

## 2 分析実験の基礎

少し本格的な実験に入る前段階として、①秤量や測容器の精度、初歩的な統計量の取り扱い・画像処理、②温度測定・加熱操作、③溶液の pH の振る舞い、④実験レポートの作成について、簡単な実験を通じて学ぶ。

### 2-1 測容器の精度

#### 2-1-1 読み取り誤差

<概要>

「最小目盛りの 10 分の 1 まで読む」ことが当たり前のように行われているが、その根拠は必ずしも明らかではない。なぜ 1/8 あるいは 1/12 ではなく 1/10 なのか。また目視で全体の 1/2 の位置を判定するのと 1/3 の位置を判定するのでは、難度が異なるはずである。こうした問題を、web 上の簡易なクイズを用いて検討する。

<操作>

乱数で発生させた 0.0~2.9 の数字（「的」）が表示されるので、表示された「的」の値の位置にマウスポインターをセットしてクリックする。Web 上のフォームに、実際にクリックされた位置が 0.01 の桁まで表示される。おおむね 30 回以上行い、どの程度精確に位置を判定できるか調べる。



図 2-1. 目盛上の指定された位置をマウスでクリックする。

<検討>

「的」の値を  $x$ 、マウスでクリックした位置の値を  $y$  とし、 $y$  と  $x$  の差を  $\Delta(x) = y - x$  とする。 $\Delta(x)$  は  $x$  が目盛り線上にある時 ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) に 0 であり、目盛り線に区切られた区間 ( $0 \leq x < 1$ ,  $1 \leq x < 2$ ,  $2 \leq x < 3$ ) では同じ挙動を示すことが期待できる。したがって以下では  $x$  の小数部分に注目し、 $\Delta(x)$  を  $x$  の値域を  $[0,1)$  とするランダム変数と考える。また人間の目視が左右対称に行われるなら  $\Delta(x)$  と  $\Delta(1 - x)$  は同じ確率分布に従うと考えられる。

- (1) 用意されている excel のシートを利用して、 $\Delta(x)$  の挙動を整理せよ。
- (2)  $\Delta(x)$  の平均値をそれぞれの  $x$  について求めよ。 $x < 0.5$  と  $x > 0.5$  で  $\Delta(x)$  の平均値の正負はどうなるだろうか？
- (3) すべての  $x$  について  $|\Delta(x)| < 0.05$  であるならば、最小目盛りの 10 分の 1 まで精度よく読むことが可能であるといえるだろう。実際にはどうなっているだろうか？
- (4) 今回の手法では毎回  $0 \leq x < 1$  の 10 種類の  $x$  の値 0.0, 0.1, ..., 0.9 を等確率で発生させている。すべての  $x$  の値について 2 回以上のデータを得るには、何回程度実験を繰り返す必要があるか考えてみよ。

## 2-1-2 ホールピペットの精度

### <概要>

容量が 10 mL の市販の分析化学用のホールピペット（全量ピペット）で水をはかり取る時、正しく操作されておれば、はかり取った水の容量の正確さ（trueness）は $\pm 0.02$  mL になるように JIS で規定されており\*、その精密度（precision）†は、通常の技量の化学者であればおよそ $\pm 0.005$  mL（ $= \pm 5 \mu\text{L}$ ）である。このことを実際に採取した水の質量をはかることで確かめ、同時にピペットの取り扱い、天秤の使用に習熟することを期す。なお 1/1000 のオーダーの秤量には空気の浮力の影響（空気の密度はおよそ  $1.2 \text{ mg cm}^{-3}$ ）が無視できないことに注意。

### <操作>

#### 【天秤の較正】（2人一組で行う）

ピペットの操作に先立って、机に常備してある感量 0.01 g の天秤（最大秤量 410 g。ASP402F あるいは EJ-410B）に付属の分銅（200 g）を用いて較正を行う‡。次いで感量 0.001 g（ $= 1 \text{ mg}$ ）の天秤（最大秤量 100 g。HY-8028）の較正を付属の分銅（100 g）を用いて行う。

#### 【ピペットの精度】（各自で行う）

- （1）天秤（感量が 1 mg のもの）の風袋(タラ、TARE)操作をする。
- （2）20 mL 程度の容量のサンプル瓶の重さをはかる。
- （3）サンプル瓶にホールピペットで水 10 mL を精確にとる（水温を測っておくこと）。
- （4）(必要なら)天秤の風袋操作をする。
- （5）サンプル瓶を置いて、水を入れたサンプル瓶の重さをはかる。

以上の操作を 5 回以上行う。測定に用いるサンプル瓶は、内部に付着した水を拭ったりせずに使用する。

得られた結果を用意されている excel のシートに入力し、ホールピペットではかり取った水の体積の結果を整理する。水の密度や浮力補正については資料編 V-1 及び II-4 を参照。

### <注意>

- （1）ピペットが水をはじくときは、前もって洗剤につけておく。
- （2）ピペットで液体を吸い上げる時、口で吸うことを好まない人には安全ピペッターが用意してあるので申し出るように。
- （3）ピペットに付いているシリアル番号を忘れずに記載しておくこと。目盛付に問題のあるピペ

---

\* JIS R3505-1994「ガラス製体積計」に定められた許容誤差。ちなみに 2019 年の法改正で JIS は「日本工業規格」から「日本産業規格」に名称変更された。

† これを「精度」と呼ぶ向きもある（JIS Z 8402-1）。

‡ 分銅（200 g）を秤量して正しく重さが表示される（ $200.00 \pm 0.01$ ）なら較正操作は必要ない。ASP402F の較正操作は資料編 II-5 を参照。

ットは交換する。

(4) 空のサンプル瓶を置いた状態で風袋操作を行い手間を省くことも考えられるが、今回の実験では、

(a) 水滴などの付着によってどの程度秤量値が変化するかを知る、

(b) 必要な風袋操作の欠失などの操作ミス等を防ぐ、

ため、秤量瓶も含めた風袋操作による水の秤量を行わない。

(5) サンプル瓶を机に置く時、机が濡れていたり、ほこりが付いたりすることがあるので、ティッシュペーパーなどを敷いた上に置く。

<検討>

(1) ホールピペットではかり取った水の体積の平均と標準偏差を求めよ。

(2) 測定のため、水の付着したサンプル管の重さは変動する。その標準偏差はいかほどか？

<検討課題>

(1) 100 mL のメスフラスコを乾燥させ\*、標線まで水を入れた場合の重さの変化を感量 0.01 g の天秤を用いて実測し、その精度を確認せよ (JIS では許容誤差が $\pm 0.1$  mL とされている)。

(2) メスフラスコで定容する際、共栓の部分が濡れておればその分容積は多めになる。(1) で乾いた状態から標線まで水を入れた状態にして秤量した後、共栓をしてフラスコを上下反転させて振り混ぜてしばらく静置する。若干メニスカスが標線を下回る位置に来るので、水を加えて標線に合わせ、その時の重さの増加をはかってみよ。重さの増加は 0.1 g 以内に収まるだろうか？

(3) しばしばビーカーの目盛り線は目安でしかないと言われる。実際に 100 mL のビーカーの 50 mL の目盛りまで水を入れて、どの程度の精度が得られるか確かめてみよ。

## 2-2 粒状・粉状体の特徴と粒子の統計的取り扱い

<概要>

化学で出会う固形の薬品はおおむね粒状・粉状で提供される。こうした粒状体(粉体)は充填法によって密度が異なるなど、特徴的なふるまいを示す。ここでは主に粒径が数 mm 程度の米粒大のポリエチレン (PE) ペレットを用いてその一端に触れる。また粒子数を数え上げる操作を通じて、多数のデータの統計的なふるまいに触れるとともに、画像解析の手法の一端に触れる。実験に先立って画像解析用のアプリケーションとして ImageJ を各自の PC にインストールしておくこと†。

---

\* 吸引ポンプ (ダイヤフラムポンプ) を用いてしばらく外気を通じればよい。ドライヤーで温めてもよいが、室温まで十分冷ましてから実験すること。

† ImageJ は米国の国立衛生研究所 (National Institute of Health, NIH) で開発されている画像解析アプリケーションで、<https://imagej.nih.gov/ij/download.html> からダウンロードできる。医学・生物学分野を中心に多くの分野で利用され、ImageJ から派生したもので著名なものに Fiji や Icy、天文学分野の AstroImageJ がある。

### 2-2-1 粒状物質の嵩密度と真密度

粒状体を均一な密度を持つ粒子（質量密度を  $\rho$  とする）と空隙（密度を 0 とする）からできていると見なそう。粒状体の体積を  $V$ 、その中の空隙の占める体積を  $V_v$  とすると、粒状体の総体としての密度（嵩密度 bulk density）は  $\rho (V - V_v)/V$  で表される。ここで  $(V - V_v)/V$  は充填率 packing fraction、 $V_v/V$  は空隙率 void fraction と呼ばれ、密度  $\rho$  は真密度 true density と呼ばれることが多い\*。ここでは PE ペレット（1 粒の重さの平均約 15 mg、標準偏差約 1.7 mg）を用いて、どのような挙動が現れるか調べる。同時に画像解析の手法の一端に触れる。

#### <操作>

- (1) 用意されている PE ペレットを 25 g 程度、0.01 g まで精確にはかり、100 mL のメスシリンダーを少し傾けて静かに流し込み、容量を読み取る。
- (2) メスシリンダーを軽くトントンしたりして、ペレットの嵩がどこまで減るか試みよ。もっとも嵩低くなった時の容量を読み取る。
- (3) メスシリンダーから PE ペレットを取り出し、エタノールを 25 mL 程度入れて 0.1 mL まで精確に容積を読み取る。
- (4) 取り出した PE ペレットを気泡が付かないように注意しながらメスシリンダーに入れ、エタノールの容積の増加量を 0.1 mL まで精確に読み取る。

#### <検討>

- (1) PE ペレットの真密度と、嵩密度の最大値を求めよ。
- (2) PE ペレットの空隙率は最小、最大それぞれいかほどか求めよ。

#### <検討課題>

- (1) PE ペレットを勢いよくメスシリンダーに流し込んだ時と、上記操作のように静かに流し込んだ時とで、どちらの嵩密度がどれくらい大きいだろうか。
- (2) 用意してある BB 弾を用いて嵩密度をはかり、PE ペレットの場合と比較せよ。BB 弾については粒ぞろいであつほぼ真球と見なせるので、BB 弾の直径をノギスではかって真密度を求めてもよい。

### 2-2-2 粒数の測定・粒子の幾何学的な形状

数を数えること、計数は、もっとも初歩的な測定操作ともいえよう。しかし数が 100 を超えるようになると、取り扱いが厄介になってくる。ここでは先にも扱った PE ペレット（1 個の重さの平均が約 15 mg）について、何個かの重さをはかることで、ある程度の精度（おおむね 1 %）で数百個の PE ペレットの計数を行う課題と取り組む（こうした機能は電子天秤であれば通常、「個数計測

---

\* 空隙率には粒子間と器壁と粒子の間の空隙を分けて考えたり、粒子内部の細孔等の存在を考慮したりするなど、詳細には種々の取り扱いがあり、空隙率を気孔率 porosity と呼ぶ分野もある。なお今回扱う PE ペレットでは問題にならないが、粒子内部の細孔等の存在を考慮して、粒子の密度を取り扱う向きもある。

機能」として備わっているが、今回は使用しない)。同時に画像解析の手法を用いて、正確な計数を行うとともに、粒子の幾何学的な形状の評価の一端にも触れる。

#### <操作>

- (1) 用意されている PE ペレットを約 5 g 程度とり、感量が 1 mg の天秤で 1 mg まで重さを精確にはかる。
- (2) 黒い紙の上に PE ペレットをなるべく重ならないように並べスマートフォン等で写真を撮る(縮尺を得るため、定規を一緒に撮る)。
- (3) 写真を PC に取り込み、指示に従って ImageJ で画像処理して 2 値データ(白黒写真)にした後、粒子解析機能を用いて粒子数、平均粒子径(ここでは Feret 径(定方向接線径))を採用)を求める。
- (4) PE ペレット 5 粒ずつ取って感量が 1 mg の天秤を用いて 5 回程度重さをはかり(計 25 個の重さをはかる\*) 粒子数を算出する。



図 2-1 PE ペレットの画像例。ここには 331 個の PE ペレットが写っている。

#### <検討>

- (1) PE ペレット 1 個の重さの標準偏差  $\sigma$  を 1.7 mg であるとする。粒子数を 2 % 程度の精度で推定するには、PE ペレットを何個程度取って平均を求める必要があるだろうか(有意水準を 5 % 程度にとる)? 天秤の秤量の標準偏差を 1 mg であるとする ( $N$  個の標本平均に対する天秤に起因するばらつきは  $1 \text{ mg}/N$  と見なす)。
- (2) 先に求めた PE ペレットの真密度を用いて PE ペレット 1 個の平均体積  $v$  を求めよ。また画像解析から求めた平均粒子径  $d$  を用いて PE ペレットの体積形状因子 volume shape factor  $\phi_v = v/d^3$  を求めよ。

#### <検討課題>

- (1) 5 粒ずつ 5 回程度の秤量から求めた重さのばらつきから、推定した粒子数の不確かさを推定してみよ( $t$ -分布を用い、標本平均のばらつきを、有意水準を 5 % 程度にとりて検討すればよい)。
- (2) 駒込ピペットに 2 mL 程度の水を取り、滴下した水の総量が 1.50 g に達するまで、一滴ずつビーカーに滴下して滴数を数える(感量 0.01 g の天秤で重さをチェックする)。この操作を 3~5 回程度行い、一滴が何 mL 程度であり、滴数がどの程度ばらつくかを調べてみよ。
- (3) 平均粒子径については、さまざまな定義が存在する。投影円相当径(Heywood 径)は粒子の投影面積(画像解析で求めた面積)  $A$  に相当する円の直径  $(4A/\pi)^{1/2}$  の平均であり、等周長円相当径は粒子の投影図形の周長  $L$  に相当する円の直径  $L/\pi$  の平均になる。実際にこれを求めて、どの程度 Feret 径と異なるか調べてみよ。

\* 1 回ごとに風袋操作(tare)を行わない。

(4) 粒状物質、粉体を均一に混合することは一般に困難で、特に異なる性状を持つもの同士の場合にはかき混ぜることで返って分離が起きることがある(偏析 segregation)。カラムクロマトグラフィーに用いられるシリカゲルで、粒径の異なるもの(100メッシュ\*と200メッシュのもの)について、色素を吸着させて色付けたものを用意してあるので、200メッシュの色付けしていないシリカゲルを1g程度試験管に取り、色付けたシリカゲルを0.2g程度加えて振り混ぜ、混合の様子を調べてみよ。

## 2-3 温度測定と加熱操作

### <概要>

ガラス温度計や熱電対による温度測定の基礎を確認するとともに、加熱操作の基本を学ぶ。また同時にマルチメーター・ホットプレートスターラーの使用に慣れる。

### 2-3-1 ガラス温度計による温度測定・転移温度の測定

ガラス温度計で温度を測ることは小学校で学習するが、正確な温度測定には十分な注意が必要である。通常のガラス温度計は、温度計全体を測定する温度  $T_x$  にした状態で、目盛り付けがなされる(全浸没)。内部液の膨張率を  $\alpha$  とし、温度計の球部・目盛りのない部分が温度  $T_x$ 、目盛り部分が室温  $T_R$  になっているとすると、目盛り部分は  $\alpha(T_x - T_R)$  だけ収縮あるいは膨張する。アルコール温度計(有機液体温度計)†では典型的には  $\alpha \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  なので、正しく目盛られた温度計であっても、室温との温度差が 100 K あれば目盛り部の全長の 10% 程度の誤差(浸没の誤差)が現れることになる。同時にペン型温度計(サーミスター温度計)、放射温度計(資料編 II-13 参照)による温度測定も行い、種々の温度計の使用法・特性・精度を確認する。また氷水等で均一な温度を実現するには十分な混合・攪拌が必要なことにも注意したい。

### <用意するもの>

- (1) 500 mL~1 L 程度の空のペットボトル(耐熱性(ボトルの口の部分が白いもの)で太っていないものがよい)

### <実験>

- (1) ビーカー(あるいはペットボトル)に砕いた氷を満たし、氷水を作る。
- (2) アルコール温度計の球部だけを浸して温度を測り、次いで目盛り線の所まで氷水に浸して温

---

\* メッシュは元来、ふるい(篩)について言われるもので、1 inch (= 25.4 mm) あたり何本の目数があるかを示す。ふるいに用いる線の太さを  $d$  mm とすると、 $M$  メッシュの場合  $(25.4/M - d)$  mm の目開きがあることになり、100 メッシュでは 0.1 mm 程度の線が用いられるのでおよそ 150  $\mu\text{m}$  以上の粒径のもの、200 メッシュでは 0.05 mm 程度の線が用いられるのでおよそ 80  $\mu\text{m}$  以上の粒径のものということになる。

† 赤温度計とも呼ばれる。アルコール温度計と呼ばれているが、今日内部液として通常使用されているのはケロシン(灯油)である。破損したアルコール温度計があれば、内部液が水に溶けるかどうか確認してみよ。

度を測る。ペン型温度計でも、シース（鞘）部の先端部を浸した状態、根元まで浸した状態で温度を測る。放射温度計では氷水直上およびビーカー（あるいはペットボトル）の外部の温度を測って比較せよ。氷水をよく混合・攪拌して測定すること。

(3) 空のペットボトルの底を切り取る。

(4) ペットボトルがはまる程度の大きさのビーカーに水を入れ、バーナーで加熱してさかんに沸騰させる（以下沸騰した状態で測定を行う）。

(5) 温度計の 20 °C 程度より高い目盛り部分に蒸気があまり当たらないようにして、アルコール温度計でビーカー内の沸騰水の温度を測る。ペン型温度計・放射温度計でも測る（放射温度計ではビーカーの外面の温度を測る）。

(6) 底を切り取ったペットボトル（保温鐘）を差し込んで、アルコール温度計全体が水蒸気に当たる状態にしてビーカー内の沸騰水の温度を測る。

(7) ペットボトルの保温鐘を外し、アルコール温度計で沸騰水の温度を（5）と同様に測る。

(8) 濡れた布等でガラス温度計の目盛り部分を冷やして示度の変化を調べる。

(9) 試験管に無水硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を 2 g とり、水を 3 g 加えて振り混ぜ、ペン型温度計で温度を測りながらしばらく様子を観察する（硫酸ナトリウムは完全には溶解しない）。ここに用意してある十水塩  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の小片を加え（無水塩に水を加えた段階で十水塩が析出してきているなら加える必要はない）、水和塩の生成とともに温度が何°C まで上昇するかを調べる。（資料編 V-5 参照）

#### < 検討課題 >

(1) 試験管にチオ硫酸ナトリウム五水塩  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を 5 g 程度とり、試験管を 60 °C 程度の熱水中で加熱して融解させた \* 後放冷して、凝固する温度をペン型温度計で測定せよ。結晶化が起きないようなら種結晶を入れてもよい。

(2) テトラヒドロフラン（THF）は 4°C 付近で水と 1:17 の包摂化合物  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  を作ることが知られている。試験管に THF を 0.5 g とり、水 2.5 g を加えて氷水中で振り混ぜながら冷やし、ペン型温度計で包摂化合物の生成する温度を測定せよ。興味のあるものは、室温にもどした均一な混合溶液に、硫酸ナトリウムを 0.4 g 加えてよくかき混ぜて溶解させてみよ。白濁が生じさらに温水で加温すると 30 °C 程度で相分離が確認できるであろう（塩析）。この相分離した溶液を氷水で 10 °C 程度まで冷却すると再び溶液は均一になり透明になる †。廃液は指針 E2 に従って処理する。

---

\* 自身の結晶水に溶解すると考えてもよい。

† 塩がなくとも加圧下、THF と水は加熱すると 70 °C 程度で相分離を示すようになり（下部臨界温度）、140 °C 程度で再び全組成で均一に混ざり合うようになる（上部臨界温度）ことが知られている。

### 2-3-2 熱電対を用いた温度の測定

マルチメーターU1251Aには、K熱電対の起電力を温度に変換して表示、パソコンに出力する機能がある。ここでは熱電対による温度測定の方法に親しみ、ホットプレートスターラーを使用したビーカー中の水の加熱および冷却挙動を検討する。資料編 II-12<熱電対による温度測定>にあらかじめ目を通しておくこと。

<実験>

- (1) K (クロメル-アルメル) 熱電対線を 50 cm 程度取り、両端の被覆をはがして素線を数 mm 出す。
- (2) 熱電対線の一端の 2 本の素線をペンチでねじ合わせて熱接点を作る。
- (3) 熱電対線の他の端をマルチメーターU1251A のプローブにつなぎ、温度測定モードで温度を表示させる (クロメル線が+極になる。クロメル線は磁石に付かない)。電圧を測ると何 mV になるか。またマルチメーターのプローブをつなぎ変えたら温度・電圧の表示値はどうなるか。
- (4) 熱接点をマルチメーターの近くにおいて、マルチメータの表示する温度が、マルチメータの第 2 表示に示される室温とほぼ一致することを確認する ( $\pm 2$  °C 程度に収まっておればよい)。
- (5) 熱接点を手で持った時、マルチメーターの表示する温度、電圧がどうなるかを調べよ。また熱電対線とつながっているプローブを暖めると温度はどうなるか? また電圧を測ると何 mV になるか。
- (6) ビーカーに湯を入れ (湯沸かし器を利用してよい)、60 °C 程度の温度でガラス温度計あるいはペン型温度計と熱電対で水温を測り比較せよ。また氷水を用意して温度を測ってみよ。
- (7) バーナーあるいはライターの火炎の温度を熱電対で測ってみよ (ガラス温度計やペン型温度計を使ってはいけない! )。

### 2-3-3 加熱速度

温度  $T_e$  の環境の中におかれた物体の温度  $T_x$  は、熱伝導によって時間がたつにつれ  $T_e$  になる。この時の温度の時間変化は、多くの場合、物体と環境との温度差  $T_x - T_e$  に比例するとみなすことができる (ニュートンの冷却の法則) :

$$\frac{dT_x}{dt} = -k(T_x - T_e) \quad (2.1)$$

比例係数  $k$  を放熱定数、 $1/k$  を放熱の緩和時間と呼ぶ。積分形では(2.1)式は次式のように表すことができる :

$$T_x - T_e = (T_x^\circ - T_e) \exp(-kt) \quad (2.2)$$

あるいは対数を取って

$$\ln |T_x - T_e| = -kt + C \quad (2.3)$$

ここで  $T_x^\circ$  は時間 0 における物体の温度を示し、 $C = \ln |T_x^\circ - T_e|$  である。環境との温度差は時間  $0.693/k (= (\ln 2) / k)$  たつと半分になる (半減期)。また温度  $T_{e(1)}$  と  $T_{e(2)}$  の 2 つ環境に接してい

る場合には、物体が定常状態で到達する温度  $T_X^\infty$  は

$$\frac{dT_X}{dt} = -k^{(1)}(T_X^\infty - T_e^{(1)}) - k^{(2)}(T_X^\infty - T_e^{(2)}) = 0 \quad (2.4)$$

より次式で評価できる：

$$T_X^\infty = \frac{k^{(1)}T_e^{(1)} + k^{(2)}T_e^{(2)}}{k^{(1)} + k^{(2)}} \quad (2.5)$$

実験に先立って P C に Keysight Handheld Meter Logger をインストールしておくこと。

<実験>

- (1) P C とマルチメーター U1251A をケーブルで接続し、データ記録用のソフト Keysight Handheld Meter Logger を起動する。データ取り込み間隔は 15 秒程度でよい。(参考資料 II-7 参照)
- (2) ホットプレートスターラーの天板温度を 90 °C にセットして加熱し、天板温度を 90 °C にする(通常 1 分程度で 90 °C に達する)。放射温度計で天板温度を確認せよ(測る時は水を垂らすかテープを貼るかしないと、温度がかなり低めに出てしまうので注意)。
- (3) ビーカーに水を入れ、ポリエチレンラップで覆って水の蒸発を防ぎ、ホットプレートスターラーの天板の上に置きスターラーで攪拌をおこなう。また水温の時間変化の記録を開始する。
- (4) 水温があまり変動しなくなったら記録を止める。
- (5) 新たに水を入れたビーカーを(3)と同様にホットプレートスターラーの天板の上に置く。この時、スポイトで水を数 mL 垂らし、ビーカーと天板の間に水が入った状態にする。
- (6) スターラーで攪拌を始める。同時に水温の記録を開始する。
- (7) 水温があまり変動しなくなったら記録を止める。
- (8) 温度変化の様子をプロットし、天板とビーカーの間に水が満たされた場合とそうでない場合で、最終到達温度と緩和時間を求め比較せよ。
- (9) 天板とビーカーの間に水を満たさない状態で、ビーカーの水を 80 °C にするには天板の温度を何°C に設定する必要があるかを予想し、実際に確認せよ。

<検討>

- (1) ポリエチレンラップで覆わない場合はどうなるか試してみよ。

<実験例>

ビーカーに水を 50 mL 入れ温度変化を測定した例を図 2-2 に示す。ホットプレートスターラーの天板とビーカーの間に水を張った場合の最終到達温度は 79 °C、水を張らない場合は 70 °C であった。ともに温度の時間変化は式(2.3)に従うものとして解析でき、えられた緩和時間  $1/k$  はそれぞれ 340 s、790 s であった。

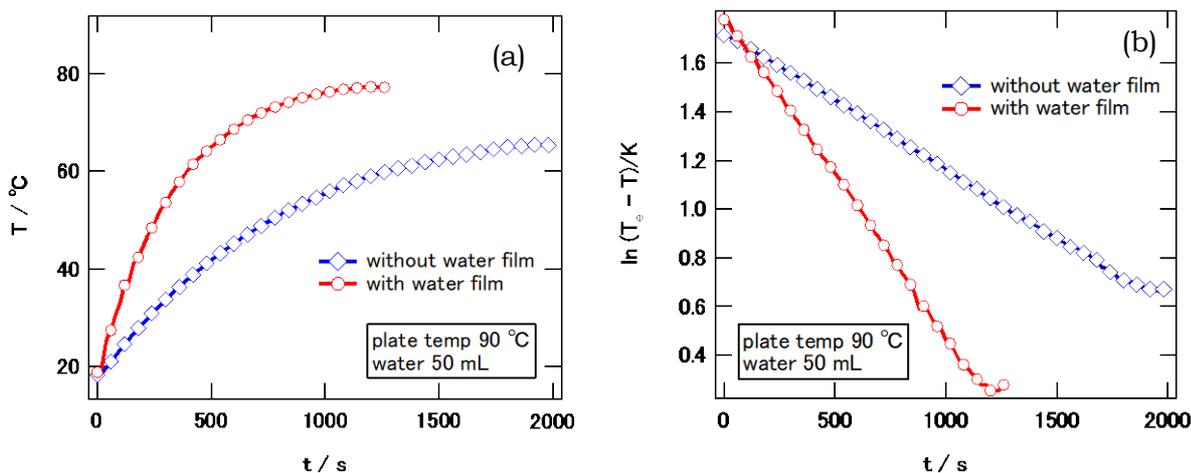


図 2-2 ビーカーに入れた水をホットプレートスターラー上で加熱した時の温度変化。100 mL のビーカーに水を 50 mL 入れてスターラーで攪拌。(a) 温度変化の測定結果と(b) ニュートンの冷却則に従うと仮定した解析結果。 $\ln(T_e - T)$  は時間に対して直線的に変化し、直線の勾配から緩和時間が評価できた。

## 2-4 溶液の pH と緩衝溶液の性質

### <概要>

溶液の酸性度（塩基性度）は溶液中の化学反応にきわめて大きな影響を与える。したがって、水溶液中の化学反応を行う上でも、また廃液を環境に放出する上でも pH の制御には十分な注意を払う必要がある。ここでは、ハンディ pH メーターあるいは pH 試験紙で、さまざまな溶液の pH を測定し、pH や溶液の緩衝作用について定性的に理解することを目指す。なお実験に先立って参考資料 II-8 の〈pH の原理と測定〉に目を通し、また pH がどのような変化を示すかあらかじめ予想を立てておくこと。

### <試薬>

最初に以下の溶液を調製する（いずれも試薬ビンに入れラベルをして保存する）。

#### (1) 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム溶液

200 mL のビーカーに水酸化ナトリウム (NaOH、式量 40.00) 約 4.0 g を手早く秤量し、イオン交換水 100 mL を加えて溶かす。（アルカリ用試薬瓶に保存する）

#### (2) 1.0 mol/L 塩酸

100 mL のメスシリンダーを用い、6 mol/L 塩酸約 16 mL（約 15 g）をイオン交換水で希釈して 100 mL にする。

#### (3) 0.5 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液

200 mL のビーカーに炭酸水素ナトリウム (NaHCO<sub>3</sub>、式量 84.01) 約 4.2 g を秤量し、イオン交換水 100 mL を加えて溶かす。

#### (4) 塩化アンモニウム－アンモニア緩衝溶液（アンモニア緩衝溶液）

塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl、式量 53.49) 1.7 g をイオン交換水に溶解し、濃アンモニア水 14

mL を加えた後、さらにイオン交換水を加えて、全量を約 25 mL とする。試薬瓶に入れラベルを付け、蓋をして保存する。（これは一人一人作る。この緩衝溶液は以降の「容量分析の初歩」「合金の分析」でも使用する。）

## 2-4-1 強酸・強塩基溶液の pH

### <概要>

塩酸や水酸化ナトリウム溶液のような強酸、強塩基の溶液の pH は、酸・塩基のわずかな量の変化で大きく変動する。ここでは pH の測定の練習もかねて、塩酸と水酸化ナトリウム溶液の pH の測定を行う。同時に pH 測定の問題についても注意したい。

### <実験>

- (1) 1 mol/L 塩酸と 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 2 つのビーカーに 10 mL ずつ取り、メスシリンダーで 90 mL のイオン交換水をそれぞれに加えて 10 倍に希釈し、それぞれ 0.1 mol/L の塩酸、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液を調製する。
- (2) ビーカーにイオン交換水 50 mL を取り pH を測定する。
- (3) マグネチック・スターラーを用いて攪拌しながら、駒込ピペットを用いて 1 mol/L 塩酸を 1 滴加え pH を測定する。
- (4) (3) で pH を測定し終えた溶液に 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 1 滴加え pH を測定する。その後、さらにもう一滴加え pH を測定する。
- (5) 駒込ピペットを用いて 0.1 mol/L 塩酸を 1 mL とり (4) で pH を測定し終えた溶液に加え pH を測定する。
- (6) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 1 mL とって (5) の溶液に加え中和して pH を測定する。さらに 1 mL 加えて pH を測定する。
- (7) 0.1 mol/L 塩酸、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 20 mL 程度、それぞれサンプル管にとって pH を測定する。また 1 mol/L 塩酸、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液についても測定する。

### <検討>

- (1) それぞれの溶液について pH 試験紙を用いて測った pH と pH メーターを用いて測った pH はどれぐらい一致するか？（溶液の緩衝能が低いと pH 試験紙では正しく測れない）
- (2) ちょうど pH を 7 にするには、塩酸と水酸化ナトリウムの量をどこまで精確に測り加えねばならないだろうか？
- (3) 1 mol/L 塩酸、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の pH は、単純に考えると pH 0、pH 14 になりそうである。それぞれどれぐらいはずれたか。（資料編 II-8 「pH の原理と測定」参照）
- (4) イオン交換水の代わりに水道水 50 mL を取って (2) ~ (4) の操作を行ってみよ。

## 2-4-2 アンモニア緩衝溶液の性質

### <概要>

緩衝溶液は酸や塩基が少々加わっても pH がほとんど変動しない。ここでは緩衝溶液の持つ性質を定性的に取り扱う。

### <実験>

- (1) サンプル管にアンモニア緩衝溶液約 10 mL 程度を取り pH 計で pH を測定する。測定後アンモニア緩衝溶液は試薬ビンに戻す。
- (2) ビーカーにイオン交換水約 50 mL 程度を取り、マグネチック・スターラーを用いて攪拌しながら、駒込ピペットを用いて 0.5 mL のアンモニア緩衝溶液を加え pH を測定する。さらに 2 回、0.5 mL ずつ加えるごとに pH を測定する。
- (3) (2) で pH を測定し終えた溶液に駒込ピペットを用いて 1 mol/L 塩酸を 1 滴加え pH を測定する。さらに数滴加え、pH を測定する。
- (4) (3) の溶液に 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 1 滴加え pH を測定する。その後、さらにもう数滴加え pH を測定する。

### <検討>

- (1) 加える緩衝溶液の量を 1/10 にしたら (イオン交換水 50 mL にアンモニア緩衝溶液を 0.15 mL 加える)、塩酸・水酸化ナトリウム溶液を 1 滴加えることによる pH 変化はどうか？
- (2) 塩化アンモニウムのみ溶液に上と同様の実験を行うと、どのような結果となるか？

## 2-4-3 廃液の pH

### <概要>

学生実験で出る廃液の中で、有害な薬品を含まない強酸の溶液は直接、強アルカリの溶液は一旦酸性にしてから、過剰の炭酸水素ナトリウム (重曹) で中和して排出することになっている。ここでは炭酸水素ナトリウム溶液の pH が、酸やアルカリの添加でどのような変動を示すのかを調べる。

### <実験>

- (1) ビーカーに 0.5 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液 50 mL 程度を取り pH 計で pH を測定する。
- (2) マグネチック・スターラーを用いて攪拌しながら、(1) の溶液に駒込ピペットを用いて 1 mol/L 塩酸を 0.5 mL 滴下して加え pH を測定する (発泡に注意)。さらに 0.5 mL 加え、pH を測定する。
- (3) 同様に攪拌しながら (2) で pH を測定し終えた溶液に、駒込ピペットを用いて 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 1.0 mL 加えて中和し pH を測定する。その後、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 0.5 mL 加え pH を測定する。またさらに 0.5 mL 加え pH を測定する。
- (4) (3) で pH を測定し終えた溶液に 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液をメートルグラスで 5 mL 測って加え pH を測定する。さらに水酸化ナトリウム溶液 5 mL を追加して pH を測定する。

(5) (4) で pH を測定し終えた溶液に 1 mol/L 塩酸をメートルグラスで 11 mL 測って加え中和した後、塩酸 5 mL を加え pH を測定する（発泡注意）。さらに塩酸 5 mL を追加して pH を測定する。

<検討>

(1) 吉田地区の排水の pH 値の排出基準は 5～9 である。実験値に基づいて、炭酸水素ナトリウム 10 g (0.12 mol) で、1 mol/L 塩酸を何 mL 程度中和処理して排水に流すことができるようにできるか推定せよ。

(2) 図 2-3 に炭酸水素イオン 0.1 mol/L の溶液に塩酸/水酸化ナトリウムを加えた場合の炭酸の各イオン種（炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、炭酸水素イオン  $\text{HCO}_3^-$  と炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$ ）の濃度変化と pH 変化

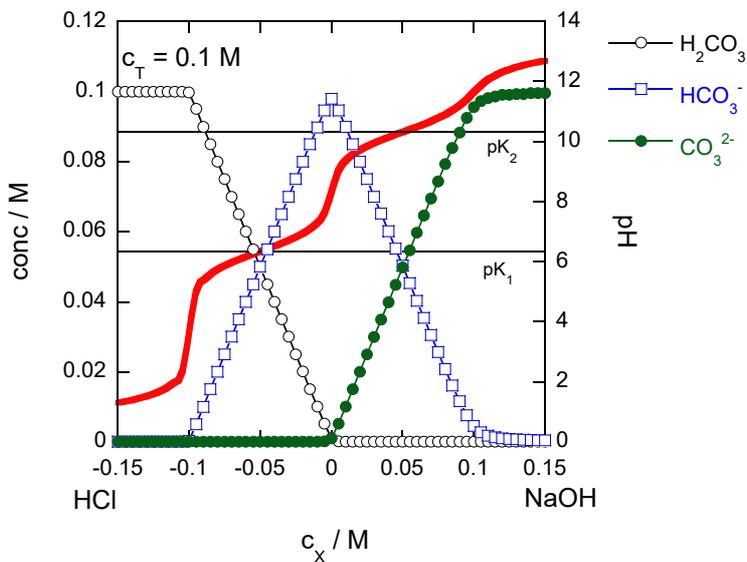


図 2-3 炭酸水素ナトリウム溶液に塩酸/水酸化ナトリウム溶液を加えた時の炭酸の各イオン種の濃度変化と pH 変化の計算値。炭酸イオンの総濃度  $c_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$  を 0.1 mol/L とし、そこに水酸化ナトリウムを加えた場合を+、塩酸を加えた場合を-にとってある。炭酸の第 1 解離定数  $pK_1$  は 6.4、第 2 解離定数  $pK_2$  は 10.3 程度である(資料編 V-15 参照)。

化の計算値を示す(20°C で二酸化炭素分圧が 1 atm の時の二酸化炭素の飽和濃度は 0.04 mol/L 程度なので、塩酸を加えていくと途中で過飽和状態になる)。炭酸水素ナトリウム 10 g (0.12 mol) で、1 mol/L 塩酸を何 mL 程度中和処理して排水に流すことができるようにできるか推定し、実験値と比較せよ。

<廃棄物処理>

指針 A に従って処理する。

## 2-5 セスキ炭酸ナトリウム（トロナ）の塩酸への溶解

<概要>

セスキ炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (式量 226.03) は炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの複塩で、天然にもトロナなどとして産出する\*。セスキ炭酸ナトリウムは塩酸に二酸化炭素を発生して溶ける。この反応の量論的な関係を二酸化炭素の発生による質量の変化によって調べる。実験を通してグラフの作成や実験データの取扱い、実験の精度や当量関係への認識を深める

\* セスキ炭酸ナトリウムという名称は、字義通りには 1.5 倍 (= セスキ sesqui-) の炭酸根を含む炭酸ナトリウムという意味で  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3$  という組成を意味する。しかし最初にトロナを分析した Klaproth ら(1802)が誤った分析結果を与えたことから、今日も慣用的に用いられている。

とともに、レポートの書き方の実習を行う。

<操作>

- (1) ホールピペットを用いて市販の標定済み 5.00 mol/L 塩酸<sup>(注1)</sup> 10 mL を 100 mL の共栓付き三角フラスコに測り取り、メスシリンダーで水を 40 mL 取って加える。
- (2) 三角フラスコと溶液の全体の重さを 0.01 g まで精確にはかる（栓の重さも含める）。
- (3) ここにセスキ炭酸ナトリウムを 0.01 g まで精確に量って加え（最初は 0.2 g 程度、2 回目以降は 0.5 g 程度）、かるく栓をして振り混ぜる。二酸化炭素の発生がおさまったら、全体の重さを 0.01 g まで精確にはかる。
- (4) 二酸化炭素が発生しなくなるまで（3）の操作を繰り返す（おおむね 3.5 g 程度必要なはずである）。
- (5) さらに 1～2 回、セスキ炭酸ナトリウム約 0.5 g を 0.01 g まで精確に量って加え、全体の重さを 0.01 g まで精確にはかる。

（注 1）試薬瓶に記載されているファクター値  $f$  に注意すること。実際の濃度は  $5 \times f$  mol/L である。

<検討>

- (1) 加えたセスキ炭酸ナトリウムの総質量  $m_s$  と、セスキ炭酸ナトリウムを加えた後の容器と溶液全体の質量の増加量  $m_w$  および質量欠損  $\Delta m = m_s - m_w$  を表にまとめよ。
- (2) 横軸に加えたセスキ炭酸ナトリウムの総質量  $m_s$ 、縦軸に質量欠損  $\Delta m$  をとって、グラフ用紙を用いてグラフを書け。
- (3) グラフから塩化水素 1.00 mol と当量（=塩化水素 1.00 mol と過不足なく反応する量）のセスキ炭酸ナトリウムの質量を求め、セスキ炭酸ナトリウムの式量から得られる値と比較せよ。
- (4) グラフから二酸化炭素発生にともなうセスキ炭酸ナトリウム 1.00 g 当たりの質量欠損を求め、式量から計算される値と比較せよ。

<廃棄物処理>

指針 A に従って処理する。