

# 酸・塩基滴定をシミュレートするためのソフト製作

—酸の水溶液を塩基の水溶液で、塩の水溶液を酸の水溶液で滴定する—

檜 田 豪 利

いままでにいくつかの滴定曲線を描くためのソフトが報告されているが、これらは近似式を用いるものであるため、一つの滴定曲線を描くためにはいくつかの近似式を用意し、それらを適切に組み合わせる必要があった。

そこで、近似式を用いない方法による滴定の全範囲を同一の計算方法で統一することの可能性をさぐってみた。その結果、酸・塩基の当量の関係に注目するのではなく、例えば、酸の電離度を仮定し、電離定数にある誤差範囲で一致するように電離度を変えながら繰り返し計算することで平衡に達したときの電離度を決定するという方法を用いれば、滴定の全範囲に渡って同一の計算方法が適用できることがわかった。

また、この方法によって、いろいろな酸、塩基、塩の組み合わせによる滴定曲線を作成することができるということがわかった。

## 1. はじめに

現在、さまざまな学校や研究会において、どのようにコンピュータを利用すれば教育の役に立つかということが研究され、実践されている。また、1台以上のコンピュータのある学校の数も増え、さらにコンピュータ学習の可能な学校も増えてきている。学校におけるコンピュータ利用の形態は、大きくはCMIとCAI（もしくはCAL）に分類されている。

理科教育におけるCAIとしてのコンピュータの利用を考えると、その目的はつぎのようなことになるのではないかと考えている。

※学習内容の定着や問題解決の技能を高めることをねらう。その際、個別化することで学習進度の遅い生徒への個別指導を行なう。

※実習には時間的にも技能的にも、また、機器の面でも困難である観察や実験を模擬的に行なう。

※データ処理やグラフ、図の作成等の補助を行ない、規則性の発見や仮説の確認を行なう。

以上の点を考慮しながら、生徒が理解しにくい分野の一つである酸・塩基の定量や滴定曲線の形、緩衝溶液の働き、そして、それらを平衡移動の考え方で理解することを補助するために滴定曲線をシミュレートするソフトを開発した。

## 2. 計算方法

### 2-1 基本的な考え方

いままでにいくつかの滴定曲線を描くためのソフトが報告されているが、これらは近似式を用いるものであるため、つぎのような構成になっている。

※強酸と強塩基の場合

酸が多い溶液、塩の水溶液、  
塩基が多い溶液

※弱酸と強塩基の場合

酸のみの溶液、緩衝溶液、塩の水溶液、  
塩基が多い溶液

そのため、一つの滴定曲線を描くためにはいくつかの近似式を用意し、それらを適切に組み合わせる必要があった。

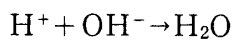
しかし、水溶液内の各化学種の濃度を決定しているのは、各化学種間の平衡関係であり、その濃度の関係は電離定数によって表現されている。すなわち、水のイオン積であり、酸の電離平衡であり、塩基の電離平衡である。酸と塩基の電離平衡は水のイオン積によって関連付けられているので、例えば酸の電離度が決まれば、それにつれて、すべての化学種の濃度が決まることになる。そこで、酸の電離度を仮定し、電離定数にある誤差範囲内に一致するかどうかを調べる計算を繰り返すことで、平衡関係をほぼ満足する電離度を求める方法を用いれば、滴定の全範囲に対して同じ計算方法でpHの値を求めることができることになる。また、このようにすれば、酸・塩基の当量の関係に注目していないので酸塩基の強度に関係なく、また、常に水の電離をも考慮に入れることになるため、濃度の薄い酸、塩基、塩の水溶液に対しても同一の計算方法が使えることになる。

2-2 計算の流れ

溶液のpHを決定する計算の流れは図1のようになる。

2-3 水素イオン濃度の決定方法

純水にある物質が加えられると、水素イオン濃度もしくは水酸化物イオン濃度が変化し、水素イオンと水酸化物イオンの平衡が崩れる。その後、



の平衡移動が生じて新たな平衡状態に達する。

そこで、純水に混合物が加えられ、そのうちのある物質からは新たな平衡状態に達する

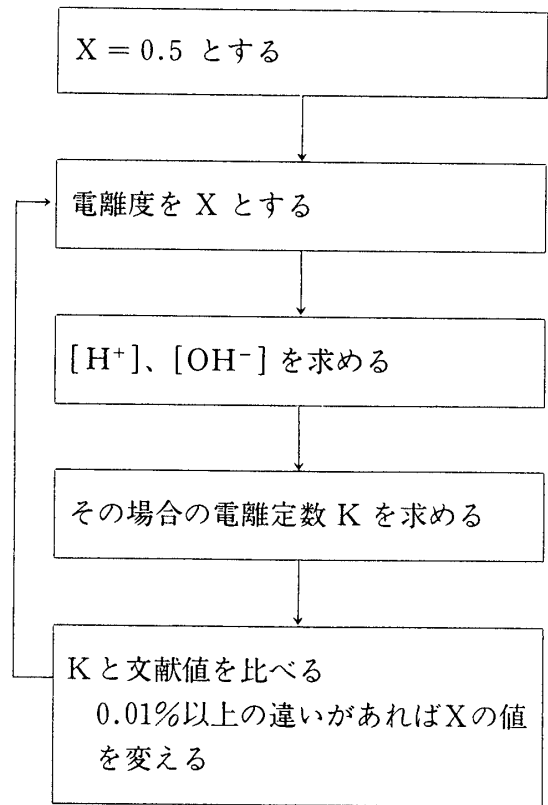


図1 計算の流れ

までに A mol/l 分の水素イオンが放出され、別のある物質からは新たな平衡状態に達するまでに B mol/l 分の水酸化物イオンが放出されたとき、新たな平衡状態に達するまでに上記平衡移動によって Y mol/l 分の水素イオンと水酸化物イオンが消費されたならば、平衡に達したときの水素イオンと水酸化物イオンの濃度は次式で与えられる。

$$[H^+] = \sqrt{K_w} + A - Y$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_w} + B - Y$$

一方、水のイオン積は、

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

であるので、この3つの式より Y の値が求められ、その結果、平衡に達したときの水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度を決定することができる。

その結果、

$$C = \frac{1}{2}(A - B) \text{-----(a)}$$

$$D = \sqrt{K_w + C^2} \text{-----(b)}$$

とすると

$$[H^+] = D + C \text{----- (c)}$$

$$[OH^-] = D - C \text{----- (d)}$$

となり、純水に加えられた物質から放出された水素イオンや水酸化物イオンの濃度から平衡時の水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度が定まることになる。

#### 2-4 A、Bの値の決定

ア) 1価の酸 HA と 1価の塩基 BOH の場合

混合後の酸の濃度を Ca、塩基の濃度を Cb、各イオンの濃度を

$$[HA] = (1 - \alpha)Ca$$

$$[A^-] = \alpha Ca$$

$$[BOH] = (1 - \beta)Cb$$

$$[B^+] = \beta Cb$$

とすると、

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot \alpha}{1 - \alpha}$$

$$K_b = \frac{[H^+] \cdot \beta}{1 - \beta}$$

となり、 $\alpha$  が決まると

$$\frac{1}{\beta} = \frac{K_w}{K_a K_b} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha} + 1$$

となり、 $\beta$  が決まる

従って、

$$A = \alpha Ca$$

$$B = \beta Cb$$

となる。

そこで、 $\alpha = 0.5$  のときの A、B の値を用いて式(a)、(b)、(c)、(d)を計算することで、酸の電離度  $\alpha = 0.5$  のときの  $[H^+]$  が求まる。

そこで、

$$K = \frac{[H^+] \cdot \alpha}{1 - \alpha}$$

の値と  $K_a$  の値を比較し、 $K < K_a$  ならば  $\alpha$  の値を大きくし、 $K > K_a$  ならば  $\alpha$  の値を小さくし、 $K$  の値を  $K_a$  の値に近づけることによって、平衡時での電離度  $\alpha$  が求められる。

イ) 2価の酸  $H_2A$  と 1価の塩基の場合

混合後の酸の濃度を Ca、塩基の濃度を Cb、各イオンの濃度を

$$[H_2A] = (1 - \alpha)Ca$$

$$[HA^-] = \alpha(1 - \beta)Ca$$

$$[A^{2-}] = \alpha\beta Ca$$

$$[BOH] = (1 - \gamma)Cb$$

$$[B^+] = \gamma Cb$$

とすると、 $\alpha$ 、 $\gamma$  は  $\beta$  と酸の第一電離の電離定数  $K_{a1}$ 、第二電離の電離定数  $K_{a2}$  を用いた次式で与えられる。

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} \cdot \frac{(1 - \beta)^2}{\beta} + 1$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{K_w}{K_{a2} K_b} \cdot \frac{\beta}{1 - \beta} + 1$$

従って、

$$A = \alpha(1 + \beta)Ca$$

$$B = \gamma Cb$$

となる。

ウ) 3価の酸  $H_3A$  と 1価の塩基の場合

混合後の酸の濃度を  $C_a$ 、塩基の濃度を  $C_b$ 、各イオンの濃度を

$$\begin{aligned} [H_3A] &= (1-\alpha)C_a \\ [H_2A^-] &= \alpha(1-\beta)C_a \\ [HA^{2-}] &= \alpha\beta(1-\gamma)C_a \\ [A^{3-}] &= \alpha\beta\gamma C_a \\ [BOH] &= (1-\delta)C_b \\ [B^+] &= \delta C_b \end{aligned}$$

とすると、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$  は  $\gamma$  と酸の第一電離の電離定数  $K_{a1}$ 、第二電離の電離定数  $K_{a2}$ 、第三電離の電離定数  $K_{a3}$  を用いた次式で与えられる。

$$\frac{1}{\beta} = \frac{K_{a3}}{K_{a2}} \cdot \frac{(1-\gamma)^2}{\gamma} + 1$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{K_{a3}}{K_{a1}} \cdot \frac{(1-\beta)(1-\gamma)}{\gamma} + 1$$

$$\frac{1}{\delta} = \frac{K_w}{K_{a3}K_b} \cdot \frac{\gamma}{1-\gamma} + 1$$

従って、

$$\begin{aligned} A &= \alpha\{1+\beta(1+r)\}C_a \\ B &= \delta C_b \end{aligned}$$

となる。

エ) 塩  $AB$  と 1 価の酸  $HC$  の場合

混合後の塩の濃度を  $C_s$ 、酸の濃度を  $C_a$ 、各イオンの濃度を

$$\begin{aligned} [HA] &= (1-\alpha)C_s \\ [A^-] &= \alpha C_s \\ [BOH] &= (1-\beta)C_s \\ [B^+] &= \beta C_s \\ [HC] &= (1-r)C_a \\ [C^-] &= r C_a \end{aligned}$$

とすると、 $\beta$ 、 $\gamma$  は  $\alpha$  と酸  $HA$  の電離定数  $K_a$ 、塩基の電離定数  $K_b$ 、酸  $HC$

の電離定数  $K_c$  を用いた次式で与えられる。

$$\frac{1}{\beta} = \frac{K_w}{K_a K_b} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} + 1$$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_a}{K_c} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} + 1$$

従って、

$$\begin{aligned} A &= \gamma C_a - (1-\alpha)C_s \\ B &= -(1-\beta)C_s \end{aligned}$$

となる。

オ) 塩  $A_2B$  と 1 価の酸  $HC$  の場合

混合後の塩の濃度を  $C_s$ 、酸の濃度を  $C_a$ 、各イオンの濃度を

$$\begin{aligned} [H_2A] &= (1-\alpha)C_s \\ [HA^-] &= \alpha(1-\beta)C_s \\ [A^{2-}] &= \alpha\beta C_s \\ [BOH] &= (1-\gamma)C_s \\ [B^+] &= \gamma C_s \\ [HC] &= (1-\delta)C_a \\ [C^-] &= \delta C_a \end{aligned}$$

とすると、 $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  は  $\beta$  と酸  $H_2A$  の第一電離の電離定数  $K_{a1}$ 、第二電離の電離定数  $K_{a2}$ 、塩基の電離定数  $K_b$ 、酸  $HC$  の電離定数  $K_c$  を用いた次式で与えられる。

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} \cdot \frac{(1-\beta)^2}{\beta} + 1$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{K_w}{K_{a2}K_b} \cdot \frac{\beta}{1-\beta} + 1$$

$$\frac{1}{\delta} = \frac{K_{a2}}{K_c} \cdot \frac{1-\beta}{\beta} + 1$$

従って、

$$A = \delta C_a - (2 - \alpha - \alpha\beta) C_s$$

$$B = -(1 - \gamma) C_s$$

となる。

### 3. 計算値の検討

#### 3-1 近似式との比較

近似式との比較は、弱酸、弱塩基、塩の水溶液および酸と塩が1:1の緩衝溶液について行なった。その結果を表1に示す。

#### 3-2 pHと電離定数の式とから求めた電離度との比較

計算によって求めたpHと電離定数の式とから求めた電離度と計算によって求めた電離度を比較した。その結果を表2に示す。

計算式は次のものを用い、2.の方法で求めた $[H^+]$ の値を代入し、そのときの $\alpha$ 、 $\beta$ を比較した。

$$KK = [H^+]^2 + [H^+]Ka_1 + Ka_1Ka_2$$

$$\frac{[H_2A]}{Ca} = \frac{[H^+]^2}{KK} = (1 - \alpha)$$

$$\frac{[HA^-]}{Ca} = \frac{[H^+]Ka_1}{KK} = \alpha(1 - \beta)$$

$$\frac{[A^{2-}]}{Ca} = \frac{Ka_1Ka_2}{KK} = \alpha\beta$$

### 4. 作成したグラフ

2.で述べた方法で作成した滴定曲線を図2から図11に示す。水酸化ナトリウムの電離定数は100とした。

### 5. ソフトの説明

プログラム・リストは4で示したグラフを作成するために製作したものである。使用機種はシャープのX1-TURBO IIおよびX1-TURBO Zである。言語はHu-BASICを使用した。

ソフトはつぎの7つの部分からなっている。

※変数のタイプを宣言し、LOG 10とKwの値を設定するとともにファンクションキーリストを表示しないことを設定する部分

(行番号 60-70)

※平衡時における各物質の電離度を決定し、そのときのpHを表示するためのサブルーチン

一価の酸を一価の塩基で滴定するとき (行番号 1000-1230)

二価の酸を一価の塩基で滴定するとき (行番号 2000-2230)

三価の酸を一価の塩基で滴定するとき (行番号 3000-3230)

塩ABを一価の酸で滴定するとき (行番号 4000-4220)

塩A<sub>2</sub>Bを一価の酸で滴定するとき (行番号 5000-5230)

※滴定曲線を描くための座標とグラフ用紙を描くサブルーチン

(行番号 6000-6140)

※計算のためのデータを入力する用紙を表示するサブルーチン

(行番号 7000-7170)

表1 近似式で求めた値との比較

物質名	濃度 (mol/l)	電離度	PH	近似式によるPH
酢酸	0.1	$1.33 \times 10^{-2}$	2.875	2.872
ギ酸	0.1	$4.15 \times 10^{-2}$	2.382	2.372
安息香酸	0.1	$2.48 \times 10^{-2}$	2.606	2.600
フェノール	0.1	$3.16 \times 10^{-5}$	5.500	5.500
アニリン	0.1	$6.32 \times 10^{-5}$	8.801	8.801
アンモニア	0.1	$1.33 \times 10^{-2}$	11.125	11.128
エチルアミン	0.1	$6.35 \times 10^{-2}$	11.803	11.817
酢酸ナトリウム	0.1	1.00	8.872	8.872
ギ酸ナトリウム	0.1	1.00	8.373	8.372
安息香酸ナトリウム	0.1	1.00	8.600	8.600
ナトリウムフェノキシド	0.1	$9.69 \times 10^{-1}$	11.493	11.500
塩化アンモニウム	0.1	1.00	5.128	5.128
塩酸アニリン	0.1	$9.84 \times 10^{-1}$	2.805	2.801
酢酸アンモニウム	0.1	$9.9 \times 10^{-1}$	7.00	7.00
酢酸アニリン	0.1	$4.6 \times 10^{-1}$	4.674	4.673
ギ酸アンモニウム	0.1	1.00	6.500	6.500
ギ酸アニリン	0.1	$7.3 \times 10^{-1}$	4.174	4.173
酢酸 + 酢酸ナトリウム	0.1	$5.00 \times 10^{-1}$	4.745	4.745
ギ酸 + ギ酸ナトリウム	0.1	$5.01 \times 10^{-1}$	3.746	3.745
安息香酸 + 安息香酸ナトリウム	0.1	$5.00 \times 10^{-5}$	4.201	4.201
塩化アンモニウム + アンモニア	0.1	$5.01 \times 10^{-1}$	9.255	9.255
塩酸アニリン + アニリン	0.1	$5.01 \times 10^{-1}$	4.602	4.602

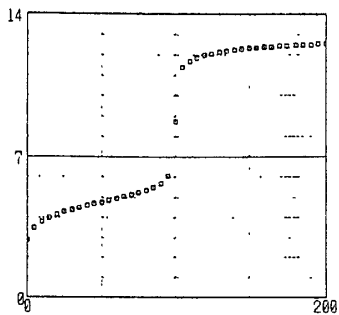
注) HCl、NaOHの電離定数は100とした。

表2 シュウ酸を水酸化ナトリウムで滴定した場合

シュウ酸の濃度 (×100)	水酸化ナトリウムの濃度 (×100)	計算による			平衡定数より求めた	
		電離度 $\alpha$ (×10)	電離度 $\beta$ (×10)	PH	電離度 $\alpha$ (×10)	電離度 $\beta$ (×10)
10.0000	0.0000	5.1289	0.010507	1.290	5.1286	0.010506
7.6923	2.3077	6.6040	0.019372	1.556	6.6040	0.019371
6.0606	3.9394	8.2973	0.048261	1.953	8.2973	0.048261
5.2632	4.7368	9.4501	0.16619	2.496	9.4501	0.16619
5.0000	5.0000	9.7982	0.44346	2.934	9.7982	0.44350
4.6512	5.3488	9.9565	1.6110	3.551	9.9565	1.6107
4.3478	5.6522	9.9842	3.0490	3.910	9.9842	3.0489
3.7736	6.2264	9.9981	6.5108	4.539	9.9981	6.5107
3.5088	6.4912	9.9997	8.5032	5.022	9.9997	8.5031
3.3898	6.6102	10.0000	9.5009	5.547	10.0000	9.5009

注) NaOHの電離定数は100とした。

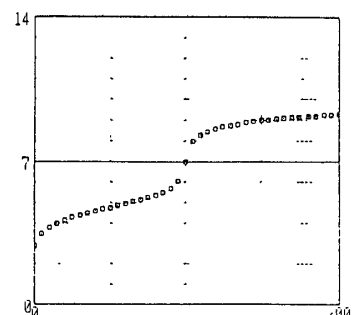
酢酸 溶液  
 1.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 水酸化ナトリウム 溶液  
 2.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 pH 12.5226



計算時間 316 秒

図2 酢酸と水酸化ナトリウム

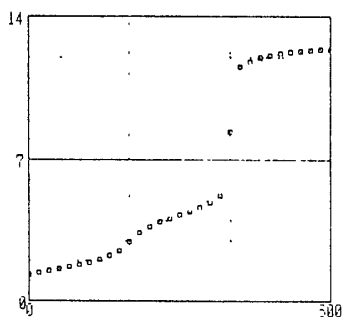
酢酸 溶液  
 1.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 アンモニア 溶液  
 2.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 pH 9.2548



計算時間 315 秒

図3 酢酸とアンモニア

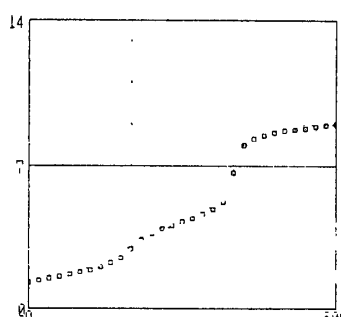
シュウ酸 溶液  
 1.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 水酸化ナトリウム 溶液  
 3.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 pH 12.3070



計算時間 244 秒

図4 シュウ酸と水酸化ナトリウム

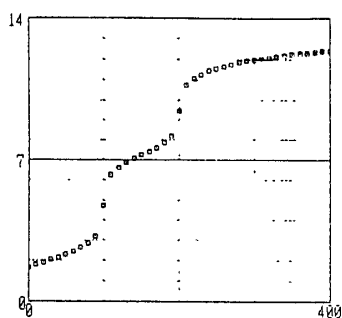
シュウ酸 溶液  
 1.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 アンモニア 溶液  
 3.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 pH 9.2540



計算時間 241 秒

図5 シュウ酸とアンモニア

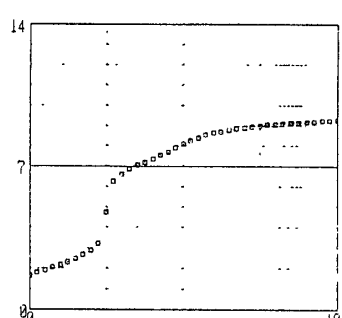
リン酸 溶液  
 1.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 水酸化ナトリウム 溶液  
 4.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 pH 12.3760



計算時間 339 秒

図6 リン酸と水酸化ナトリウム

リン酸 溶液  
 1.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 アンモニア 溶液  
 4.00000+02ml  
 1.00000-01mol/l  
 pH 9.2572



計算時間 511 秒

図7 リン酸とアンモニア

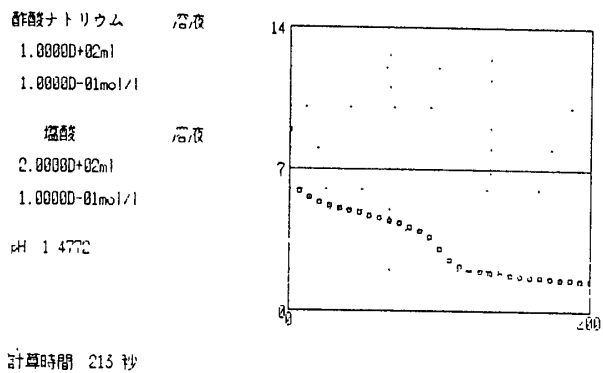


図8 酢酸ナトリウムと塩酸

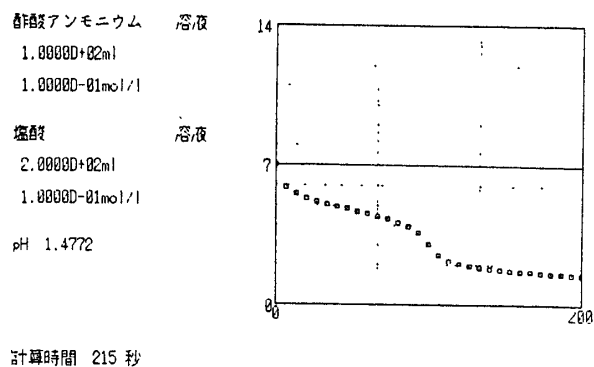


図9 酢酸アンモニウムと塩酸

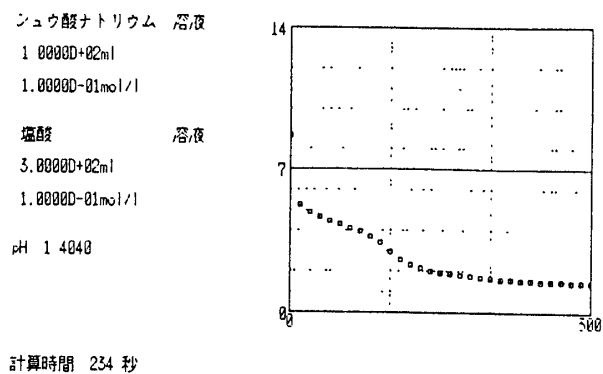


図10 シュウ酸ナトリウムと塩酸

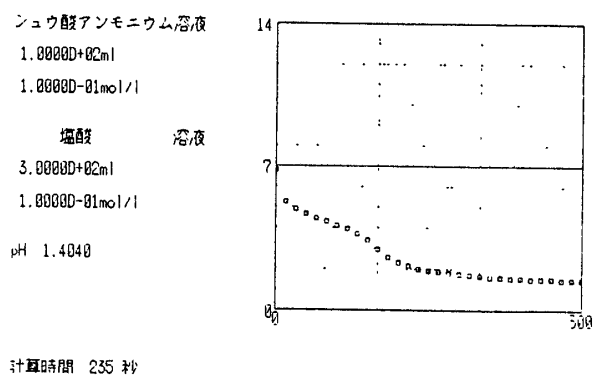


図11 シュウ酸アンモニウムと塩酸



```

10 '<<<      二塩基酸と一価塩基の平衡 v.      >>>
20 '
30 '      試行錯誤による決定
40 '
50 ' S . . .      櫻田 豪利
60 DEFDBL A-H,K-P,S-Z:DEFINT I,J,Q,R:L10=CDBL(LOG(10)):Kw=.00000000000001#
70 CLS:KLIST 0:GOTO "メインルーチン"
1000 LABEL"二価の酸と一価の塩基"
1010   dV=Ve/N:W=300/N
1020   FOR I=0 TO N
1030       AV=Vf+dV*I
1040           Ca=Cf*Vf/AV:Cb=Ce*dV*I/AV
1050       L=0:M=.5:Hi=1:NN=0
1060       REPEAT
1065           BK=K
1070           [α]=M:X=[α]/(1-[α]):NN=NN+1
1080           [β]=Kw/Ka1/Kb*X+1#[β]=1#[β]
1090           A=[α]*Ca:B=[β]*Cb
1100           C=(A-B)/2#:D=SQR(Kw+C*C)
1110           H=D+C
1120           K=H*X
1130           J=SGN(K-Ka1)+2
1140           ON J GOTO 1150,1180,1160
1150           L=M:M=(M+Hi)/2#:GOTO 1170
1160           Hi=M:M=(L+M)/2#:GOTO 1170
1170           DK=ABS((K-Ka1)/Ka1)
1175           LOCATE 4,20:PRINT USING"No ###";NN
1180       UNTIL BK=K OR DK<.0001
1190       pH=-LOG(H)/L10:PSET(W*I,pH*20):CIRCLE(W*I,pH*20),1,5
1200       LOCATE 1,10:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";dV*I
1210       LOCATE 4,15:PRINT USING"###.###";pH
1220   NEXT I
1230 RETURN
2000 LABEL"二価の酸と一価の塩基"
2010   dV=Ve/N:W=300/N
2020   FOR I=0 TO N
2030       AV=Vf+dV*I
2040           Ca=Cf*Vf/AV:Cb=Ce*dV*I/AV
2050       L=0:M=.5:Hi=1
2060       REPEAT
2070           [β]=M:X=1-[β]:Y=[β]/X
2080           [α]=Ka2/Ka1*X*X/[β]+1#[α]=1#[α]
2090           [γ]=Kw/Ka2/Kb*Y+1#[γ]=1#[γ]
2100           A=[α]*(1+[β])*Ca:B=[γ]*Cb
2110           C=(A-B)/2#:D=SQR(Kw+C*C):H=D+C
2120           K=H*Y
2130           J=SGN(K-Ka2)+2
2140           ON J GOTO 2150,2180,2160
2150           L=M:M=(M+Hi)/2#:GOTO 2170
2160           Hi=M:M=(L+M)/2#:GOTO 2170
2170           DK=ABS((K-Ka2)/Ka2)
2180       UNTIL DK<.0001
2190       pH=-LOG(H)/L10:PSET(W*I,pH*20):CIRCLE(W*I,pH*20),1,5
2200       LOCATE 1,10:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";dV*I
2210       LOCATE 4,15:PRINT USING"###.###";pH
2220   NEXT I
2230 RETURN
3000 LABEL"三価の酸と一価の塩基"
3010   dV=Ve/N:W=300/N
3020   FOR I=0 TO N
3030       AV=Vf+dV*I
3040           Ca=Cf*Vf/AV:Cb=Ce*dV*I/AV

```

```

3050      L=0:M=.5:Hi=1
3060      REPEAT
3070          [γ]=M:X=1#-[γ]:Y=[γ]/X
3080              [β]=Ka3/Ka2*X*X/[γ]+1#      :[β]=1#[β]
3090              [α]=Ka3/Ka1*(1#-[β])*X/[γ]+1#:[α]=1#[α]
3100              [δ]=Kw/Ka3/Kb*Y+1#          :[δ]=1#[δ]
3110              A=[α]*(1#[β]*(1#[γ]))*Ca:B=[δ]*Cb
3120              C=(A-B)/2#:D=SQR(Kw+C*C):H=D+C
3130              K=H*Y:J=SGN(K-Ka3)+2
3140          ON J GOTO 3150,3180,3160
3150              L=M:M=(M+Hi)/2#:GOTO 3170
3160              Hi=M:M=(L+M)/2#:GOTO 3170
3170              DK=ABS((K-Ka3)/Ka3)
3180      UNTIL DK<.0001
3190      pH=-LOG(H)/L10:PSET(W*I,pH*20):CIRCLE(W*I,pH*20),1,5
3200      LOCATE 1,10:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";dV*I
3210      LOCATE 4,15:PRINT USING"###.###";pH
3220  NEXT I
3230  RETURN
4000  LABEL"塩 A B と 価の酸"
4010      dV=Ve/N:W=300/N
4020      FOR I=0 TO N
4030          AV=Vf+dV*I
4040              Cs=Cf*Vf/AV:Ca=Ce*dV*I/AV
4050          L=0:M=.5:Hi=1
4060          REPEAT
4070              [α]=M:X=1#-[α]:Y=[α]/X
4080                  [γ]=Ka1/Kc*X/[α]+1#:[γ]=1#[γ]
4090                  [β]=Kw/Ka1/Ksb*Y+1# :[β]=1#[β]
4100                  A=[γ]*Ca-(1#[α])*Cs:B=-(1#[β])*Cs
4110                  C=(A-B)/2#:D=SQR(Kw+C*C):H=D+C
4120                  K=H*Y:J=SGN(K-Ka1)+2
4130          ON J GOTO 4140,4170,4150
4140              L=M:M=(M+Hi)/2#:GOTO 4160
4150              Hi=M:M=(L+M)/2#:GOTO 4160
4160              DK=ABS((K-Ka1)/Ka1)
4170      UNTIL DK<.0001
4180      pH=-LOG(H)/L10:PSET(W*I,pH*20):CIRCLE(W*I,pH*20),1,5
4190      LOCATE 1,10:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";dV*I
4200      LOCATE 4,15:PRINT USING"###.###";pH
4210  NEXT I
4220  RETURN
5000  LABEL"塩 A 2 B と 価の酸"
5010      dV=Ve/N:W=300/N
5020      FOR I=0 TO N
5030          AV=Vf+dV*I
5040              Cs=Cf*Vf/AV:Ca=Ce*dV*I/AV
5050          L=0:M=.5:Hi=1
5060          REPEAT
5070              [β]=M:X=1#-[β]:Y=[β]/X
5080                  [δ]=Ka2/Kc/X/[β]+1#      :[δ]=1#[δ]
5090                  [α]=Ka2/Ka1*X*X/[β]+1#:[α]=1#[α]
5100                  [γ]=Kw/Ka2/Ksb*Y+1#      :[γ]=1#[γ]
5110                  A=[δ]*Ca-(2-[α]-[α]*[β])*Cs:B=-(1#[γ])*Cs
5120                  C=(A-B)/2#:D=SQR(Kw+C*C):H=D+C
5130                  K=H*Y:J=SGN(K-Ka2)+2
5140          ON J GOTO 5150,5180,5160
5150              L=M:M=(M+Hi)/2#:GOTO 5170
5160              Hi=M:M=(L+M)/2#:GOTO 5170
5170              DK=ABS((K-Ka2)/Ka2)
5180      UNTIL DK<.0001
5190      pH=-LOG(H)/L10:PSET(W*I,pH*20):CIRCLE(W*I,pH*20),1,5

```

```

5200 LOCATE 1,10:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###";dV*I
5210 LOCATE 4,15:PRINT USING"###.###";pH
5220 NEXT I
5230 RETURN
6000 LABEL"グラフ用紙"
6010 OPTION SCREEN 0:WIDTH 80,25,1,2:SCREEN 0,0,0:WINDOW (320,10)-(620,290),(0,280)-(300,0)
6020 LINE(0,280)-(300,0),PSET,4,B:LINE (0,140)-(300,140),PSET,4
6030 FOR I=1 TO 13
6040 LINE (0,I*20)-(300,I*20),PSET,4,&HCCCC
6050 NEXT I
6060 W=300/N:WW=INT(N/10)*10
6070 FOR I=10 TO WW STEP 10
6080 LINE (I*W,0)-(I*W,280),PSET,4,&HCCCC
6090 NEXT I
6100 WINDOW (0,0)-(639,399)
6110 SYMBOL(300,5),"14",1,1,5,0,PSET:SYMBOL(308,145),"7",1,1,5,0,PSET:SYMBOL(310,285),"0",1,1,5,0,PSET
6120 SYMBOL(317,292),"0",1,1,5,0,PSET:SYMBOL(600,292),LEFT$(STR$(V),4),1,1,5,0,PSET
6130 WINDOW (320,10)-(620,290),(0,280)-(300,0)
6140 RETURN
7000 LABEL"溶液のデータ表"
7010 CLS
7020 LOCATE 0,0:COLOR 4,0:PRINT" << 溶液の滴定 >>"
7030 LOCATE 0,2:COLOR 5,0:PRINT"滴定する溶液の名称 ["
7040 LOCATE 0,3 :PRINT" 体積 ["
7050 LOCATE 0,4 :PRINT" 濃度 ["
7060 LOCATE 0,5 :PRINT" K a 1 ["
7070 LOCATE 0,6 :PRINT" K a 2 ["
7080 LOCATE 0,7 :PRINT" K a 3 ["
7090 LOCATE 0,8 :PRINT" (塩の場合) K b ["
7100 LOCATE 0,12 :PRINT"滴下する溶液の名称 ["
7110 LOCATE 0,13 :PRINT" 体積 ["
7120 LOCATE 0,14 :PRINT" 濃度 ["
7130 LOCATE 0,15 :PRINT" (塩基の場合) K b ["
7140 LOCATE 0,16 :PRINT" (酸の場合) K a ["
7150 LOCATE 0,17 :PRINT" 滴下回数 N ["
7160 COLOR 7,0
7170 RETURN
8000 LABEL"データ入力"
8010 GOSUB "溶液のデータ表"
8020 LOCATE 0,20:PRINT" * カーソルを移動させて必要なデータを記入後、[CR]キーを押す。":LOCATE 20,2
8030 REPEAT
8040 A$=INKEY$(1):PRINT A$;
8050 UNTIL ASC(A$)=13
8060 LOCATE 0,20 :PRINT"
"
8070 [名称1]$=SCRN$(20,2,20):Vf=VAL(SCRN$(20,3,20)):Cf=VAL(SCRN$(20,4,20))
8080 Ka1=VAL(SCRN$(20,5,20)):Ka2=VAL(SCRN$(20,6,20)):Ka3=VAL(SCRN$(20,7,20))
8090 Ksb=VAL(SCRN$(20,8,20))
8100 [名称2]$=SCRN$(20,12,20):Ve=VAL(SCRN$(20,13,20)):Ce=VAL(SCRN$(20,14,20))
8110 Kb=VAL(SCRN$(20,15,20)):Kc=VAL(SCRN$(20,16,20))
8120 N=VAL(SCRN$(20,17,20))
8130 GOSUB "溶液のデータ表"
8140 LOCATE 20,2:PRINT [名称1]$
8150 LOCATE 20,3:PRINT USING"###.###";Vf
8160 LOCATE 20,4:PRINT USING"###.###";Cf
8170 LOCATE 20,5:PRINT USING"###.###";Ka1
8180 LOCATE 20,6:PRINT USING"###.###";Ka2

```

```

8190         LOCATE 20,7:PRINT USING"###.###^";Ka3
8200         LOCATE 20,8:PRINT USING"###.###^";Ksb
8210         LOCATE 20,12:PRINT [名称2]$
8220         LOCATE 20,13:PRINT USING"###.###^";Ve
8230         LOCATE 20,14:PRINT USING"###.###^";Ce
8240         LOCATE 20,15:PRINT USING"###.###^";Kb
8250         LOCATE 20,16:PRINT USING"###.###^";Kc
8260         LOCATE 20,17:PRINT USING"###.###^";N
8270         LOCATE 0,20:COLOR 7,0:PRINT" * テータかこれで良ければ、[CR]キーを押す。訂正
するならば、[T]キーを押す。"
8280         A$=INKEY$:IF A$="T" OR A$="t" THEN 8020
8290             IF ASC(A$)=13 THEN 8300 ELSE 8280
8300     IF N=0 THEN 8020
8310     IF (Ka1>0 AND Kb>0) OR (Ksb>0 AND Kc>0) THEN 8320 ELSE 8020
8320     Q=SGN(Ka1)+SGN(Ka2)+SGN(Ka3):R=SGN(Ksb)
8330     RETURN
9000 LABEL"実験テータ"
9010     CLS
9020     LOCATE 1,1:COLOR 4,0:PRINT [名称1]$;:COLOR 7,0:PRINT"溶液"
9030     LOCATE 1,3:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";Vf;:COLOR 7,0:PRINT "ml"
9040     LOCATE 1,5:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";Cf;:COLOR 7,0:PRINT "mol/l"
9050     LOCATE 1,8:COLOR 4,0:PRINT [名称2]$;:COLOR 7,0:PRINT"溶液"
9060     LOCATE 1,10:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";dV*0;:COLOR 7,0:PRINT "ml"
9070     LOCATE 1,12:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";Ce;:COLOR 7,0:PRINT "mol/l"
9080     LOCATE 1,15:PRINT"pH ";:COLOR 4,0:PRINT USING"###.###^";pH
9090     RETURN
10000 LABEL"メインルーチン"
10010     GOSUB "データ入力"
10020     GOSUB "グラフ用紙"
10030     GOSUB "実験データ"
10040     TIME=0
10050     IF R=1 THEN 10080
10060         ON Q GOSUB "一価の酸と一価の塩基","二価の酸と一価の塩基","三価の酸と一価の
塩基"
10070             GOTO 10090
10080     ON Q GOSUB "塩A Bと一価の酸","塩A 2 Bと一価の酸"
10090     COLOR 7,0:LOCATE 1,22:PRINT USING"計算時間 #### 秒";TIME
10100     END

```

※計算のためのデータをテキスト画面より変数に取り込み、その値の確認をし、計算のために選択するサブルーチンを決定するパラメータを設定するサブルーチン

(行番号 8000—8330)

※滴定に使用した物質、その濃度、使用した体積を表示するサブルーチン

なお、滴下済みの体積およびそのときのpHの値はpH表示のためのサブルーチン(1000—5230)内において随時変更される。

(行番号 9000—9090)

※各サブルーチンを選択するためのルーチン

(行番号 10000—10100)

## 6. 今後の課題

### 6-1 ソフトに関すること

先の図2から図11において示しておいたように、滴定回数が30回では約4分かかり、滴定回数が40回では約5分から7分かかっている。やや時間がかかりすぎるので、16ビット機を使用するか、もしくは、コンパイルできれば授業における演示用やシミュレーションモードでのCAIなどに利用できると思われる。

今回使用した計算法では常に電離度0.5から始めて最適の電離度を決定しているが、酸の電離度は塩基を加えていくと増加し、酸を加えていくと減少する傾向があるので、このことを利用すれば、電離度を決定するための各計算の繰り返しの回数が少なくなることが期待できる。

また、pHを決定する際に、酸塩基の電離度が決定され、さらに、同時に各イオン種ごとの濃度、各イオン種ごとのモル分率も決定できるので、滴定曲線とそれらの値の変化を滴下量やpHにたいしてプロットしたグラフを同時に表示できるようにすることも必要である。

従って、つぎの3点の検討が必要である。

※ 繰り返し計算の回数を少なくするため計算方法を改善する。

※ 電離度、濃度、モル分率の滴定量やpHに対する変化を同時に表示する。

※ カーソルによる物質名の選択で電離定数が自動的に設定されるようにする。

※ 計算結果を保存し、キー操作などによって、滴定曲線の重ね書きや電離度、濃度、モル分率の変化のグラフを編集できるようにする。

### 6-2 ソフトの利用について

酸・塩基・塩の単元においては平衡移動の考え方をを用いると、加水分解や緩衝溶液の働き、中和滴定などが理解し易くなる。しかし、生徒にとっては説明は理解できるが具体的なイメージ、たとえば滴定曲線の形などが思い浮かばないため、今一つ、納得しにくいようである。そこで、今回は、具体的なイメージを生徒に与えるための授業用の資料(配布プリントやOHPシートの原画)作成を目的にソフト製作を行なった。

しかし、このソフトを用いれば、たとえば酢酸を水酸化ナトリウムで滴定した場合とアンモニア水で滴定した場合の比較などの課題を与え、特徴を発見しながら学習することも可能になると思われる。そのようにするならば、今までは時間的な制約や実験装置・測定装置の制約のためにできなかった学習がコンピュータを用いたシミュレーションという方法によって可能になることが期待できる。

そこで、つぎの3点の検討が必要である。

※ 滴定曲線、モル分率の変化などのOHPシートを用いた学習指導案を作成する。

※ どのような発問で効果があるか検討する。

※ シミュレーションを用いたグループ学習や個別学習のためのテキストを作る。

## 7. 謝辞

このソフトを製作するに当たり、石川県教育センターの西出隆先生や金沢大学理学部化学科の須原正彦先生にお世話になりました。

また、プログラムの検討には本校科学部の小口達夫君の協力を得ました。ここに感謝いたします。

### 〔参考文献〕

- 石倉久之 一瀬典夫 著 図説基本化学  
物理化学編 丸善株式会社
- シャープ BASIC REFERENCE MANUAL
- 菊池 修著 BASIC による化学  
共立出版株式会社
- 吉村忠与志 著  
BASIC による化学実験シ  
ミュレーション  
共立出版株式会社