



プログラミング言語Processingによる中和滴定シミュレーションの開発と高等学校化学教育での実践

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-03-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 濱谷, 成樹, 田口, 哲, 井上, 祥史 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00006761

プログラミング言語Processingによる中和滴定 シミュレーションの開発と高等学校化学教育での実践

濱谷 成樹・田口 哲・井上 祥史*

北海道教育大学札幌校 物理化学研究室

*北海道教育大学札幌校 電子・情報工学研究室

Creation and Utilization of a Computer Simulation for Learning Neutralization Titration by Programming Language “Processing” in High School Chemical Education

HAMAYA Naruki, TAGUCHI Satoshi and INOUE Shoshi*

Laboratory of Physical Chemistry, Sapporo Campus, Hokkaido University of Education

*Laboratory of Electronics and Information Engineering, Sapporo Campus, Hokkaido University of Education

概 要

高等学校の化学教育において中和滴定の実験は多くの学校で実践されているが、さまざまな制約があり十分な活動を実験室だけで行うことには限界がある。そこで、Processingというプログラミング言語を用いて中和滴定をシミュレーションするプログラムを作成し、このプログラムを活用した授業の教育効果について分析した。すでに実験室での中和滴定を経験したことのある生徒たちに対して、コンピュータによるシミュレーションを活用した授業を行うことが、中和滴定実験に関する理解を深めるために有効であるという結果を得たので報告する。

1 緒 言

中和滴定は高等学校の化学の授業の中で最も多く行われている実験のひとつである。学習指導要領¹⁾では、本文に「…中和反応に関与する物質の量的関係を理解すること」「物質の変化に関する探究活動を行い…」とあり、解説では「ここで扱う実験としては、例えば、…（中略）…中和滴定の実験などが考えられる。」「イ 化学反応については、食酢の中和滴定を行い食酢中の酸の濃度に

ついて探求させること…（中略）…などが考えられる。」といった記述がある。例えば鈴木は、協働型・双方向型の授業づくりで、食酢を10倍に薄めた溶液の濃度を求める中和滴定を行うとともに、pHの測定を行い、滴定曲線を描かせる授業を報告している²⁾。著者の一人も、これまで10倍に薄めた食酢の中和滴定実験を毎年行っており、多くの学校でこれと同様の実験を行っていると思われる。

しかしながら中和滴定の実験には、やむをえな

い面があるにせよ、以下のようないくつかの課題がある。

- ①不適切な操作をしたとき（例えば生徒の多くはビュレットから水酸化ナトリウム水溶液を滴下する際に、コニカルビーカー中のシュウ酸水溶液に対して当量点を越えて入れすぎてしまい、あっという間に指示薬の色を大きく変化させてしまう）、その反省をもとに再び実験を行うことが難しい。
- ②グループ活動のため、誰かに実験をまかせきりになり、滴定操作を行わない生徒がしばしばいる。
- ③準備や実験に時間がかかり（例えば、当量点までまだ多くの溶液を入れることができるにもかかわらず一滴ずつ入れる生徒がいる）、授業時間内に十分な回数の滴定を行うことができない。
- ④1回の授業時間では1種類の滴定しか行うことができない。
- ⑤ふさわしい酸塩基指示薬を生徒に考えさせることなく、教員が用意している。

これらを改善する一つ的手段として、準備や実験操作の効率化が可能なコンピュータシミュレーションによる仮想実験が考えられる。そこで本研究では、実験の事前あるいは事後に生徒一人一人が自分の手で操作し未知試料の濃度を求める中和滴定シミュレーションを開発した。このシミュレーションは、後述するように、実験に不慣れな生徒の実験操作（例えばビュレットの溶液を1.5mLずつ滴下しているつもりが、それ以上あるいはそれ以下の量しか実際には滴下していない）を再現するように設計してある。本稿では、開発したシミュレーションと、このシミュレーションを活用した授業の実践結果の分析について報告する。

なお、これまでにコンピュータを活用した中和滴定の先行研究が複数報告されている³⁻⁶⁾。例えば、大友らはLabVIEWを用いた中和滴定のシミュレーションプログラムを公開している³⁾。このプログラムは、中和滴定の様子を観察しながら、滴定曲線や指示薬の色変化を画面に示すプログラムである。また向井らは、コンピュータによりpH

を計算し滴定曲線を描かせるプログラムを開発している⁴⁾。これらのプログラムは、当量点のpHから適切な指示薬を考えたり、正しい滴定曲線を確認したりするといった目的には有効である。しかし、生徒が実際に画面上でビュレットの目盛りを読みながら、コンピュータ上で実験操作を体験させるものではない。著者が調べた限り、本稿のように、生徒が自分でビュレットを操作し、かつ実験に不慣れな生徒の実験手技の結果を反映するシミュレーションはこれまで報告されていない。

2 開発した中和滴定シミュレーション

シミュレーションはプログラミング言語Processingを用いて作成した。Processingは電子アートとビジュアルデザインのためのプログラミング言語であり、統合開発環境である。視覚的なフィードバックが即座に得られ、アニメーションの作成を容易に行うことが可能になっている。Processingを用いたプログラムはコンピュータにインストールすることなく、USBメモリ、CD-R、サーバーの共有フォルダ等からも起動可能であり、さまざまな環境での実行が可能である。

中和反応におけるpHを計算するサブルーチンは以下のように作成した。pHの計算は、一般によく使われている近似式を用いた計算ではなく、あるpHを仮定したときのすべての陽イオンと陰イオンの濃度を平衡定数から求め、電気的中性の原理を満たすように陽イオンと陰イオンの濃度差が最も0に近くなるpHを有効数字3桁で計算した。

具体的には、2価の酸 H_2Ac が



の2段階で解離すると仮定し、その解離定数をそれぞれ

$$K_{a1} = \frac{[HAc^-][H^+]}{[H_2Ac]} \quad (3)$$

$$K_{a2} = \frac{[Ac^{2-}][H^+]}{[HAc^-]} \quad (4)$$

とする。同様に2価の塩基 $Bs(OH)_2$ が



の2段階で解離すると仮定し、その解離定数を

$$Kb_1 = \frac{[\text{Bs(OH)}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Bs(OH)}_2]} \quad (7)$$

$$Kb_2 = \frac{[\text{Bs}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Bs(OH)}^+]} \quad (8)$$

とする。

ビュレットから塩基が加えられるビーカー内の溶液の酸・塩基の濃度を各々 c_a , c_b とすると

$$[\text{H}_2\text{Ac}] + [\text{HAc}^-] + [\text{Ac}^{2-}] = c_a \quad (9)$$

$$[\text{Bs(OH)}_2] + [\text{Bs(OH)}^+] + [\text{Bs}^{2+}] = c_b \quad (10)$$

より

$$[\text{HAc}^-] = \frac{c_a K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] (K_{a1} + [\text{H}^+]) + K_{a1} K_{a2}} \quad (11)$$

$$[\text{Ac}^{2-}] = \frac{c_a K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+] (K_{a1} + [\text{H}^+]) + K_{a1} K_{a2}} \quad (12)$$

$$[\text{Bs(OH)}^+] = \frac{c_b Kb_1 [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] (Kb_1 + [\text{OH}^-]) + Kb_1 Kb_2} \quad (13)$$

$$[\text{Bs}^{2+}] = \frac{c_b Kb_1 Kb_2}{[\text{OH}^-] (Kb_1 + [\text{OH}^-]) + Kb_1 Kb_2} \quad (14)$$

と表すことができる。

また、水のイオン積 K_W は

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_W \quad (15)$$

であるから、これを用いることで、ある $[\text{H}^+]$ を仮定したときの溶液内のすべての各イオン濃度を、仮定した $[\text{H}^+]$ および定数 K_W , c_a , K_{a1} , K_{a2} , c_b , Kb_1 , Kb_2 により表すことができる。

なお、酸が1価のときは、

$$[\text{HAc}^-] = \frac{c_a K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}^+]} \quad (16)$$

$$[\text{Ac}^{2-}] = 0 \quad (17)$$

となるので、式(11), (12)において、 $K_{a2} = 0$ として各濃度は求められる。同様に塩基が1価のときは、

$$[\text{Bs(OH)}^+] = \frac{c_b Kb_1}{Kb_1 + [\text{OH}^-]} \quad (18)$$

$$[\text{Bs}^{2+}] = 0 \quad (19)$$

となるので、式(13), (14)において、 $Kb_2 = 0$ として各濃度を求めている。

中和滴定ではビーカー内の溶液のpHはおおむね0から14の値をとる。そこで $\text{pH} = 0$ 、すなわち水素イオン濃度が 1 mol/L であると仮定したときの各陽イオン、陰イオンの濃度を(11)~(15)式を用いて求め、陽イオンと陰イオンの電気量の差を求める。次に仮定するpHを0.001とし陽イオンと陰イオンの電気量の差を $\text{pH} = 0$ のときと比較する。中和反応では電気的中性の原理を満足する必要があるため、この差の絶対値が小さいほうが真のpHにより近いpHの値である。この様に、仮定するpHを0.001ずつ14まで増やしていき、陽イオンと陰イオンの電気量の差を求めていく。仮定したpHが真のpHに近ければ近いほど、陽イオンと陰イオンの電気量の差が小さくなるので、この差の絶対値が最小となるときのpHを、有効数字3桁で求めたpHとする。この計算を、ビュレットから塩基（水酸化ナトリウム水溶液）を加える操作をするたびに行う。

本シミュレーションでは酸および塩基はそれぞれ1種類ずつであるが、一般的な中和滴定では、炭酸ナトリウム水溶液 (Na_2CO_3) のような塩の溶液に酸（例えば塩酸）を滴下することもある。この場合、溶液内に2種類の酸または塩基が存在することがある（例えば炭酸と塩酸）。そのようなプログラムの拡張を考慮し、2価の酸・塩基それぞれ2種類存在したときのpHを求めるプログラムをサブルーチンとして作成し使用した(付録A)。

なおプログラム中では、酸・塩基の解離定数や水のイオン積を有効数字2桁で計算している。このため、求める水素イオン濃度の変化に対して、解離定数が重要な意味をもつ弱酸・弱塩基を使った場合のpHでは、3桁目は意味をもたない。しかし、中和滴定に用いられる器具は高等学校にあるものでも有効数字3桁~4桁で測定できる器具が用いられている。したがって、プログラム中では生徒自身が測定結果を3桁~4桁読むように作り、結果表示も、酸・塩基の種類にかかわらず3桁で表示するようにした。

酸塩基指示薬の色変化については、指定された指示薬とpHに対応した色を表示するサブルーチ

ンをつくった。指示薬は他のプログラムでも用いることができるように5種類の指示薬(BTB, メチルオレンジ, メチルレッド, フェノールフタレイン, 万能pH試験紙)のpH=0~14に対するカラーコードを保存している。Processingには, lerpColorという中間色を求める関数があらかじめ用意されているので, これを使い, 求めたいpHの値に補正して指示薬の色を決めている(付録B)。

シミュレーションの画面を図1に示した。ビュレットから滴下する塩基は濃度0.10 mol/Lと(生徒にとっては)濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液から選ぶようになっている。また, 酸塩基指示薬は, メチルオレンジとフェノールフタレインから選択するようにした。

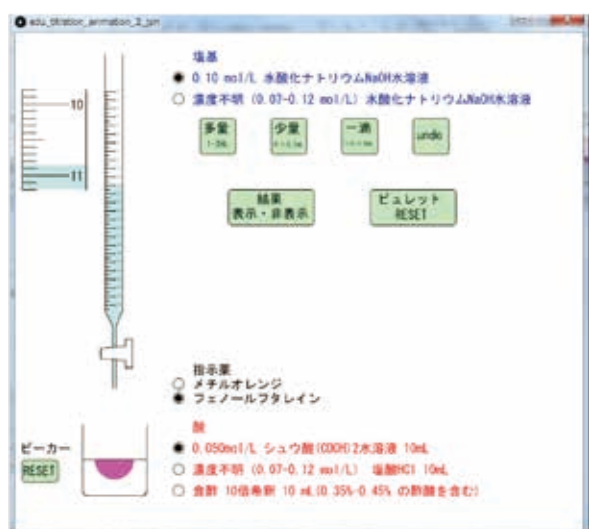


図1 シミュレーションのモニター上の表示画面

ビーカーに入れる酸は0.050 mol/Lのシュウ酸, 濃度不明の塩酸, 濃度不明の酢酸(食酢を10倍に希釈したときを想定している)の3種類の水溶液から選ぶようになっている。初期状態でビーカーに入っている酸の量は3種類とも10 mLに固定されている。これにより, 以下の3種類の実践が可能である。

- (1)0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて, 濃度未知の酸(塩酸, 酢酸)の濃度を求める。
- (2)0.050 mol/Lのシュウ酸水溶液を滴定して濃度未知の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を求める。

- (3)0.050 mol/Lシュウ酸水溶液を標準物質として想定し, 水酸化ナトリウムの濃度を求め, その水酸化ナトリウム水溶液を使って未知の酸(塩酸, 酢酸)の濃度を求める。

シミュレーション中で滴下する塩基の量は, 実験手技が未熟な生徒の実際の実験操作を想定して, 乱数を用いて決定している。例えば, 多量ボタンをクリックすると, 平均1.5 mL, 標準偏差0.5 mLの正規乱数を生成し滴下する量を決めている。このためシミュレーション画面のボタンには1-2 mLと表示しているが, 実際には2 mL以上入ることもまれにある。これにより, 実際の実験操作で生徒によくありがちな溶液の入れ過ぎをシミュレートしている。同様に少量ボタンでは, 平均0.15 mL, 標準偏差0.05 mL, 一滴ボタンでは, 平均0.015 mL, 標準偏差0.005 mLの正規乱数を用いて滴下量を決めている。滴下ボタンをクリックしたあとは, 実際の実験のようにビーカー内で酸塩基指示薬の色が徐々に変化していく様子をアニメーションで表現した。これにより, 当量点に近づいたかどうかの判断を生徒自身が行うようにしている。また, 溶液を入れすぎてしまったときは, 一度だけはUNDOボタンをクリックすることで取り消すことが出来るようにした。

シュウ酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下後, 結果表示・非表示ボタンを1回クリックしたときの画面を図2に示した。滴下を始める前ならびに現在のビュレット中の溶液の体積, および溶液の滴下量が表示される。また, ビーカー内の現在のpHと酸・塩基の濃度も表示されるため, 酸・塩基が未知の濃度のときも自身の結果を確認できる。

この結果を表示させながら滴定を行うことも出来るので, 自信のない生徒については, はじめは結果を見ながら操作をさせたり, pHを記録しながら滴定を行って滴定曲線を描かせたりするなどの実践も可能である。

なお, コンピュータによるシミュレーションを用いる場合であっても, 器具を用いた実際の実験も体験させ, コンピュータ上での操作や画面上に

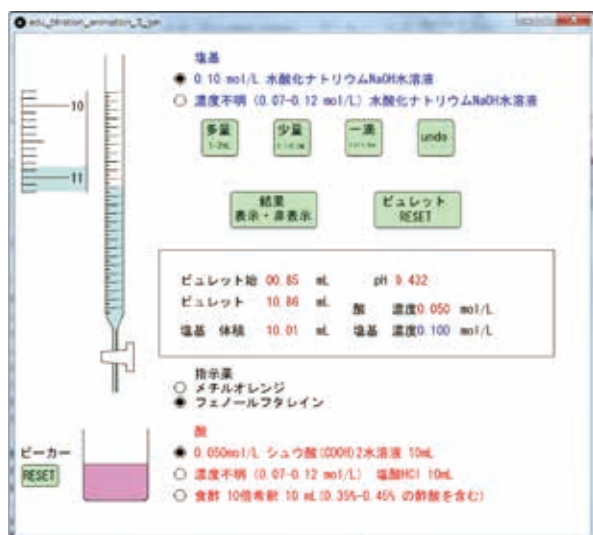


図2 結果表示画面

表示された器具が、実際にはどのようなものであるかを把握させる必要がある。

3 授業実践

開発したシミュレーションを用いた授業は、A高等学校の第3学年の化学選択者を対象に行った(学習指導案 付録C)。生徒数は、先に授業を行ったグループは29名(以下A組)、後に授業を行ったグループは41名(以下B組)であった。なおこの70名は、すでに2学年の化学基礎の授業時に10倍に薄めた食酢中の酢酸の濃度を既知の水酸化ナトリウム水溶液による滴定で求める実験を実際に行っている。またB組の生徒のほとんどは2学年で物理を履修している。

授業の目標は、以下の能力を育てる視点で設定した。

- ・中和滴定における指示薬の色やpHの変化を意欲的に探究しようとする。
- ・中和滴定シミュレーションでpHを調べ、得られた結果を的確に記録しグラフに表現することができる。
- ・実験結果と酸・塩基の量的関係から、未知試料の濃度を求めることができる。
- ・自分のシミュレーション結果と理論値を比較・考察し、自分の考えを表現することができる。

・実際の実験器具とコンピュータシミュレーションの関係を理解して操作を行うことができる。

教室はA高等学校のコンピュータ室を利用した。プログラムはサーバーに保存し、生徒一人ひとりが生徒用のPCからサーバー上のシミュレーションプログラムを起動し実行させた。A高等学校のコンピュータ室では教師用PCの画面を表示するディスプレイを生徒2人につき1台設置している。ここには、教師用PCに表示した実際の中和滴定の様子の写真とシミュレーション画面を映しておいた。

中和滴定シミュレーションの使い方の説明プリント、ワークシート、レポート用紙(付録D)を配布し、ワークシートに沿って大きく分けて3つの活動を行った。

- (1)0.05 mol/Lのシュウ酸水溶液を0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定(シミュレーションの使い方の練習)
- (2)10倍希釈の食酢を0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定(2学年での実験を再現)
- (3)2人1組で塩酸と酢酸(食酢)のpHを記録し、滴定曲線を描く

A組の授業は平成30年6月15日に、B組の授業は同年6月19日に実施した。また、開発したシミュレーションを用いた授業の評価のため、2年次に学んだ当該内容の簡単な復習テストを2グループの授業の間(平成30年6月19日)に行った(付録E)。これによりA組はシミュレーションの授業実施後に、B組は授業実施前に復習テストを行ったことになる。さらに2つのグループの集団の特性を考慮した結果の分析を行うため、本授業実践の直近に行った前期中間考査の化学の得点を考慮して復習テストの結果を分析した。

4 結果と考察

4-1 中和滴定実験の課題の改善

初めに、緒言で述べた中和滴定実験の課題に対する本シミュレーションの効果について述べる。

2学年の実験はグループ活動であったため、実

際に操作を行った生徒は一部の生徒に限られていた。また、食酢の定量では、3回同じ実験を行っているにも関わらず再現性がある結果を得ることが出来なかった班もあった。今回の授業では、シミュレーション上ではあるが、すべての生徒が自分自身で実験操作を行い、再現性の高い結果を導いたことを確認出来た。

2学年の実験では1回の授業で1種類の滴定しか行えなかったが、このシミュレーションによる授業に参加したすべての生徒が指示薬の色の変化を用いたシュウ酸の定量を1回、同じく指示薬の色の変化を用いた食酢の定量を3回、pHの測定による滴定曲線の作成を1回、計5回の滴定を行うことができた。最初はうまく出来なかったり、ビュレットの目盛りの読み方に苦労したりしていた生徒も、回数を重ねるごとに短時間で適切に結果を処理できるようになっていった。

さらに、ほとんどの生徒が測定したpHを正しくグラフに表すことができた(図3)。また、そのグラフから適切な指示薬について考察することが出来ていた。

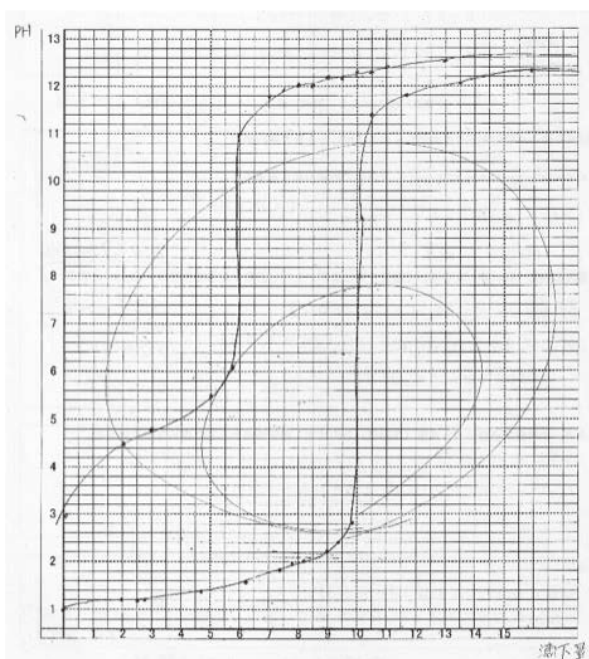


図3 生徒による0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液による中和滴定のグラフ作成例。左の曲線は10倍希釈した食酢の滴定、右の曲線は濃度不明塩酸の滴定。

今回の授業内では3つの活動を行ったが、生徒の様子を観察する限り、もっと多くの種類の滴定が1時間の時間内で可能であった。実験室では1時間の授業では、特定の指示薬(例えばフェノールフタレイン)を用いた実験しか行うことができない。そこでシミュレーションでは異なる指示薬(例えばメチルオレンジ)が必要な弱塩基と強酸の組み合わせの滴定を行うことで、酸塩基指示薬の選択についてより深く理解させることが出来たのではないかと考える。

4-2 実験レポート

レポート作成では、シミュレーション結果と理論値の比較・考察、未知試料の濃度計算についてグループ間で大きな差が出た。B組は、ほとんどの生徒が濃度の計算ができ考察も行っていたのに対し、A組は、一部の生徒しか未知試料の濃度を正しく求めたり考察したりすることができなかった(図4・図5)。

レポートの記述に関する2つのグループの差異について考察する。クラス編成の都合で理科の選択科目は、A組のすべての生徒は化学のほかに生物を選択していたのに対し、B組の生徒はそのほとんどが化学のほかに物理を選択していた(理系の大学への進学を希望している生徒が多い)。このためクラス間には、化学の成績分布や計算を含むレポートの作成経験に差があった。しかしながら後述するように、B組はシミュレーションを用いた授業の実施前に行った復習テスト(付録E)において、中和滴定に関する濃度計算の正答率は極めて低かった(表1, 正答率1~2割)。したがって、B組の生徒がシミュレーションの授業後に作成したレポートでの濃度計算等のできがよかったのは、復習テストを経て濃度計算についての理解不足を認識した上でシミュレーションの授業に臨んだことによることが考えられる。なおA組の生徒は、シミュレーションの授業後に復習テストを行ったので、レポートの作成前には濃度計算についての理解不足を認識する機会を持っていなかった。

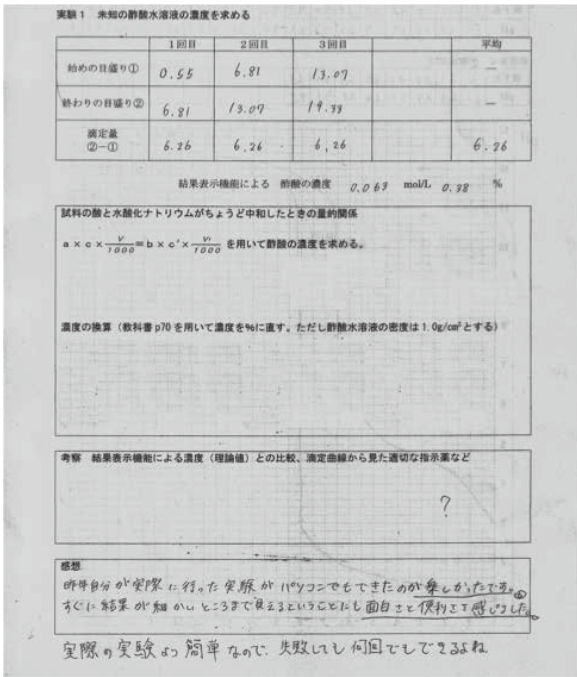


図4 A組のレポート例

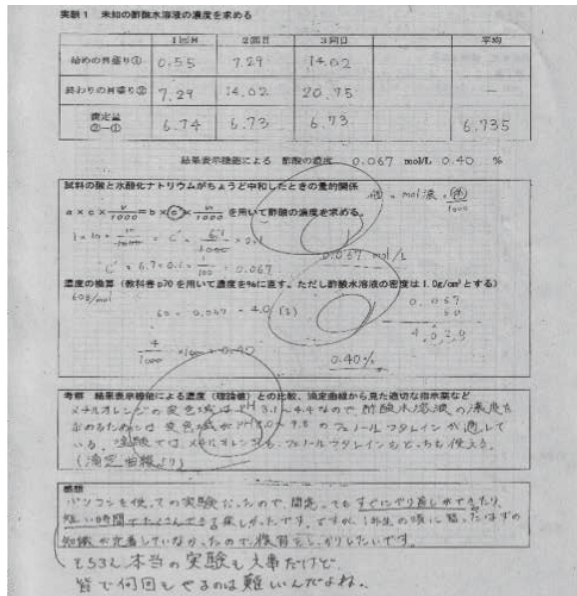


図5 B組のレポート例

レポートの考察・感想の欄では、「手で行うのよりも、少量、一滴という選択肢がありやりやすかった」「すぐに結果が細かいところまで見える」「2年生のときの実験よりも、短い時間でたくさん人の滴定を行うことができた」など成績の上位層・下位層によらず、2学年で行った実験との違いについて言及していた。このことから、実際の実験を想起し比較しながら実験を行い、レポートを作成していたことが示唆された。すなわち、実験器具とコンピュータシミュレーションとの関係を適切に理解していたと考えられる。

4-3 中和滴定シミュレーションの効果

次に、復習テスト(付録E)の結果(表1)について述べる。A組とB組とでは、前期中間考査の化学の平均得点に大きな差があった。そこでこの考査の平均得点が均等に近くなるように、化学の得点が50点以上だった生徒(上位層: A組14名平均60.7点, B組29名平均62.0点)と49点以下だった生徒(下位層: A組15名平均38.9点 B組12名平均38.0点)に分けて結果を分析した。

この結果から上位層では、中和滴定における塩酸の濃度を求める問題の正答率は、シミュレーションの授業実施後の方が有意に高い結果が得られた(片側 t 検定, p 値 = 0.0142)。適切な指示薬を回答する問題では、統計的有意差はないものの、上位層では授業実施後にはわずかに正答率が上昇していた。一方下位層では、授業実施前・実施後においてすべての設問の正答率に有意な差は見られなかった。

上位層の濃度計算においてのみテストの実施時期の違いにより正答率に有意な差が見られたが

表1 復習テストの正答率

考査の成績	実施時期 (授業前後)	1. 適切な指示薬			2. 濃度
		(1)	(2)	(3)	
上位層	前	48.0%	52.0%	52.0%	12.0%
	後	57.1%	57.1%	64.3%	42.9%
下位層	前	37.5%	56.3%	50.0%	18.8%
	後	26.7%	40.0%	20.0%	13.3%

(授業実施後にテストした方の正答率が高い)、授業実施後にテストを行ったのは物理を選択していないA組であり、正答率が高いのは物理の履修経験(理系クラスか否か)によるものではない。シミュレーションによる実験操作やレポート作成などの経験を通じて、2学年で学んだ濃度計算の方法を想起したためと考えられる。一方で、下位層の生徒については授業前後で有意な差は見られなかった。下位層の生徒は、2学年の時点で濃度計算法の理解がそもそも不十分であったため計算方法を想起することができなかったと考えられる。

5 結 論

当初このシミュレーションは、実際の実験を行う前に中和滴定の練習として実施することを想定して開発した。しかし、開発中に、実際の実験を経験したあとに実施したほうが実際の実験器具の操作とコンピュータシミュレーションの関係を理解するには有効なのではないかと考えるに至った。そこで、前年度この単元を学習し実験を行った3年生に対してこの授業を実施した結果、その効果を確認することが出来た。

個人が1時間の授業の中で複数回の滴定を行うことで、当量点付近では塩基の滴下量を慎重に選択するなど最初よりも適切な操作ができるようになった。このことから、回を重ねるごとに滴定操作の意味をより深く理解するようになっていったと考えられる。すなわち、このシミュレーションは実際の実験の教育効果を補完する機能を持つと考えられる。今回の授業では1時間の授業内で3種類の滴定を行ったが、生徒の様子を観察する限り、もっと多くの種類の滴定を行うことが可能であった。

滴定曲線を描かせる活動を通して、酸塩基指示薬の選び方について考察させることが出来た。一方、今回はできなかったが、実験室で使用したものと異なる指示薬が必要な中和滴定をシミュレーションを用いて行うことで、より深く学習させることが可能であったと考えられる。

中和滴定の実験について一定程度理解した経験をもつ比較的学力の高い生徒に対しては、単元の学習から時間が経った後に、復習をかねてシミュレーションを用いたこの授業を行うことが有効だといえる。必要に応じて、または興味・関心のある生徒については、再び自分で滴定を行ってみることや、別の滴定を行うことが出来るように工夫しておくことも有効だろう。

一方、化学を苦手としている生徒については、実験のシミュレーションを行うだけでは十分な成果が得られなかった。このシミュレーションはあくまで実際の実験の教育効果の定着を補強するものであり、下位層の生徒の理解度の向上には、生徒の実態に応じた方法を改めて考える必要がある。

引用文献

- 1) 文部科学省, 高等学校学習指導要領解説理科編理数編, (2009)
- 2) 鈴木賢治, 真井克子, 協働型・双方向型の授業づくり－言語活動の充実ICTの活用－ 奈良県立教育研究所 研究集録Ⅱ 奈良県教育委員会指定研究員の部A プロジェクト研究, (2014) 63.
- 3) 大友博世, 内山哲治, 池山剛, LabVIEWを用いた化学分野のシミュレーション教材の開発, 宮城教育大学 情報処理センター研究紀要, 18 (2011) 19.
- 4) 向井浩, 山本哲生, 山根良行, 表計算ソフトを用いた酸塩基平衡の計算とシミュレーション－水溶液のpHと中和滴定曲線－, 化学と教育, 53 (2005) 714.
- 5) N.Papadopoulos, M.Limniou, pH Titration Simulation, *J.Chem.Educ.*, 80 (2003) 709.
- 6) <https://chemdemos.uoregon.edu/demos/Acid-Base-Titration-Computer-Simulation/>, Greenbowe, Chemistry Education Instructional Resources, University of Oregon, Department of Chemistry & Biochemistry, (2009)

謝 辞

この授業で使用したシミュレーションプログラムは評価版として北海道高等学校理科学研究会化学研究部研究協議会で配布し、試用していただき貴重な助言を多数いただいた。また、その後改良を

加えたものを平成30年度北海道高等学校理科教育研究大会オホーツク大会理科実践交流広場において希望者に配布し、助言をいただいている。本研究の一部はJSPS科研費JP26350222の助成を受けた。

(濱谷 成樹 札幌校大学院生)

(田口 哲 札幌校教授)

(井上 祥史 札幌校特任教授)

付録A pHを求めるサブルーチンの変数表とソースコード

	酸 1	酸 2	塩基 1	塩基 2
価数	a1v	a2v	b1v	b2v
濃度	cca1	cca2	ccb1	ccb2
解離定数 1	a1pka1	a2pka1	b1pkb1	b2pkb1
解離定数 2	a1pka2	a2pka2	b1pkb2	b2pkb2

```
// pH calculation
float phcalc(float a1v, float cca1, float a1pka1, float a1pka2,
             float a2v, float cca2, float a2pka1, float a2pka2,
             float b1v, float ccb1, float b1pkb1, float b1pkb2,
             float b2v, float ccb2, float b2pkb1, float b2pkb2){
    a1ka1=pow(10, -1*a1pka1); if(a1v<2) a1ka2=0; else a1ka2=pow(10, -1*a1pka2);
    a2ka1=pow(10, -1*a2pka1); if(a2v<2) a2ka2=0; else a2ka2=pow(10, -1*a2pka2);
    b1kb1=pow(10, -1*b1pkb1); if(b1v<2) b1kb2=0; else b1kb2=pow(10, -1*b1pkb2);
    b2kb1=pow(10, -1*b2pkb1); if(b2v<2) b2kb2=0; else b2kb2=pow(10, -1*b2pkb2);

    hh=0; // pH
    ph=0;
    din=1000; // difference
    while(hh < 14) {
        hp=pow(10, (-1*hh));
        a1m1=cca1*a1ka1*hp/(hp*a1ka1+hp*hp+a1ka1*a1ka2);
        a1m2=cca1*a1ka1*a1ka2/(hp*a1ka1+hp*hp+a1ka1*a1ka2);
        a2m1=cca2*a2ka1*hp/(hp*a2ka1+hp*hp+a2ka1*a2ka2);
        a2m2=cca2*a2ka1*a2ka2/(hp*a2ka1+hp*hp+a2ka1*a2ka2);
        ohm=kw/hp;
        b1p1=ccb1*b1kb1*ohm/(ohm*b1kb1+ohm*ohm+b1kb1*b1kb2);
        b1p2=ccb1*b1kb1*b1kb2/(ohm*b1kb1+ohm*ohm+b1kb1*b1kb2);
        b2p1=ccb2*b2kb1*ohm/(ohm*b2kb1+ohm*ohm+b2kb1*b2kb2);
        b2p2=ccb2*b2kb1*b2kb2/(ohm*b2kb1+ohm*ohm+b2kb1*b2kb2);
        di=hp+b1p1+b1p2*2+b2p1+b2p2*2-ohm-a1m1-a1m2*2-a2m1-a2m2*2;
        if (abs(di) < abs(din)){
            ph=hh;
            din=di;
        }
        hh = hh + 0.001;
    }
    return ph;
}
```

付録B 指示薬の色を求めるための初期値とサブルーチンのソースコード

```

//colorcode 0, 1-non 2-BTB 3-MO 4-MR 5-PP 6-UNIV
//      pH 0  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14 15
int ccr[ ][ ]= { {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 168, 104, 104, 104, 104, 104, 104, 104, 104};
                , {248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248, 248};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 248, 216, 208, 200, 200, 200};
                , {232, 232, 231, 231, 223, 166, 133, 116, 105, 107, 85, 66, 60, 60, 60, 60}};
int ccg[ ][ ]= { {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {200, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 168, 152, 136, 136, 136, 136, 136, 136, 136};
                , { 88, 88, 88, 104, 152, 168, 168, 168, 168, 168, 168, 168, 168, 168, 168, 168};
                , { 0, 0, 0, 0, 0, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 200, 88, 8, 8, 8, 8, 8};
                , { 82, 82, 107, 139, 180, 156, 151, 138, 132, 116, 83, 65, 60, 60, 60, 60}};
int ccb[ ][ ]= { {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255};
                , { 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 56, 120, 120, 120, 120, 120, 120, 120, 120};
                , { 88, 88, 88, 88, 56, 24, 24, 24, 24, 24, 24, 24, 24, 24, 24, 24};
                , {102, 102, 102, 102, 102, 153, 153, 153, 153, 153, 153, 153, 153, 153, 153, 153};
                , {255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 255, 242, 216, 152, 144, 136, 136, 136};
                , { 45, 45, 56, 64, 39, 24, 43, 74, 113, 123, 104, 81, 75, 75, 75, 75}};

//color code calculation d-indicator phc pH
color colorcalc(int d, float phc){
    color1=color(ccr[d][floor(phc)], ccg[d][floor(phc)], ccb[d][floor(phc)]);
    color2=color(ccr[d][floor(phc)+1], ccg[d][floor(phc)+1], ccb[d][floor(phc)+1]);
    colorcode=lerpColor(color1, color2, (phc-floor(phc)));
    return colorcode;
}

```

付録C 学習指導案

化学学習指導案

日 時 : 平成30年6月15日(金)・19日(火)

対 象 : A高等学校

第3学年A組(29名), B組(41名)

1. 単 元

中学校では第1分野「(6)酸・アルカリとイオン」で、酸とアルカリの性質や中和により水と塩が生成すること、pHは7を中性として酸性やアルカリ性の強さを表していることについて学習している。また、2年次の化学基礎において、酸と塩基の性質及び中和反応に関与する物質の量的関係を学習し、理解を深めるために中和滴定の実験を行っている。

ここでは、シミュレーションプログラムを用いて一人ひとりが自分の手で中和滴定の実験を行い、実験について振り返るとともに、滴定曲線を作成し、中和滴定における指示薬の色の変化やpHの変化について考察させることをねらいとしている。

2. 目 標

- ・中和滴定における指示薬の色やpHの変化を意欲的に探究しようとする。
- ・自分のシミュレーション結果と理論値を比較・考察し、自分の考えを表現することができる。
- ・シミュレーションにおけるpHを調べ、得られた結果を的確に記録しグラフに表現することができる。
- ・実験結果と酸・塩基の量的関係から、未知試料の濃度を求めることができる。
- ・実際の実験器具とコンピュータシミュレーションの関係を適切に理解して操作を行うことができる。

3. 指導上の立場

2年次の学習では、実験室で10倍に薄めた食酢の中和滴定実験を行った。中和滴定実験では教員があらかじめ調製しておいた水酸化ナトリウム水溶液を使い、市販の食酢を10倍に薄めたものを滴定した。しかし、実験室における中和滴定では、以下の制約から学習活動に限界があった。

- ・準備に時間がかかり、授業時間内に十分な回数の滴定を行うことができない。
- ・水酸化ナトリウムを入れすぎたとしても、そのデータの妥当性が評価できない。
- ・グループ活動のため、滴定の操作を行わない生徒が出た。
- ・実験に失敗(試薬を入れすぎるなど)したとき、その反省をもとに再び実験を行うことが難しい。
- ・1回の授業時間では1種類の滴定しか行うことができない。

コンピュータにおけるシミュレーションではこれらの欠点を改善することができる。シミュレーションプログラムを使うことで、生徒一人ひとりが実際に操作を行い、繰り返し操作を重ねることで中和反応における酸・塩基の量的関係や、pHと指示薬の関係をより深く学習することができると思う。

4. 指導と評価の計画

授業実施前後に2年時の酸・塩基反応に関する簡単な小テストを実施し、学習の定着度を確認する。この際A組については授業実施後、B組については授業実施前に実施し、授業の効果を同時に測る。

授業実施時に積極的に取り組んでいるかを評価する。

授業後のレポートで、知識・技能・表現力を評価する。

5. 本時案

学習活動	教師の働きかけ	指導上の留意点
<p>中和滴定に使用する器具を見て、2年次の中和滴定の実験を思い出す。</p> <p>0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液と0.050 mol/Lシュウ酸水溶液の中和滴定を行い、中和滴定シミュレーションプログラムの使い方を学ぶ</p> <p>0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液と濃度未定10倍希釈の食酢の滴定を三回行い、その結果をワークシートにまとめて濃度を計算する。</p> <p>結果表示機能で理論値の濃度を確認し、計算結果と比較する。</p> <p>2人一組となり、食酢担当と塩酸担当を決める。</p> <p>結果表示機能を用いて0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液と濃度未定の塩酸水溶液、食酢の滴定を、pHの記録をしながら行う。</p> <p>酢酸と塩酸のときの滴定曲線をグラフにあらわし、その違いについて考察する。</p>	<p>ビュレット、ホールピペット、コニカルビーカーなどの器具を見せて、中和滴定実験を想起させる</p> <p>シミュレーションプログラムを起動させ、簡単に使い方を説明する。実際に操作をさせてみる。</p> <p>ワークシートを配布する。 結果をワークシートに記入させる。 計算が苦手な生徒のフォローをする。</p> <p>記録は小数第2位を四捨五入して、記録させる。 滴定曲線から使用できる指示薬について考えさせる。</p>	<p>ゲーム感覚で取り組めるように工夫するが、なおかつ実際の中和滴定の実験と結びつけさせる。</p> <p>結果表示機能、UNDOボタンを使い、どのくらいで当量点になるかを感覚でつかませる。何度か失敗と成功を経験させる。</p> <p>練習をもとに実際の中和滴定と同様の操作を行わせる。ただし、苦手な生徒や結果のおかしい生徒には結果を表示させたまま行わせる。</p>

付録D 授業時に配布した資料（プログラムの使い方、ワークシート、提出させたレポート用紙）

中和滴定シミュレーションプログラムの使い方

【ビュレットの読み取り】
左側の大回でビュレットの液面を読み取る。

【塩基選択ボタン】①
・塩基の種類を選択する。
※選択を変えると自動的にピーカーとビュレットがリセットされる。
※濃度不明の溶液は選択を変更するたびに、ランダムに濃度が変化する。（滴定中に選択を変えないように注意！）

【滴定ボタン】②
・「多量」は約 1.5mL、「少量」は約 0.15mL、「一滴」は約 0.015mL 入る。
「undo」は一回だけもとに戻す。
※多く入ることもあるので入れすぎに注意する。

【結果ボタン】③・結果の表示と非表示を切り替える。

【リセットボタン】④
・ピーカー内を初期状態（酸のみが 10mL 入った状態）にもどす。ビュレット RESET はさらにビュレットも初期状態にもどす。

【指示薬ボタン】⑤
指示薬を選択する。※指示薬は、滴定の途中でも変更することが可能です。

【酸選択ボタン】⑥
・三種類の酸から選択する。
※塩酸・食酢は選択を変更するたびにランダムに濃度が変化する。※選択を変えるとピーカーがリセットされる。

シミュレーションプログラムによる中和滴定

3年 組 番 氏 名

【練習】中和滴定シミュレーションプログラムの操作
練習 0.10mol/L 酢酸化ナトリウム水溶液と 0.050mol/L シュウ酸水溶液で滴定の練習をする
(1) シミュレーションする塩基 (0.10mol/L 酢酸化ナトリウム水溶液) と酸 (0.050mol/L シュウ酸水溶液) を選択
(2) ビュレットの液面の目盛りを 0.01mL の位まで読み取り記録する。「始めの目盛り」①
(3) 「少量」ボタンをクリックし、ピーカー内を記録する。
(4) ピーカー内の赤色がすくなく消えたら、再度「少量」ボタンをクリックする。
(5) 反応液の赤色が消えなくなってきたら「少量」ボタンに切り替える。このときピーカー内が薄い赤色になってしまったら「undo」ボタンをクリックし、一回分もとどす。
(6) 同時に「少量」ボタンから「一滴」ボタンに切り替える。
(7) 反応液の赤色が消えなくなってきたところで滴定をやめる。
(8) ビュレットの液面の目盛りを 0.01mL の位まで読み取り記録する。「終わりの目盛り」②
(9) ②-①を計算する。
(10) 「結果表示・非表示」をクリックすると結果が表示することができ、結果には「始めの目盛り」「終わりの目盛り」「現在までの滴定量」が表示される。表示と⑨と比較する。（ただし、小数第 3 位の差のずれは問題ない。）

【実験 1】身近な物質（ここでは食酢）中の酸の濃度を中和滴定で求める。
(1) シミュレーションする塩基 (0.10mol/L 酢酸化ナトリウム水溶液) と酸 (10 倍濃酢) を選択
(2) ビュレットの液面の目盛りを 0.01mL の位まで読み取り記録する。「始めの目盛り」
(3) 練習と同様にかすかな赤色が消えなくなるまで滴定を行う。
(4) ビュレットの液面の目盛りを 0.01mL の位まで読み取り記録する。「終わりの目盛り」および、④の「始めの目盛り」
(5) ピーカー-RESET をクリックし、再び滴定をする。
(6) ③と④の滴定量を平均し記録する。
(7) 結果表示をクリックし、理論値を記録する。
(8) 酢酸の濃度を計算し、理論値と比較する。(mol/L および%)

【実験 2】結果表示機能を利用した、滴定曲線の作成
(1) 2 人 1 組になり塩酸 (強酸) を行うか、酢酸 (弱酸) を行うか決める。
(2) 結果を表示させたまま滴定を行い、ボタンをクリックすることに滴定量と pH を記録する。（四捨五入して小数第一位まで記録する。）
(3) 中和付近では「少量」を滴下する。（ただし、この実験では「一滴」ボタンは使わずに良い。）
(4) 中和点を過ぎたあたりは「多量」ボタンを使い、滴定量が 15mL を超えるところまで測定する。
(5) そのデータをもとにして、レポートの裏にグラフを作成する。（互いに相手のデータも厚し、そのデータもグラフにする）
(6) 酸の種類による滴定曲線と比較し、ふさわしい指示薬について考える。
(食色線 フェノールフタレイン pH8.0~9.8 マサールオレンジ pH3.1~4.4)

化学実験レポート 3年 組 番 氏名 _____

実験1 未知の酢酸水溶液の濃度を求める

	1回目	2回目	3回目	平均
始めの目盛り①				—
終わりの目盛り②				—
測定値 ②-①				

結果表示機能による 酢酸の濃度 mol/L %

試料の酸と水酸化ナトリウムがちょうど中和したときの量的関係

$$a \times c \times \frac{V}{1000} = b \times c' \times \frac{V'}{1000}$$

を用いて酢酸の濃度を求める。

濃度の計算 (資料書 p70 を用いて濃度を%に直す。ただし酢酸水溶液の密度は1.0g/cm³とする)

有線 結果表示機能による濃度 (標準濃度) との比較、滴定曲線から見た変化が指示薬など

他

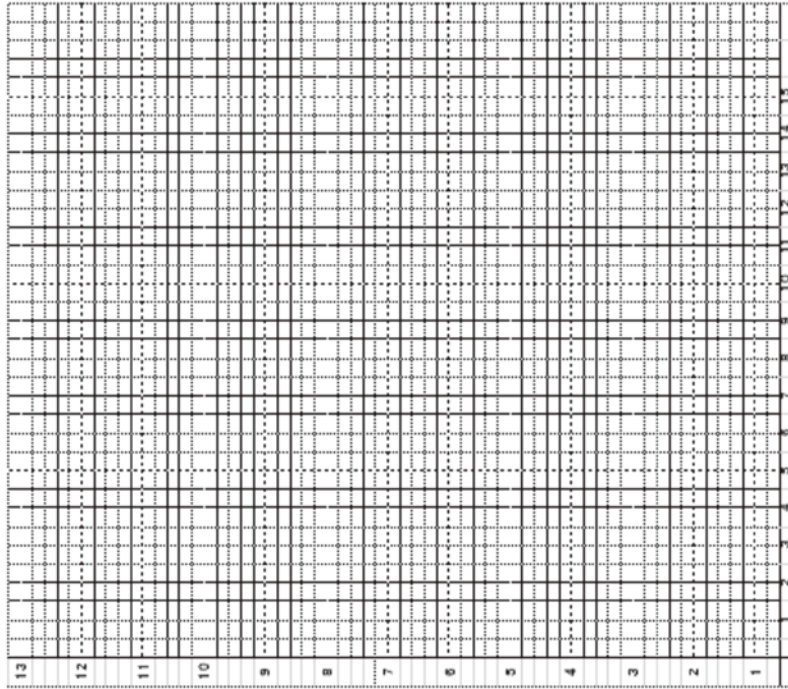
実験2 滴定曲線を描く

濃度未定 塩酸

測下量																				
pH																				

濃度未定 酢酸水溶液

測下量																				
pH																				



付録E 授業前後に実施した復習テスト

化学 (中和滴定に関する復習テスト)

3年 組 氏名 _____

1. 次の各溶液の中和滴定を行うときに使用する指示薬として、ふさわしいものを下のア～エからそれぞれ選びなさい。

(1) 塩酸 (強酸) と水酸化ナトリウム (強塩基) _____

(2) 酢酸 (弱酸) と水酸化ナトリウム (強塩基) _____

(3) 塩酸 (強酸) とアンモニア水 (弱塩基) _____

ア メチルオレンジ (変色域 pH3.1~4.4)

イ フェノールフタレイン (変色域 pH8.0~9.8)

ウ アとイのいずれも使用できる

エ アとイのいずれも使用できない

2. 濃度不明の塩酸 10mL をコニカルビーカーにとり、0.10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、ちょうど中和するまでに 12mL を要した。最初の塩酸の濃度は何 mol/L であったか。

_____ mol/L