5	50.0	55.0	57.5	60.0	62.5	65.0
モル濃度(mol/L)	11.632	12.579	13.544	14.527	15.528	16.548	17.587	19.723	20.821	21.939	23.079	24.24
溶液密度(g/mL)	1.13	1.141	1.152	1.163	1.174	1.185	1.196	1.22	1.232	1.244	1.256	1.268
溶液/希釈水	-5.308	-3.506	-2.605	-2.064	-1.704	-1.447	-1.254	-0.984	-0.886	-0.804	-0.735	-0.676
百分率濃度(%)	70.0	75.0	80.0	85.0	90.0	95.0	97.5	100.0				
モル濃度(mol/L)	26.626	29.102	31.671	34.335	37.097	39.961	41.431	42.929				
溶液密度(g/mL)	1.294	1.32	1.346	1.374	1.402	1.431	1.445	1.46				
溶液/希釈水	-0.58	-0.505	-0.446	-0.397	-0.357	-0.323	-0.307	-0.293				

H₂O₂ H₂O₂

※ 溶液密度は計算値です。

酸素の発生量

二酸化マンガン MnO₂ 等を触媒にして、過酸化水素 H₂O₂ を分解すると酸素 O₂ を発生します。



過酸化水素水の体積を V_A (mL)、濃度を W_C (mass%)、密度を D_C (g/mL)とします。過酸化水素のモル質量(分子量)を F (= 34.01 g/mol)、標準状態における気体1 molの体積を V_S (= 22400 mL/mol)とすると、発生する酸素の体積 V_O (mL)は次式で計算できます。

$$V_O = V_A D_C W_C V_S / (200 F)$$

酸素発生量の計算値 V_O を下表に示します。実測した体積(約25℃)は表の値の95%~100%になりました。酸素を捕集するときの損失を考慮すると、使用できる量はさらに少なくなります。

表1 酸素発生量の計算値 V_O (mL)

H ₂ O ₂ 濃度 W _C (mass%)	密度D _C (g/mL)	H ₂ O ₂ 体積V _A (mL)												
		5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
3.00	1.01	49.9	99.8	150	200	249	299	399	499	599	698	798	898	998
5.00	1.02	84.0	168	252	336	420	504	672	840	1008	1176	1344	1512	1680
10.0	1.03	170	339	509	678	848	1018	1357	1696	2035	2374	2714	3053	3392

図 過酸化水素水の作り方（濃度計算と調製方法、一部）

2. 化学実験のシミュレーション

本年度は「酸・塩基滴定(混合滴定)」と「酸化・還元滴定(KMnO₄)」の2つを制作した。これらは定量分析の重要な実験であり、次の参考資料に詳細を載せる。

IV. 参考資料（研究発表）

次頁から研究発表で報告済みの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

ーシュウ酸水溶液およびシュウ酸ナトリウム水溶液ー

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@mail.saitama-u.ac.jp

Automatic Services of Calculating Data and for the Preparation of Solutions by Using Internet: - Oxalic Acid Aqueous Solution and Sodium Oxalate Aqueous Solution -

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など[文献2~7]を開始している。質問箱は閲覧数や質問の回答数が最盛期を過ぎたように思える(閲覧数は最盛期に約 54000 件/年, 最近は約 27000 件/年で, 回答数は最盛期に 141 件/年, 最近は 64 件/年である)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2~6]の自動サービスを行っている。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しているので, 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。

前報では, 塩化ナトリウム水溶液[文献2], 酢酸, 塩酸, アンモニア水, 水酸化ナトリウム水溶液[以上が文献3], 硝酸, 硫酸[以上が文献4], 固体無水物の溶解度[文献5], 二酸化炭素と石灰水[文献6]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, 次に利用度の高いと思われるシュウ酸水溶液およびシュウ酸ナトリウム水溶液を開発し, ホームページで公開することにした。これらの水溶液は酸・塩基滴定や酸化・還元滴定の一次標準試薬として重要であり, 特に高等学校や大学等の化学実験の準備に役立つと考えられる。

2. 利用者の操作方法

ここでは、シュウ酸水溶液の調製方法を中心に説明する。「溶液の作り方(濃度計算と調製方法)」[文献8]のメニューから「シュウ酸水溶液」[文献9]をクリックすると、最初の画面(図1)が表示される。同様に「シュウ酸ナトリウム水溶液」[文献10]を選択した場合にも、最初の画面(図2)が表示される(操作方法は、以下のシュウ酸水溶液の場合とほぼ同様である)。シュウ酸水溶液では、一番上の5つのテキストボックスとその真下のボタンが対応している。市販の高純度シュウ酸は二水和物なので濃度計算するとき、これに含まれる結晶水の量と溶解に使用する純水の量を区別する必要がある。そこで、溶解に使用する純水のことを「溶解水」と以後呼ぶことにする。シュウ酸二水和物の質量と溶解水の体積から水溶液の濃度を計算する場合や、濃度と水溶液の体積から水溶液を調製するために必要なシュウ酸二水和物の質量と溶解水の体積を求める場合には、2つのテキストボックスに数値(例えば、質量百分率濃度と溶解後の溶液体積)を半角文字で入力する。そして、どれか空のテキストボックスの真下のボタン(例えば、シュウ酸の質量)を押す。このとき、押したボタンの真上のテキストボックスに数値が入力されていても、入力されていないものとして扱われる。プログラムが自動的に空のテキストボックス全ての数値を計算して、緑色の文字で表示する(図3)。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。

このプログラムは、濃度の計算方法を全く知らない人が使用することを想定しているので、でたらめに操作しても可能な限り動くように考慮している。その1つとして、上述のように2つのテキストボックスに数値を入力すれば計算できるわけだが、3つ以上のテキストボックスに数値を入力してもプログラムは動くようにしている。ただし、計算は2つの数値を採用して行う。そのときの優先順位を表1に示す(シュウ酸ナトリウムでも優先順位は同様である)。3つ以上の数値を入力する場合には、採用されなかった数値が計算により変化しない(すなわち、でたらめな数値ではない)ことが望ましい。再び計算する前に、全部の数値または計算値のみを右端のボタンで消去できる。なお、数値を消去せずに、前回の数値の1つを変更してボタンを押しても、変更した値が採用の優先順位によって元に戻ってしまうことがある。

溶解度(25°Cの飽和濃度)を超過した場合には、赤字で警告を表示する(図4)が、計算はできるようにしている。濃度を換算する場合には、質量百分率濃度かモル濃度のうち、どちらか一方のテキストボックスに数値を入力する。そして、数値を入れなかったほうのテキストボックスの真下のボタンを押す(図5)。その他、操作を間違えて計算できないときは、エラーが表示される(図6)。計算が終了し5つのテキストボックスに数値が入っている状態で、5つのボタンを適当に押すと、数値がわずかに変化する。これは、表示用に数値を四捨五入したときの誤差と採用の優先順位による計算順序・方法の変化による誤差が原因である。

3. 水溶液の調製方法と注意事項(図1, 図2)

ホームページの画面に、Java Applet のプログラムだけでなく、以下のような具体的な調製方法と安全等のための注意事項を載せている。また、主な実験器具の写真と使用方法等も載せている。

必要な器具は、前もって洗浄し乾燥しておく。電子天秤(図7)を用いて秤量ビン(図8)またはビーカー(図9)にシュウ酸二水和物(またはシュウ酸ナトリウム)をはかりとる。蒸留水を秤量ビン(図8)またはビーカー(図9)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(図10)に移す。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す。ときどきかき混ぜながら、メスフラスコ(図10)に蒸留水を加え、メニスカスを標線に合わせる。必要ならば、試薬ビンに移して保管する。試薬名、濃度、作成日、作成者などを書いたラベルを付ける。

シュウ酸(または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、うがいをする。また、シュウ酸(または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

洗い流す。天秤は慎重に取り扱い、薬品をこぼしたら直ぐに掃除する。はかれる範囲は天秤によって異なる。最大秤量を超過しないように注意する。メスフラスコは、はかれる容積が固定されている(例えば、 \dots , 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL, \dots)。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する。

4. 濃度などの計算方法(図1, 図2)

ホームページの画面に、以下のような計算方法の解説を載せている。ただし、4. 2および4. 4は飽和濃度を超過した場合の計算方法であるため、どこまで意味があるか分からないので、ホームページには載せていない。

4. 1 シュウ酸水溶液

調製前のシュウ酸二水和物の質量を $M_a(g)$, これを溶解する純水(溶解水)の質量, 体積と密度を $M_b(g)$, $V_b(mL)$ と $D_b(g/mL)$ とする。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 $C(mol/L)$ とする。さらに, 溶液体積/溶解水体積を R , シュウ酸二水和物のモル質量を $F(g/mol)$, シュウ酸二水和物中の無水物の質量百分率を $Q_0(\%)$ とすると, 次式のような関係がある[文献 11, 12]。

$$W = M_a Q_0 / M, \quad M = M_a + M_b = VD, \quad M_b = V_b D_b, \quad C = 1000 M_a / FV,$$

$$R = V / V_b, \quad Q_0 = 90.03 \text{ g/mol} \div 126.07 \text{ g/mol} \times 100 \% = 71.41 \%, \quad 1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$$

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る。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表2[文献 13]を用いて直線的に内挿する。

4. 2 飽和濃度を超過した場合の計算方法(シュウ酸)

溶解しなかった固体水和物が飽和水溶液中に沈殿していると仮定する。

飽和溶液中のシュウ酸二水和物の質量を $M_{a2}(g)$, 溶解に使用した純水(溶解水)の質量を $M_b(g)$, 飽和溶液の体積を $V_2(mL)$, 密度を $D_2(g/mL)$, シュウ酸無水物としての質量百分率濃度を $W_2(\%)$ とする。

沈殿しているシュウ酸二水和物の質量を $M_{a3}(g)$, 体積を $V_3(mL)$, 密度を $D_3(g/mL)$ とする。

飽和溶液の質量と固体の質量を足し合わせた見かけの質量を $M(g)$, 体積を $V(mL)$, 密度を $D(g/mL)$, シュウ酸無水物としての質量百分率濃度を $W(\%)$, モル濃度を $C(mol/L)$, 溶液体積/溶解水体積を R とする。

表3 飽和溶液と固体に関する変数の定義

物理量(単位)	飽和溶液	固体	飽和溶液と固体を合わせた見かけの値
試薬水和物の質量(g)	M_{a2}	M_{a3}	$M_a = M_{a2} + M_{a3}$
溶解水の質量(g)	$M_b = V_b D_b$		
質量の合計(g)	$M_{a2} + M_b$		$M = M_{a2} + M_{a3} + M_b$
体積(mL)	V_2	V_3	$V = V_2 + V_3$
密度(g/mL)	D_2	D_3	D
質量百分率濃度(%)	W_2		W

モル濃度(mol/L)		C
溶液体積／溶解水体積		$R=V/V_b$

飽和溶液の質量百分率濃度 W_2 とその質量は

$$W_2 = M_{a2}Q_o / (M_{a2} + M_b), \quad M_{a2} + M_b = V_2D_2$$

沈殿しているシュウ酸二水和物の質量 M_{a3} とその体積 V_3 と密度 D_3 の関係は

$$M_{a3} = V_3D_3$$

使用したシュウ酸二水和物全体の質量 M_a は

$$M_a = M_{a2} + M_{a3}$$

飽和溶液と沈殿している固体を合わせた見かけの体積 V , 質量百分率濃度 W , 質量 M , モル濃度 C は, それぞれ

$$V = V_2 + V_3, \quad W = M_aQ_o / M, \quad M = M_{a2} + M_{a3} + M_b = VD, \quad C = 1000M_a / FV$$

その他, 溶液体積／溶解水体積 R は

$$R = V / V_b$$

以上の式より, 飽和溶液中のシュウ酸二水和物の質量 M_{a2} , 沈殿しているシュウ酸二水和物の質量 M_{a3} および溶解に使用した純水(溶解水)の質量 M_b を求める.

$$M_{a2} = MW_2(Q_o - W) / \{Q_o(Q_o - W_2)\}, \quad M_{a3} = M(W - W_2) / (Q_o - W_2),$$

$$M_b = M(Q_o - W) / Q_o.$$

飽和溶液と固体を合わせた見かけの密度 D と見かけの質量百分率濃度 W の関係は

$$D = P_1 / (P_2 - W)$$

ここで, 定数 P_1 と P_2 は簡単のためにそれぞれ, 次式で表される量を置き換えている.

$$P_1 = D_2D_3(Q_o - W_2) / (D_3 - D_2), \quad P_2 = (Q_oD_3 - W_2D_2) / (D_3 - D_2)$$

また, 見かけの質量百分率濃度 W と溶液体積／溶解水体積の比 R の関係は

$$W = P_3(R - P_4) / (R - P_5)$$

ここで、定数 P_3 , P_4 , P_5 はそれぞれ

$$P_3=Q_0, \quad P_4=P_2D_b/P_1, \quad P_5=Q_0D_b/P_1$$

さらに、見かけの密度 D と見かけのモル濃度 C の関係は

$$D=P_6+P_7C$$

ここで、定数 P_6 と P_7 はそれぞれ

$$P_6=P_1/P_2, \quad P_7=Q_0F/(1000P_2)$$

これらの式より、溶液の密度 D 、シュウ酸二水和物の質量 M_a 、溶解水の質量 M_b 、溶液体積／溶解水体積 R の質量百分率濃度 W による変化を求めて図 11 に示す。曲線の変化傾向が前報の塩酸[文献3]の場合と類似している。飽和濃度 $W=10.4\%$ を超えた範囲では、溶けきれなくなった固体が沈んでいるので、計算値は全て見かけの値である(画面に赤字で警告を表示)。特に、濃度 $W=71.41\%$ 以上では溶解水の質量 M_b が負の値になっており、シュウ酸二水和物を脱水しない限りこのような状態は作れないことを表している。飽和濃度 $W=10.4\%$ を超えた水溶液は普通の調製方法ではありえないが、このプログラムは高校以上の化学や濃度計算を全く知らない人が使用することを考慮しているので、このような条件の数値をうっかり入力することもあろうかと考えて、計算(全て見かけの値)だけはできるようにしておいた。

4. 3 シュウ酸ナトリウム水溶液

調製前のシュウ酸ナトリウムの質量を $M_a(g)$ 、これを溶解する水の量を $M_b(g)$ または mL とする。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 $C(mol/L)$ とする。さらに、溶液体積／水量を R 、シュウ酸ナトリウムのモル質量を $F(g/mol)$ とすると、次式のような関係がある。

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

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る。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表4[文献 13]を用いて直線的に内挿する。

4. 4 飽和濃度を超過した場合の計算方法(シュウ酸ナトリウム)

溶解しなかった固体(無水物)が飽和水溶液中に沈殿していると仮定する。

飽和溶液中のシュウ酸ナトリウムの質量を $M_{a2}(g)$ 、溶解に使用した純水の量を $M_b(g)$ または mL 、飽和溶液の体積を $V_2(mL)$ 、密度を $D_2(g/mL)$ 、質量百分率濃度を $W_2(\%)$ とする。

沈殿している固体シュウ酸ナトリウムの質量を $M_{a3}(g)$ 、体積を $V_3(mL)$ 、密度を $D_3(g/mL)$ とする。

飽和溶液の質量と固体の質量を足し合わせた見かけの質量を $M(g)$ 、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 $C(mol/L)$ 、溶液体積／水量を R とする。

表5 飽和溶液と固体に関する変数の定義

物理量(単位)	飽和溶液	固体	飽和溶液と固体を合わせた見かけの値
---------	------	----	-------------------

試薬の質量(g)	M_{a2}	M_{a3}	$M_a = M_{a2} + M_{a3}$
水の量(g, mL)	M_b		
質量の合計(g)	$M_{a2} + M_b$	M_{a3}	$M = M_{a2} + M_{a3} + M_b$
体積(mL)	V_2	V_3	$V = V_2 + V_3$
密度(g/mL)	D_2	D_3	D
質量百分率濃度(%)	W_2		W
モル濃度(mol/L)			C
溶液体積/水量			R

飽和溶液の質量百分率濃度 W_2 とその質量は

$$W_2 = 100M_{a2} / (M_{a2} + M_b), \quad M_{a2} + M_b = V_2 D_2$$

沈殿しているシュウ酸ナトリウムの質量 M_{a3} とその体積 V_3 と密度 D_3 の関係は

$$M_{a3} = V_3 D_3$$

使用したシュウ酸ナトリウム全体の質量 M_a は

$$M_a = M_{a2} + M_{a3}$$

飽和溶液と沈殿している固体を合わせた見かけの体積 V , 質量百分率濃度 W , 質量 M , モル濃度 C は, それぞれ

$$V = V_2 + V_3, \quad W = 100M_a / M, \quad M = M_{a2} + M_{a3} + M_b = VD, \quad C = 1000M_a / FV$$

その他, 溶液体積/水量 R は

$$R = V / M_b$$

以上の式より, 飽和溶液中のシュウ酸ナトリウムの質量 M_{a2} , 沈殿しているシュウ酸ナトリウムの質量 M_{a3} および溶解に使用した純水の量 M_b を求める.

$$M_{a2} = MW_2(100 - W) / \{100(100 - W_2)\}, \quad M_{a3} = M(W - W_2) / (100 - W_2),$$

$$M_b = M(100 - W) / 100$$

飽和溶液と固体を合わせた見かけの密度 D と見かけの質量百分率濃度 W の関係は

$$D = P_1 / (P_2 - W)$$

ここで, 定数 P_1 と P_2 は簡単のためにそれぞれ, 次式で表される量を置き換えている.

$$P_1 = D_2 D_3 (100 - W_2) / (D_3 - D_2), \quad P_2 = (100 D_3 - W_2 D_2) / (D_3 - D_2)$$

また、見かけの質量百分率濃度 W と溶液体積 / 水量の比 R の関係は

$$W = P_3 (R - P_4) / (R - P_5)$$

ここで、定数 P_3, P_4, P_5 はそれぞれ

$$P_3 = 100, \quad P_4 = P_2 / P_1, \quad P_5 = 100 / P_1$$

さらに、見かけの密度 D と見かけのモル濃度 C の関係は

$$D = P_6 + P_7 C$$

ここで、定数 P_6 と P_7 はそれぞれ

$$P_6 = 1 / P_4, \quad P_7 = F / (10 P_2)$$

これらの式より、溶液の密度 D 、シュウ酸ナトリウムの質量 M_a 、水の量 M_b 、溶液体積 / 水量 R の質量百分率濃度 W による変化を求めて図 12 に示す。前報の水酸化ナトリウム水溶液 [文献 3] の場合と飽和濃度が違うだけで、曲線の変化傾向は同様である。飽和濃度 $W = 3.48\%$ を超えた範囲では、溶けきれなくなった固体が沈んでいるので、計算値は全て見かけの値である (赤字で警告を表示し、上の 4. 2 と同様の理由で計算だけはできるようにしておいた)。

5. 使用したソフトウェア

開発に使用した OS は Microsoft 社の Windows XP Professional である。さらに、Microsoft 社の Windows 98, 2000 Professional, ME, XP home edition, Vista Home Premium で動作確認を行っている。Java Applet は多くの書籍 [文献 14~19] を参考にして、Borland 社の JBuilder 6 Professional, 2005 Developer で作成し、フリーソフトウェア FFFTP 1.88 [文献 20] 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 21, 22]、またはマクロメディア (株) の Dreamweaver MX [文献 23] で編集・作成した。その他、ファイルの構成やプログラムの開発方法については、前報 [文献 4] とほぼ同じなので省略する。

6. 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 2008 年 6 月 5 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/>
 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] 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 – 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),採録番号 10-2 (2007)

[文献6] 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 – 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),採録番号 10-3 (2007)

[文献7] 芦田実ほか『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),採録番号 10-4(2007)

[文献8] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/cgi-bin/calgramc.cgi>

[文献9] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcgrap/apadj010.html>

[文献 10] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcgrap/apadj011.html>

[文献 11] 中川徹夫『2成分系溶液の濃度の相互変換公式』理科の教育, 通巻 599 号, 51(6), 406(2002)

[文献 12] 中川徹夫『水溶液の調製に有用な式』理科の教育, 通巻 603 号, 51(10), 696(2002)

[文献 13] 日本化学会編『化学便覧基礎編改訂4版』丸善(株)(1993)

[文献 14] 高橋和也ほか『Java 逆引き大全 500 の極意』(株)秀和システム(2002)

[文献 15] 田中秀治『Jbuilder5 で入門! Java プログラミング』ソーテック社(2001)

[文献 16] 松浦健一郎, 司ゆき『はじめての JBuilder6』ソフトバンク(株)(2002)

[文献 17] 赤間世紀『Java2 による数値計算』技報堂出版(株)(1999)

[文献 18] 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(2002)

[文献 19] 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)(2000)

[文献 20] <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>

[文献 21] 『ホームページ・ビルダー2001 ユーザーズ・ガイド』日本アイ・ビー・エム(株)(2006)

[文献 22] アンク『HTML タグ辞典』翔泳社(2000)

[文献 23] 『Dreamweaver MX ファーストステップガイド』マクロメディア(株)(2002)

[元の本文位置に戻る](#)



[トップへ](#)



[CEJ, v11n1 目次へ](#)

表1 テキストボックスに入力した数値を採用するときの優先順位

優先順位	シュウ酸質量(g)	溶解水体积(ml)	溶液体积(ml)	百分率濃度(%)	モル濃度(mol/l)
1			○	○	
2			○		○
3	○	○			
4	○		○		
5	○			○	
6	○				○
7		○		○	
8		○			○
9		○	○		
10				○	
11					○

○印のテキストボックスに数値を入力し、その他のボタンを押した場合

表2 25℃のシュウ酸水溶液の濃度と密度などの関係

質量百分率濃度(%)	0.000	0.001	0.010	0.100	1.000	2.000	3.000	4.000
溶液密度(g/mL)	0.9991	0.9991	0.9991	0.9995	1.0035	1.0082	1.0132	1.0181
モル濃度(mol/L)	0.000	0.00011	0.00111	0.01110	0.11146	0.22398	0.33761	0.45235
溶液体積/水量	1.000	1.00001	1.00010	1.00099	1.00977	1.01949	1.02936	1.03954

(続き)

質量百分率濃度(%)	5.000	6.000	7.000	8.000	9.000	10.000	10.400
溶液密度(g/mL)	1.0230	1.0279	1.0326	1.0374	1.0424	1.0478	1.0501
モル濃度(mol/L)	0.56816	0.68501	0.80289	0.92186	1.04207	1.16380	1.21300
溶液体積/水量	1.05014	1.06118	1.07268	1.08454	1.09666	1.10883	1.11366

表4 25℃におけるシュウ酸ナトリウムの濃度と密度などの関係

質量百分率濃度(%)	0.000	0.001	0.010	0.100	0.500	1.000
溶液密度(g/mL)	0.99703	0.99704	0.99712	0.99787	1.0012	1.0054
モル濃度(mol/L)	0.000	0.0000744	0.000744	0.007447	0.03736	0.07503
溶液体積/水量	1.000	1.0000016	1.000016	1.00016	1.00083	1.00171

(続き)

質量百分率濃度(%)	1.500	2.000	2.500	3.000	3.480
溶液密度(g/mL)	1.0096	1.0137	1.0179	1.0221	1.0261
モル濃度(mol/L)	0.11301	0.15130	0.18991	0.22882	0.26648
溶液体積/水量	1.00263	1.00360	1.00461	1.00566	1.00671

この下に図が見えなかったら Java Applet を有効にして下さい (H20.07.12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. 2008.07.12

<input type="text"/>	計算値消去				
シュウ酸(g)	溶解水体积(mL)	溶液体積(mL)	百分率濃度(%)	モル濃度(mol/L)	全部消去
<input type="text"/>					

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℃におけるシュウ酸水溶液の濃度と密度などの関係 (H₂C₂O₄·2H₂O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
溶液体積/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(溶解水)の質量, 体積と密度をMb(g), 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/溶解水体积をR, シュウ酸二水和物のモル質量を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。

$$W = MaQ_o / M, \quad M = Ma + Mb = VD, \quad Mb = VbDb, \quad C = 1000Ma / FV,$$

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

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/溶解水体积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, **, 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL, **). 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1 最初の画面

シュウ酸用の apadj010.html ファイルから Java Applet の実行ファイル(背景が水色の部分)を呼び出したところ

この下に図が見えなかったら Java Applet を有効にして下さい (H20.07.12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. 2008.07.12

<input type="text"/>	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
<input type="text"/>					

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 (Na₂C₂O₄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モル質量をF(g/mol)とすると, 次式のような関係があります。

$$W = 100M_a / M, \quad M = M_a + M_b = VD, \quad C = 1000M_a / FV, \quad R = V / M_b, \quad 1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$$

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/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回繰り返して, 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, **, 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL, **)。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2 最初の画面

シュウ酸ナトリウム用の apadj011.html ファイルから Java Applet の実行ファイル(背景が水色の部分)を呼び出したところ

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. 2008.07.12

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)	溶液体積(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 (H₂C₂O₄·2H₂O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
溶液体積/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

図3 Java Applet によるシュウ酸の調製方法の計算例

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. 2008.07.12

50.0	217.44	250.0	13.36	1.586	計算値消去
シュウ酸(g)	溶解水体积(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=267.24 g		溶液の密度=1.069 g/mL		25°Cの溶解度(10.4%)を超過	

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 (H₂C₂O₄·2H₂O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
溶液体積/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

図4 Java Applet による計算例(シュウ酸の飽和濃度 10.4%(1.21 mol/L)を超過した場合)

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. 2008.07.12

0.0 0.0 0.0 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=0.0 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。溶解度を超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 (H₂C₂O₄·2H₂O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
溶液体積/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

図5 Java Applet による計算例(シュウ酸の濃度換算)

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. 2008.07.12

エラー 5 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

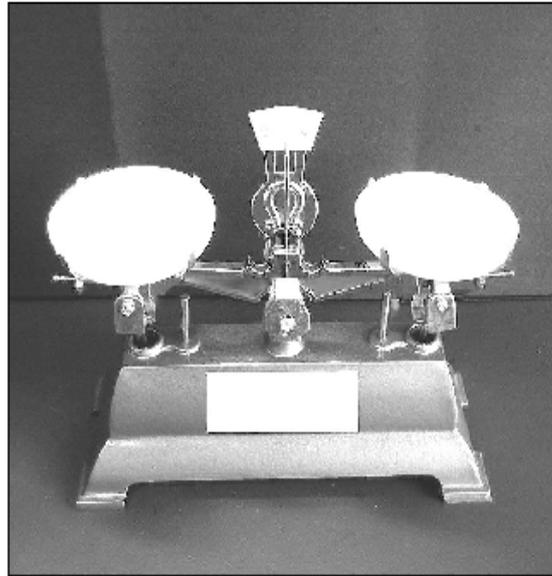
濃度を換算するときは [百分率濃度(%)] または [モル濃度(mol/L)] のうち、どちらか一方だけに数字を入れて下さい。有効数字は自分で判断して下さい。溶解度を超えた計算値は信用できません。市販の高純度のシュウ酸は二水和物であり、シュウ酸1分子当たり結晶水2個を含んでいます。

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 (H₂C₂O₄·2H₂O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
溶液体積/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

図6 Java Applet による計算例(エラーの表示)

上皿てんびん



質量(重さ)測定器具の一つです。

- ・二つの皿の一方に”おもり”を、もう片方に”試薬”を載せて量ります。
- ・釣り合いを見るときには、針の静止を待つ必要はなく、均等に振れていれば釣り合っています。
- ・使用後は、皿は片方に重ねておきます。

注意点

- ・皿に直接、試薬を載せない(一般的には薬包紙を用います)。
- ・固体の試薬を秤り取るときには、乾いた清潔な薬さじを使います。
- ・潮解性がある薬品(NaOHなど)の場合には、薬包紙ではなく、ビーカーや時計皿などを用います。

電子てんびん



質量(重さ)測定器具の一つです。

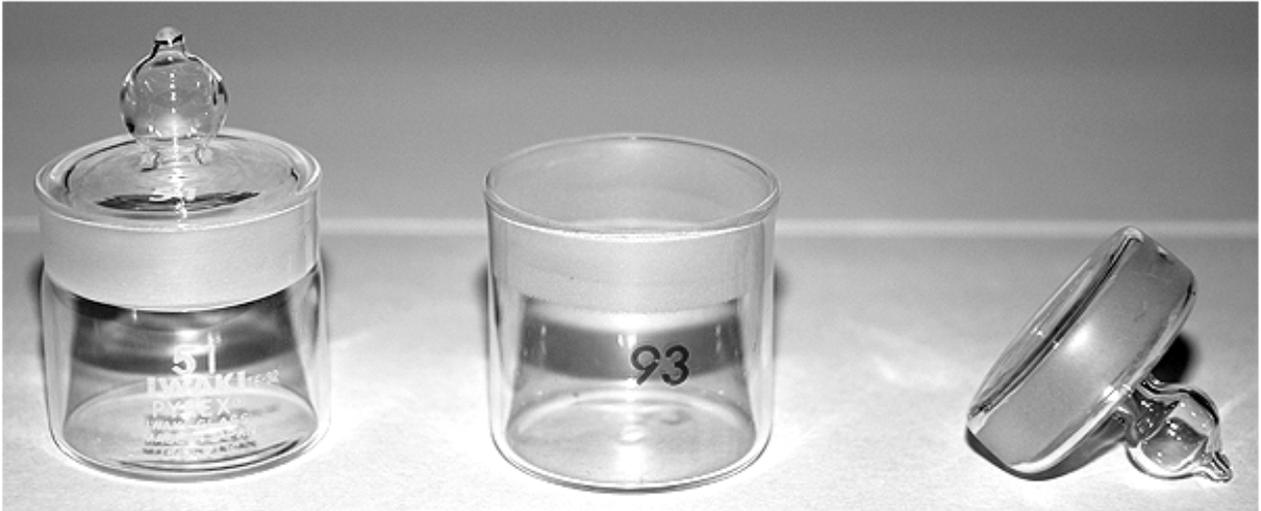
- ・物質の質量(重さ)を電氣的に読みとり、デジタルで表示します。

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。
- ・潮解性がある薬品(NaOHなど)の場合には、薬包紙ではなくビーカーや時計皿などを用います。

図7 天秤

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8 秤量びん

ビーカー



実験用容器です。

- ガラス製、プラスチック製がよくあります。磁器製、金属製もあります。
- 側面にはおよその容量を示す目盛りがついています。容量は、10mL～数Lのものまであります。
- 固体を溶解したり、2種類以上の液体を混合したりするのに用います。
 - ・ 注ぎ口がついているので、中の液体をほかの容器に移しやすくなっています。
 - ・ 口が大きく、ガラス棒などで攪拌しやすいが、液が飛び出しやすいので注意が必要です。
 - ・ 外からのほこりが入りやすいので、放置するときには時計皿などでふたをします。
- 小・中学校では、紙コップ・発泡スチロール製コップ・ペットボトルを切ったもの、などで代用することもよく見かけます。

図9 ビーカー



一定体積の標準溶液を調製するのに使います。

- ・固体を直接入れて溶解することはしません(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。
- ・標線の目盛りを読むときには、水平方向から読みます。

図10 メスフラスコ

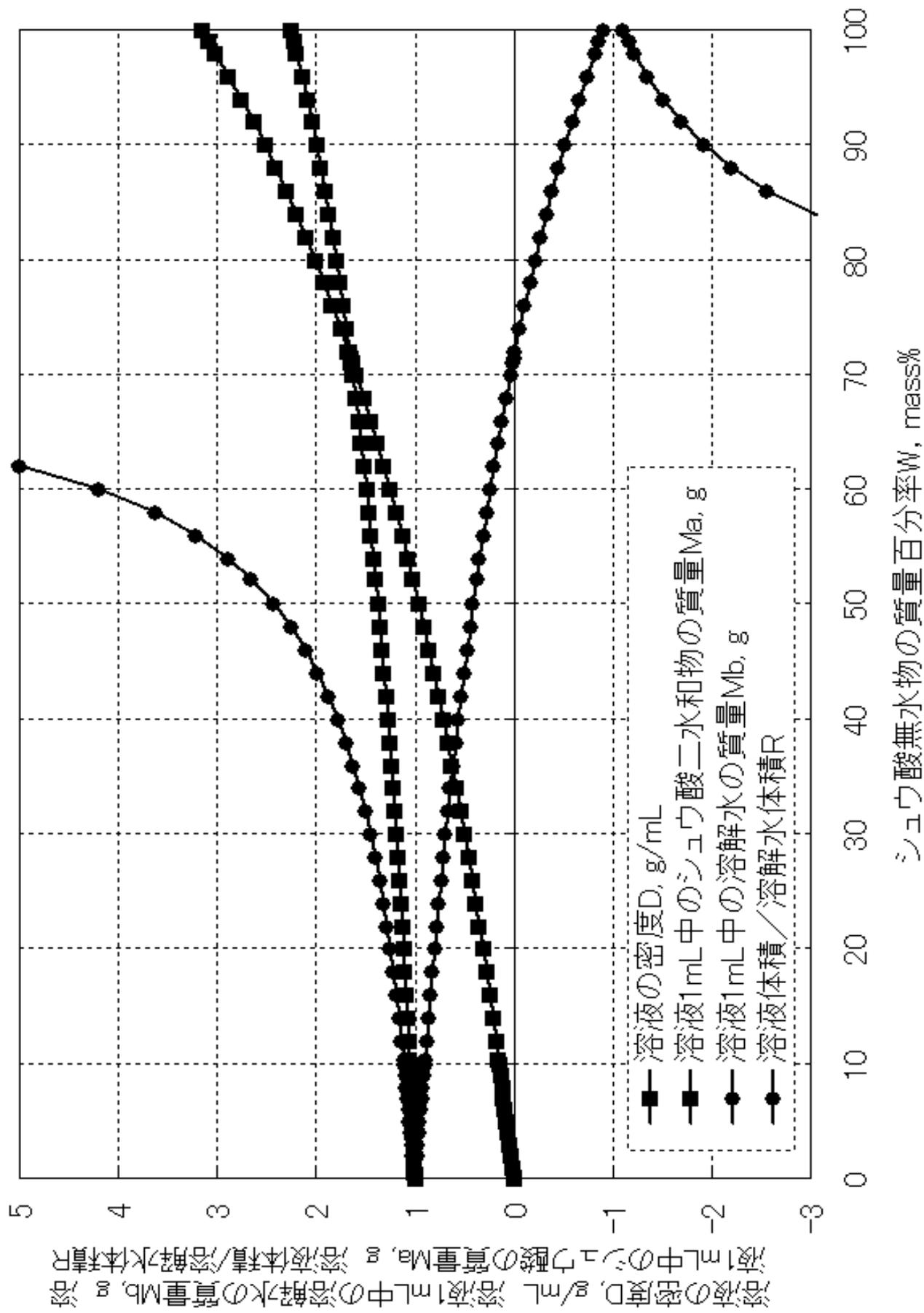


図11 溶液体積 / 溶解水体積などと質量百分率の関係(シュウ酸水溶液)
 シュウ酸二水和物の質量と溶解水の質量は溶液 1mL 中の値でプロットしている。

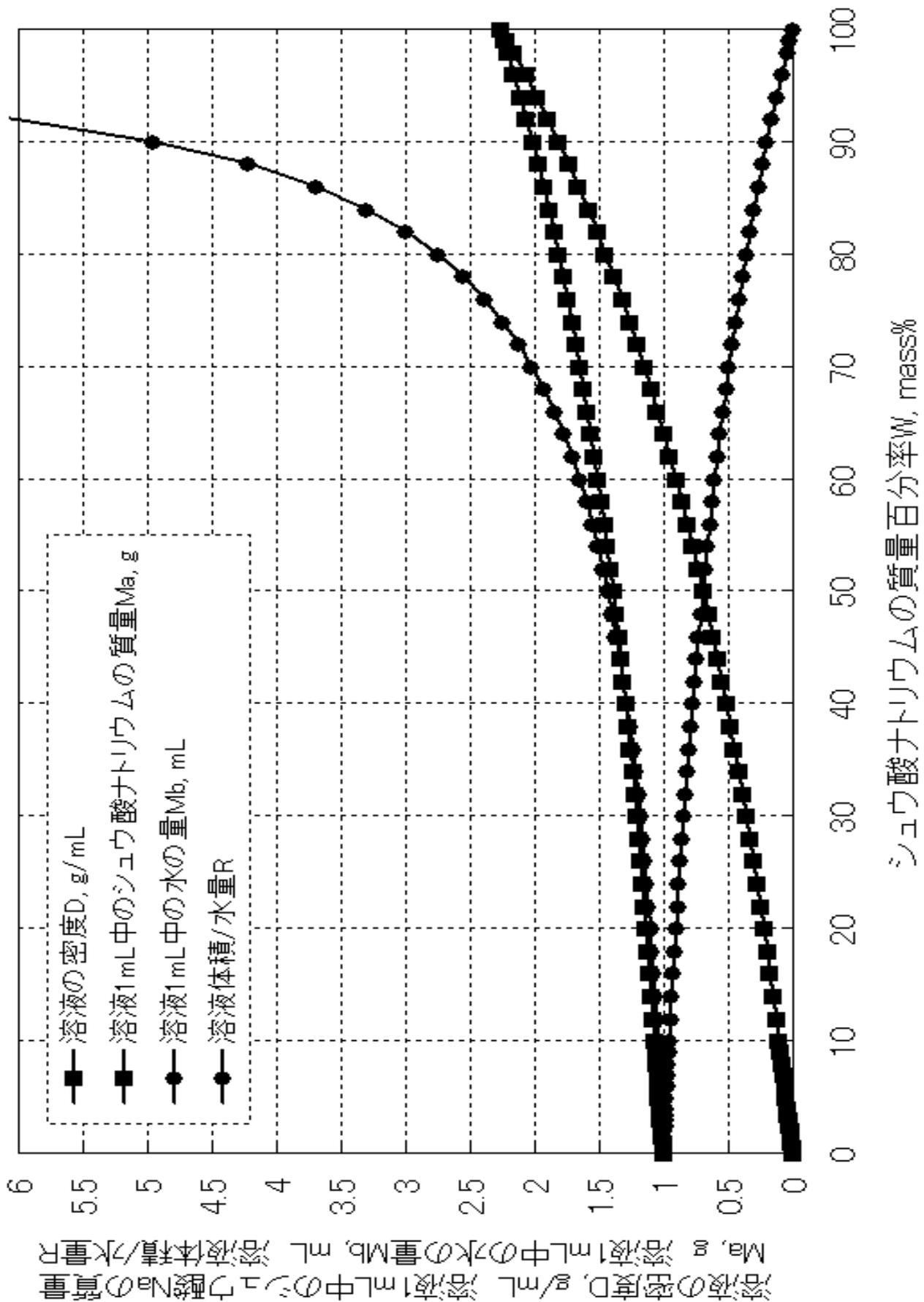


図12 溶液体積／水量などと質量百分率の関係(シュウ酸ナトリウム水溶液)
 シュウ酸ナトリウムの質量と水の量は溶液 1mL 中の値でプロットしている。

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 – 混合滴定 –

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 – Titrations for Base Mixture –

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など[文献2~7]を開始している。質問箱は閲覧数や質問の回答数が最盛期を過ぎたように思える(閲覧数は最盛期に約 54000 件/年、最近では約 27000 件/年で、回答数は最盛期に 141 件/年、最近では 64 件/年である)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2~6]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、前報[文献7]では濃度と滴定曲線(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。本報告では、次に利用度の高いと思われる混合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することにした。本報告でいう混合滴定とは塩基の混合物を酸を用いた一連の滴定で分別的に定量することであり、同時滴定と言われることもある。本プログラムは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しているので、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

「[溶液の作り方\(濃度計算と調製方法\)](#)」[文献8]のメニューから「[酸・塩基滴定\(混合滴定\)](#)」[文献9]をクリックすると「[Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイル](#)」[文献9]が呼

び出される. そこに, 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. シミュレーションプログラム上では混合前の濃度と体積が全て分かっているので, 塩基については水酸化ナトリウム NaOH, 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 , 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の各水溶液の中から1つ~3つを選択して混合できる. しかし, 実際の滴定実験ではこれらの水溶液のうち2つまでの混合(同時滴定)しかできない.

混合前の薄い塩酸 HCl の初濃度と体積を C_{A0} (mol/L) と V_A (L) とし, 薄い水酸化ナトリウム NaOH, 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の初濃度と体積をそれぞれ C_{B0} (mol/L), V_B (L), C_{C0} (mol/L), V_C (L) と C_{D0} (mol/L), V_D (L) とする. 混合後の体積 V (L) は

$$(1) \quad V = V_A + V_B + V_C + V_D$$

混合直後で中和反応がまだ起こっていないと仮定したときの仮想的な塩酸 HCl の初濃度 C_A (mol/L) と水酸化ナトリウム NaOH, 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の初濃度 C_B (mol/L), C_C (mol/L) と C_D (mol/L) は

$$(2) \quad C_A = C_{A0} V_A / V, \quad (3) \quad C_B = C_{B0} V_B / V$$

$$(4) \quad C_C = C_{C0} V_C / V, \quad (5) \quad C_D = C_{D0} V_D / V$$

水の電離反応より, 水のイオン積 K_w (mol/L)² は

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, \quad (6) \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

炭酸 H_2CO_3 の電離反応より, その電離定数 K_{C1} と K_{C2} は

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-, \quad (7) \quad K_{C1} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}, \quad (8) \quad K_{C2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

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(電気的中性)ので,

$$(9) \quad [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

混合液中で炭酸は分子 H_2CO_3 かイオン HCO_3^- と CO_3^{2-} のどれかの状態で存在するので, それらの濃度の和は初濃度の和 $C_C + C_D$ に等しい.

$$(10) \quad C_C + C_D = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

以上の式(1)~式(10)を連立させて, 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めると

$$(11) \quad \{ [\text{H}^+]^2 + (C_B + 2C_C + C_D - C_A)[\text{H}^+] - K_w \} ([\text{H}^+]^2 + K_{C1}[\text{H}^+] + K_{C1}K_{C2}) - K_{C1} (C_C + C_D) [\text{H}^+] ([\text{H}^+] + 2K_{C2}) = 0$$

さらに, 求めた $[\text{H}^+]$ より水素イオン指数 pH は

$$(12) \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{または} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

上の式(11)は全ての塩基混合溶液について使用できる。実際に計算するときは、極小値を求める通常の方法を利用する[文献7]。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(12)より $[\text{H}^+]$ を求める。これらを式(11)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(11)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 $[\text{H}^+]$ と pH を求める(最後は通り過ぎて1点戻る)。高分解能のデジタル pH メーターの分解能が 0.001 であること、さらに本プログラムの画面で表示できる限界が 0.05 (pH変化量で 13 が 260 ドットに相当)であることから、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。 $[\text{H}^+]$ の値が求まったら、その他の化学種の濃度も計算できる。

$$(13) \quad [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] , \quad (14) \quad [\text{Na}^+] = C_B + 2C_C + C_D , \quad (15) \quad [\text{Cl}^-] = C_A$$

$$(16) \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = (C_C + C_D)[\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + K_{C1}[\text{H}^+] + K_{C1}K_{C2})$$

$$(17) \quad [\text{HCO}_3^-] = K_{C1}[\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+] , \quad (18) \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_{C1}K_{C2}[\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+]^2$$

3. 滴定曲線の計算例

3. 1 水酸化ナトリウム NaOH と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の混合溶液の塩酸 HCl による滴定

水酸化ナトリウム NaOH と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線を図1に示す。電離定数は化学便覧の値[文献10]を使用した。滴定にともなって pH が3段階で変化しており、上から水酸化ナトリウムから生じた水酸化物イオン OH^- の中和、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 から生じた炭酸イオン CO_3^{2-} の炭酸水素イオン HCO_3^- への変化(中和)、炭酸水素イオン HCO_3^- の炭酸 H_2CO_3 への変化(中和)を表している。pH指示薬はフェノールフタレイン PP が赤紫色から無色に変化したところ(第2段回終了)で、メチルオレンジ MO を追加している。上側右端部の黒丸(●)は滴定にともなう水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の増加を、四角(□)は水酸化物イオン $[\text{OH}^-]$ の減少を表している。また、下側の表には滴定にともなう各化学種の濃度変化を示している。さらに、図2にそれらの濃度変化を図示する。塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ (紫色の▽)は滴下量とともに増加し、ナトリウムイオン濃度 $[\text{Na}^+]$ (赤色の△)は体積増加により減少している。炭酸イオン CO_3^{2-} (青色の◆)、炭酸水素イオン HCO_3^- (水色の▼)、炭酸 H_2CO_3 (緑色の▲)は式(7)と式(8)の2つの電離平衡によって、2段階に変化している。

3. 2 水酸化ナトリウム NaOH と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の混合溶液の塩酸 HCl による滴定

水酸化ナトリウム NaOH と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線を図3に示す。NaOH と NaHCO_3 を当モル混合したため、後述の炭酸ナトリウム Na_2CO_3 のみと同じ滴定曲線(図8)になり、pH が2段階で変化している。

3. 3 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線

炭酸ナトリウム Na_2CO_3 と炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲

線を図4に示す。メチルオレンジ MO とブロモフェノールブルーBPB の変色域がほぼ同じ(後述の表1)なので、この図ではpH指示薬にフェノールフタレイン PP→ブロモフェノールブルーBPB を使用した。比較しやすい様に、上の図2～図4をまとめて図5に示す。このプログラムでは4本の滴定曲線を記憶でき、実行中の滴定曲線と合わせて、同時に5本を表示(比較)することができる。

3.4 3種混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線

水酸化ナトリウム NaOH, 炭酸ナトリウム Na₂CO₃ および炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ の3種混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線を図6に示す。実際の滴定実験ではこれらの水溶液のうち2つまでしか混合(同時滴定)できないが、プログラム上は3つの水溶液の混合(シミュレーション)が可能である。

3.5 普通の酸・塩基滴定

このプログラムでは、1種類の塩基を塩酸 HCl で滴定する場合(普通の酸・塩基滴定)もシミュレートできる。図7に水酸化ナトリウム水溶液 NaOH の塩酸 HCl による滴定曲線、図8に炭酸ナトリウム水溶液 Na₂CO₃ の塩酸 HCl による滴定曲線、図9に炭酸水素ナトリウム水溶液 NaHCO₃ の塩酸 HCl による滴定曲線をそれぞれ示す。さらに、比較しやすい様に、これらの図をまとめて図10に示す。

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9]に、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標準管を用いて決定した。まず、SZK標準管の後ろにプラスチックの白色箱に入った蛍光灯(FUJICOLOR LIGHT BOX 5000, 100V 10W×2)を置き、約 50 cm の距離からデジタルカメラ(本体 Nikon D80, レンズ 18-70 mm 1:3.5-4.5G, auto モード)で撮影した。これをパソコンに読み込み、画像処理ソフト(Adobe Photoshop 5.0)で明るさと色相が肉眼と同じに見える様に微調整した。さらに、SZK標準管が無色透明の円筒状アンプルなので、画像にはどうしても明暗の縦縞ができる。そこで、縦縞がほとんどない中央付近の画像の一部を画像処理ソフトで切り取り、単色化(ぼかし)してRGB値を決定した。その他のRGB値は、以前に報告した16階調の値[文献11]を256階調に換算して使用した。なお、このプログラムで使用していないpH指示薬についても参考として表に載せている。

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9]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。

コマンドボタン	内容の説明
フェノールフタレイン PP → メチルオレンジ MO フェノールフタレイン PP → ブロモフェノールブルーBPB	クリックするたびに2段目の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4本まで記憶できます。

テキストボックス	内容の説明
試料濃度, 試料体積, 横軸目盛, 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。
Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , NaOH	実際の滴定実験では左の水溶液のうち2つの混合が可能です。

チェックボックス	内容の説明
記憶した pH 曲線, [H ⁺]と[OH ⁻]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。その後にはワープロ文章 (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

開発に使用した OS は Microsoft 社の Windows XP Professional である。さらに, Microsoft 社の Windows 98, 2000 Professional, ME, XP home edition, Vista Home Premium で動作確認を行っている。Java Applet は多くの書籍 [文献 12~17] を参考にして, Borland 社の JBuilder 6 Professional, 2005 Developer で作成し, フリーソフトウェア FFFTP 1.88 [文献 18] 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 19, 20], またはマクロメディア (株) の Dreamweaver MX [文献 21] 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 2008 年 6 月 10 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/>
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] 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 - 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),採録番号 10-2 (2007)

[文献6] 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 - 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),採録番号 10-3 (2007)

[文献7] 芦田実ほか『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),採録番号 10-4(2007)

[文献8] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/cgi-bin/calgramc.cgi>

[文献9] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcggrap/AppletT03.htm>

[文献 10] 日本化学会編『化学便覧基礎編改訂4版』丸善(株)(1993)

[文献 11] 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 12] 高橋和也ほか『Java 逆引き大全 500 の極意』(株)秀和システム(2002)

[文献 13] 田中秀治『Jbuilder5 で入門! Java プログラミング』ソーテック社(2001)

[文献 14] 松浦健一郎, 司ゆき『はじめての JBuilder6』ソフトバンク(株)(2002)

[文献 15] 赤間世紀『Java2 による数値計算』技報堂出版(株)(1999)

[文献 16] 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(2002)

[文献 17] 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)(2000)

[文献 18] <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>

[文献 19] 『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)(2006)

[文献 20] アンク『HTML タグ辞典』翔泳社(2000)

[文献 21] 『Dreamweaver MX ファーストステップガイド』マクロメディア(株)(2002)

[元の本文位置に戻る](#)



[トップへ](#)



[CEJ, v11n1 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11]。
 無印はpH緩衝液を調製して決定したRGB値である[文献11]。

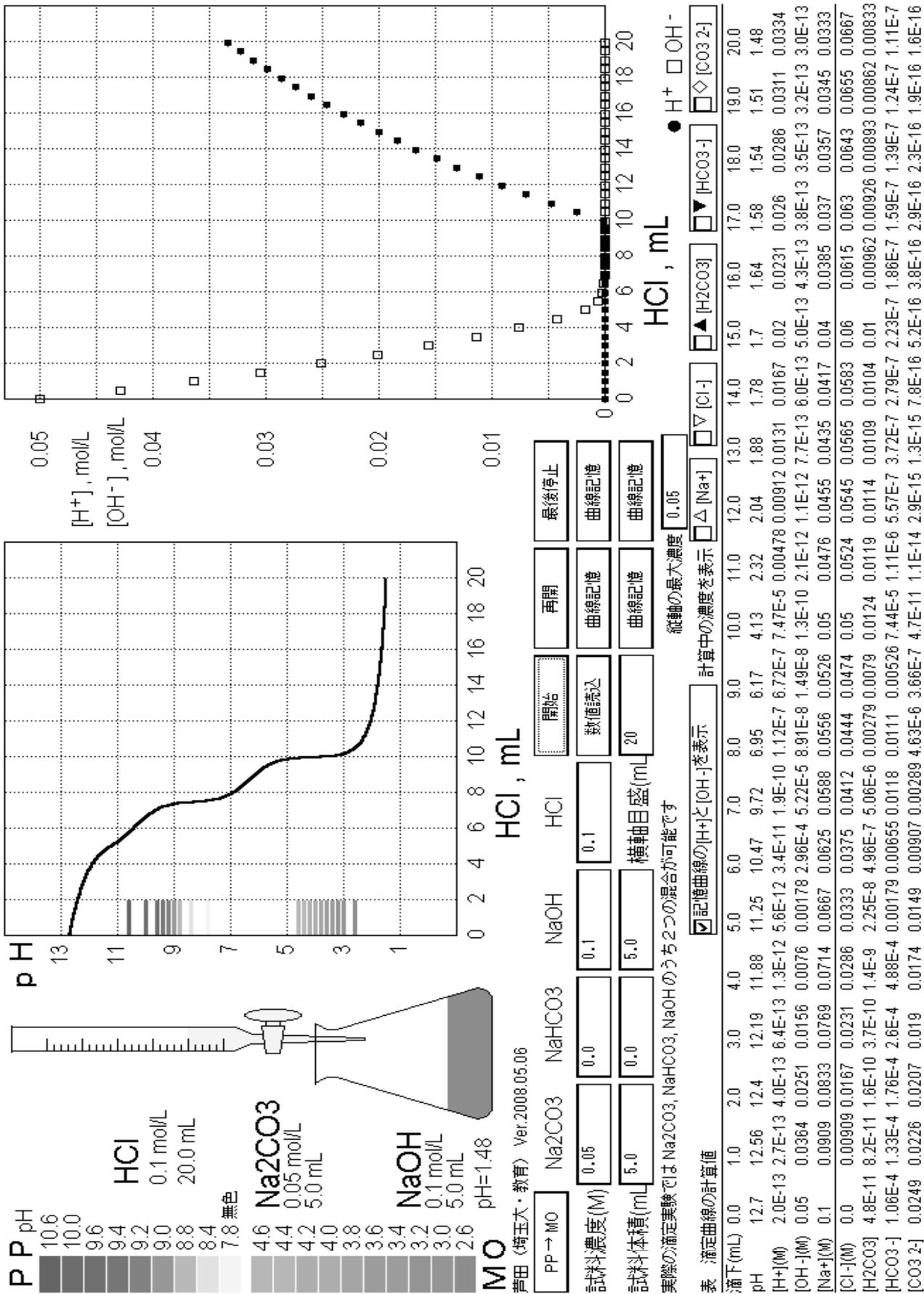


図1 水酸化ナトリウム NaOH と炭酸ナトリウム Na₂CO₃ の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線
 pH指示薬はフェノールフタレイン PP→メチルオレンジ MO である。

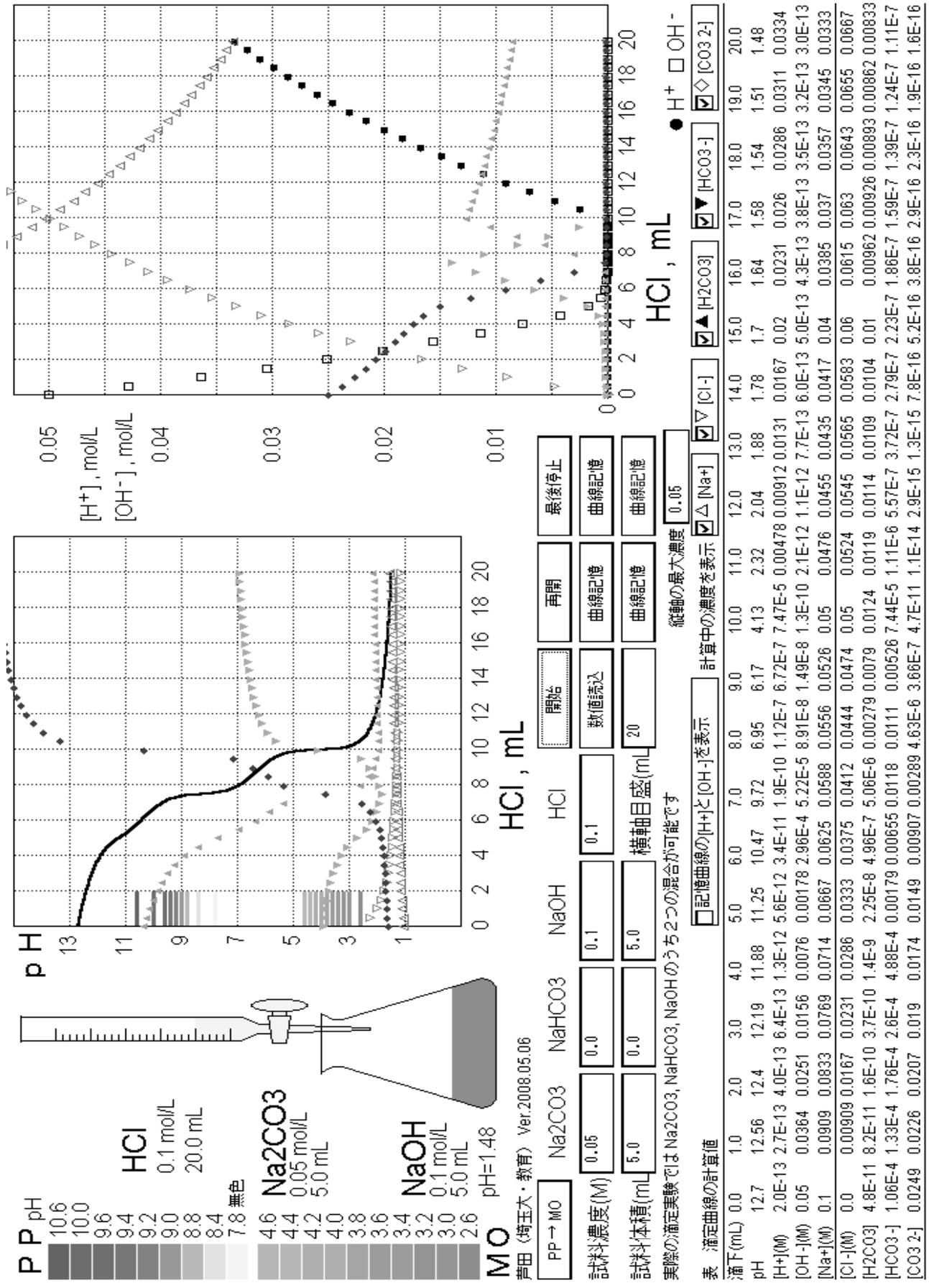


図2 水酸化ナトリウム NaOH と炭酸ナトリウム Na₂CO₃ の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線および各化学種の濃度変化

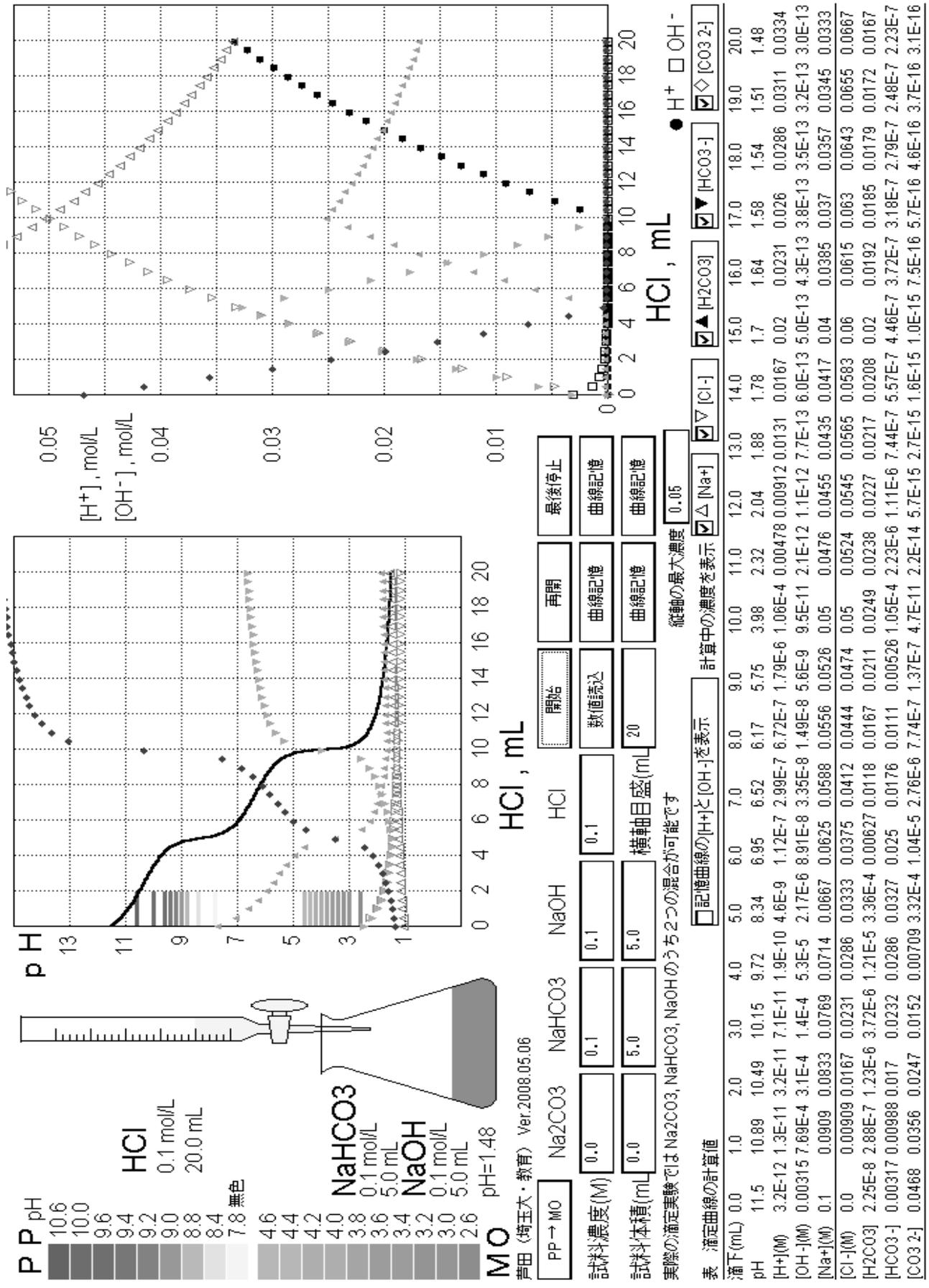


図3 水酸化ナトリウム NaOH と炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線および各化学種の濃度変化

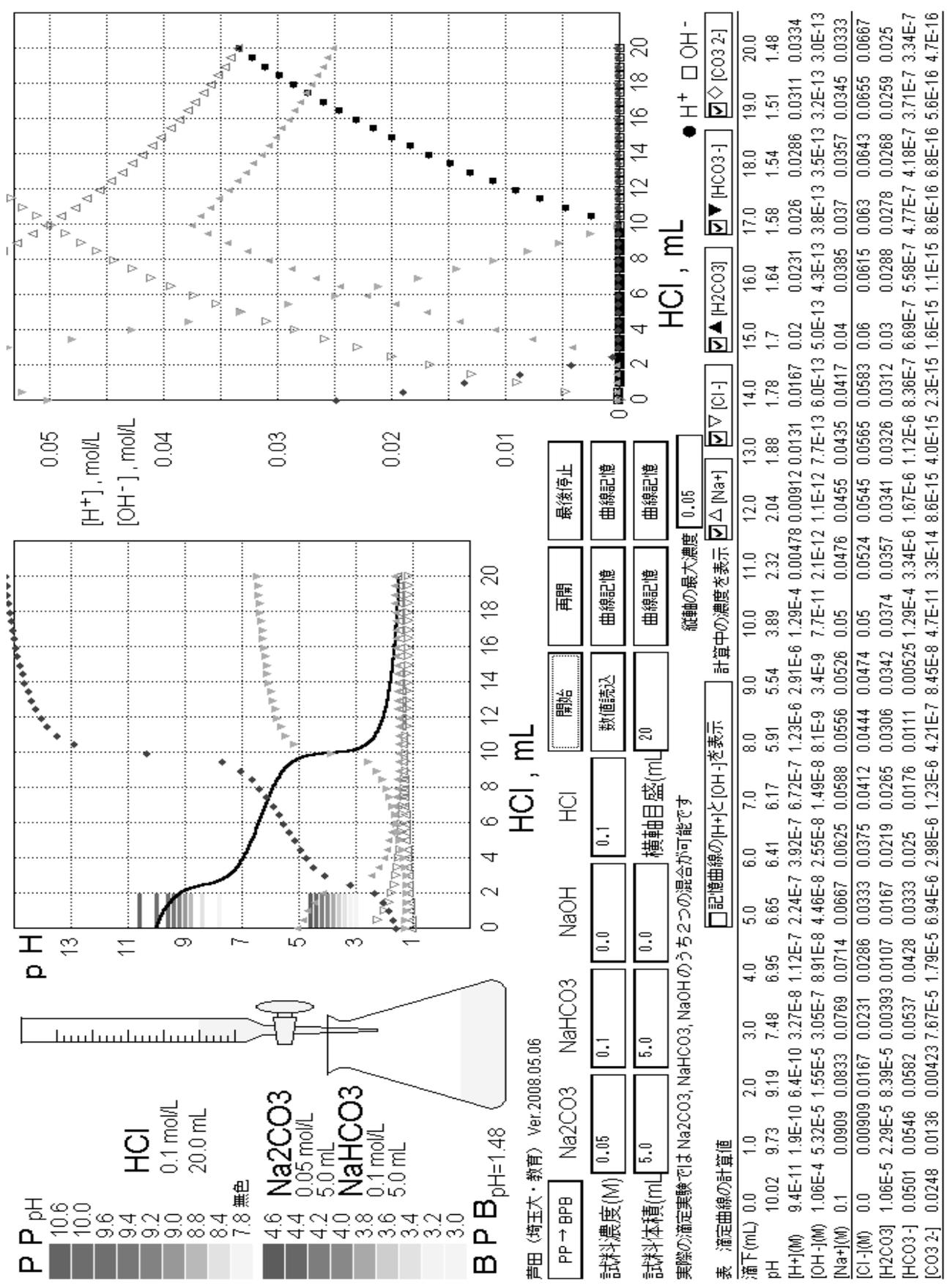


図4 炭酸ナトリウム Na₂CO₃ と炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ の混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線および各化学種の濃度変化
 pH指示薬はフェノールフタレイン PP→プロモフェノールブルーBPB である。

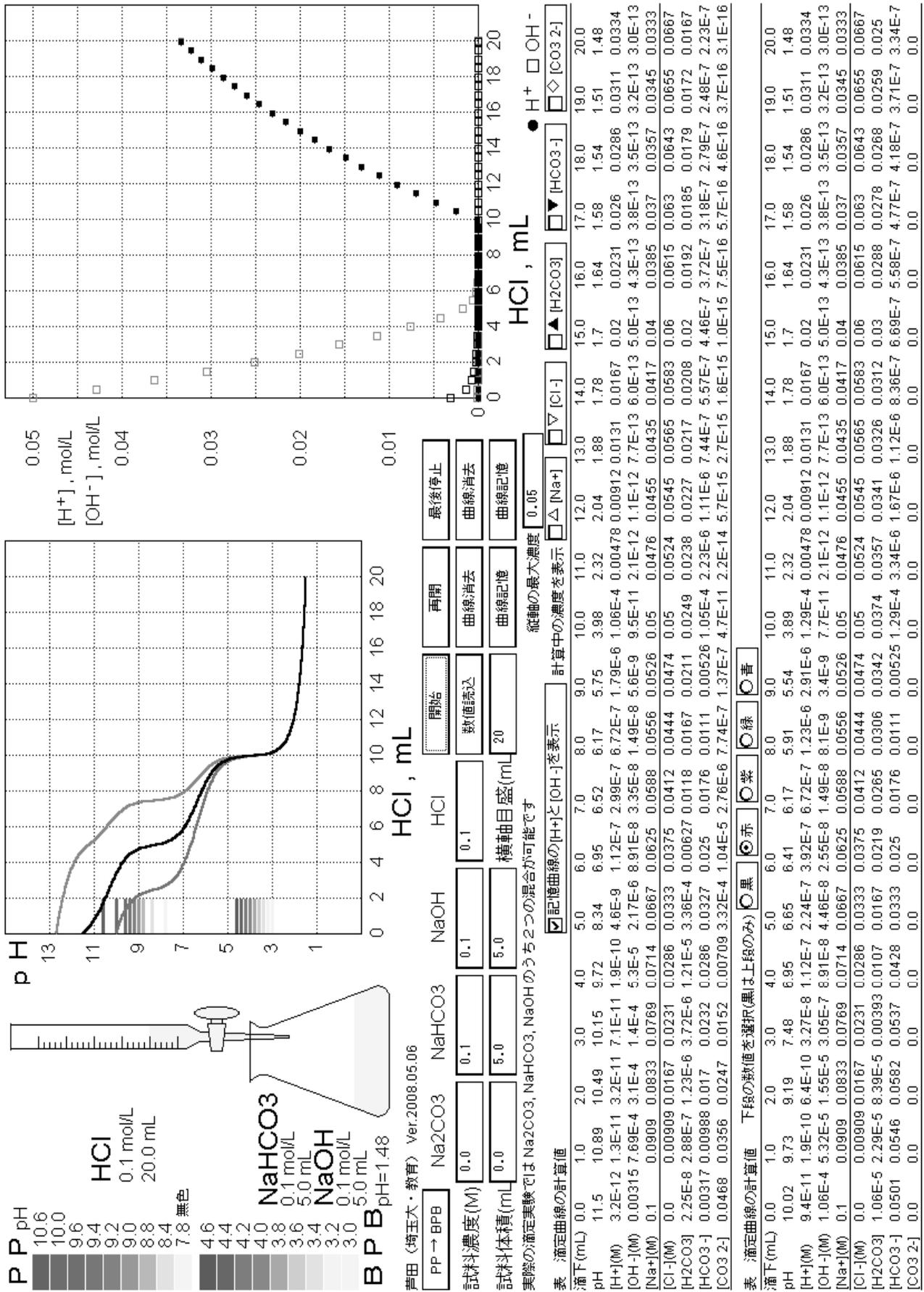


図5 3種類の混合液の滴定曲線の比較

紫曲線(上): NaOH + Na₂CO₃, 黒曲線(中): NaOH + NaHCO₃, 赤曲線(下): Na₂CO₃ + NaHCO₃

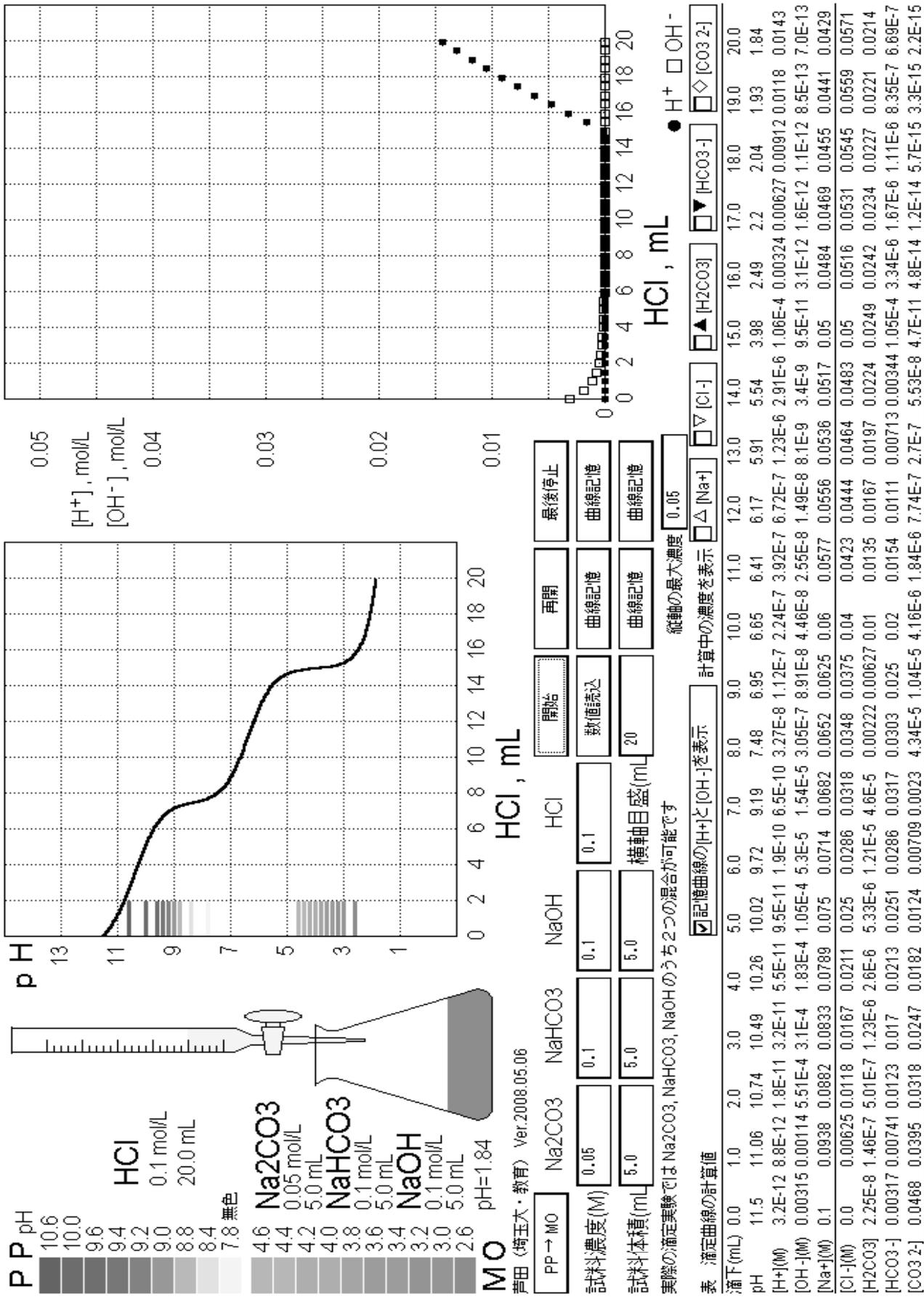


図6 水酸化ナトリウム NaOH, 炭酸ナトリウム Na₂CO₃ および炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ の3種混合溶液の塩酸 HCl による滴定曲線および各化学種の濃度変化

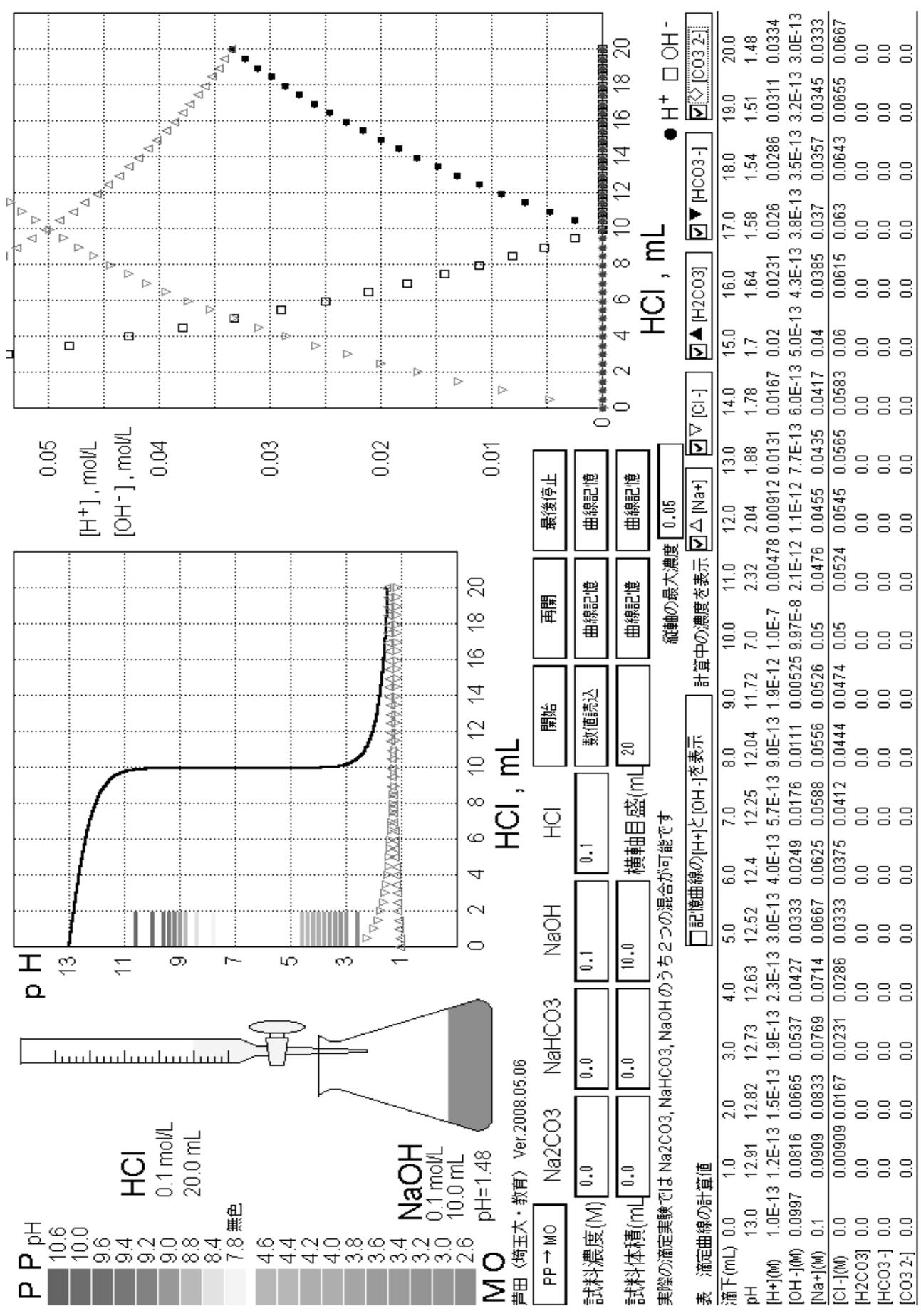


図7 水酸化ナトリウム水溶液 NaOH の塩酸 HCl による滴定曲線および各化学種の濃度変化

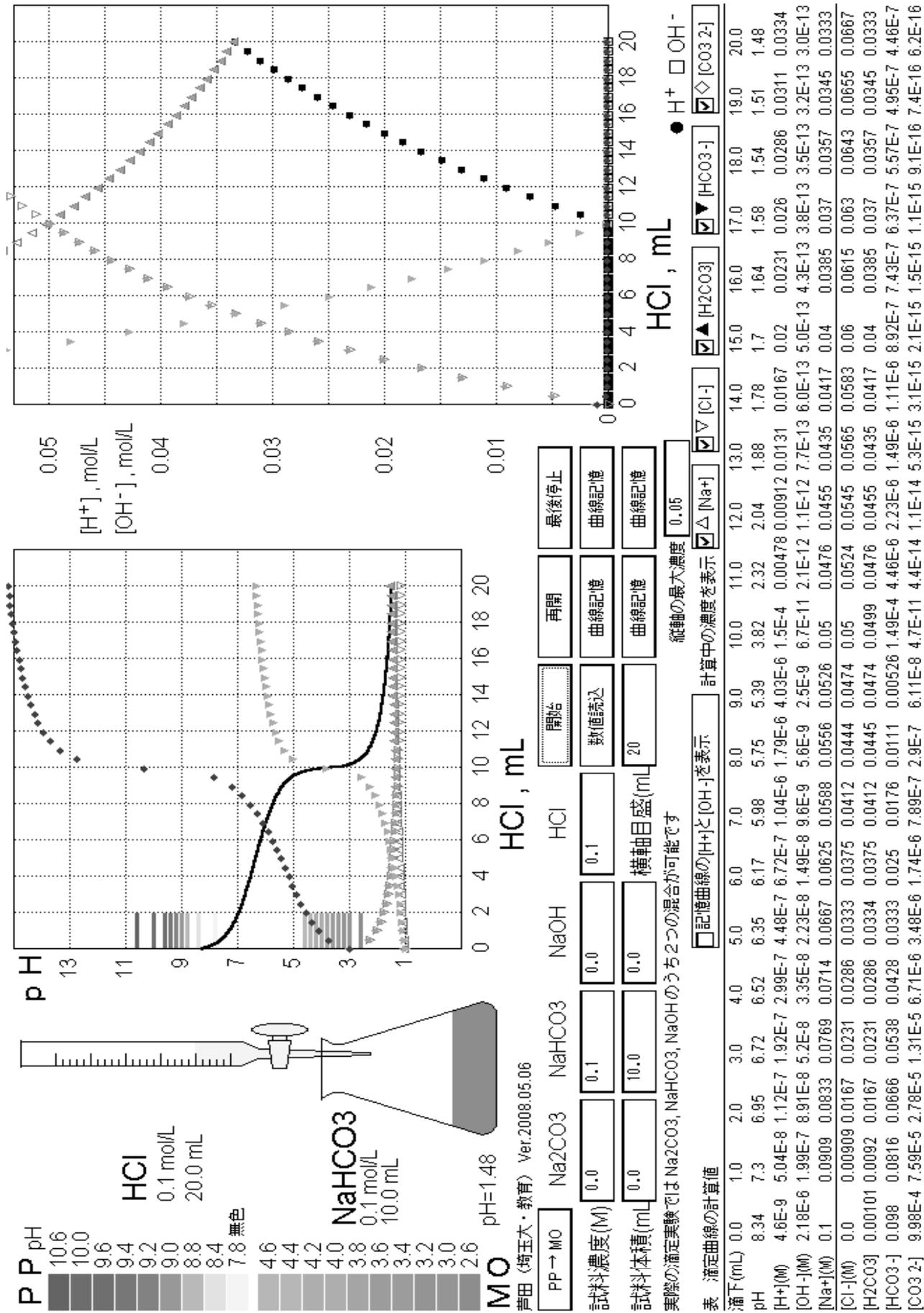


図9 炭酸水素ナトリウム水溶液 NaHCO₃ の塩酸 HCl による滴定曲線および各化学種の濃度変化

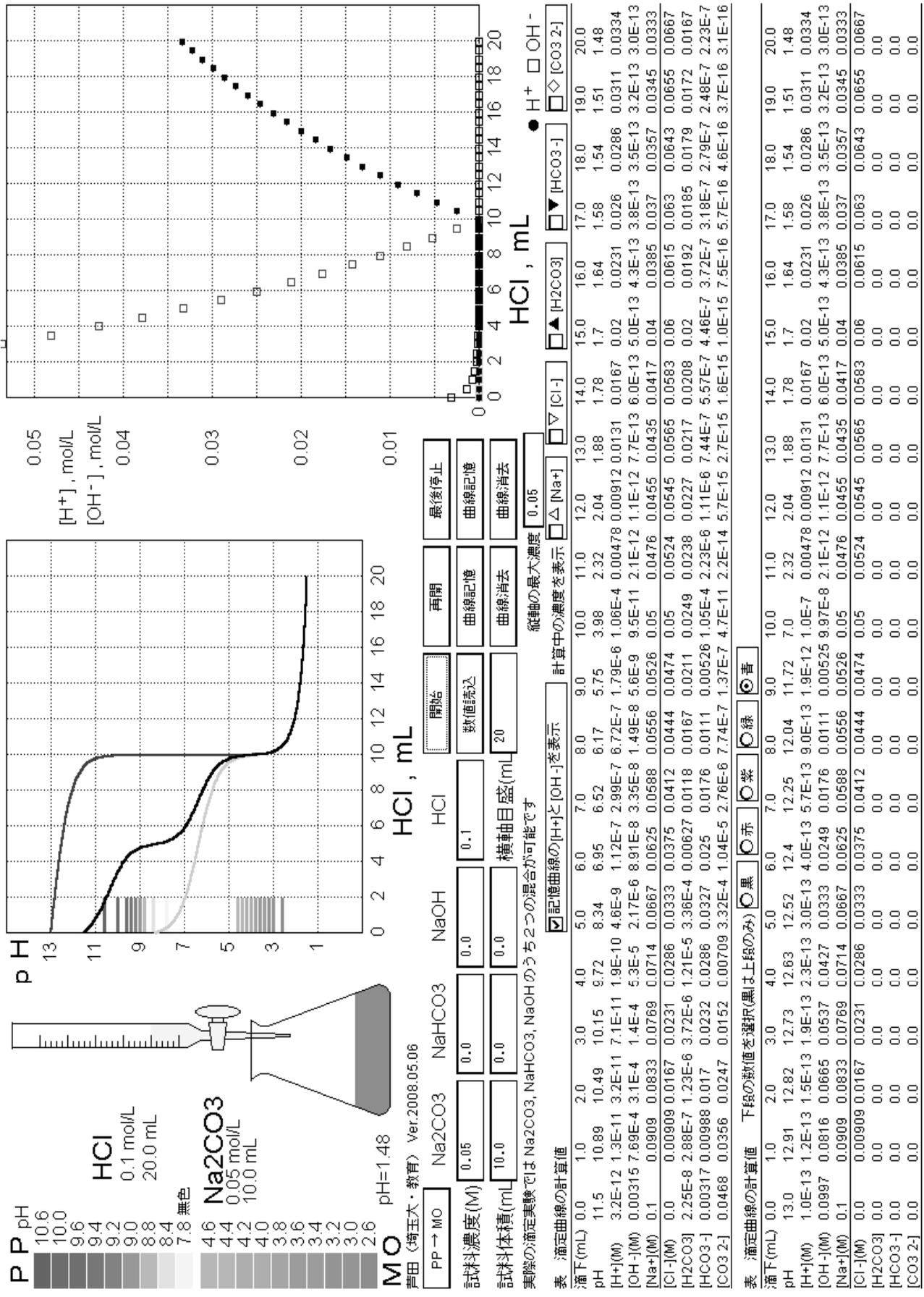


図 10 3種類の塩基水溶液の滴定曲線の比較
 青曲線(上): NaOH, 黒曲線(中): Na₂CO₃, 緑曲線(下): NaHCO₃

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 —酸化・還元滴定—

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 Service of Simulation of Quantitative Analysis by Using Internet – Redox Titrations –

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など[文献2~7]を開始している。質問箱は閲覧数や質問の回答数が最盛期を過ぎたように思える(閲覧数は最盛期に約 54000 件/年、最近は約 27000 件/年で、回答数は最盛期に 141 件/年、最近は 64 件/年である)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2~6]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、前報[文献7]では濃度と滴定曲線(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。本報告では、次に利用度の高いと思われる酸化・還元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することにした。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しているので、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。

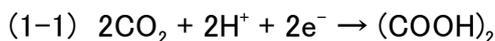
2. 滴定曲線(電極電位)の計算方法[文献8]

「溶液の作り方(濃度計算と調製方法)」[文献9]のメニューから「酸化・還元滴定」[文献10]をクリックすると「Java Applet プログラムを呼び出すための html ファイル[文献10]」が呼び出される。そこに、下記のような滴定曲線(電極電位)の計算方法の解説を載せている。なお、濃度と電

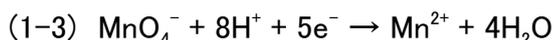
極電位から求めた反応の平衡定数がかなり大きいので、当量点以外では簡単のために全て完全に反応すると仮定して、滴定曲線を計算している。

2.1 シュウ酸 (COOH)₂ - 過マンガン酸カリウム KMnO₄ 系

硫酸 H₂SO₄ 酸性でシュウ酸 (COOH)₂ を過マンガン酸カリウム KMnO₄ 標準溶液で滴定する場合に関する半反応、標準電極電位 E° [文献 11] および電極電位 E は

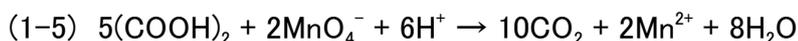


$$(1-2) \quad E_1^\circ = -0.475\text{V} \quad , \quad E_1 = -0.475 + (0.059/2) \log ([\text{H}^+]^2[\text{CO}_2]^2 / [(\text{COOH})_2])$$

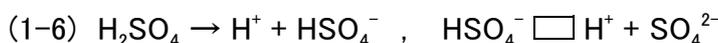


$$(1-4) \quad E_2^\circ = +1.51\text{V} \quad , \quad E_2 = +1.51 + (0.059/5) \log ([\text{H}^+]^8[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}])$$

式(1-1)の左右を反転して5倍し、式(1-3)を2倍して加えると、イオン反応式が求まる。



当量点より前では、式(1-3)の過マンガン酸イオンの濃度がほぼ $[\text{MnO}_4^-] = 0$ になるため、式(1-2)を用いて電極電位 E を計算する[文献8]。このとき、式中の各化学種の濃度は次のような方法で求める。 $[\text{H}^+]$ については硫酸の電離平衡が関係する。硫酸が強酸なので、第1段階が完全に電離すると仮定すると、



第2段階の電離定数を K₂ とすると

$$(1-7) \quad K_2 = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-]$$

滴定途中のある点において、混合後の硫酸の初濃度を C、第2段階の電離度を α、式(1-5)による $[\text{H}^+]$ の減少量を B とすると、

$$(1-8) \quad [\text{HSO}_4^-] = C(1-\alpha) \quad , \quad [\text{H}^+] = C(1+\alpha) - B \quad , \quad [\text{SO}_4^{2-}] = C\alpha$$

式(1-7)と式(1-8)より

$$(1-9) \quad [\text{H}^+] = [C - B - K_2 + \{(C - B + K_2)^2 + 4K_2C\}^{0.5}] / 2$$

混合前のシュウ酸の濃度と分取した体積を C_R と V_R、混合前の硫酸の濃度と分取した体積を C_H と V_H、純水の添加した体積を V_W、過マンガン酸カリウム標準溶液の滴下前の濃度と滴下した体積を C₀ と V₀ とする。混合後の溶液の全体積 V は

$$(1-10) \quad V = V_R + V_H + V_W + V_0$$

したがって、式(1-5)で完全に酸化・還元反応すると仮定したとき、当量点より前の各化学種の濃度は

$$(1-11) \quad [\text{MnO}_4^-] = 0, \quad [\text{Mn}^{2+}] = C_0 V_0 / V$$

$$(1-12) \quad [(\text{COOH})_2] = C_R V_R / V - 5C_0 V_0 / 2V, \quad [\text{CO}_2] = 5C_0 V_0 / 2V$$

さらに、式(1-8)および式(1-9)中の C と B は、それぞれ次のように置き換えられる。

$$(1-13) \quad C = C_H V_H / V, \quad B = 3[\text{Mn}^{2+}] = 3C_0 V_0 / V$$

以上の式(1-9)、式(1-12)および式(1-13)から求めた濃度と式(1-2)を用いて電極電位 E を計算する。

当量点以外では式(1-5)が完全に反応すると仮定して、電極電位 E を近似的に求めた。しかし、当量点で完全反応を仮定すると $[(\text{COOH})_2] = 0$ となり、式(1-2)が使用できない。式(1-5)は原理的に平衡反応なので、平衡到達後にも $(\text{COOH})_2$ と MnO_4^- がわずかに残っている。しかも、当量点では残存する $(\text{COOH})_2$ と MnO_4^- の酸化・還元当量が等しい。さらに、生成した CO_2 と Mn^{2+} の酸化・還元当量も等しい。したがって、当量点においては次の濃度関係が成り立つ[文献8]。

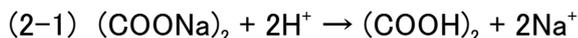
$$(1-14) \quad 2[(\text{COOH})_2] = 5[\text{MnO}_4^-], \quad [\text{CO}_2] = 5[\text{Mn}^{2+}]$$

式(1-2)を2倍し、式(1-4)を5倍して加え、式(1-14)を代入して整理すると、当量点における電極電位 E が求まる。

$$(1-15) \quad E = (2E^\circ_1 + 5E^\circ_2) / 7 + (0.059 / 7) \log \left([\text{H}^+]^{10} [\text{CO}_2]^2 [\text{MnO}_4^-] / [(\text{COOH})_2] [\text{Mn}^{2+}] \right) \\ = +0.943 + (0.059 / 7) \log \left(2[\text{H}^+]^{10} [\text{CO}_2] \right) = +0.943 + (0.059 / 7) \log \left(10[\text{H}^+]^{10} [\text{Mn}^{2+}] \right)$$

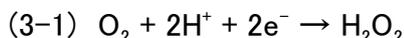
2.2 シュウ酸ナトリウム $(\text{COONa})_2$ - 過マンガン酸カリウム KMnO_4 系

硫酸 H_2SO_4 酸性中では、シュウ酸ナトリウム $(\text{COONa})_2$ がシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ に変化し、その分だけ水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が減少する。水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が異なることに注意すれば、上のシュウ酸の式(1-1)～式(1-15)が使用できるので、具体的な計算方法等は省略する。



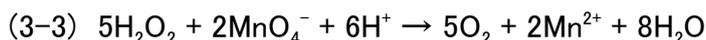
2.3 過酸化水素 H_2O_2 - 過マンガン酸カリウム KMnO_4 系

硫酸 H_2SO_4 酸性で過酸化水素 H_2O_2 を過マンガン酸カリウム KMnO_4 標準溶液で滴定する場合に関係する半反応、標準電極電位 E° および電極電位 E は



$$(3-2) \quad E^\circ_3 = +0.695\text{V}, \quad E_3 = +0.695 + (0.059 / 2) \log \left([\text{H}^+]^2 [\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2] \right)$$

式(3-1)の左右を反転して5倍し、式(1-3)を2倍して加えると、イオン反応式が求まる。



当量点より前では、上の2. 1と同様に式(3-2)を用いて電極電位 E を計算する。当量点においては、上の2. 1と同様に次の濃度関係が成り立つ。

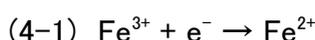


当量点における電極電位 E は式(3-2)を2倍し、式(1-4)を5倍して加え、式(3-4)を代入して求める。

$$(3-5) \quad E = (2E_3^\circ + 5E_2^\circ)/7 + (0.059/7) \log \left([\text{H}^+]^{10} [\text{O}_2] [\text{MnO}_4^-] / [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Mn}^{2+}] \right) \\ = +1.277 + (0.059/7) \log \left([\text{H}^+]^{10} \right)$$

2. 4 硫酸鉄(Ⅱ) FeSO₄ - 過マンガン酸カリウム KMnO₄ 系

硫酸 H₂SO₄ 酸性で硫酸鉄(Ⅱ) FeSO₄ を過マンガン酸カリウム KMnO₄ 標準溶液で滴定する場合に關係する半反応、標準電極電位 E° および電極電位 E は

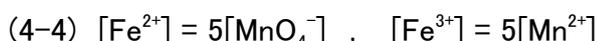


$$(4-2) \quad E_4^\circ = +0.771\text{V} \quad , \quad E_4 = +0.771 + 0.059 \log \left([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \right)$$

式(4-1)の左右を反転して5倍し、式(1-3)を加えると、イオン反応式が求まる。



当量点より前では、上の2. 1と同様に式(4-2)を用いて電極電位 E を計算する。当量点においては、上の2. 1と同様に次の濃度関係が成り立つ。



当量点における電極電位 E は式(1-4)を5倍して式(4-2)に加え、式(4-4)を代入して求める。

$$(4-5) \quad E = (E_4^\circ + 5E_2^\circ)/6 + (0.059/6) \log \left([\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{3+}] [\text{MnO}_4^-] / [\text{Fe}^{2+}] [\text{Mn}^{2+}] \right) \\ = +1.387 + (0.059/6) \log \left([\text{H}^+]^8 \right)$$

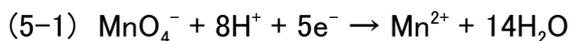
2. 5 当量点を通過した後の電極電位

MnO₄⁻ と Mn²⁺ の間には中間の酸化数のイオンが存在する[文献8]。当量点を通過した後に MnO₄⁻ の滴下を続けると、しばらくしてから遅い酸化・還元反応が起こり、二酸化マンガン MnO₂ 等を生じることがあった。これは過渡的な現象(?)であり、酸化・還元平衡に到達していない恐れがある。次の3つの場合について電極電位の計算方法を述べるが、単なる参考であり、その

値(滴定曲線)についてはあまり信用できない. 計算方法等の詳細は省略するが, 上の2. 1とほぼ同様である.

2. 5. 1 Mn^{2+} と MnO_4^- が反応しない場合 (Mn^{2+} のまま)

Mn^{2+} と MnO_4^- の反応が遅くて無視できる場合には, これらのイオンが水溶液中に共存する. 電極電位 E は次式から計算できる.

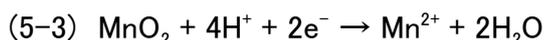


$$(5-2) E_5^\circ = +1.51\text{V} \quad , \quad E_5 = +1.51 + (0.059/5) \log ([\text{H}^+]^8[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}])$$

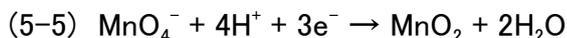
2. 5. 2 Mn^{2+} と MnO_4^- が反応して MnO_2 を生じる場合 (MnO_2 生成)

Mn^{2+} と MnO_4^- が反応して MnO_2 を生じる場合を考える. MnO_2 は固体であるから, 電極電位を計算するとき, 那の見かけのモル濃度を用いるか, あるいは活量=1とするかで, 結果が少し異なる. MnO_2 濃度がかなり小さいので, 最初に見かけのモル濃度を用いて計算する方法を述べる.

硫酸 H_2SO_4 酸性で Mn^{2+} と MnO_4^- が反応する場合に關係する半反応, 標準電極電位 E° および電極電位 E は

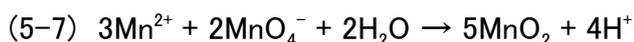


$$(5-4) E_6^\circ = +1.23\text{V} \quad , \quad E_6 = +1.23 + (0.059/2) \log ([\text{H}^+]^4[\text{MnO}_2] / [\text{Mn}^{2+}])$$



$$(5-6) E_7^\circ = +1.70\text{V} \quad , \quad E_7 = +1.70 + (0.059/3) \log ([\text{H}^+]^4[\text{MnO}_4^-] / [\text{MnO}_2])$$

式(5-3)の左右を反転して3倍し, 式(5-5)を2倍して加えると, イオン反応式が求まる.



Mn^{2+} と MnO_4^- の反応の当量点より前では, 式(5-5)の過マンガン酸イオンの濃度がほぼ $[\text{MnO}_4^-] = 0$ になるため, 式(5-4)を用いて電極電位 E を計算する. Mn^{2+} と MnO_4^- の反応の当量点より後では, 式(5-3)のマンガンイオンの濃度がほぼ $[\text{Mn}^{2+}] = 0$ になるため, 式(5-6)を用いて電極電位 E を計算する. Mn^{2+} と MnO_4^- の反応の当量点においては次の濃度關係が成り立つ.

$$(5-8) 2[\text{Mn}^{2+}] = 3[\text{MnO}_4^-]$$

Mn^{2+} と MnO_4^- の反応の当量点における電極電位 E は式(5-4)を2倍し, 式(5-6)を3倍して加え, 式(5-8)を代入して求める.

$$(5-9) E = (2E_6^\circ + 3E_7^\circ) / 5 + (0.059/5) \log ([\text{H}^+]^8[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}])$$

$$= +1.512 + (0.059/5) \log (2[\text{H}^+]^8 / 3)$$

2. 5. 3 MnO₂ の活量が1の場合 ([MnO₂] = 1)

[MnO₂] = 1 として、上の2. 5. 2の式(5-4)や式(5-6)等を用いて電極電位を計算する。

3. 滴定曲線の計算例

3. 1 当量点で停止

シュウ酸 (COOH)₂ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線(当量点で停止)を図1に示す。標準電極電位は化学便覧の値[文献 11]を使用した。当量点以降の電極電位があまり信用できないので、このプログラムでは当量点で停止する設定をデフォルトにしている。上側右端部では、滴定にともなうシュウ酸濃度 [(COOH)₂] (緑色の●)の減少、二酸化炭素濃度 [CO₂] (青色の○)とマンガンイオン濃度 Mn²⁺ (紫色の□)の増加を示している。また、下側の表には滴定にともなう各化学種の濃度変化を示している。シュウ酸ナトリウム (COONa)₂ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線(当量点で停止)を図2に示す。試薬濃度を同じにしたため、水素イオン濃度 [H⁺] (pH)が少し異なるだけで、滴定曲線は図1とほとんど同じである。過酸化水素 H₂O₂ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線(当量点で停止)を図3に、硫酸鉄(II) FeSO₄ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線(当量点で停止)を図4に示す。当量点以前の電極電位が上の図1や図2と異なっているが、曲線の形状は似通っている。比較しやすい様に、上の図1～図4をまとめて図5に示す。このプログラムでは4本の滴定曲線を記憶でき、実行中の滴定曲線と合わせて、同時に5本を表示(比較)することができる。

3. 2 当量点以後の滴定曲線

シュウ酸 (COOH)₂ と過マンガン酸イオン MnO₄⁻ の反応の当量点以後に過マンガン酸イオン MnO₄⁻ とマンガン(II)イオン Mn²⁺ が遅い反応を起こさず、マンガン(II)イオン Mn²⁺ のまま存在すると仮定した場合のシュウ酸 (COOH)₂ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線を図6に示す。過マンガン酸イオン濃度 [MnO₄⁻] (赤色の■)は滴下量にともなって増加するが、二酸化炭素濃度 [CO₂] (青色の○)とマンガンイオン濃度 Mn²⁺ (紫色の□)は体積の増加にともなって減少している。シュウ酸 (COOH)₂ と過マンガン酸イオン MnO₄⁻ の反応の当量点以後に過マンガン酸イオン MnO₄⁻ とマンガン(II)イオン Mn²⁺ が遅い反応を起こし、二酸化マンガン MnO₂ を生じると仮定した場合のシュウ酸 (COOH)₂ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線を図7および図8に示す。二酸化マンガン MnO₂ の濃度がかかなり小さいので、見かけのモル濃度を使用して計算した場合が図7である。二酸化マンガン MnO₂ が固体なので、その濃度を活量 = 1と仮定して計算した場合が図8である。両方の図ともマンガン(II)イオン Mn²⁺ が無くなったところ、すなわち Mn²⁺ と MnO₄⁻ の反応の当量点で、計算式が式(5-4)から式(5-6)に変わり、電極電位が階段状に変化している。さらに、比較しやすい様に、これらの図をまとめて図9に示す。

4. 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 10]に、過マンガン酸イオン MnO₄⁻ と二酸化マンガン MnO₂ の色見本とRGB値(表1)を載せている。時計皿に入れた試料(最深部の厚さ約 5mm)の後ろから光を当ててデジタルカメラで撮影し、画像処理して決定した。滴定にともなって、非滴定液の色が過マンガン酸イオン MnO₄⁻ の非常に濃い紫色からマンガン(II)イオン Mn²⁺ の無色へ変化するのをシミュレートするために、色の違いを区別できる場所の色とRGB値を適当に採用している。すなわち、過マンガン酸イオン MnO₄⁻ の色が濃すぎて、濃度とRGB値の正確な関係が調べられないので、表中の濃度は単なる参考である。

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 10]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。

コマンドボタン	内容の説明
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。
当量点で停止 ⇒ Mn^{2+} のまま ⇒ MnO_2 を生成 ⇒ MnO_2 活量 = 1	クリックするたびに計算方法が切り替わります。
曲線記憶 ⇒ 曲線消去 ⇒	任意の位置で4本まで記憶できます。

テキストボックス	内容の説明
試料濃度, 試料体積, 横軸目盛, 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。
$(COOH)_2$, $(COONa)_2$, H_2O_2 , $FeSO_4$	還元剤は左の水溶液のうちから1つを選択します。

チェックボックス	内容の説明
記憶曲線の還元剤濃度を図示するか, 計算中の化学種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。その後にワープロ文章(Word, 一太郎等)に画像の必要部分を切りばり(カット&ペースト)できます。

6. 使用したソフトウェア

開発に使用した OS は Microsoft 社の Windows XP Professional である。さらに, Microsoft 社の Windows 98 Second Edition, 2000 Professional, XP home edition, Vista Home Premium で動作確認を行っている。Java Applet は多くの書籍[文献 12~17]を参考にして, Borland 社の JBuilder 6 Professional, 2005 Developer で作成し, フリーソフトウェア FFFTP 1.88[文献 18]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 19],

20], またはマクロメディア(株)の Dreamweaver MX[文献 21]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 2008 年 6 月 15 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/>

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

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] 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 – 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), 採録番号 10-2 (2007)

[文献 6] 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 – 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), 採録番号 10-3 (2007)

[文献 7] 芦田実ほか『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), 採録番号 10-4(2007)

[文献 8] 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(1998)

[文献 9] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/cgi-bin/calgramc.cgi>

[文献 10] <http://www.saitama-u.ac.jp/ashida/calcgrap/AppletT04.htm>

[文献 11] 日本化学会編『化学便覧基礎編改訂 4 版』丸善(株)(1993)

[文献 12] 高橋和也ほか『Java 逆引き大全 500 の極意』(株)秀和システム(2002)

[文献 13] 田中秀治『Jbuilder5 で入門! Java プログラミング』ソーテック社(2001)

[文献 14] 松浦健一郎, 司ゆき『はじめての JBuilder6』ソフトバンク(株)(2002)

[文献 15] 赤間世紀『Java2 による数値計算』技報堂出版(株)(1999)

[文献 16] 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(2002)

[文献 17] 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)(2000)

[文献 18] <http://www2.biglobe.ne.jp/~sota/>

[文献 19] 『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)(2006)

[文献 20] アンク『HTML タグ辞典』翔泳社(2000)

[文献 21] 『Dreamweaver MX ファーストステップガイド』マクロメディア(株)(2002)

[元の本文位置に戻る](#)



[トップへ](#)



[CEJ, v11n1 目次へ](#)

表1 過マンガン酸カリウムの色見本とRGB値

KMnO ₄	色見本	R値	G値	B値
約20mM		73	0	94
		80	0	100
		101	0	111
		120	0	122
		156	0	147
		205	0	192
		255	10	255
		255	25	255
		255	66	255
		255	118	255
		255	167	255
約0.1mM		255	217	255

試料(厚さ約 5mm)の後ろから光を当ててデジタルカメラで撮影し、画像処理して決定した。

MnO ₂	色見本	R値	G値	B値
沈殿		70	50	56

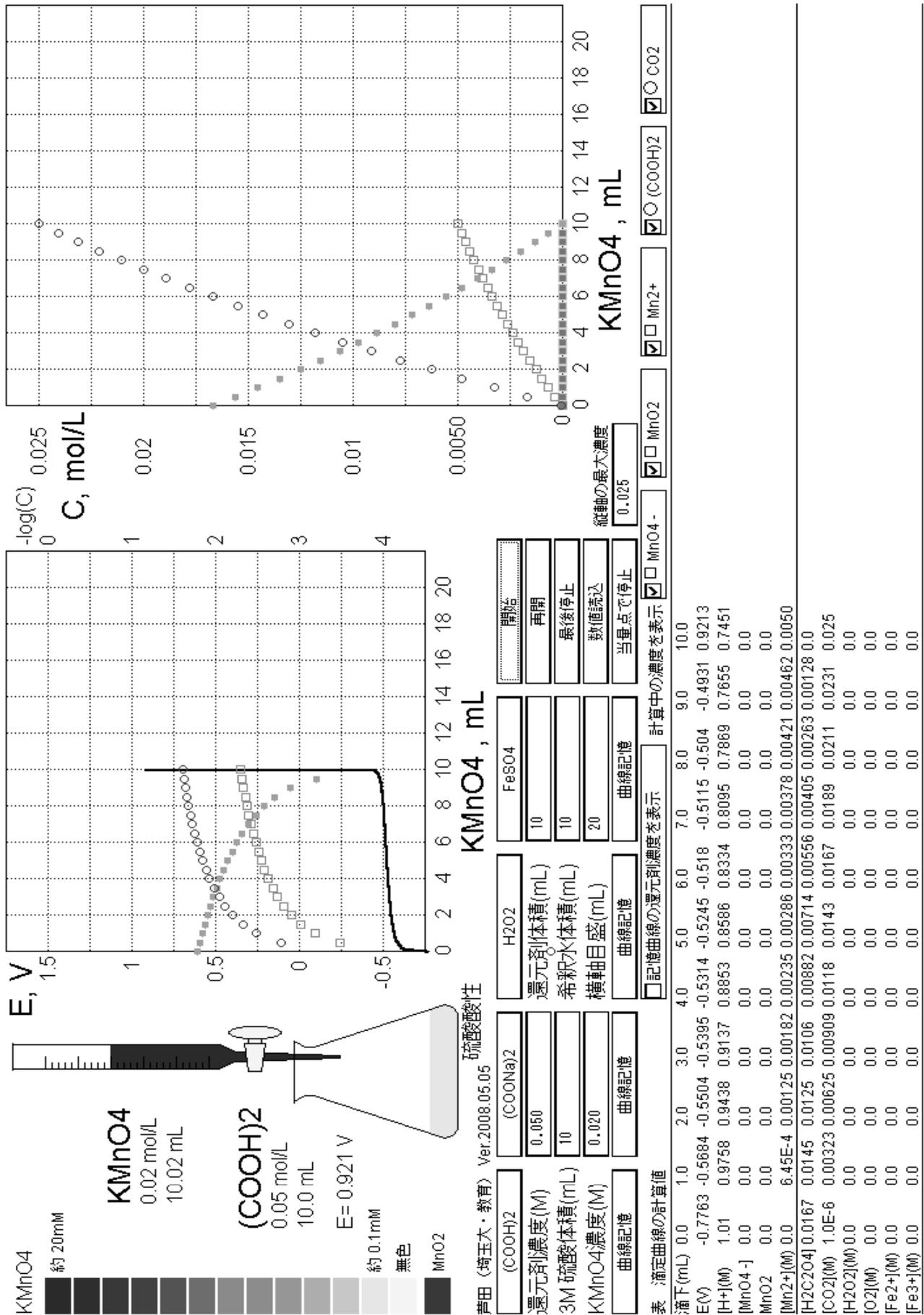


図1 シュウ酸(COOH)₂の過マンガン酸カリウム KMnO₄による滴定曲線(当量点で停止)

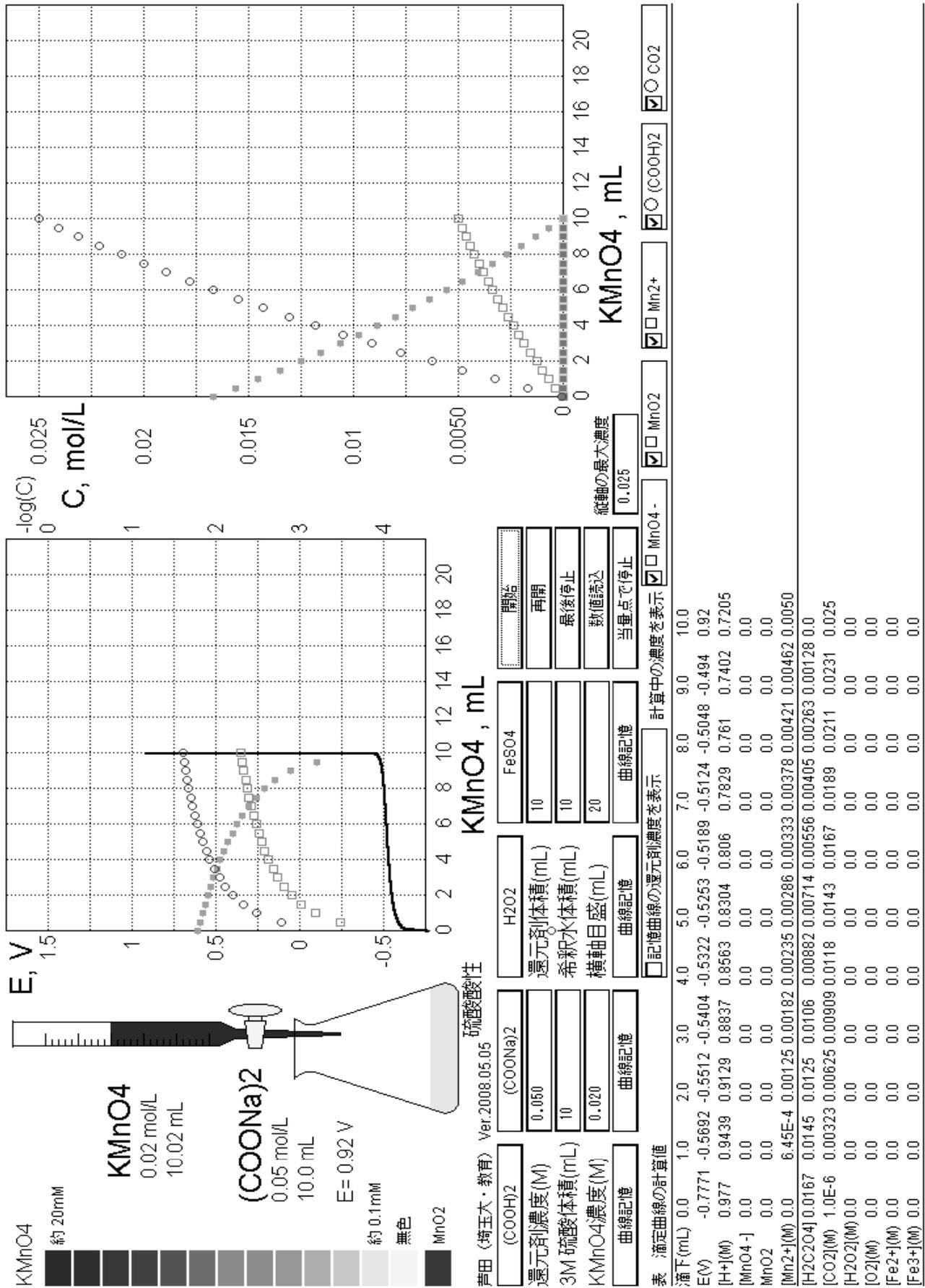


図2 シュウ酸ナトリウム(COONa)₂の過マンガン酸カリウム KMnO₄による滴定曲線(当量点で停止)

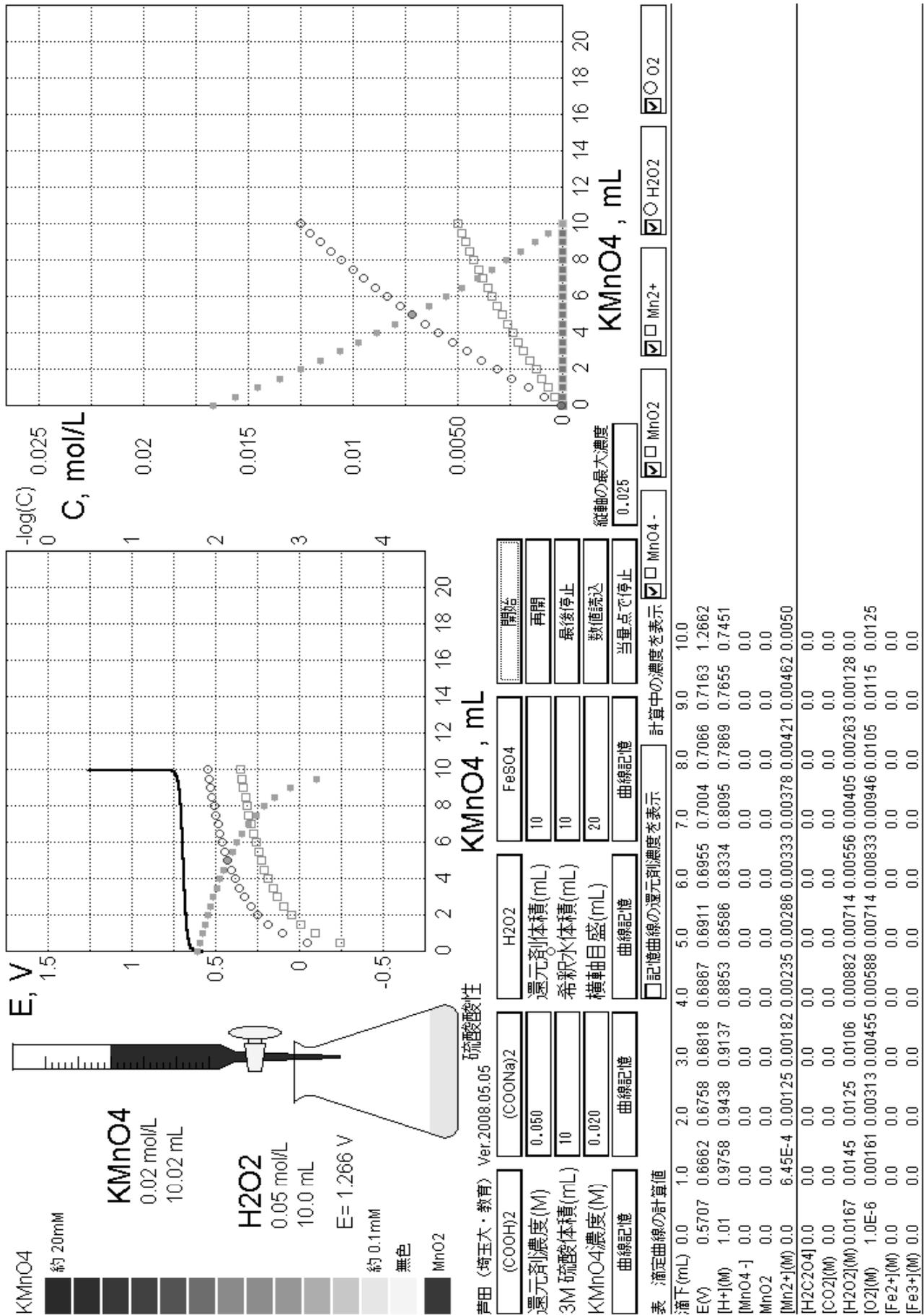


図3 過酸化水素 H₂O₂ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線(当量点で停止)

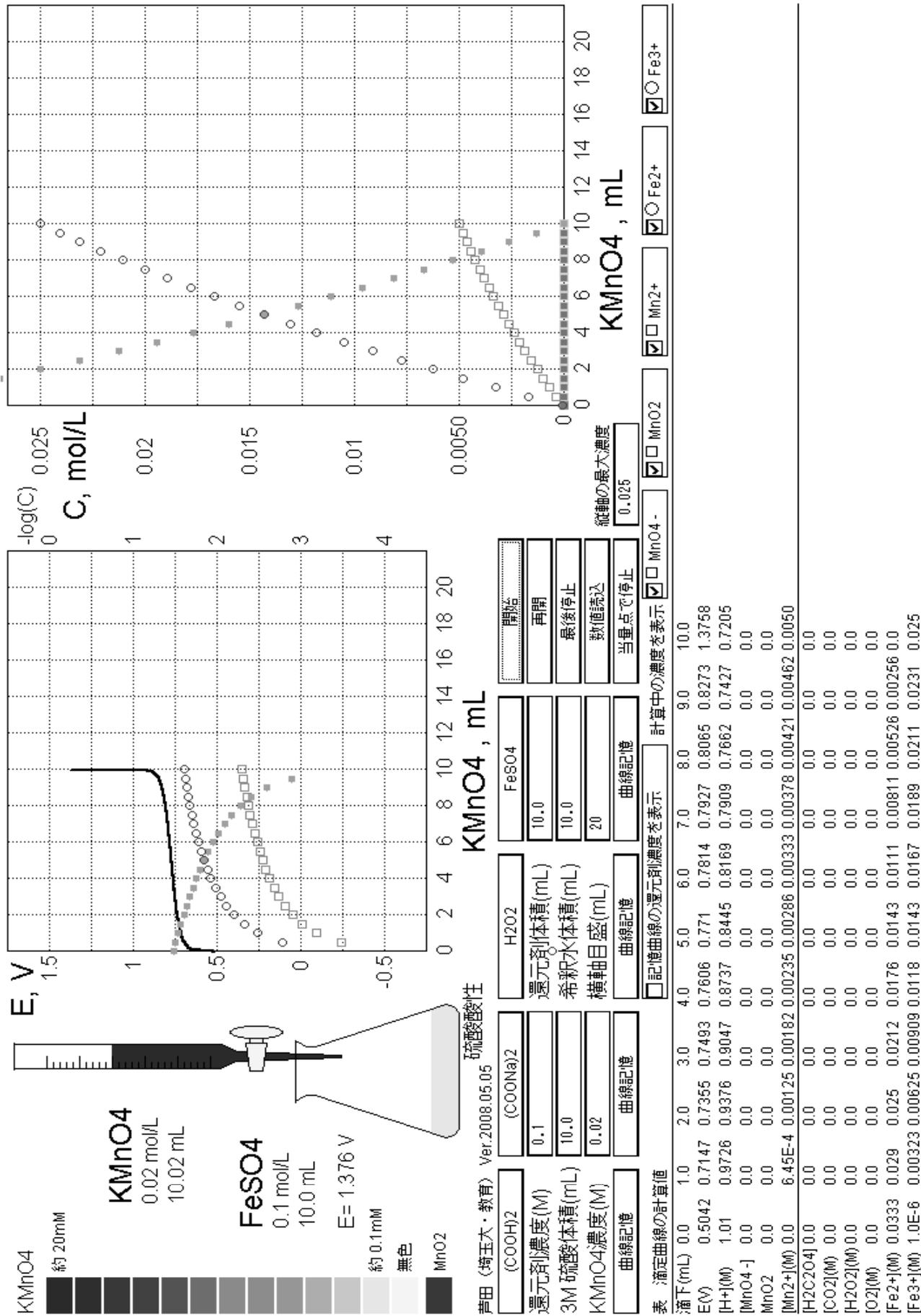


図4 硫酸鉄(II) FeSO₄ の過マンガン酸カリウム KMnO₄ による滴定曲線(当量点で停止)

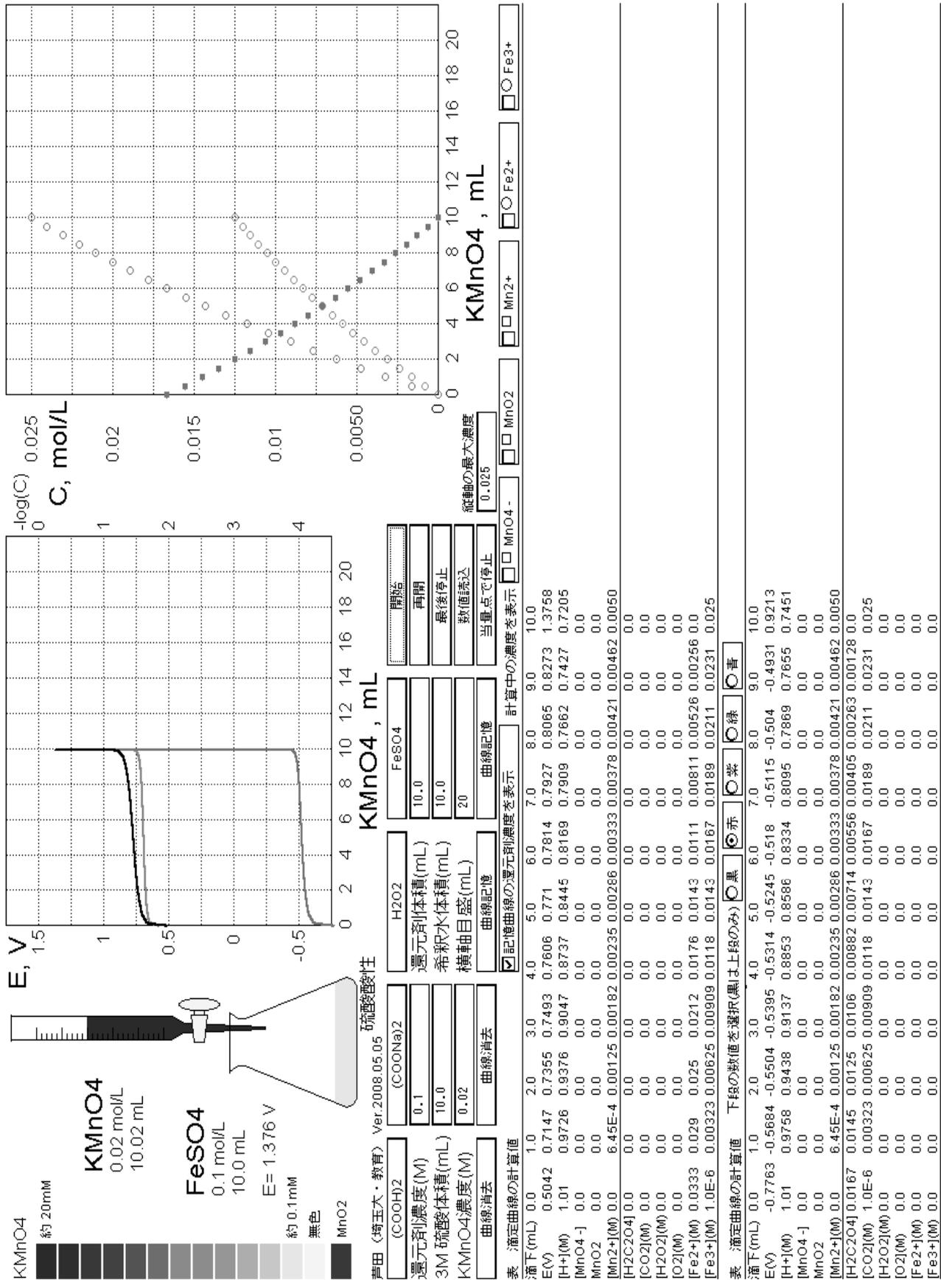


図5 3種類の滴定曲線の比較
 赤曲線(下): シュウ酸(COOH)₂, 紫曲線(中): 過酸化水素 H₂O₂, 黒曲線(上): 硫酸鉄(II) FeSO₄
 シュウ酸ナトリウム(COONa)₂ は赤曲線のシュウ酸(COOH)₂ とほぼ重なるので省略した。

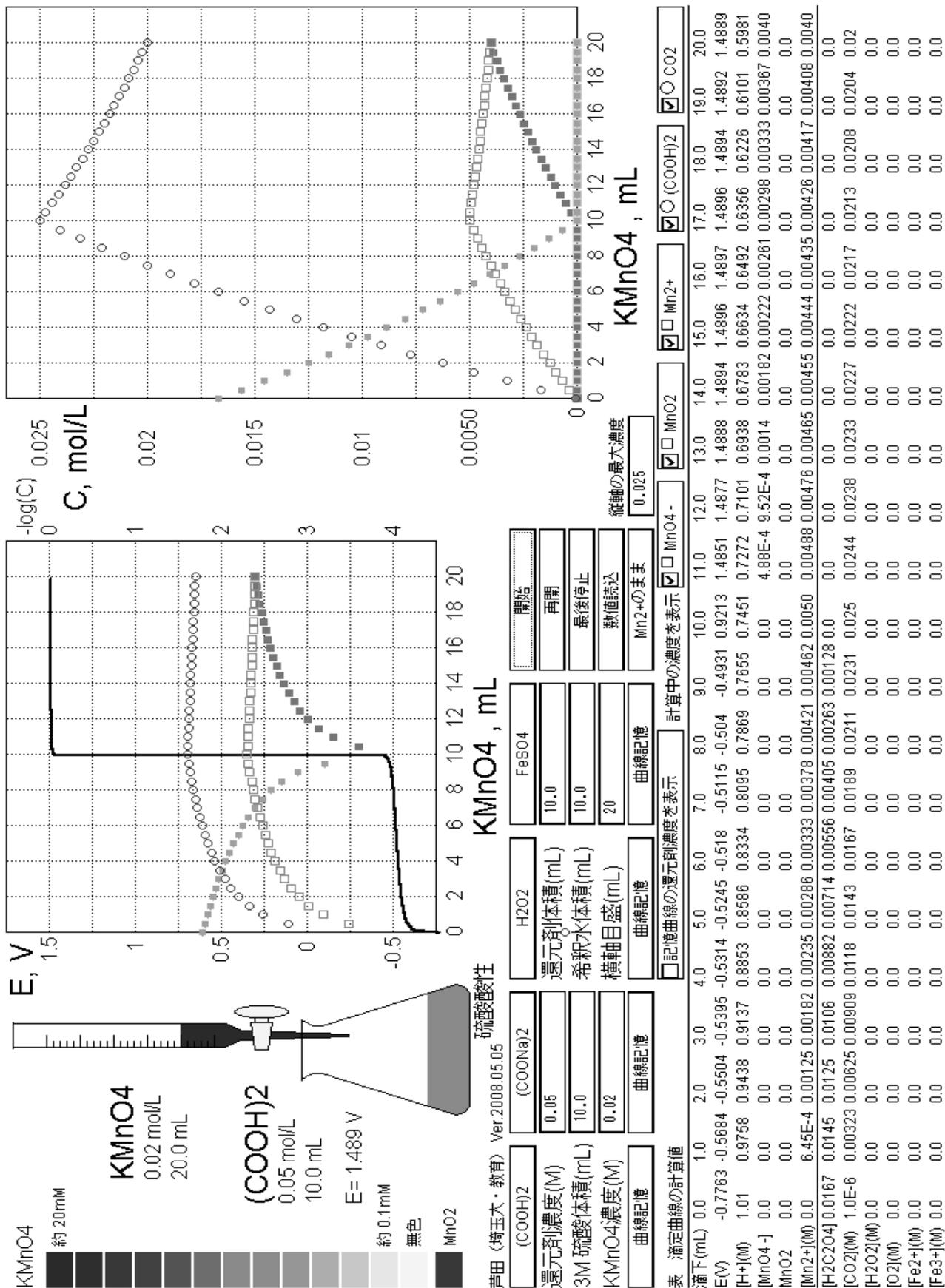


図6 シュウ酸(COOH)₂の過マンガン酸カリウム KMnO₄による滴定曲線

当量点以後に過マンガン酸イオン MnO₄⁻とマンガン(II)イオン Mn²⁺が遅い反応を起こさず、マンガン(II)イオン Mn²⁺のまま存在すると仮定した場合

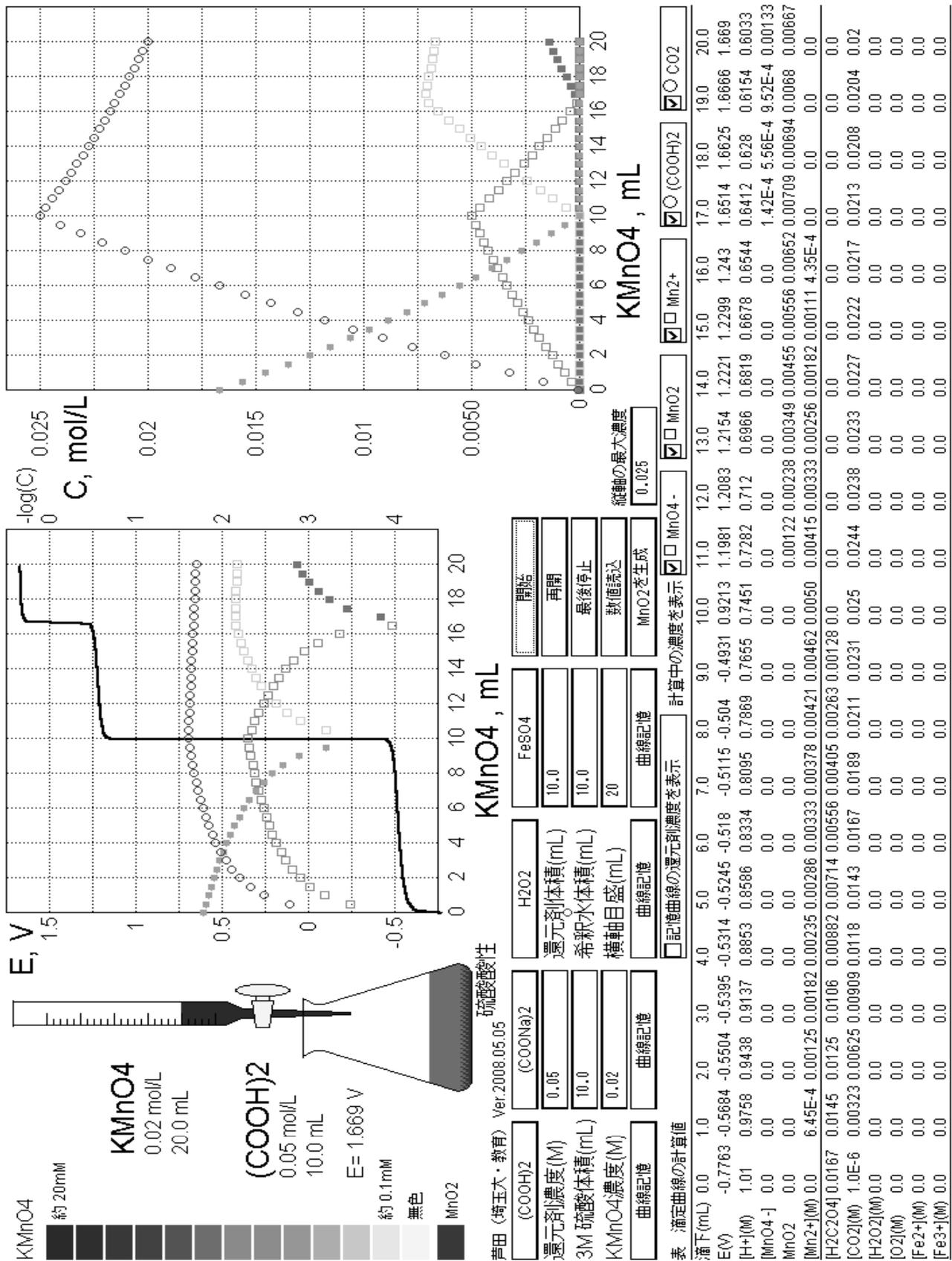


図7 シュウ酸(COOH)₂の過マンガン酸カリウム KMnO₄による滴定曲線

当量点以後に過マンガン酸イオン MnO₄⁻とマンガン(II)イオン Mn²⁺が遅い反応を起こし、二酸化マンガン MnO₂を生じると仮定した場合、二酸化マンガン MnO₂の濃度は見かけのモル濃度を使用。

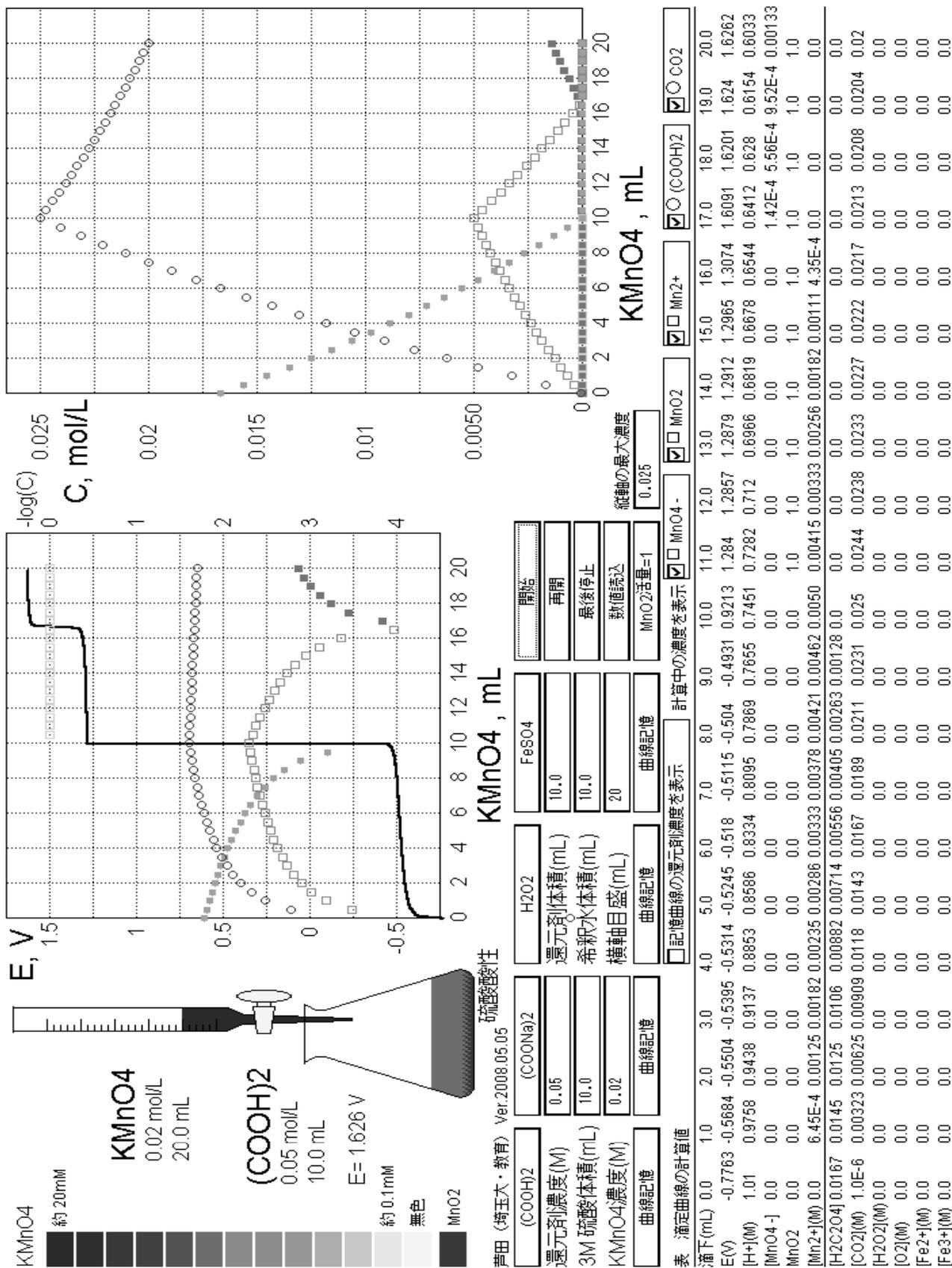


図8 シュウ酸(COOH)₂の過マンガン酸カリウム KMnO₄による滴定曲線

当量点以後に過マンガン酸イオン MnO₄⁻とマンガン(II)イオン Mn²⁺が遅い反応を起こし、二酸化マンガン MnO₂を生じると仮定した場合、二酸化マンガン MnO₂は固体なので、濃度を活量=1と仮定。

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年度から10件、21件、47件、126件、124件、118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73件、平成20年度は11月下旬現在で78件と例年の3分の2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。または、高校生と大学生からの質問がほぼ出そろって最盛期を過ぎた様にも感じられる。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「過酸化水素水」を試作した。化学実験のシミュレーションについて「酸・塩基滴定(混合滴定)」と「酸化・還元滴定(KMnO_4)」の2つを制作した。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),平成20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、連携研究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))報告書
(平成20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21年3月 発行

発行者

研究代表者 埼玉大学 教育学部 教授 芦田 実
