

1 はじめに

酸と塩基の単元では通常中和滴定の後に滴定曲線を学ぶ。滴定曲線を教材として使うと「pHの原理の再確認」、「塩の加水分解」、「化学平衡」などと中和反応以外の単元でも幅広く授業の中で触れる事が出来る。しかも化学反応を多角的にとらえる事ができる非常に良い教材であると考えられる。化学反応の進行に伴う複数の変化を同時に測定できる実験をおこなえば、反応を多角的にとらえることができ、別の単元でも使える有効な教材になるはずである。だが、この滴定曲線も教科書の記載はあるが、それを生徒自らが実験したり、教師が演示しながら授業をおこなう事はかなりむずかしい。

その要因としては、中和反応させながら滴定曲線を見せる授業を行うには一台10万円相当の高価なコンピュータ計測装置が必要になり、どこの学校でも簡単に実施できるというわけにはいかない。そこで今回の教科研究員の研究を行うにあたり、一台の価格が2万円以下の価格で購入可能な装置を利用する事を考えた。

その動機として、今までおこなわれる実験は一単元については一実験というように定番化してる。例えば、ヘスの法則の実験では塩酸と水酸化ナトリウムの中和熱や溶解熱を使用する事が多いが、その実験時にpHの変化を組み合わせる事が出来ればより中和反応を深く理解できるはずである。そうすることにより複数の変化が同時に起きていることを多角的に感じさせ化学的な感覚は非常に高まるのではないだろうか。そして、この装置を利用し化学反応を幅広く感じさせる実験を開発する事で普段おこなってきた実験を更に学習効果の高いものに改良し、化学反応を総合的に捉える感覚を養成できる実験を開発する事を目的として研究を進めたいと考えた。

2 研究方法

(1) 実験環境に関する検証

コンピュータ計測装置を使用する場合の使用法に関する検討

(2) 生徒実験の開発と授業展開の検討

生徒が実際に計測をおこなう実験の開発

3 研究内容

(1) 計測装置の実験での使用法に関する研究

使用する計測装置はイギリスPICO社製データ計測装置「Dr.DAQ」である。この装置についてどのようなデータが同時に測定出来るのか、計測装置に添付されているソフトウェアの使用法などを確認する。

今回接続するコンピュータのスペックは、Pentium 800MHz 256MB Windows 98SEである。Dr.DAQとコンピュータを接続して付属するソフトを利用しモニター上で実験データをグラフ化する。

ア 計測機器について

(ア) コンピュータとの接続状況



図1 コンピュータに接続している全景



図2 各計測モジュールを接続した様子



図3 接続部分の全景



図4 温度センサーの防水処理

コンピュータとの接続は図1にあるように印刷用のプリンターのポートとの接続となる。このため使用できるコンピュータは印刷用パラレルポートのあるものがよい。図2のように測定用のセンサーを接続して測定する。コンピュータ性能は旧式でも計測が遅れたりグラフ化が遅くなったりするなどの問題はなかった。

電圧や抵抗値の測定用の接続部分は図3のようになっており、マイナスのドライバーを使用して固定する。

(イ) 温度センサーモジュールの耐水性について

本研究をおこなっている際に温度センサー全体が水溶液中に沈んでしまいその後温度センサーが作動しなくなることがあった。原因はモジュールの上の部分まで沈むと水が入り込んでしまう事が理由のようであった。そのため温度センサーの上の部分を図4のように接着剤で塗り固め防水処理を施すと、水没しても測定できなくなる事は無かった。

イ 使用する計測用ソフトウェアについて

今回使用する計測装置は安価であるが、マニュアルは英語版しかない。また操作画面は英語での表示しかない。装置に添付している測定用のソフトは2種類ある。

添付のCDの中にはあるのは「PicoScope」と「PicoLogRecorder」というソフトである。いずれも、指示に従いながらインストールをおこなえば問題なくインストールが可能である。Windows95 ~ Vista まで対応しており、プリンターの接続ポートがあれば使用可能である

(ア) PicoScopeというソフトを使用する方法

「PicoScope」をインストールすると図5のようなアイコンが画面上に表示される。図5のアイコンをクリックすると「PicoScope」が起動し



図6のような画面が表示される。起動後は図6の中から必要な部分を選択し図5スコープのアイコン

で計測時間、計測項目、計測のスケール幅を決定する。各モジュールは接続すると自動的に認識してくれるため細かい設定は必要ない。計測したグラフの印刷は、メニューの「File」から図7のようにおこなう。操作は以上のように簡単であり、直感的に使用する事が可能である。細かいデータの補正等は出来ないが、測定する単位は自動的に対応するなど、操作方法が簡単であるため使用しやすい。

実験結果は簡単に印刷が可能でグラフにも名前を入れる事もできるので、生徒実験の際にレポートといっしょにグラフを提出させる事もできる。

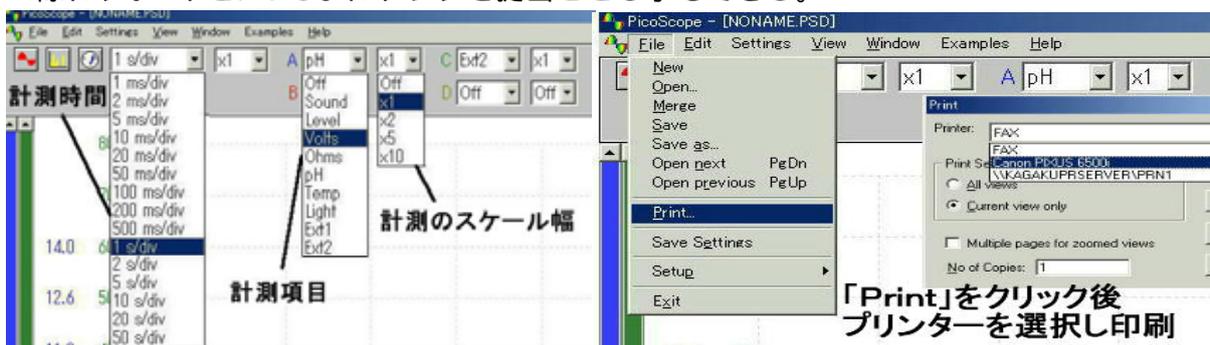


図6 PicoScopeの計測項目選択画面 図7 グラフ印刷時プリンター選択画面

(イ) PicoLogRecorderというソフトを使用する方法

添付のソフトにはもう一つ「PicoLogRecorder」というソフトがある。図8のアイコンをクリックして起動させる。このソフトは細かい補正や設定が可能である。そのためにpHの測定時などは、標準液によるpH測定値の補正も可能である。



図8をクリックして起動すると、図9にある画面が表示される。全体的な流れは「OverView」や「GuidedTour」などで見る事が出来る。すぐに使用する際は、一番下の「Normal」をクリックする。「PicoLogRecorder」は「PicoScope」に対して、使用者が細かい部分まで設定しなければならない面倒なところもあり、ソフトの使用には慣れが必要である。使用の手順をまとめると次のようになる。

- a 接続先選択との設定
- b 設定項目の選択と設定
- c 計測データの補正の方法
- d 表示グラフの選択

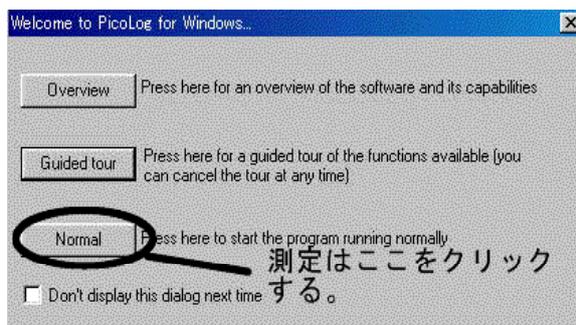


図9 レコーダーの起動時表示画面

a 接続先選択との設定

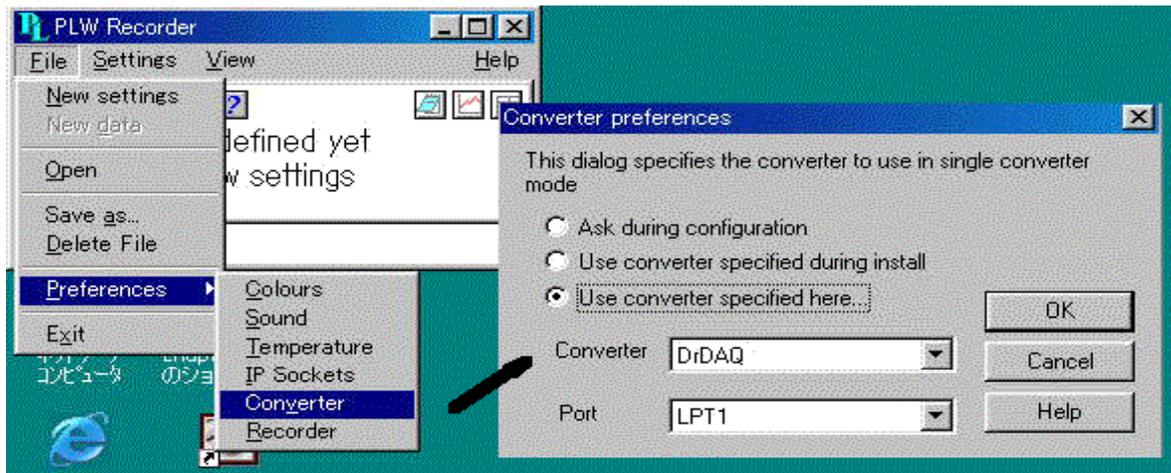


図10 接続先を選択する画面

接続先の選択は図10のように「File」「Preferences」「Converter」の順に進む。

b 測定項目の選択と設定

次に、測定する項目を設定する。手順は図11のように「Setting」「Input channels」「Add」「channels」から選択する。選択画面が出たら電圧や外部温度計など同時に測定する項目を選択する。

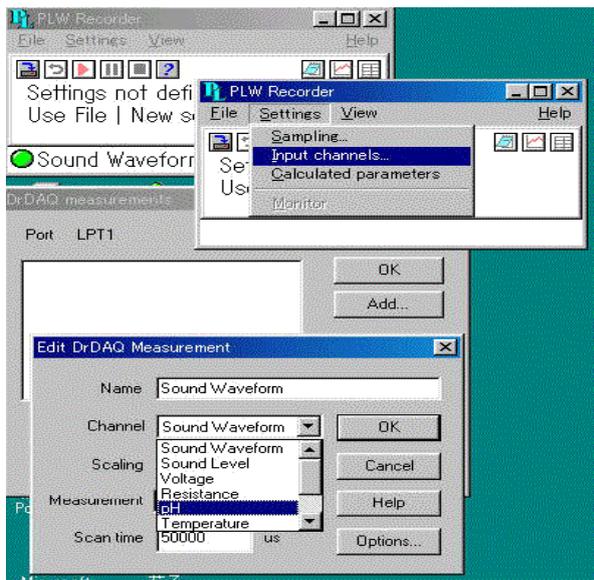


図11 計測項目の選択画面

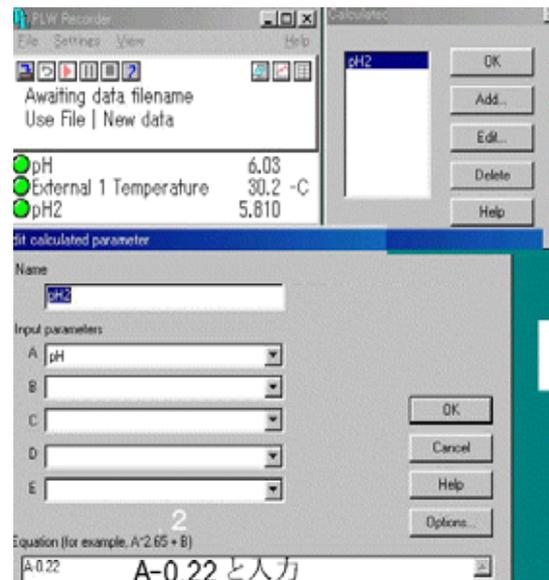


図12 データ補正するための画面グラフ

c 計測データの補正の方法

計測データの計算画面は図12のようになる。「Setting」「calculated parameters」「Add」の順に選択すると、「Name」の部分に補正したデータ名を入力して、Aの欄に補正するデータを選択し、一番下に補正する計算式を入れる。図12では、「pH」という名前で補正後のデータを表し測定したpHの値から0.22を引いた値を「pH」として表示させている。この方法を利用すれば、実際のデータを補正することが可能である。また、実際のデータをミリボルトからボルトに変換する事や抵抗値と電圧値からオームの法則を利用して電流値を表示させる事が可能になる。

d 表示グラフの選択

グラフの形状も設定により選択できる。測定データごとにしたり，一つのグラフにまとめたりする事ができる。縦軸のスケールも調整してグラフを一つの画面に表示させる事も出来る。例えば，pHの値1～14までの間に他の測定値の変化をあてはめるようにすれば，グラフ1をグラフ2のように同時に複数の変化をとらえる事もできるようになる。

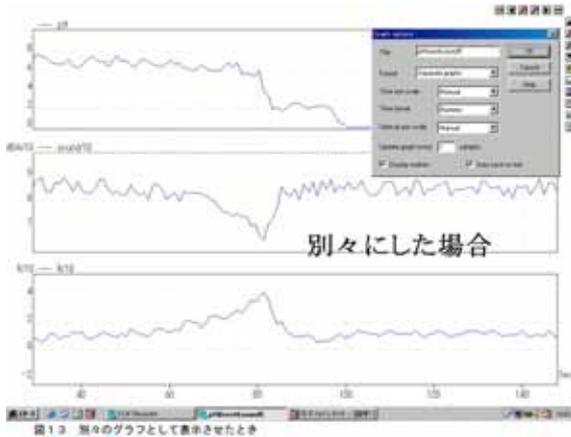


図13 別々のグラフとして表示させたとき
グラフ1 「Separate graphs」を選択して別々にグラフを表した場合

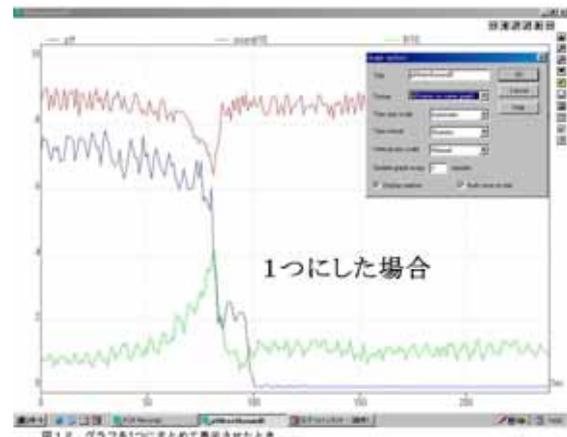


図14 グラフを一つにまとめて表示させたとき
グラフ2 「All traces on same graph」を選択して一つのグラフで表した場合

グラフの表示方法の変更は測定終了後まずグラフ画面を表示させ右下の の部分をクリックし「Graph options」画面を表示させる。

その後，画面を選択してグラフのスケールを調整すると，上手くグラフが表示できる。

ただし，一つのグラフで表示させるときは，縦軸のスケールにすべての測定値が入るように，データの値を調整する必要がある。

グラフ2では，抵抗値（オーム）を1/10倍して，音量 dBA（デシベル）を1/10倍して丁度pHの変化とほぼ同じになるくらいの大きさに変換している。また，表1のような表形式にしてデータを取り出す事が出来る。

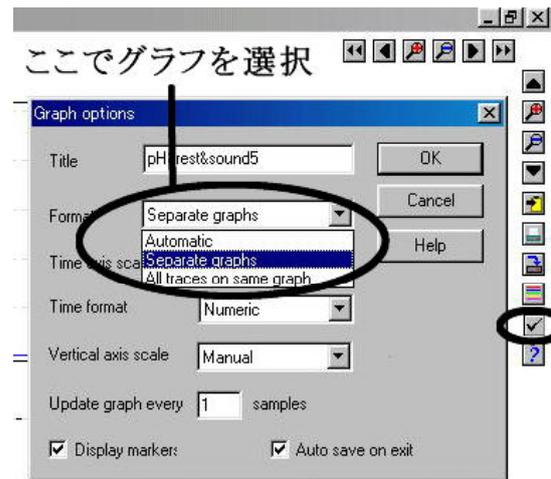


図14 グラフの選択画面

Time Seconds	sound/10 (dBA/10)	R/10 (R/10)
0	6.89	8.900
1	7.38	8.420
2	7.59	8.930
3	7.50	9.060
4	7.49	9.040
5	7.09	8.400
6	6.89	8.900
7	7.30	8.500
8	7.18	9.070
9	7.31	8.890
10	6.87	8.400
11	6.87	8.550
12	6.98	9.050

表1 グラフ1，グラフ2を表の形にしてあらわした場合

「PicoScope」は扱いやすいので生徒実験用として、「PicoLogRecorder」は演示実験や課題研究など使う場合に適していると思われる。

(2) 生徒実験の開発

この装置は2つ以上の項目を同時に測定しグラフ化出来る。この特性を生かし今までとは違う観点で実験をとらえられる。そこで温度やpHや電導度などが同時に変化している事を多角的にとらえ思考を広げる事ができるような実験を開発できないか研究する。

ア <中和滴定によるpH曲線の作成> 生徒実験プリント

<中和滴定によるpH曲線の作成>

目的

中和滴定の原理を理解する。さらに中和滴定中のpHの変化を記録し中和反応の仕組みと指示薬の関係を理解する。

器具

ビュレット, ホールピペット, 100mLビーカー, レトルト台, ガラス棒
コンピュータ計測装置(Dr.DAQ+コンピュータ+プリンター), スターラー
pH標準液, 1mol/L HCl, 1mol/L NaOH水溶液

操作

コンピュータ測定装置の作動確認

コンピュータの電源を入れて, 測定用のソフトを起動する。そしてプリンターの電源を入れる。

測定画面が出たところで, 測定装置の動作を確認する。標準液を使用してpHセンサーが動作しているかを確認する。

《実験A》 NaOH水溶液の中和滴定曲線の作成

前の実験台から, 1mol/L HClと1mol/L NaOH水溶液を持って来る。
HClはビュレットに, NaOH水溶液はホールピペットを使用して100mLビーカーに入れる。

PicoScopeを起動させて設定は次のようにする。

測定項目「pH」, 計測のスケール幅「 $\times 1$ 」, 計測時間「50 s/div」で設定する。
指示薬をNaOH水溶液に2~3滴加え, スターラーにのせてpHセンサーを手で持つ。そしてスターラーで攪拌しながら中和滴定する

指示薬が変色したら, その時の体積を必ず読む事。変色後はpHが下がりきったらHClを加えるのを止める。その後, グラフを印字して教科書から指示薬の変色域をグラフ上に記入する。

《実験B》 NaHCO₃水溶液の中和滴定曲線の作成

Aの実験に引き続きビュレットにはHClを入れておく事, 今度はNaHCO₃水溶液をホールピペットで100mLビーカーに入れる。

PicoScopeの設定は次のようにする。

測定項目「pH」, 計測のスケール幅「 $\times 1$ 」, 計測時間「50 s/div」

NaHCO₃水溶液にフェノールフタレインを2~3滴加える。変色しなかったらメチルオレンジを加える。スターラーにのせてpHセンサーを手で持つ。

そしてスターラーで攪拌しながら中和滴定する。
指示薬が変色したら，その時の体積を必ず読む事。変色後はpHが下がりきったらHClを加えるのを止める。その後グラフを印字して教科書から指示薬の変色域を調べグラフ上に記入する。

結果

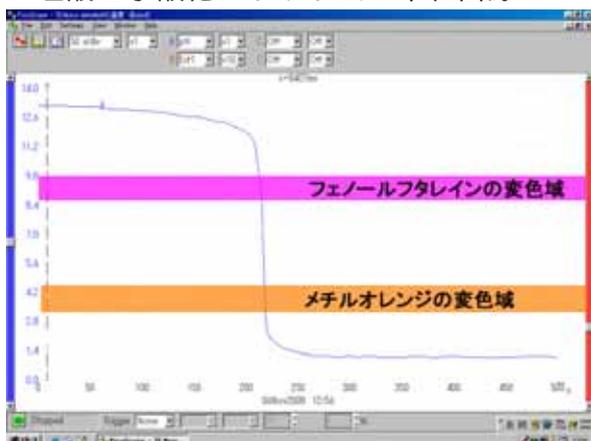
グラフを印刷して組，番号，氏名を記入し次の項目を記入し提出すること
その際次の項目をグラフに記入するように
フェノールフタレインとメチルオレンジの変色域を記入する。
中和点になった時のHClの量を記入すること。実験AとBのグラフを一緒に提出する。

考察

実験AとBの中和の反応式を書きなさい。
炭酸水素ナトリウム水溶液がアルカリ性を示す理由を答えなさい。
中和滴定の酸と塩基の組み合わせにより，使用できる指示薬と使用できない指示薬があるのは何故か？理由を答えなさい。

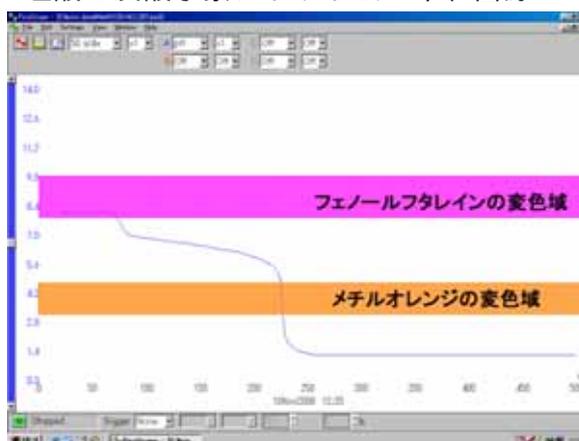
実験結果

塩酸と水酸化ナトリウムの中和曲線



グラフ3 実験Aを生徒がおこなった結果
(強酸と強塩基の中和のpH曲線)

塩酸と炭酸水素ナトリウムの中和曲線



グラフ4 実験Bを生徒がおこなった結果
(強酸と弱塩基の中和のpH曲線)

生徒実験をおこなって

実際に生徒がおこなった実験データでも，明らかに変色域の違いを確認できた。また，滴定中にコンピュータのモニターを見ながら，コニカルビーカーの色を確認している生徒からは，pHジャンプと同時に指示薬の色が変化する様子を歓声をあげながら観察している様子がとても印象深く，ただ教科書に書いてあるからという説明ではなく，実際におこなうことによる体験がとても重要であると感じることが出来た。

塩の加水分解の単元では「中和点を過ぎるとpHは急激に変化する」「指示薬は中和点を過ぎたことを示すもので中性になったことを示すものではないこと」などかなり抽象的な内容を口頭にて説明しなければならない。しかし，この装置を使用する事によりこれらの項目を具体的に体験して理解させることが出来た。

<中和熱の測定と中和滴定>

目的

温度の変化を測定しながら中和滴定をおこなう。そして、その結果から中和熱計算する。

中和点と温度が最も上昇する点をグラフから確認しそれについて考察する。

使用器具・薬品

25m L ビュレット, 10m L ホールピペット, スチロールカップ, スターラ
1mol/L HCl, 1mol/L NaOH フェノールフタレイン

方法

通常の中和滴定実験に加え、外部接続の温度センサーを使用して、温度を記録しながら中和滴定をおこなう。装置は次のような状態になる。

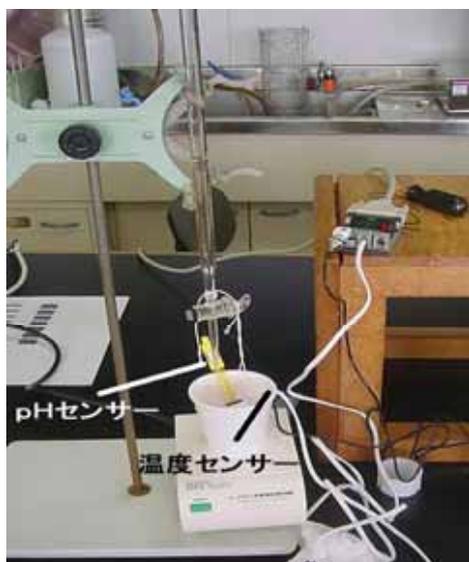


図15 装置の全体



図16 サーモカップを上から見た様子

マグネチックスターラの上にスチロールカップを置きその中で中和滴定をおこなう。この時温度センサーとpHセンサーが水没しないように注意する。

ビュレットに1mol/L HClを入れ、スチロールカップは実験前にその重さ(A) gを測定しておく。重さの測定後 1mol/L NaOHを 10m L入れ、フェノールフタレインを1~2滴加える。そして中和滴定を行う。

この時、1mol/L HClを加えるスピードは1秒間の1滴程度のゆっくりしたペースで滴下する事。

フェノールフタレイン指示薬が無色透明に変化したときのHClの量(A)m Lを記録する。そしてさらに数滴の1mol/L HClを滴下後ビュレットのコックを閉じる。しばらく温度の変化を観察し温度が下がり始めたらコンピュータでの計測を止める。中和後のスチロールカップの重さ(B) gを測定する。

結果と考察

(1) pHと溶液の温度の変化のグラフを印刷して、溶液の温度が最も高くなる部分

と中和点の位置を比較しなさい。また、溶液の温度上昇度(X) を求めなさい。
 (2) 溶液の温度上昇度から、反応熱を計算して中和熱 56.5 kJ/mol と比較する。
 (中和後のスチロールカップの重さ B) - (スチロールカップの重さ A) = (溶液の重さ C)
 B () g - A () g = C () g
 この実験からの求められる反応熱は

$$C () g \times X () \times 4.2 \text{ J/} \cdot \text{g} = \text{中和熱 J}$$

$$C \text{ 反応液全体の重さ g} \times X \text{ 上昇した温度} \times \text{水の比熱} = () \text{ J}$$

1 mol/L の HCl (ア) mL が中和したときの中和熱が
 1 mol/L × (ア) mL / 1000 = () mol () J だから

教科書での中和熱は 56.5 kJ/mol
 なので、実験値と比較する。

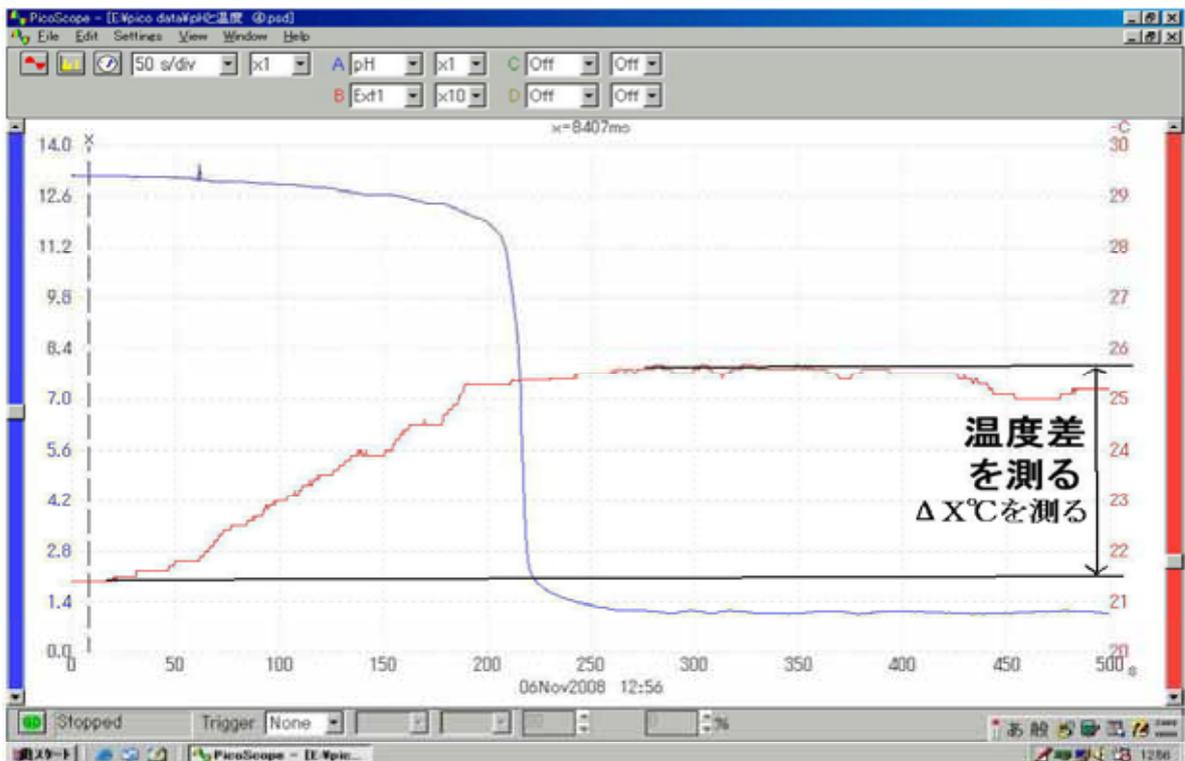
↓

1 mol あたり () J

(3) 中和点と溶液の最高温度が一致している理由を答えなさい。

(4) 今度は、酸と塩基の組み合わせを変えて、pH センサーをつけなくて指示薬の色の变化と温度の変化を記録しなさい。そのグラフを印刷して、 のように中和熱を計算しなさい。

実験結果



グラフ5 中和点と溶液の温度の上昇を比較したグラフ

グラフ5 では、pHジャンプと中和熱による溶液温度の上昇を同時に確認出来る。今まででもこの2つの変化を同時にとらえる事は、熱滴定という考え方で取り上げられていたが、中和反応中のpHと中和熱の変化を測定し自動でグラフ化させるところまでは難しかった。しかし、この装置を利用すれば生徒実験として実施することも可能である。

このように、複数の変化を同時にとらえる事ができれば、生徒はこれからの学習でも反応を多面的にとらえることができるようになると思われる。

ウ<沈殿を生成する中和反応とpHと電気抵抗の同時測定>生徒実験プリント

<中和反応とpHと電気抵抗の測定の変化を同時に測定する実験>

目的

水酸化バリウムと硫酸による中和滴定をおこない、pHの変化と水溶液の電気抵抗の値を同時に測定する。そして、電子ブザーの音量の変化からも沈殿生成反応の進み方を測定する。

使用器具・薬品

25mLビュレット、10mLホールピペット、100mLビーカー、スターラー、電子メロディ 0.05 mol/L H_2SO_4 、0.05 mol/L $Ba(OH)_2$ フェノールフタレイン

方法と装置

図17のように電気抵抗測定用接続部分にコードを接続して、その先に電極をつなげて中和滴定をおこなう。その際、抵抗測定装置と直列に電子メロディを接続して図18のようにDr.DAQのマイクロフォン部分にのせて滴定を行う。実験前に電子メロディの音が接触不良により変化しないように接続部分の状態に注意する。

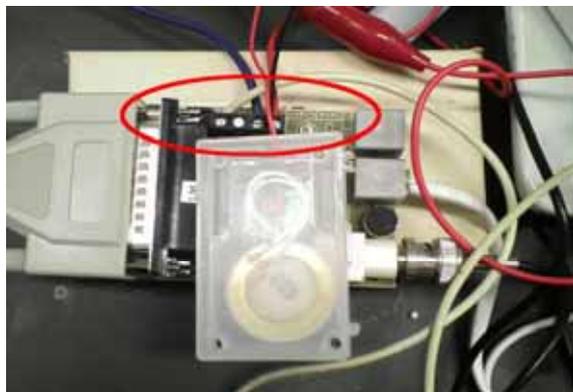


図17 ワニ口クリップの接続部分

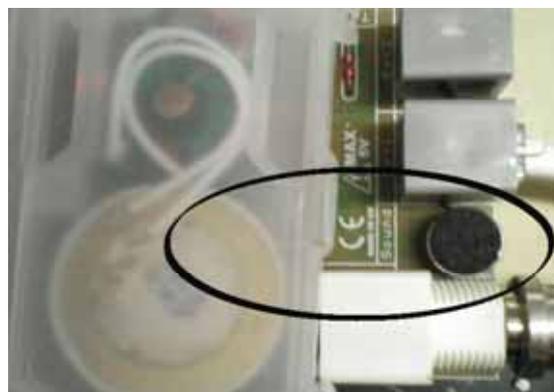


図18電子ブザーを装置のマイクロフォンに近づける

10mLホールピペットで0.05 mol/L $Ba(OH)_2$ を10mL正確にはかりとり100mLビーカーに移す。そして、スターラーの攪拌子を入れる。

のビーカーをスターラーの上にのせる。0.05 mol/L H_2SO_4 の入ったビュレットを使用して滴定をおこなう。このとき、抵抗測定用の電極が接触しないようにセロテープ等で電極を固定すると良い。

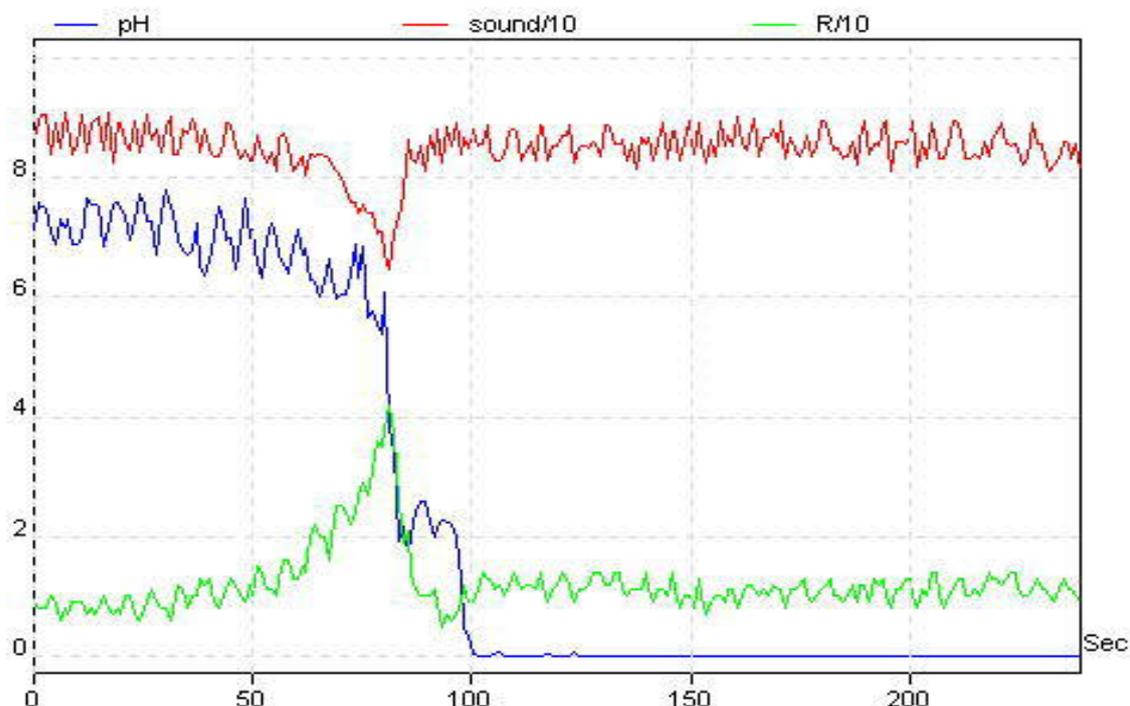
生じた沈殿によりスターラーの攪拌子が止まったり、回転が速すぎて溶液が外に出たりしないように注意する事。

フェノールフタレインの色が消えた瞬間のグラフの変化をモニター上で確認して中和点を確認する。また、沈殿の色を確認する。その後しばらく硫酸を加えてみる。

結果と考察

- (1) 抵抗値, pH, 電子メロディの音量, 3つデータの変化のグラフを提出しなさい。
- (2) 硫酸と水酸化バリウムとの反応式を書き, 生じる沈殿の性質を調べなさい。
- (3) 中和点になったときの溶液の抵抗値が大きく変化した理由を答えなさい。
また, なぜ抵抗値とブザーの音量がもとのに戻ったのか。理由を答えなさい。
- (4) このように中和溶液の抵抗値とpHが変化する反応は, 他にはどんな反応があるか。

実験結果



グラフ6 pH, 音量(dBA), 抵抗値()の変化のグラフ

グラフ6はpH, 音量, 抵抗値の3つの変化を横軸を同じ時間にしてあらわしたものである。中和点に達した瞬間に音量と抵抗値が変化しているのがわかる。そして, 中和点を過ぎるとすぐにブザーの音量と水溶液の抵抗値がもとの値に戻っている事を確認できる。このことから, 反応中の溶液の中のイオン量の変化を抵抗値, 電子メロディの音量の2つで同時にあらわす事が出来る。

この実験のように, 中和反応液の電気抵抗値からの中和点を測定するという授業の取り上げ方は, 中和反応をまだ学習していない段階でも, イオンと反応式の量的関係の単元を学習していれば, 十分に実施出来る実験であると考えられる。そして, さらに難溶性塩の溶解度積や化学平衡, アルカリ土類金属の性質にも発展させる事もできる教材であると考えられる。

特に, 電子メロディの音の変化は耳ではノイズなのか変化なのかをとらえる事が出来ないがこの装置を使いグラフ化させると変化を明らかにとらえる事が出来る。

4 おわりに

この装置を利用する事により今までの自分の実験のスタイルに変化を与える事ができたと思う。今までは、授業の内容を再確認させるための実験だったり、反応の意外性から授業の導入に使用する実験であった。しかし、この装置を利用することによって、以前学習した複数の事柄を同時に思い出したり、考えさせるなど学習してきた事柄につながりを持たせる実験も開発できるようになったと思う。

この研究により自分自身の考え方の変化から、中和反応をまだ学んでいない生徒が、反応式の量的関係の段階で中和反応を元にした実験をおこなっても、生徒たちはとても興味を持って取り組み、反応式を理解も以前よりも進んだように感じられた。自分自身このような実験の利用法の考え方をすることが出来るようになったのは、この装置を使ったことにより、化学反応は多面的にとらえられるという経験があってこそだと思う。

今回の研究で、今までの授業や実験で指導してきた各單元ごとの現象に、つながりとさらに広がりを持たせるような指導が可能になった。たとえば滴定曲線などは教科書には載っているが、生徒自身が測定し滴定曲線を作成することはほとんどない。しかし、この装置を使用して験を行う事で、生徒が主体的に学習に参加する事が可能になり、学習効果が高まり、興味と意欲を高められたと考えられる。このような経験によって課題研究などに必要な反応を多角的にとらえる能力も身につけられるようになるのではないだろうか。

今までの自分は、教科書で取り上げた順に単元を別々に指導することで満足することが多かった。しかし、化学反応のとらえ方次第で今までの教材を目新しい視点で取り上げていけると考えられるようになったのは今回の研究の収穫だと感じている。

最後に、本研究を進めるににあたりご指導、ご助言をいただいた諸先生方には心よりお礼を申し上げます。

参考文献 P I C O社製データロガー Dr.DAQマニュアルより