

吸熱反応の平衡移動

～クエン酸と炭酸水素ナトリウムの吸熱反応～

1. 概要

ラムネを食べた時、口の中がひんやりとする経験をした。それは、唾液の水分とラムネに含まれるクエン酸と炭酸水素ナトリウムが反応して二酸化炭素が放出し、その際に周囲から熱を奪う吸熱が起こることが原因だった。一般的に、酸と塩基の中和反応は発熱を伴う反応であるが、発生した炭酸の分解によって、吸熱が起こることがわかった。そこで、混合する水溶液の濃度や温度によって、温度の下がり方がどのように変化するかを解明するため、今回実験を行った。

クエン酸 $C(OH)(CH_2COOH)_2COOH$ (以下、 CiH_3 とする。)と炭酸水素ナトリウム $NaHCO_3$ の反応において、水溶液の濃度または温度の変化に伴う吸熱の進行具合を比較しさらに、水溶液の温度変化と pH 変化を調べることによりその現象を考察した。

2. 研究目的、反応原理

《実験に関わる化学反応の化学反応式》



吸熱反応が自発的に起こるのは、一般的に、粒子の乱雑さが大きくなる(エントロピーの増大)ときである。

CiH_3 と $NaHCO_3$ の反応では、発熱を伴う中和反応と、生成される炭酸 H_2CO_3 が分解して二酸化炭素 CO_2 を放出(式 7)し、吸熱を伴うエントロピーの増大の両方が起こる。

私たちは、中和反応による発熱と、エントロピーの増大に伴う吸熱の大小はどういう条件下で入れ替わるのか疑問に思った。そこで、エントロピーの増大に伴う吸熱反応の化学平衡の移動を解明することを目的とした。今回平衡を考えるにあたって、私たちは特に、炭酸の電離である(式 2)(式 3)に着目することにした。

《実験Ⅰ： 仮説》

(式 1)での反応後の溶液の pH が大きいとき、 $[OH^-]$ が大きくなるため、pH が小さくなる方向に平衡が移動する。(式 2)及び(式 3)の化学平衡が右へ移動することで、 H_2CO_3 が少なくなり、 CO_2 の放出量が減るため、あまり吸熱されない。反対に、反応直後の溶液の pH が小さいとき、(式 2)及び(式 3)の化学平衡が左へ移動するので、 H_2CO_3 が多くなり CO_2 の放出量が増えるため、より吸熱される。

よって、反応させるクエン酸の濃度を大きくして反応直後の溶液の pH を小さくすると、エントロピーの増大に伴う吸熱反応が進むと考える。

《実験Ⅱ： 仮説》

温度を上げると、 CiH_3 の電離平衡が電離する方向へ移動する。 $[H^+]$ が大きくなることによって全体の pH が小さくなり、(式 2)及び(式 3)の化学平衡が左へ移動し、生成された H_2CO_3 が電離することなく CO_2 の放出量が増えるため、系のエントロピーの増大に伴う吸熱反応が進行する。

よって、反応を起こす時の温度を上げて反応後の溶液の pH を小さくすると、エントロピーの増大に伴う吸熱反応が進むと考える。

3. 実験方法

《実験Ⅰ》

- (1) 炭酸水素ナトリウム水溶液濃度 1.5mol/L、クエン酸水溶液濃度 0.50mol/L(1倍)をそれぞれ 0.10L 用意する。(初期温度 24℃)
- (2) 炭酸水素ナトリウム水溶液にクエン酸水溶液を流し込み、混合後の水溶液の pH と温度を 5 分間計測する。
- (3) 3 回繰り返しその平均値を取る。
- (4) クエン酸水溶液濃度を 1.0mol/L(2倍)、1.5mol/L(3倍)、2.0mol/L(4倍)にし、同様の実験を行う。

※吸熱反応以外での熱の放出を防ぐために花瓶を断熱シートで覆っている。

※(1)で設定した水溶液の濃度は、化学反応式(式1)の係数の比に基づいたものである。

※炭酸水素ナトリウムは溶け残りが生じている。

※いずれの初期温度も、有効数字2桁の範囲で調整した。

《実験Ⅱ》

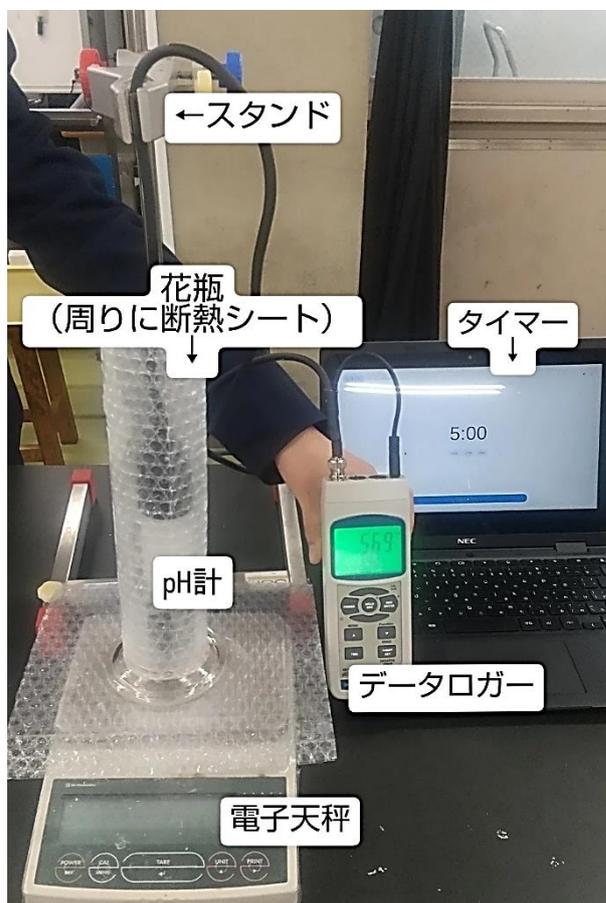
- (1) 炭酸水素ナトリウム水溶液濃度 1.5mol/L、クエン酸水溶液濃度 0.50mol/L をそれぞれ 0.10L 用意する。
- (2) 2つの水溶液を混合し、混合後の水溶液の pH と温度を 5 分間計測する。また、実験Ⅰから変更し、攪拌のため1分ごとに1回(等速で底まで)ガラス棒を溶液内に挿した。
- (3) 3 回繰り返しその平均値を取る。
- (4) 初期温度を 30℃、35℃、40℃、45℃にし同様の実験を行う。
- (5) 溶媒(水) 0.20L を初期温度 25℃、30℃、35℃、40℃、45℃にして 5 分間温度を計測する。

※(1)で設定した水溶液の濃度は、化学反応式(式1)の係数の比に基づいたものである。

※炭酸水素ナトリウムは溶け残りが生じている。

※実験系は実験Ⅰと同様

※いずれの初期温度も、有効数字2桁の範囲で調整した。



【試薬】

クエン酸(無水)
(キシダ化学 特級 純度 99.5%以上)
炭酸水素ナトリウム
(キシダ化学 1級 純度 99.0%以上)

【器具】

pH計データロガー WA-2017SD J-pH
(サトテック)
投げ込み pH電極 HJ-BPHN0-5M
(サトテック)
窓ガラス断熱シート ((株)大創産業)
スタンド
花瓶

※大量の薬品を使うことなく、pH と温度の計測ができるよう、水溶液を入れる容器に花瓶を用いた。

(図1: 実験の様子)

4. 結果 《実験 I》

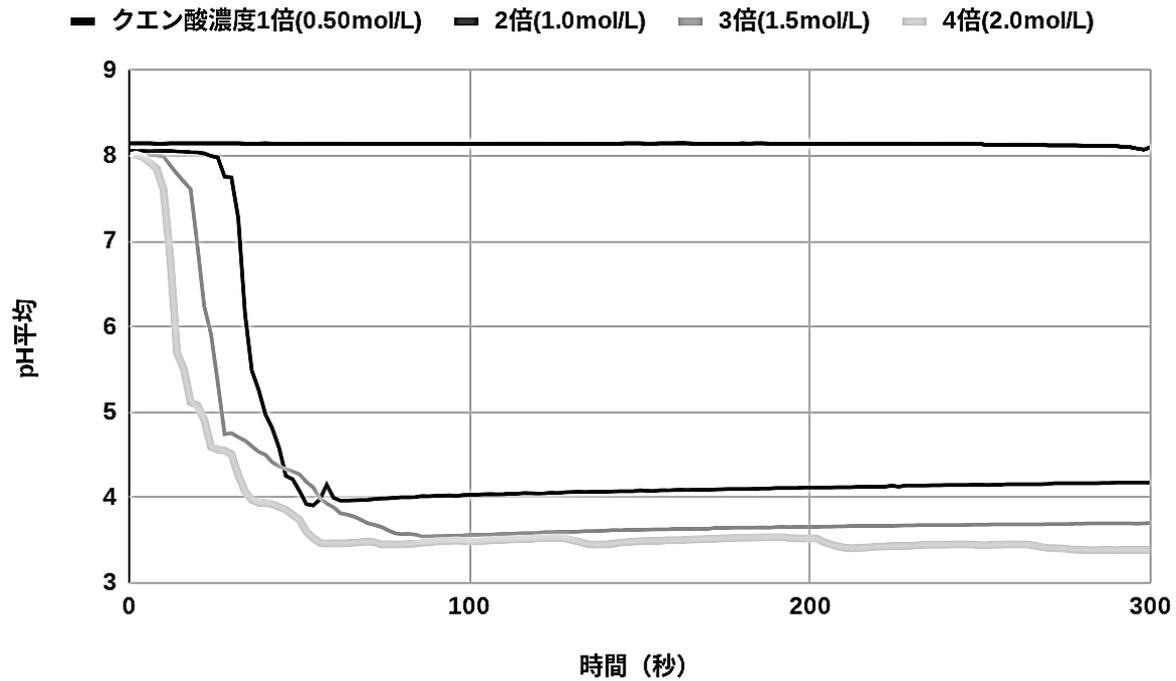


図 2 : 実験 I での pH 変化

〈pH 変化〉

- ①クエン酸水溶液濃度 1 倍では pH8.1 付近で横ばいであった。
- ②クエン酸水溶液濃度 2 倍、3 倍、4 倍では経過 20 秒～50 秒で pH が 3.5～4.0 まで急激に下降し、その後緩やかに上昇し、最終的に pH 約 3.5～4.0 となった。

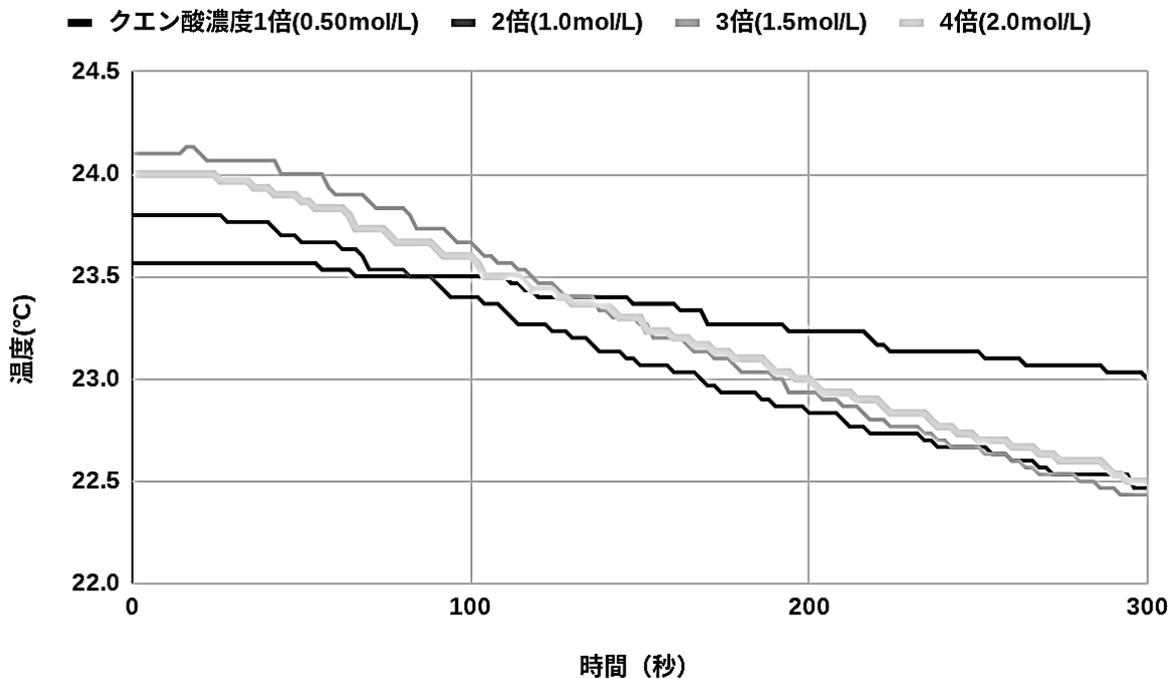


図 3 : 実験 I での温度変化

〈温度変化〉

- ③クエン酸水溶液濃度 1 倍では温度が 0.5°C しか下がらなかった。
- ④クエン酸水溶液濃度 2 倍、3 倍、4 倍では温度が緩やかに下降した。

《実験Ⅱ》

※温度変化のグラフでは、溶液の温度低下のうち、室温の影響を排除するため
実験方法《実験Ⅱ》(1)～(4)で測定した温度と(5)で測定した温度との差をとった。

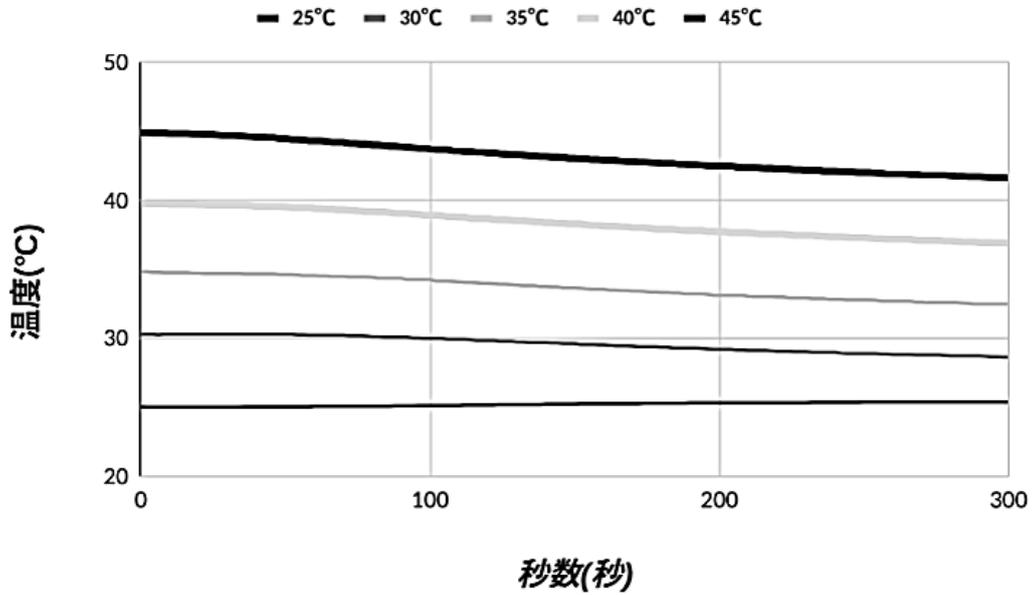


図 4 : 実験Ⅱの水溶液の温度変化

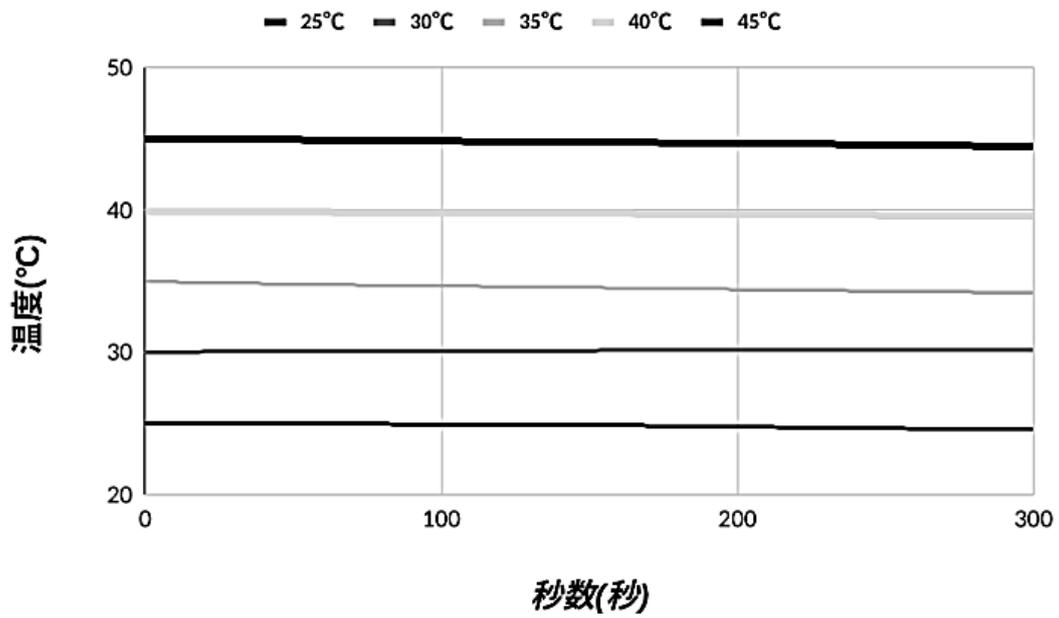


図 5 : 実験Ⅱの水の温度変化

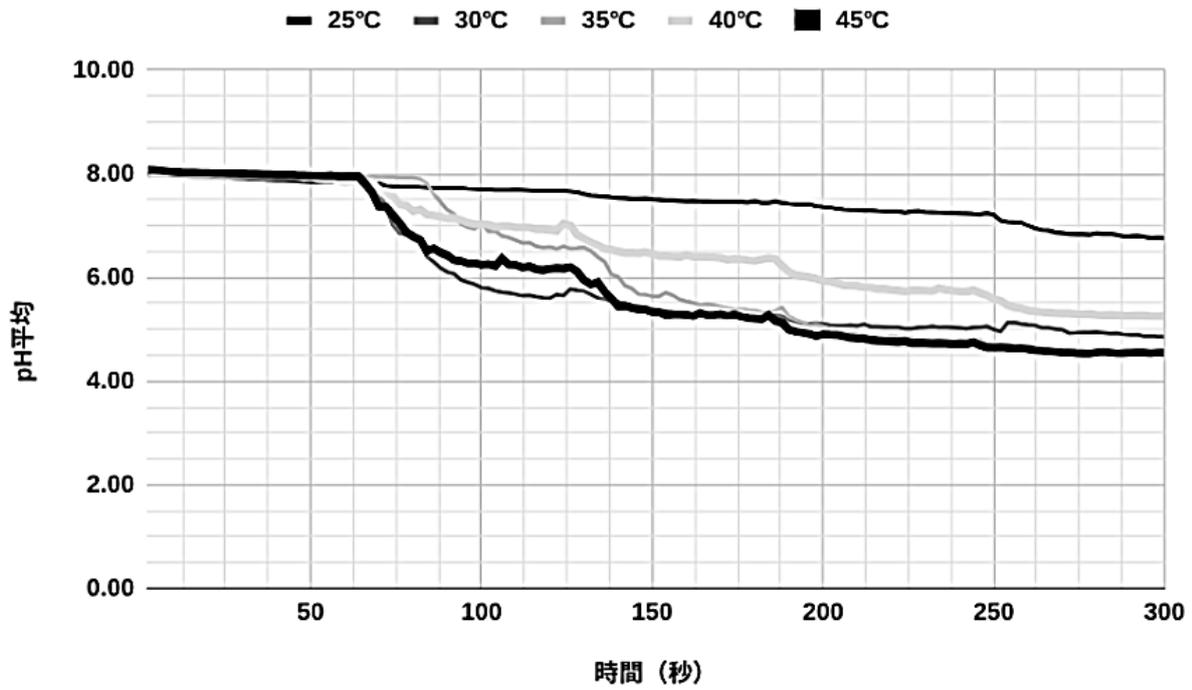


図 6 : 実験Ⅱでの pH 変化

〈pH 変化〉

①初期温度 30℃、35℃、40℃、45℃の水溶液の pH は約 4.5～5.2 の範囲に集まった。

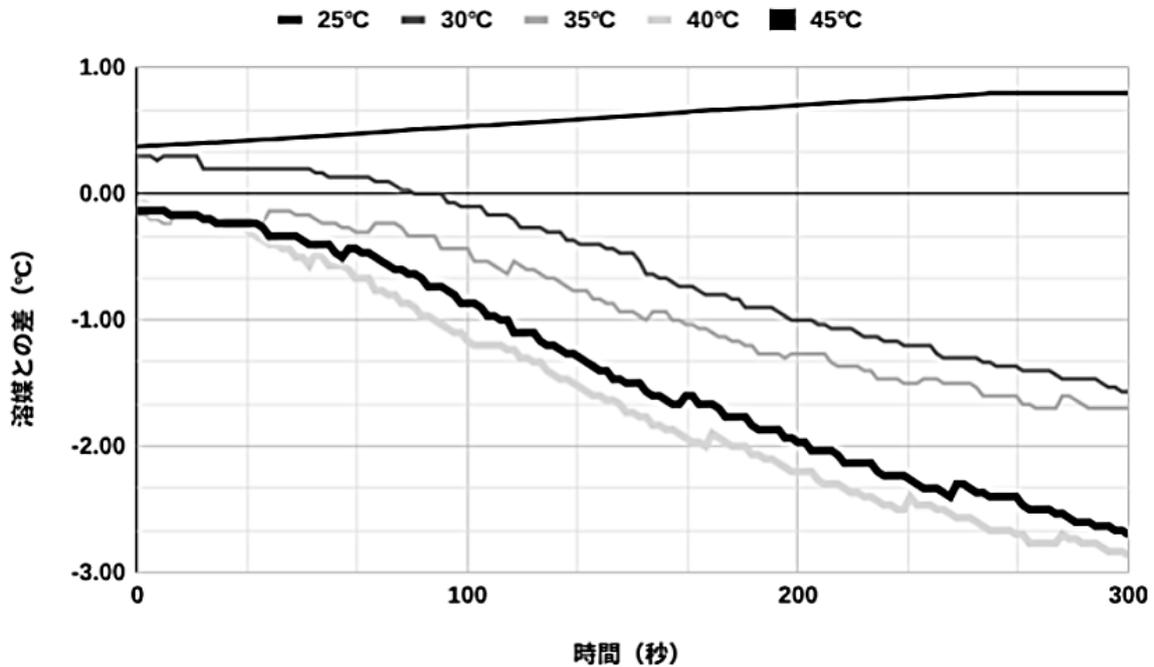


図 7 : 実験Ⅱでの温度変化

〈温度変化〉

②初期温度 25℃の水溶液は、温度が緩やかに上昇した。

③初期温度 30℃、35℃、40℃、45℃の水溶液は温度が下降した。

④温度の下がり幅は初期温度が 25℃、35℃、30℃、45℃、40℃、の順で大きくなった。

5. 考察

《実験Ⅰ》

- ①1倍では、溶液内の $[H^+]$ が大きくなると(式2)の平衡が左に移動するため、pHにあまり変化が見られなかった。
- ②-1) 2,3倍では、反応開始後60秒から70秒以降にpHが緩やかに上がったことから、クエン酸イオンが加水分解し、クエン酸一水素イオンと水酸化物イオンが生成されたと考える。
クエン酸の加水分解のイオン反応式： $Ci^{3-} + H_2O \rightleftharpoons CiH^{2-} + OH^-$
- ②-2) 2,3,4倍において、最終的にpHが3.5~4.0となったのは、 CiH_3 の pK_a より、 CiH_3 と CiH_2^- 、 CiH^- が溶液中で存在しており、緩衝液となったためだと考えられる。 H^+ は3倍と4倍では2倍よりも水溶液中に多く存在しているはずだが、水溶液中の H^+ が取り込まれることで、 $[H^+]$ の変化が小さくなったからと考える。(図9参照)
- ③クエン酸水溶液濃度1倍では、計測した5分間のpHが、常に H_2CO_3 の pK_{a1} (6.35)よりも大きいpH8.10~pH8.00であったため、 $[HCO_3^-]$ が大きくなり、 H_2CO_3 の分解(式7)により生じる CO_2 があまり生成されなかったと考える。系のエントロピーの増大に伴う吸熱の影響と、酸と塩基の反応による中和熱の影響が同程度であったため、温度の変化があまり見られない。
- ④-1) 2,3,4倍において、反応中のpHが、25°Cでの(式2)の pK_{a1} (6.35)よりも小さくなった。このため、 H_2CO_3 の存在割合が大きくなり、この H_2CO_3 が H_2O と CO_2 に分解されるため、 CO_2 が発生し、エントロピーの増大に伴う吸熱が進んだ。(図8参照)
- ④-2) 2,3,4倍においてpHが小さくなると、ルシャトリエの原理より、(式2)の化学平衡は左へ移動し、 H_2CO_3 の生成が促進される。 H_2CO_3 の分解(式7)によって CO_2 が発生し、エントロピーの増大に伴う吸熱が進んだ。
- ④-3) クエン酸水溶液濃度4倍の温度の下がり具合が1番大きくないのは、反応が激しいことからクエン酸水溶液を投入する速度が一定にできなかったことに加えて、研究開始から月日たちが、実験室の気温が低く初期温度管理が難しかったことなどが原因だと考える。

《実験Ⅱ》

- ①最終的にpHが約4.5~5.2になったのは、実験Ⅰと同様に、溶液中に CiH_3 、 CiH_2^- 、 CiH^- が存在して緩衝液となることでpHの変化が抑えられたためだと考える。
- ②クエン酸水溶液濃度1倍では、実験Ⅰと同様に、発生した CO_2 の量が少なく、 CO_2 の生成速度よりも系のエントロピーの増大に伴う吸熱の影響が小さく、酸と塩基の反応による中和熱の影響のほうが大きいため、温度の変化があまり見られない。
- ③-1) CiH_3 の pK_{a2} は4.76(溶液の温度25°Cの場合の値)のため、(式4)(式5)より、用いたクエン酸のほとんどが CiH_2^- と CiH^- に電離してイオンの状態で存在しており、クエン酸より放出された H^+ と HCO_3^- が反応して H_2CO_3 が生成される。 H_2CO_3 の分解(式7)により CO_2 が放出し、系のエントロピーの増大に伴う吸熱反応が進んだと考える。(図9参照)
- ③-2) 水溶液の温度をあげると、溶液内の CO_2 溶解度は小さくなるため、空気中に出ていく CO_2 が多くなったことも、吸熱が促進される要因でったと考える。
(1気圧下での水1Lに溶ける二酸化炭素 20°C・0.878L 30°C・0.665L 40°C・0.530L)
- ④実験を長期間に渡って行ったことで、実験条件が日によって異なったため、結果に差が生じた可能性がある。

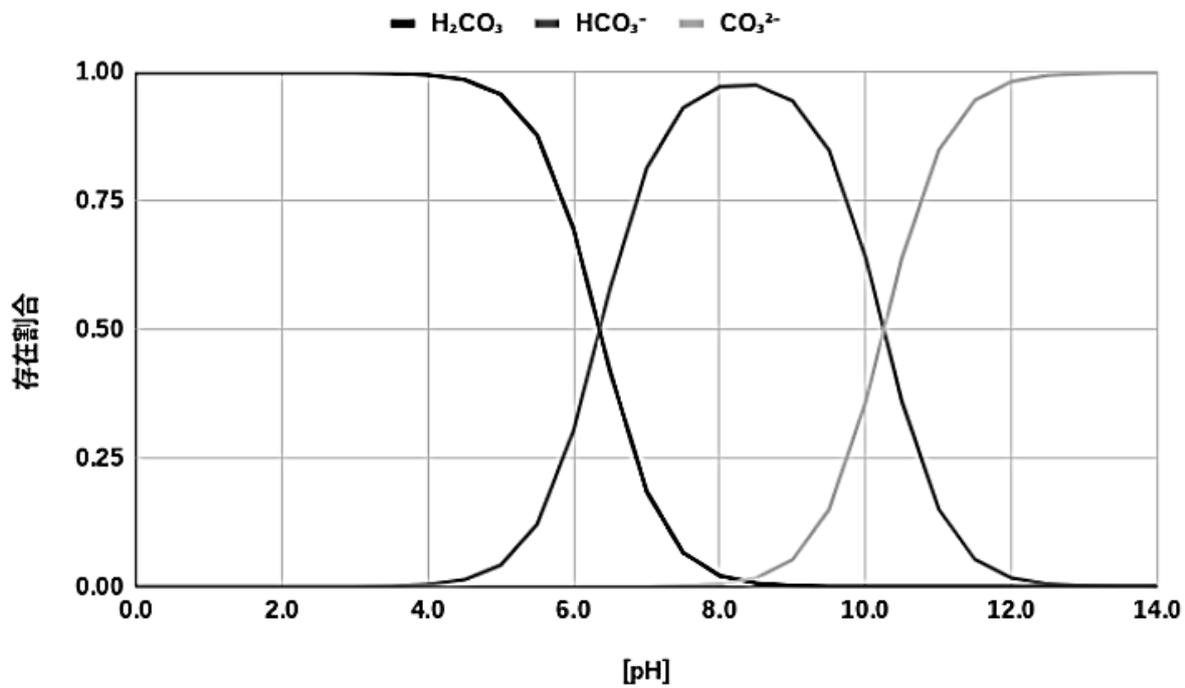


図8 炭酸水素ナトリウムの水溶液中での存在割合

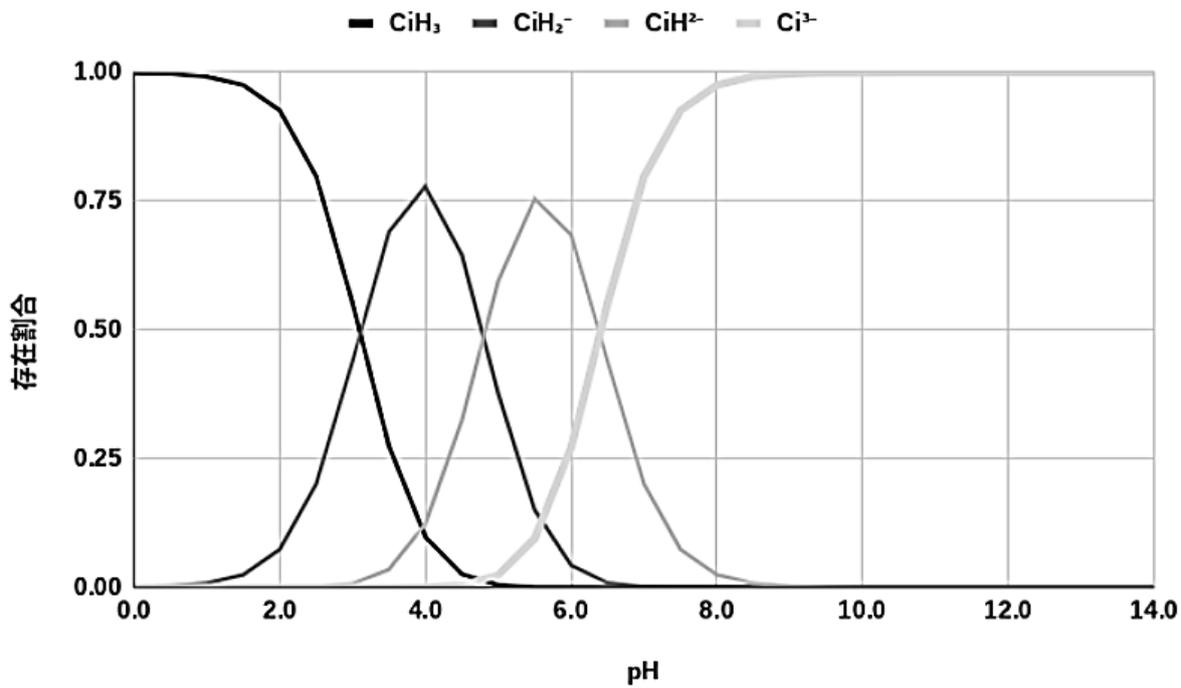


図9 クエン酸の水溶液中での存在割合

6. 結論、課題

《実験Ⅰ：結論》

- ・仮説通り、クエン酸の濃度を大きくすると吸熱が促進される。
- ・ルシャトリエの原理により急に pH が小さくなると、(式2)(式3)の電離平衡が、pH 上がる右向きに移動して CO₂発生に伴う吸熱が促進される。

《実験Ⅱ：結論》

- ・温度を上げると、クエン酸から放出された H⁺と、電離した HCO₃⁻が反応して H₂CO₃が生成される。H₂CO₃の分解(式7)により CO₂発生に伴い吸熱するが、その吸熱の大きさが温度を上げるほど進むわけではなかった。
- ・実験Ⅱの仮説では、初期温度を上げることにより、(式2)(式3)の化学平衡の移動によって反応後の溶液の pH が小さくなると、エントロピーの増大に伴う吸熱反応が進むと考えたが、溶媒の温度をあげたことによって、CO₂の溶解度が小さくなったことの影響の方が大きい。
- ・常温だと CO₂発生に伴う吸熱よりも中和による発熱の影響が大きい。水溶液の初期温度 25℃と 30℃の間で発熱と吸熱の影響の大小が入れ替わる。

《課題》

- ・同日にすべての実験を行い、実験条件を完全に揃える。系と外界との熱移動を抑えることを目的に実験器具により工夫をこらす。
- ・クエン酸水溶液濃度を、例えば 0.25mol/L (0.5 倍)など、濃度条件をより細かく設定して、発熱反応と吸熱反応の大小が入れ替わるクエン酸水溶液濃度を調べる。
- ・初期温度を、例えば 27℃など 25℃から 30℃の間で細かく設定し、発熱反応と吸熱反応の大小が入れ替わる初期温度を調べる。
- ・CO₂の捕集方法を検討し、エントロピーの増大や反応速度を数値化して考察を深める。

7. 参考資料

CRC Handbook of Chemistry & Physics, (101st ed.)/editor-in-chief, Robert C. Weast ; associate editors, Melvin J. Astle, William H. Beyer(CRC PRESS),
Dictionary of Inorganic Compounds : Volume One/editors Macintyre, J. E. / Daniel, F. M. / Stirling, V. M. (Springer-Verlag New York Inc.),
化学大辞典/化学大辞典編集(東京化学同人)
サイエンスビューー 新化学便覧/実教出版

8. 謝辞

本研究を進めるにあたって、終始熱心にご指導いただきました大手前高校化学科をはじめとした先生方に深く感謝いたします。また、様々なところでご指導いただきました指導助言の先生方にも深く感謝いたします。

紙の透明化

1. 緒言

セルロースナノファイバーはセルロースをナノサイズまで微細化した透明な素材であり、近年プラスチックの代用素材として注目を集めているが、その製造コストの高さから普及への道のは険しい。そこで我々はセルロースナノファイバーを主とせず、紙の補助として用いることでその使用量を抑えることを考えた。紙の主成分がセルロースナノファイバーと同様にセルロースであるためセルロースナノファイバーと紙の親和性が高いこと、既に包装の分野でプラスチックと似た役割を果たしていることを鑑みた選定である。

プラスチックの大きな特徴としてその透明性が挙げられる。本研究では紙にセルロースナノファイバーを浸透させ、プラスチックの透明度を再現することを目標とした。

元来の紙が不透明である一因は繊維間に存在する空気とセルロースの屈折率の差異である。したがって、この空気をセルロースナノファイバーで置換すれば、紙全体の屈折率を均一にでき、セルロース本来の透明性が保たれるのではないかと、というのが我々の仮説である。この際セルロースナノファイバーが浸透しやすくなるよう、紙の結合の一部を水酸化ナトリウム水溶液で切断することを試みた。

2. 実験に用いた器具と薬品

| 薬品名 (品番) | 化学式 | グレード | 会社名 |
|----------------------------------|----------------------|------|------------|
| 水酸化ナトリウム | NaOH | 特級 | キシダ化学株式会社 |
| クエン酸 | $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ | 特級 | キシダ化学株式会社 |
| 塩酸 | HCl | 1級 | 米山薬品工業株式会社 |
| エタノール | C_2H_5OH | 1級 | キシダ化学株式会社 |
| cellenpia TC-01A (以後セレンピアとする) | | | 日本製紙株式会社 |

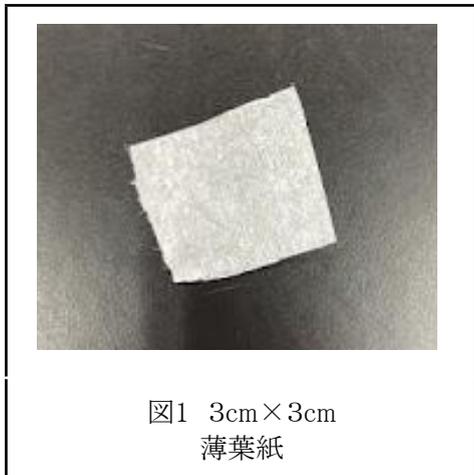
セレンピアはセルロースナノファイバーのコロイド溶液である

| 器具名 | 備考(品番など) |
|-----------------|----------------------|
| シャーレ | — |
| ビーカー | — |
| 三角フラスコ | — |
| こまごめピペット | — |
| 薬匙 | — |
| 単眼顕微鏡 | ケニス JTL-SP(セミプラン) |
| セラミックトップホットプレート | IKAジャパン C-MAG HP/IKA |
| マグネチックスターラー | アズワン SRS111AA |

3.実験方法および結果と考察

実験1(先行実験の再現実験と先行実験の改良)

実験1—①実験手順



i) 薄葉紙(3.0cm×3.0cm)を6mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液3.0mLに浸したものの(①)、50倍希釈のcellenpia TC-01A(以後セレンピアと呼ぶ)水溶液3.0mLに浸したものの(②)、両方の水溶液1.5mLずつの混合溶液に浸したものの(③)の3つのサンプルを作成する。

ii) シャーレの蓋を閉じて乾燥させる。



実験1- 結果

水酸化ナトリウム水溶液とセレンピア水溶液を両方使用したものの(③)のみ半透明になり、他の2つのサンプルは白くなった。

実験1-①考察

水酸化ナトリウムとセルロース溶液が、薄葉紙の透明化に有効だと確認できた。



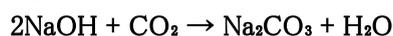
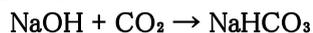
実験1-観察

十分に薄葉紙を乾燥させた後、蓋をあけたまま放置すると、白色結晶が析出した。

実験1-②考察

空気中の二酸化炭素とシャーレに含まれる水酸化ナトリウムが反応して白色結晶が生成したのではないかと推察される。

◎反応式



実験2-(白色結晶を取り除く方法を調べる実験)

実験2-①実験手順

実験1での「乾燥後、白色結晶が生じる」という問題を解決するために「中和」「スターラーで攪拌」「蒸留水に浸す」の3通りの薬品の洗浄方法を検証し、薄葉紙の様子を観察した。
洗浄後のそれぞれの紙にBTB溶液を加え、薄葉紙にどれだけ塩基性物質が残っているかを調べた。

実験2-①結果

「蒸留水に浸す」「中和」の操作をしたものともに少し白色結晶が残っていた。
「スターラーで攪拌」に関しては結晶ではないボロボロの和紙のような白い膜が付着していた。
またBTB溶液を加えた結果は【表1】のようになった。
流水洗浄＋攪拌洗浄を見ると他の条件よりも薄葉紙の中心が緑色になっており、塩基性が弱くなっていた。

| 【表1】洗浄ごとのBTB溶液の反応の違い | | |
|--|--|--|
| 流水洗浄＋攪拌洗浄 | 流水洗浄 | 無操作 |
|  |  |  |

実験2-②実験手順

実験2の洗浄後、薄葉紙に染み込ませたセレンピアが塩基性物質と同様に流れ出てしまったと考えられるため、再びセレンピアに漬け込んだ。

実験2-②結果

乾燥後白くなってしまい、透明とは言えなかった。

実験2-③実験手順

乾燥させたときに水が蒸発し、セルロースの繊維間に隙間が生じていた。そこで水の蒸発の影響を減らすために、セレンピアの濃度を30倍へと上げたものを薄葉紙に浸した。

実験2-③結果

全体が透明になることはなかったが、部分的に透明になっているところがあった。

実験2-考察

薄葉紙の透明化には、スターラーを用いた攪拌で洗浄し、白色結晶を取り除いた後さらに再度セルロース溶液につけることが必要であると考えられる。

実験3-(水の量を極力減らす実験)

実験3-実験手順

水の蒸発の影響を減らすことを目的としセレンピアを凍らすことによって水とセルロースを分離させた。このセルロースを融解させた後、つける時間・方法を同様にして水酸化ナトリウム処理・流水洗浄+攪拌洗浄を行った薄葉紙に浸透させ、薄葉紙の紙の透明化への影響を調べた。

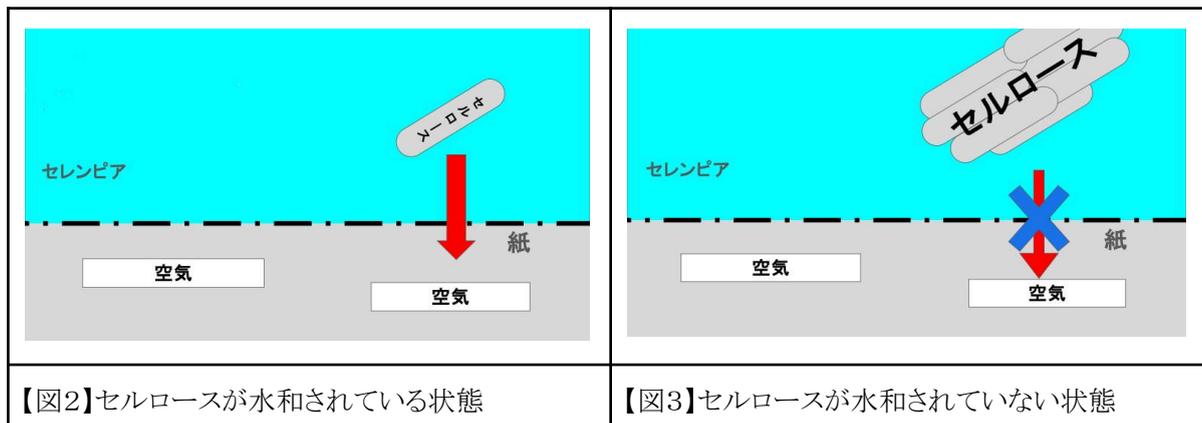


実験3-実験結果

写真のように薄葉紙は白いままで、表面のみが透明な膜で覆われていた。

実験3-考察

セルロースは、水和させることで図2のように、セルロース分子同士で結合せず、水溶液中で一つ一つの粒子が小さい状態でとどまることができるので、紙に浸透させることができる。しかし、セレンピアを凍らせると、セルロースの水和状態が解除されるのではないかと考えた。水和されていない状態では、図3のように分子間力によって複数のセルロース分子が結合し、一つ一つの粒子が凝集して大きくなることで、紙に浸透させることができなくなると考えた。



4. 結論

紙の透明化には、まず水酸化ナトリウム水溶液を紙に浸透させセルロース間の結合を切る必要がある。ただしこの紙を乾燥させるとき、多量の蒸留水で水酸化ナトリウムを拡散させる必要がある。また薄葉紙にセルロースを浸透させるには、水和したコロイド溶液を用いる必要がある。また、セルロースの濃度がなるべく大きいセルロース溶液を使用する必要がある。

5. 参考文献

セルロースの構造、セルロースナノファイバーの構造について

<https://www.jaea.go.jp/02/press2023/p23120102/>

先行研究「樹脂含浸による紙の透明化」

<https://paper.iri.pref.ehime.jp/report/2004/13SaturationUsingResin.pdf>

6. 謝辞

サイエンス探究の授業において協力してくださった古川先生をはじめ、この研究に助言をくださった先生方、および発表の場で助言をくださった皆様方にこの場を借りてお礼を申し上げます。私達の研究に協力していただき、ありがとうございました。

餅状態を調べよう！

1. 緒言

餅状態とは、エタノール水溶液を -50°C 付近まで冷却し、攪拌すると発生する白く粘性のある餅のような状態のこと。先行研究にて、これはエタノール三水和物が主体であると考察されている。私達はこの構造について興味を持ち、実験を行った。

2. 実験に用いた器具と薬品

| 薬品名 | 化学式 | グレード | 会社名 |
|---------------------------------|---|------|-----------|
| エタノール (99.5vol%) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 一級 | キシダ化学 (株) |
| メタノール(濃度 GC99.5%以上) | CH_3OH | 一級 | キシダ化学 (株) |
| ポリエチレングリコール 400 (平均分子量 380~420) | $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ | 一級 | キシダ化学 (株) |

3. 実験方法

アルコール水溶液（複数の種類や濃度を用いる）をビーカーに入れ、ドライアイスとエタノールを混合した寒剤で冷却する。以下の実験①～③は全て同じ方法で冷却を行う。

実験① 先行研究の再現

餅状態は、私達が調べたところ、論文が一つしかなく、餅状態の存在の確認が必要であると考えたため、餅状態の確認を目的とした実験①を行った。先行研究で用いられていた、物質質量比がエタノールと水で1対3（水 5ml、エタノール 5ml）となる濃度のエタノール水溶液をビーカーに入れ、ドライアイスとエタノールを混合した寒剤で冷却する。（図1）

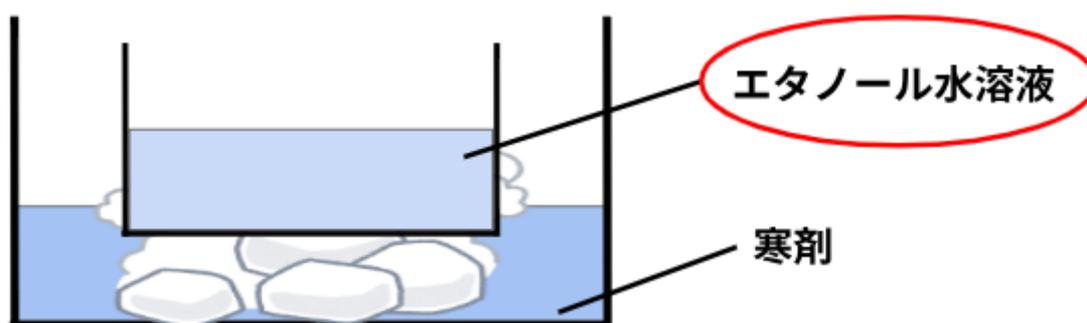


図 1. 実験①の様子を示した模式図

実験① 結果

順調に温度が低下して、 -42°C 付近で白い霧が確認でき、攪拌した結果餅状態を確認できた。これは先行研究の結果とほぼ一致していた。

実験②アルコールの種類に注目した実験

実験①から、餅状態の存在が確認できた。次に私たちは、アルコールの種類を変えて冷却したときにどのようになるかに興味を持ち、以下の a~g の 7 種類のアルコール水溶液を用いて実験①と同様に冷却した。

[用いたアルコール水溶液]

- a. メタノールと水の物質量比が 1 : 3 のメタノール水溶液
- b. およびメタノールと水の物質量比が 1 : 6 のメタノール水溶液
- c. メタノールのみの溶液
- d. エタノールと水の物質量比が 1 : 3 のエタノール水溶液
- e. エタノールと水の物質量比が 1 : 6 のエタノール水溶液
- f. エタノールのみの溶液
- g. エチレングリコールと水の物質量比が 1 : 6 の水溶液

なお、この物質量比は餅状態が一価アルコール三水和物であることを基として、ヒドロキシ基 1 つにつき水分子が 3 つという比を元に調整したものである。

また、これらの物質は先行研究で示されていた「水素結合によって餅状態が形成されている」という考察をもとに、水に溶解できる程度に疎水基が小さく、かつヒドロキシ基を持つ物質を選定したものである。他にも、酢酸、アンモニア、グリセリン等を実験に使用することを考えたが、酢酸は融点が高すぎるということ、アンモニアは実験時に危険であること、グリセリンは粘度が高く、餅状態との判別がつかないことを理由に、除外した。そのため、比較元であるエタノールに比べ、疎水基が小さく、ヒドロキシ基の数が同じであるメタノールと、疎水基の大きさが同じで、ヒドロキシ基の数が一つ大きいエチレングリコール用いて、実験を行った。

実験②結果

メタノール水溶液および溶液 a~c の冷却結果を図 2 に示す。

水溶液 a (メタノールと水の物質量比 1:3) では、 -42°C 付近で餅状態となった。

水溶液 b (メタノールと水の物質量比 1:6) では、 -32°C 付近で凍結した。

溶液 c (メタノールのみ) では、温度が低下するのみで水溶液の状態は変化しなかった。

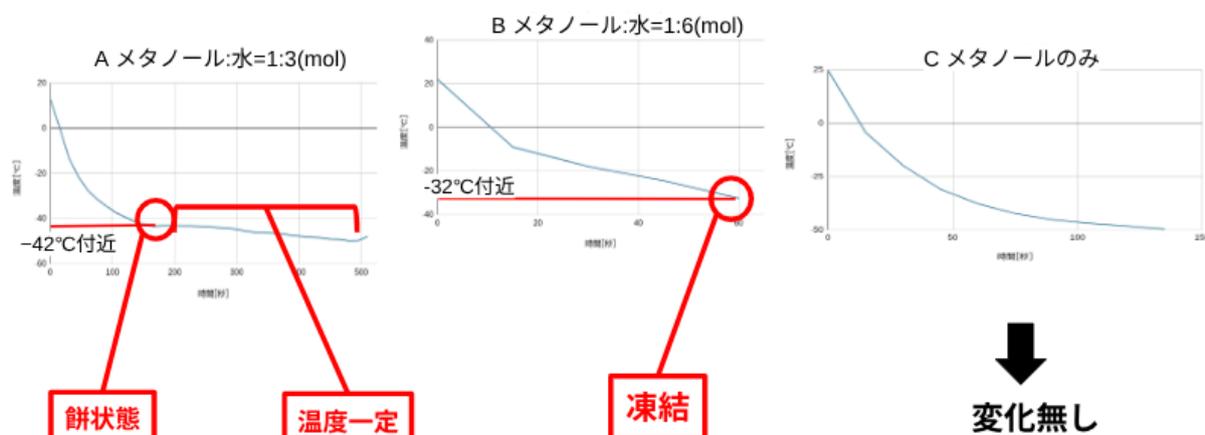


図 2. メタノール水溶液の濃度別、冷却時間と温度低下に関するグラフ

エタノール水溶液および溶液 d~f の冷却結果を図 3 に示す。

水溶液 d (エタノールと水の物質質量比 1:3) では-42°C付近で餅状態となった。

水溶液 e (エタノールと水の物質質量比 1:6) では-37°C付近で凍結した。

水溶液 f (エタノールのみ) では温度は低下するのみで、水溶液の状態は変化しなかった。

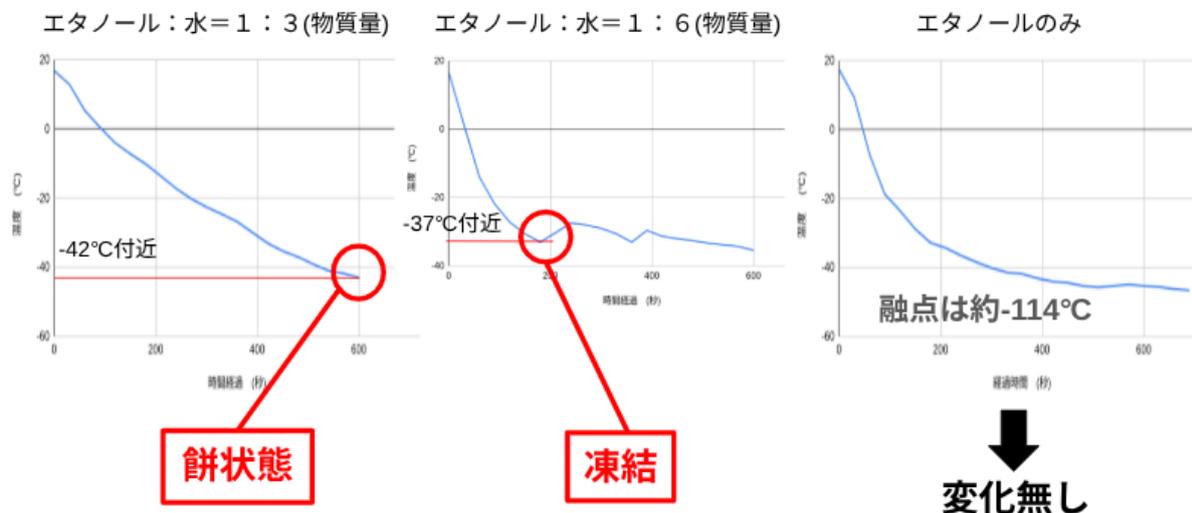


図 3. エタノール水溶液の濃度別、冷却時間と温度低下に関するグラフ

エチレングリコール水溶液 g の冷却結果を図 4 に示す。

水溶液 g (エチレングリコールと水の物質質量比 1:3) では 18°C付近で凍結した。

ただし、この温度は、水溶液の凍結により温度計での温度計測が正確にできていなかった可能性がある。

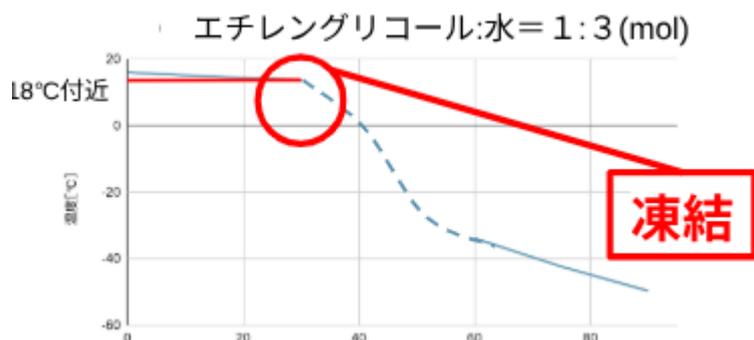


図 4. エチレングリコール水溶液の冷却時間と温度低下に関するグラフ

表 1. 実験②の結果をまとめた表

| | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|
| アルコール：水 (物質量比) | 1 : 3 | 1 : 6 | 1 : 0 |
| メタノール | 餅状態 | 凍結 | 変化無し |
| エタノール | 餅状態 | 凍結 | 変化無し |
| エチレングリコール | 凍結 | 実験なし | 実験なし |

メタノールとエタノールはともに物質量比 1 : 3 で餅状態を形成し、物質量比 1 : 6 で凍結した。アルコールのみの場合どちらも -50°C 程度では変化がなかった。

エチレングリコールは 1:3 では水が凍結してしまい、これ以上水を増やしても水のみが凍結してしまうと考えたため実験しなかった。

実験②考察

エタノールとメタノールの水溶液は冷却の過程でいずれも似た変化を示したことから、前述の物質量比 (ヒドロキシ基の数:水分子の数=1:3) で水溶液にできるアルコールでは、炭化水素基の大きさの違いは餅状態の形成に影響しない。

また、エチレングリコール水溶液では冷却しても餅状態を呈さず、凍結したことから、ヒドロキシ基の数およびヒドロキシ基の位置の違いによる餅状態を形成するとき水分子の、ヒドロキシ基への接近が、立体構造の物理的影響により、水素結合の構造を取ることが難しくなったと考察できる。また、今回は水の割合を減らして実験を行っていないため、水の割合を減らした場合は、結果が異なる可能性がある。

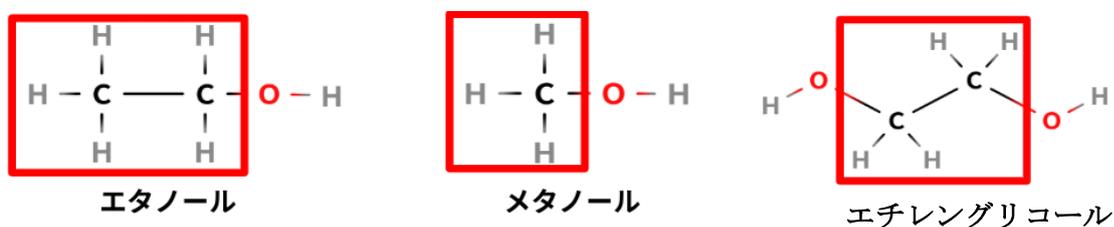


図 5. エタノール、メタノール、エチレングリコールの構造に関する平面モデル

実験③アルコールの濃度に注目した実験

実験②より、アルコールの種類が餅状態の形成に影響を与えることがわかった。次に私はアルコールの濃度を変えて冷却したときにどのようなようになるかを調べるために、以下の2種類のアルコール水溶液を用いて実験①と同様に冷却した。

〔用いたアルコール水溶液〕

メタノール水溶液(物質質量比 メタノール: 水 = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 の四種類)

エタノール水溶液(物質質量比 メタノール: 水 = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 の四種類)

実験③結果

各濃度のメタノール水溶液の冷却結果を図6に示す。

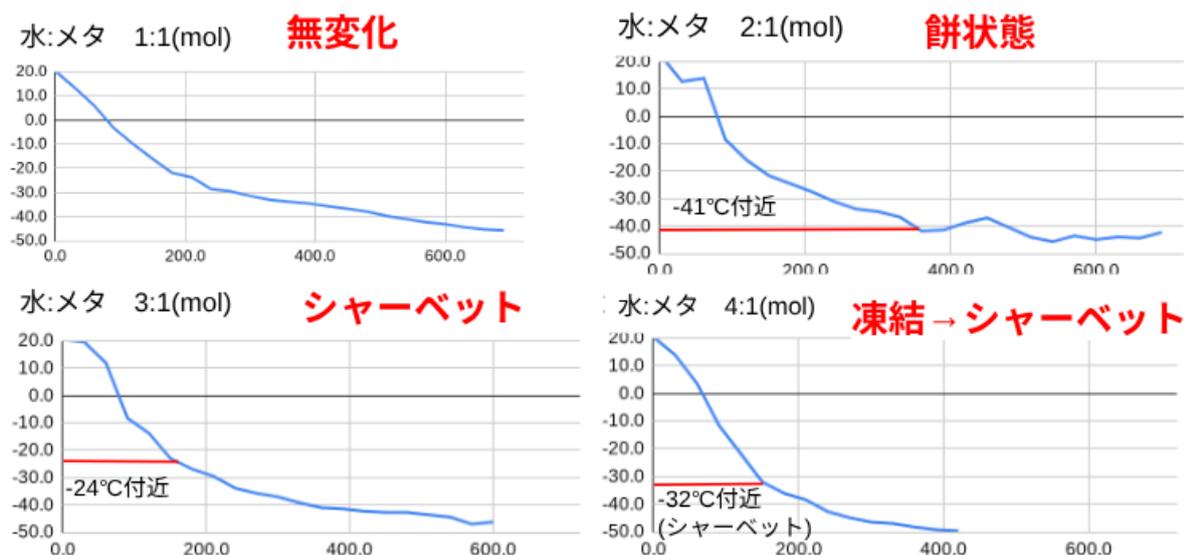


図6.メタノール水溶液の濃度別、冷却時間と温度低下に関するグラフとその状態

メタノールと水の物質質量比 1:1 の水溶液では水溶液の状態に変化は無かった。

1:2 の水溶液では、-41°C付近で餅状態となった。

1:3 の水溶液では、-24°C付近でシャーベット状に変化した。

1:4 の水溶液では、-32°C付近でビーカーの外縁から凍結し始め、
ビーカー中央付近はシャーベット状に変化した。

なお、シャーベット状とは、餅状態と似た、白いかき氷のような氷粒子が生じる状態をさす。粘性のある点では餅状態と似ているが、見た目については、餅状態は液体のようだが、シャーベットはかき氷のような見た目をしている点や、少量をガラス棒から落下させたときに、餅状態は雫状になるが、シャーベット状ではならない点などが明確に異なる(表2)。

表2. 餅状態とシャーベット状態における見た目と触感および状態の変化の様子の比較

| | 餅状態 | シャーベット状態 |
|-------|------------------------|-----------------------|
| 見た目 | 白濁した液体 | 白いかき氷のような氷粒子 |
| 触感 | 加熱した水溶き片栗粉のようにどろっとしている | 古い糊のようにネチッとした少しの粘性がある |
| 変化の様子 | 中央の白い塊が大きくなる | 中央の白い塊が大きくなる |

各濃度のエタノール水溶液の冷却結果を図7に示す。

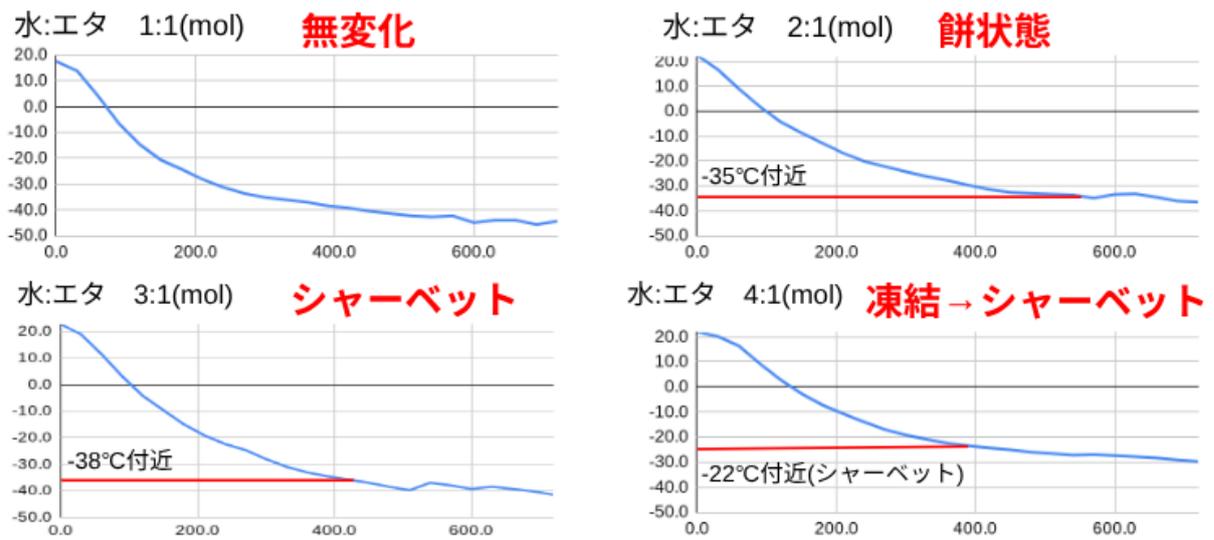


図7.エタノール水溶液の濃度別、冷却時間と温度低下に関するグラフとその状態

エタノールと水の物質質量比 1:1 の水溶液では水溶液の状態に変化は無かった。

1:2 の水溶液では、-35°C付近で餅状態になった。

1:3 の水溶液では、-38°C付近でシャーベット状態に変化した。

1:4 の水溶液では、-22°C付近でビーカーの外縁から凍結し、
中央付近はシャーベット状態に変化した。

アルコールの濃度が小さい時、図8のように、外縁から氷が段々と広がっていく。これは、ビーカーの縁が核のような働きをするからだと考えられる。

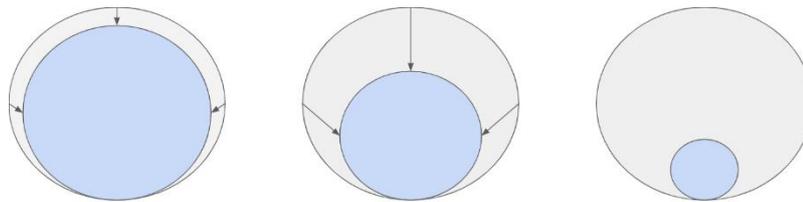


図8.氷が形成されるときの変化の様子を示した模式図

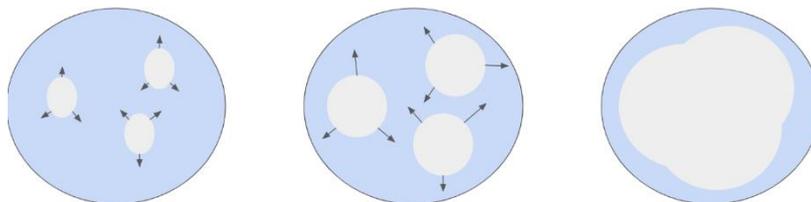


図9.餅状態/シャーベットが形成されるときの変化の様子を示した模式図

実験③考察

アルコールの濃度によって、冷却後の水溶液の状態が異なっていたことから、アルコールの濃度が餅状態の形成に関係している可能性がある。また、水とエタノールの物質質量比が4:1の水溶液では、外周部が氷で凍結してから、中央部でシャーベットが形成される。これは、外周部で氷が形成されることにより、中央部の水溶液の濃度が上昇することにより、シャーベットが形成されるに足る濃度に達し、餅状態が形成されていると考えることができるため、このことから、濃度がシャーベットの形成に関与しているということがわかる。

また、水溶液が餅状態を形成する過程と、シャーベット状になる過程が、水が凍る過程と異なり、かつ餅状態とシャーベット状態が同じ形成過程を取っていて、また似ている見た目をしているなど、共通点が多かったため、餅状態とシャーベット状態が似たような構造をしていると予想した。以下にその構造の考察を記した。

考察1

疎水基親水基「層」説 (図10)

エタノールの疎水基と親水基、それに結合した水分子がそれぞれ引き合い、層状にクラスターを形成するのではないか。図10のオレンジ色の部分がヒドロキシ基、緑色の部分が水分子である。この部分がそれぞれの極性によって引き合うと考えられる。この部分は極性が大きいので、極性の小さい疎水基の部分同士と、極性の大きい親水基同士が引き合い、層状となると予想した。

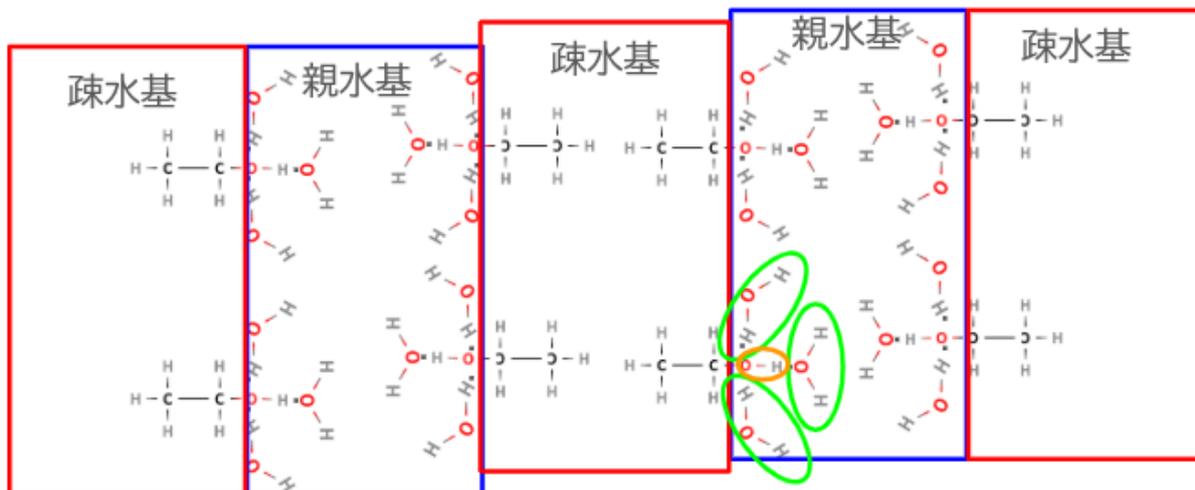


図10. 疎水基親水基層説の構造を推定した平面モデル

考察2

疎水基親水基「環」説

疎水基親水基層説と同様に、石鹼のミセルのように、環状のクラスター構造を取る可能性がある。緑色で囲んだ部分のように、酸素同士、水素同士が隣り合うと、それぞれ反発し合うので、環状となるのではないか。これが最も可能性が高いと推測した。

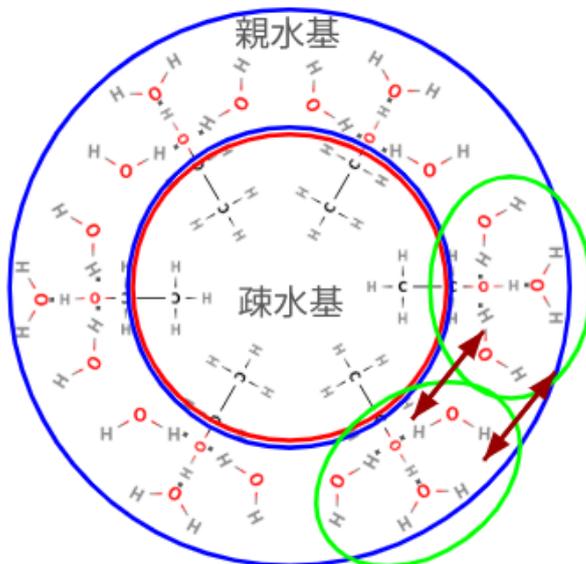


図 11.疎水基親水基環説の構造を推定した平面モデル

4. 結論

餅状態は氷とは明らかに異なるものであり、餅状態の形成には濃度が重要な役割となる。

5. 参考文献

エタノール水溶液のガラス→餅状態の研究

<https://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/093082.pdf>

6. 謝辞

サイエンス探究の授業やその他において協力して下さった佐藤先生、田川先生をはじめ、この研究に助言をくださった先生方、および発表の場で助言をくださった皆様方にこの場を借りてお礼を申し上げます。私達の研究に協力して下さり、ありがとうございました。

結果 生成したシリカゲルは、市販のシリカゲルよりも大幅に白く濁っていた（図3）。

考察 塩酸を加えて生成したケイ酸が白く濁っているのは、塩として生じた塩化ナトリウムが原因ではないかと思われる。この塩化ナトリウムをうまく除去できれば、美しいシリカゲルをつくることができるのではないだろうか。



図3 白く濁った物質

[実験2] 生成したシリカゲルの吸着・脱色作用の確認

生成した物質がシリカゲルであることの確認を目的とした。

- 〈方法〉 ①少量のメチレンブルーを 20mL の水に加える。
② [実験1] で生成した物質を①に加える。
③よくかき混ぜて色の変化を見る。

結果 メチレンブルーを加えて青色になった水が、[実験1] で生成した物質を加えることにより無色になった（図4）。

考察 青色の水が無色になったのは、メチレンブルーが [実験1] で生成した物質に吸着されたためであり、吸着・脱色作用をもつシリカゲルの生成が確認できた。



図4 メチレンブルーを脱色したもの

[実験3] 塩化ナトリウムの除去

塩酸を加えることでケイ酸とともに生成した塩化ナトリウムを取り除くことを目的とした。

〈方法〉

- ①塩酸を加えることで生成したケイ酸に純水を加えてよく混ぜ、その後ろ過をして、塩化ナトリウムを洗い流した。
- ②ろ紙に残った固形物（ケイ酸）を加熱、乾燥させる（図5）。



←水を加えて混ぜたケイ酸

←水溶性の不純物を取り除かれたケイ酸が残る。
このケイ酸を乾燥させる。

←塩化ナトリウムがイオンとしてろ液に含まれる。

図5 ろ過の手順

結果 得られたシリカゲルは、メチレンブルーを吸着・脱色したものの、[実験1]と同様に、白く濁ったままだった（図6）。

考察 塩化ナトリウムを取り除くことができなかった理由として、
・塩化ナトリウムがシリカゲルの多孔質構造に入り込んでいた。
・加えた水の量が少なかった。
ことなどが考えられる。



図6 メチレンブルーを脱色したもの

[実験4] シリカゲルの表面のコーティング

生成物が白く濁って見えるのは光の乱反射が原因と考え（図7）、表面を水ガラスでコーティングすることで、多孔質であるシリカゲル表面での光の乱反射を抑え、透過性を高めることができないか試みた。

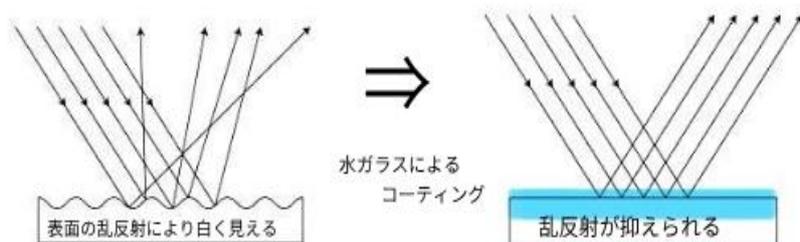


図7 白く見える理由

〈方法〉

[実験1] により生成したシリカゲルを、10倍に薄めた水ガラスに加えて、上澄み液を取り除き加熱乾燥させる。

結果 透明度は少し高まったが、メチレンブルーを吸着・脱色しなかった。

考察 シリカゲル表面の光の乱反射は抑えられたが、表面が水ガラスに完全に覆われたことによって、乾燥剤としての機能が失われた。

[実験5] 水の吸着作用の確認

これまではメチレンブルーを用いて吸着性を確認してきたが、水を吸着するかどうかの確認ができていないことから、新たに塩化コバルトを用いることにした。

※塩化コバルトは、水和物を形成しているかどうか色が変化で確認できる



〈方法〉

- ①塩化コバルト(II)六水和物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を細かく砕く。
- ②薄めた水ガラスに①を加える。
- ③ [実験1] の方法でシリカゲルを生成する。
- ④色の変化を確認する。

結果

赤色の塩化コバルト(II)六水和物結晶を薄めた水ガラスに加えたところ、水ガラス全体が青色に変化し、シリカゲル生成時までこの色は変化しなかった。その後、生成したシリカゲルを室内に放置すると赤色に変化し、再度加熱すると青色に戻った（図8）。

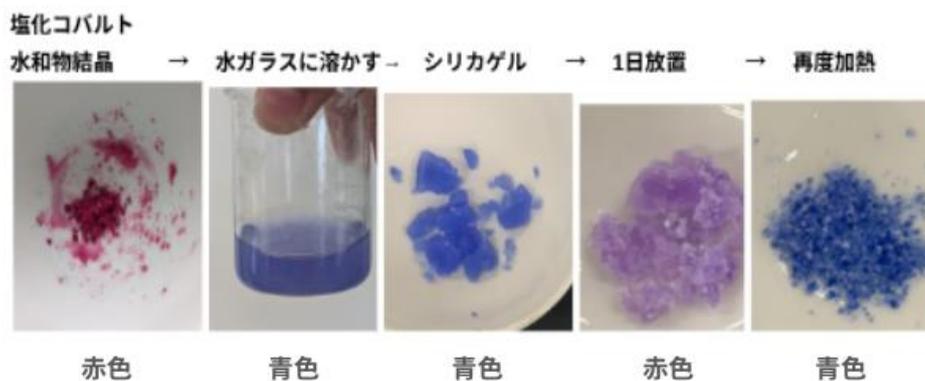


図8 塩化コバルト(Ⅱ)六水和物結晶を加えたことによるシリカゲル作成時の色の変化

考察

青色だったシリカゲルを1日放置すると赤色になったのは、室内の水分をシリカゲルが吸着し、塩化コバルトが水和物に戻ったためだと考えられる。また、再度加熱すると青色に変化したのは、シリカゲルから水分が抜け、塩化コバルト無水物が生成したためと考えられる。これらにより、生成した物質が水を吸着する性質をもつことが確認できた。

水ガラスに赤色の塩化コバルト(Ⅱ)六水和物を加えて青色になった理由は、次のように考えられる。水分子においては、電気陰性度の違いにより、酸素側がマイナス、水素側がプラスに電荷を帯びている。一方、水ガラスにおいては、鎖状のケイ酸イオンが存在し、酸素がマイナスの電荷を帯びている。これらの電氣的な偏りによって、塩化コバルトの水和水が水ガラスに奪われたのではないかと考えられる。

【実験6】酸の変更

シリカゲルの工業的製法においては希硫酸が用いられている。このことから、[実験1]における希塩酸を希硫酸に置き替えてシリカゲルを生成できないか試みた、

結果

希硫酸を用いて作成したものの方が、希塩酸を用いて作成したものよりも、下に敷いた紙に書いた「あ」の文字が透き通ってよく見えた(図9)。

考察

それぞれ塩として生成した塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムを比較して、硫酸ナトリウムの方が温度による溶解度の差が大きく、加熱・乾燥させた際により大きな結晶をつくったために、物質表面での光の反射が抑えられて無色透明に近いシリカゲルが生成できたのではないかと考えられる。

また、希硫酸を用いて生成した物質は、何らかの理由で、希塩酸によるものよりも塩の析出量が少なかったためとも考えられる。

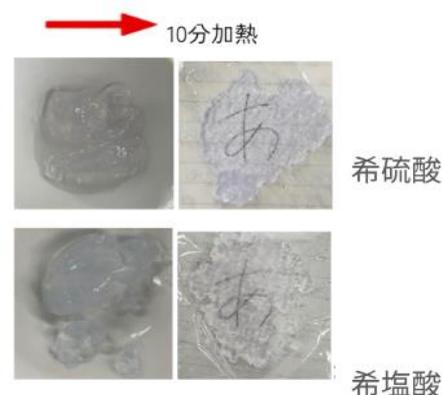


図9 2種類の酸で生成したシリカゲル

3. 結論

酸の種類を替えることによって、製品ほどの無色透明ではないが、より透明度が高いシリカゲルを作ることができた。また、塩化コバルト(Ⅱ)六水和物を用いることによって、乾燥剤としての機能も確認できた。

今後の課題点としては、

- ①酸の種類の変更によって透明度が高くなる原因の解明
- ②加熱などの操作を加える度にシリカゲルの大きさが小さくなって透明度が判断しにくくなることから、もとのシリカゲルの大きさを保つ方法の考案
- ③今回の実験では主観的にしか透明度が測れなかったことから、光の透過度などの数値的な計測、乾燥剤の機能と透明度の相関の測定などが挙げられる。

4. 参考文献

- ◇<https://www.toso-sangyo.com/products/about/> 『ケイ酸ソーダとは』
- ◇加賀美敏郎(1991). 『高純度シリカの製造と応用』
- ◇サイエンスビュー新化学資料 実教出版

5. 謝辞

今回の実験、研究を行うにあたり、様々な助言をいただいた大手前高校の先生方、先輩方、大阪公立大学の先生方に深く感謝申し上げます。

糖の種類によるシャボン玉の安定性の比較

1. 緒言

シャボン玉は身近な遊び道具だが、その膜は水分の蒸発などにより簡単に割れてしまう。膜を長持ちさせるには、水が蒸発しにくいようにして、水分を保ち、膜を安定させる成分の工夫が必要である。中でも糖は、水分を引きつける性質があり、膜の強度を高める可能性がある。本研究では、フルクトース、グルコース、スクロース、マルトースの4種類の糖に注目し、それぞれが水の蒸発量ひいてはシャボン玉のバウンド回数や持続時間にどのような違いをもたらすかを比較した。これにより、糖の性質と膜の安定性の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験手順

○使用した薬品

- フルクトース (キシダ化学株式会社、特級)
- グルコース (キシダ化学株式会社、一級)
- スクロース (キシダ化学株式会社、一級)
- マルトース (キシダ化学株式会社、一級)
- 中性洗剤チャーミーグリーン (株式会社ライオン)

○使用した器具

- ビーカー200mL
- 注射器
- シャーレ

3. 実験、結果、考察

〈実験 I〉

実験①【シャボン玉のバウンド回数の測定】

水 10mL と中性洗剤 20mL を混ぜる（以下、これを「基本液」という）。基本液に、それぞれ一定濃度（10%）でフルクトース、グルコース、スクロース、マルトースを加えてよく混ぜる。これらの液を用いてシャボン玉を膨らませ、軍手をはめた手で跳ねさせて、割れるまでのバウンド回数を測定する（図 1）。1種類につき 15 回測定し、平均値を算出する。

実験②【糖を混ぜた溶液の蒸発量の測定】

基本液にフルクトースまたはマルトースをそれぞれ 8g 加えて混ぜた液を作り、その質量を測定する。これを室温下で 3 日間放置した後、再び質量を測定し、蒸発によって失われた水分量を求める。

〈結果 I〉

実験①

バウンド回数を計測し、その結果を表 1 に示す。

表 1 シャボン玉のバウンド回数の比較

| 糖 | フルクトース | マルトース |
|--------|--------|--------|
| バウンド回数 | 13.9 回 | 14.1 回 |



図 1 バウンド回数の測定の様子

実験②

蒸発量[g]=元の質量[g]-3日後の質量[g] の計算を行い、その結果を表2に示す。

表2 蒸発量の比較

| 糖 | フルクトース | マルトース |
|---------|--------|-------|
| 蒸発量 [g] | 2.99 | 3.01 |

〈考察Ⅰ〉

・実験①、実験②ともに、結果に有意な差は見られなかった。
比べる糖の種類が少なく、また、シャボン玉を跳ねさせる高さなどが人によって違い、計測方法に人為的な影響が大きかったと思われたので、これらの点を改善して次の実験Ⅱを行った。

〈実験Ⅱ〉【シャボン玉の持続時間の測定】

基本液に、それぞれ一定濃度（10%）でフルクトース、グルコース、スクロース、マルトースを加え、よく混ぜる。

これらの液について、図2のように、注射器を用いてシャボン玉を同体積（10mL）の空気で膨らませて空中に保持し、割れるまでの時間（持続時間）を測定する。

1種類につき15回測定し、平均値を算出する。

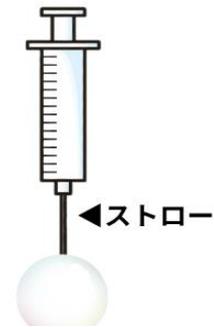


図2 シャボン玉の持続時間の測定の様子

〈結果Ⅱ〉

実験Ⅱの結果を表3に示す。

表3 糖の種類によるシャボン玉の持続時間の比較

| 糖 | 無し | フルクトース (単糖) | グルコース (単糖) | スクロース (二糖) | マルトース (二糖) |
|---------|-----|----------------|---------------|---------------|---------------|
| 持続時間[秒] | 216 | 260 | 250 | 230 | 226 |

結果①いずれの糖においても、糖を加えないときと比べて、持続時間は長かった。

結果②単糖（フルクトース、マルトース）を加えたものの方が、

二糖（スクロース、マルトース）を加えたものよりも、持続時間は長かった。

結果③単糖の中ではフルクトースの方が、二糖の中ではスクロースの方が、

持続時間が長かった。

〈考察Ⅱ〉

4種類の糖の構造を図3に示す。

・結果①について

糖を加えると、糖と水の相互作用により水が蒸発しにくくなり、持続時間が長くなった。

・結果②について

単糖（フルクトース、グルコース）と二糖（スクロース、マルトース）を同じ質量ずつ入れたので、単糖を溶かした液の方が質量モル濃度が大きい。質量モル濃度が大きいほど同温度における蒸気圧は下がり（蒸気圧降下）、水が蒸発しにくくなる。このため、単糖の方が持続時間が長かったと説明できる。

・結果③について

グルコース（六員環）は非平面のイス形配座をとるため、結合角がほぼ 109.5° に保たれ、歪みが少ないため安定する。フルクトース（五員環）は平面に近い構造をとるため、結合角が理想的な結合角 109.5° からずれてしまい、歪みが生じる（図4）。

このことから、五員環構造をもつ糖の方が水と結びつきやすいと考察する。その結果、フルクトースやスクロースを加えた場合、水が蒸発しにくくなり、シャボン玉の膜が安定して、持続時間が長くなったと考えられる。

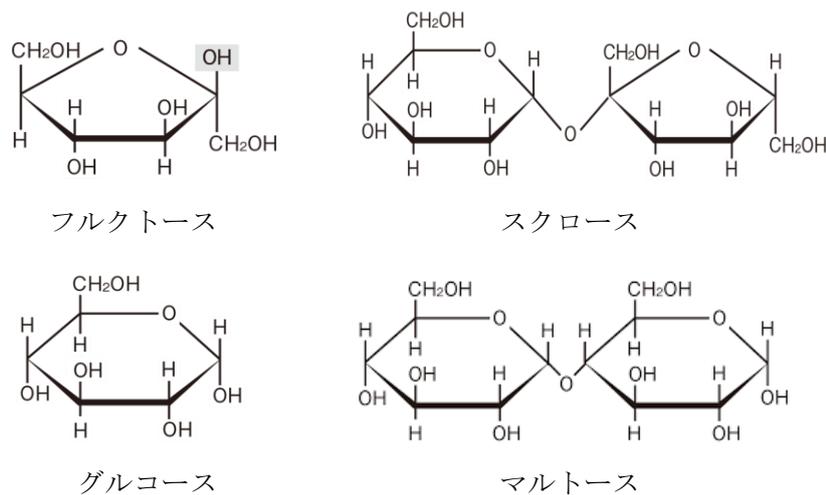


図3 4種類の糖の構造

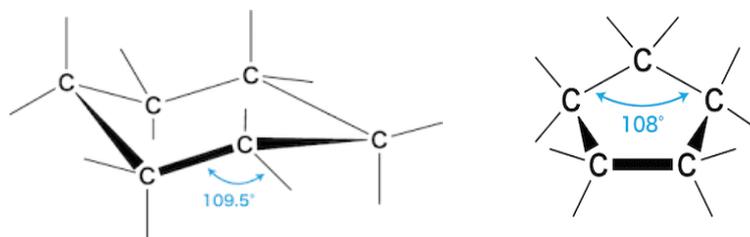


図4 六員環と五員環の構造図

〈実験Ⅲ〉【糖の吸湿量の測定】

上記の4種類の糖をそれぞれ10gずつ別々のシャーレに入れる。それぞれのシャーレを、10mLの水を入れたビーカーとともにポリ袋に入れて密封し、室温下で3日間保存して、3日間の糖の吸湿量を調べる。また、それぞれの糖の状態も観察する。

〈結果Ⅲ〉

吸湿量[g] = 3日後の質量[g] - 元の質量[g] の計算を行い、その結果を表4に示す。

表4 糖の吸湿量の比較

| 糖 | フルクトース (単糖) | グルコース (単糖) | スクロース (二糖) | マルトース (二糖) |
|--------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| 吸湿量[g] | 0.66 | 0.33 | 0.27 | 0.21 |

- ・最も吸湿量が多かったのはフルクトースだった。
- ・スクロース、マルトースは元々の状態を保っていたが、フルクトース、グルコースは吸湿により溶解が進み、シロップ状になっていた。

〈考察Ⅲ〉

フルクトースが最も吸湿量が多かったのは、実験Ⅱで持続時間が長かったことと一致しており、〈考察Ⅱ〉と同様に、分子構造の影響があるのではないかと考えられる。

4. 結論

本研究では、4種類の糖を用いてシャボン玉の安定性を比較した。その結果、糖を加えることでシャボン玉の持続時間は全体的に延長し、特にフルクトースが最も効果的であった。また、吸湿量の測定からフルクトースが最も多く水分を保持することが確認され、糖の吸湿性がシャボン玉膜の安定性に寄与していることが示唆された。以上より、糖の種類によって膜の強度や寿命に差が生じることが明らかになった。

5. 参考文献

「シャボン玉の強度に関する研究」岐阜県立恵那高校
<https://school.gifu-net.ed.jp/ena-hs/ssh/R05ssh/sc3/32313.pdf>

6. 謝辞

ご協力していただいた大手前高校化学科の先生方に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

瞬間接着剤の発熱

1. 緒言

・瞬間接着剤が布に付着して急激に高温になり、火傷を負う事故があったというニュースを見て、なぜ瞬間接着剤が発熱するのか疑問を持った。瞬間接着剤にはシアノアクリレートという物質が含まれており、私たちの研究で用いた接着剤には99%以上含まれている。シアノアクリレートの重合開始剤は水であり、右図の反応が起きて付加重合する。私たちは重合反応の過程で発熱したのではないかと考え、化学反応に重点を置き、発熱の原因は何かを明らかにすることを目的として下記の方法で観察し記録した。

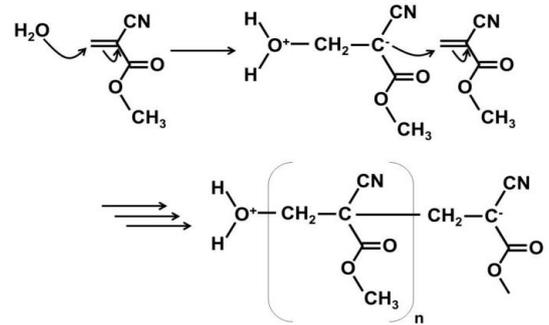


図.シアノアクリレートの構造と反応機構
参考文献①より

・シアノアクリレートの重合の仕組み

シアノアクリレートに水分子が求核攻撃することによってシアノアクリレート中の炭素原子の二重結合の内、一方が隣の分子中の炭素原子と結合を紡ぐ。この反応が連鎖的に起こり長い鎖状の化合物（ポリシアノアクリレート）が生成する。

2. 実験に用いた器具、薬品

- ・アロンアルファ プロ用 No. 1…コニシ株式会社
- ・アロンアルファ プロ用速効多用途…コニシ株式会社
- ・アロンアルファ EXTRA 速効多用途…コニシ株式会社
- ・ヒドロキノン…島久薬品株式会社
- ・メタノール(1級)…キシダ化学株式会社
- ・アセトン…キシダ化学株式会社
- ・ヘキサン(特級)…キシダ化学株式会社
- ・ベンゼン(1級)…キシダ化学株式会社
- ・水酸化ナトリウム…キシダ化学株式会社(6.0mol/Lに調整)
- ・酢酸(1級)…キシダ化学株式会社
- ・グリセリン…キシダ化学株式会社
- ・ハチマキ
- ・フェルト
- ・ワタ…エステル100%
- ・ティッシュ…鼻セレブ
- ・軍手
- ・ガーゼ…株式会社アダチ
- ・スクールシャツ…トンボ学生服
- ・メガネ拭き
- ・放射温度計…佐藤計量器製作所

3. 実験方法および結果と考察

『2. 実験に用いた器具、薬品』で示した3つの接着剤は性質の違いが見られなかったため、この先の接着剤とはアロンアルファ プロ用速効多用途のことを指す。

《※被着体と接着剤の反応》※被着体とは接着剤を垂らした素材や対象物のこと



写真①
計測の様子

【実験1】

被着体(軍手、メガネ拭き、ワタ、ハチマキ)に接着剤を2,3滴垂らし、反応の様子を調べた。赤外線放射温度計を被着体から15cmほど離して使用し、写真①のように計測して温度変化を調べた。(実験2,3でも同様に計測)

【結果1】

- ・軍手：24.0℃→30.0℃
- ・メガネ拭き：22.0℃→59.0℃

軍手、メガネ拭きでは、白くて軽い力で引っ張っても形状が変化しないような硬い重合体が生成した。また、タバコの煙に似た見た目の白い煙も発生した。しかし、ハチマキ、ワタではこれらの変化がみられなかった。(以下に出てくる重合体と煙は結果1と同様のものを指す)

【考察1】

軍手、メガネ拭きで発熱したことから、発熱には被着体の成分が関係していると考えられる。しかし、主成分が同じ綿である軍手とハチマキで温度上昇の上がり幅が異なっていることから、発熱の要因は被着体の成分だけではないと考え、被着体の形状を変えて次の実験を行う。

【実験2】

被着体(軍手、ハチマキ)を写真②のように繊維状にし、接着剤との反応を調べた。



写真②
繊維状にしたハチマキ

【結果 2】

- ・軍手：19.5℃→68.4℃
- ・ハチマキ：19.0℃→36.5℃

どちらにおいても重合体が生成し、軍手の繊維ではより強固な重合体が生成し、白い煙が発生した。

【考察 2】

被着体を繊維状にし、空気中の水分とシアノアクリレートの触れる表面積が増加したことで発熱しやすくなったと考えられる。また、軍手の粗い形状は接着剤が染み込みやすく、反応がより進むことで発熱しやすくなったと考えられる。

【実験 3】

水がシアノアクリレートの重合開始剤となることから、水の量が反応に関わっているのではないかと考えた。水の量を増やしても発熱するのか、また、重合体が生成するのかを調べるため、軍手に霧吹きで2,3回水を吹きかけ、実験1と同様に反応の様子を調べた。

【結果 3】

強固な重合体が生成したが、温度変化は見られなかった。

【考察 3】

温度変化が見られなかった理由は、水の比熱が大きいため、重合した際に発生した熱エネルギーが水の温度を上げるのに必要なエネルギーに達しなかったからだと考えられる。

【実験 1～3の結論】

被着体によって発熱する物（軍手 24.0℃→30.0℃、メガネ拭き 22.0℃→59.0℃）としない物があったことから、被着体の成分が発熱に関わっていると思われる。また、そのままの状態では発熱しなかったハチマキを繊維状にすると発熱（19.0℃→36.5℃）したことから、形状も発熱に関係していると思われる。空気中の水分に触れやすい形状にすると反応が進みやすくなると考えられる。少量のシアノアクリレートが重合する時に発生する熱は水の比熱よりも小さいことがわかった。

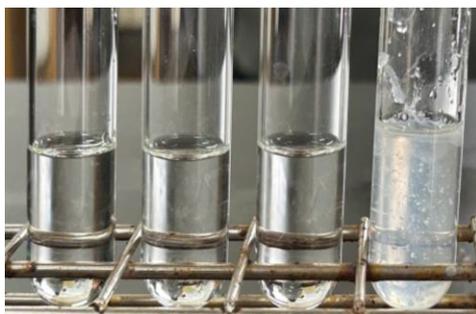
《液体と接着剤の反応》

【実験 4】

極性を持つ水、アセトン、極性を持たないヘキサン、ベンゼンに接着剤を加え、反応の様子を調べた。

【結果 4】

水に接着剤を加えたときだけ重合体が生成した。アセトン、ヘキサン、ベンゼンに接着剤を加えたときは混合物が一層となり、無色の溶液となった。



写真③. 接着剤を加えた後の様子(左からベンゼン、アセトン、ヘキサン、水)

【考察 4】

反応機構の図から、シアノアクリレートの重合は求核攻撃によって始まることがわかる。アセトン、ヘキサン、ベンゼンに接着剤を加えたときに重合が起こらなかったのは、用いた物質が一般に求核性を持たないからだと考えられる。また、その混合物は一層となり、無色の溶液となったことから、シアノアクリレートは溶媒和したと考えられる。次の実験では、用いる物質が水と同様にヒドロキシ基を持つかどうかに着目して同様の実験を行う。

【実験 5】

水酸化ナトリウム水溶液(6.0mol/Lに調整)、メタノール、グリセリン、酢酸に接着剤を加え反応の様子を調べた。

【結果 5】

水酸化ナトリウム水溶液を用いた際は、滴下直後に重合が開始され、液面付近で塊状のガラス棒で軽く叩いても崩れない重合体が生成した。メタノールを用いた際は、滴下直後に重合が開始された。滴下したシアノアクリレートは沈みながら重合し、試験管を振ると揺れるほど強度は弱かった。グリセリンを用いた際は、重合は起こらなかった。酢酸を用いた際は、滴下してすぐは二層に分離していたが、振ることで接着剤が沈み、更に振ると、重合が起こった。



水酸化ナトリウム aq



メタノール



グリセリン



酢酸(振る前)



酢酸(振った後)

【考察5】

水酸化ナトリウム水溶液での結果とメタノールでの結果を比較すると、重合体の生成する位置から、水酸化ナトリウム水溶液を用いたときのほうが重合する速度が速いことがわかる。これは水酸化物イオンのルイス塩基としての役割がメタノールよりも強いからだと考えられる。また、グリセリンなどの多価アルコールでは、グリセリン分子同士の結びつきが非常に強く、重合が起こらないと考えられる。また、酢酸の比重と接着剤の比重がともに1.05であることと、シアノアクリレートは酢酸に比べて極性が非常に小さいことから、滴下直後の状態では、接着剤は酢酸に浮いたと考えられる。振ることによってシアノアクリレートと酢酸が混ざることによって沈んだと考えられ、更に振ることによって分子同士の接触回数が増加し、重合が開始されたと考えられる。

【実験4～5の結論】

シアノアクリレートの重合には極性の大きさだけでなくヒドロキシ基が関係しているという着想を得た。ヒドロキシ基は重合の速度や重合体の強度、それに伴う発熱にも大きく影響すると考えられる。これはヒドロキシ基の求核性が強いから、求核攻撃が起こりやすいからだと考えられる。また、重合体が生成した際に用いた溶媒はどれもプロトン性溶媒に分類されることがわかった。このことから、極性があるプロトン性溶媒中では重合が促進され、発熱しやすくなり、非プロトン性溶媒中ではシアノアクリレートは重合しないと考えられる。

4. 今後の課題

二重結合が切れ単結合になり生じた、エンタルピーの変化が発熱に関わっているかどうか検証する。また、プロトン性のアミン系化合物での実験でも重合が促進されるのではないかと考える。空気中の水分が重合に関わっているが、実験3より水の量が多すぎると発熱しないことから、湿度を高い状態や低い状態で実験を行うと、これまでの実験とは大きく異なった結果が得られると考えられる。

5. 参考文献

- ①・<https://chem-labo.com/polymers-around-us/instant-glue/> 瞬間接着剤の仕組み 水で重合するシアノアクリレート
- ②・ α -シアノアクリレートとその接着剤について 米沢正次
- ③・シアノアクリレート樹脂の接着強度とその強度向上法 拓殖大学 大学院工学研究科 機械・電子システム工学専攻 古杉美幸

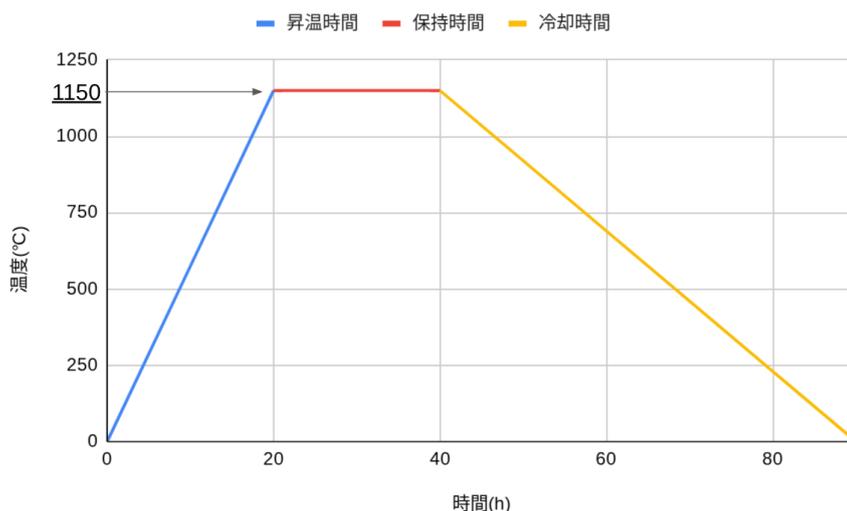
ルビーの合成

1. 緒言

ルビーは酸化アルミニウム Al_2O_3 の結晶であるコランダムに、0.5-1.0%ほどクロム(III)イオン Cr^{3+} を含む赤色結晶であり、その結晶形態は六方晶系に属する。結晶の外形は六角板状または柱状、両錘状、菱面体となり、長波紫外線を照射すると赤く強い蛍光を発する。これまで、本校ではフラックス法を用いたルビーの合成について取り組んできた。フラックス法とは、溶媒（フラックス）を用いて溶質の融点を下げ、より低い温度で結晶を育成する方法である。本校では、フラックスに酸化モリブデン(VI)を用い、溶質である酸化アルミニウム（以下アルミナ）を本来の融点である 2070°C から、小型電気炉で 1150°C まで下げて熔融し、これを徐冷することでルビーの結晶を合成してきた。

先行研究より、ルビー結晶を安定して生成できる温度の条件は最高温度が 1150°C 、昇温時間が 20h、保持時間が 20h、冷却時間が 50h であることがわかった。(図 1)

なお、昇温時間とは最高温度(図 1 では 1150°C)まで達する時間のこと、保持時間とは最高温度を維持する時間のこと、冷却時間とは最高温度から室温まで温度を下げる時間のこととする。



実験中における電気炉内の温度の推移(図 1)

2. 実験方法

【実験の進め方】

実験Ⅰ 先行研究と同じ条件で行う

実験Ⅱ 先行研究で設定した温度条件(昇温時間、保持時間、冷却時間)から、昇温時間と保持時間だけを変更させてルビー結晶にどのような影響が出るか調べる。

また、実験 No.6 から蒸発抑制剤となる炭酸ナトリウムを追加して、試料の量を変更した。

実験Ⅲ 最高温度の変更

実験Ⅳ 冷却条件の変更

【試薬】

1 級酸化モリブデン (VI) (以下 MoO_3) キシダ化学、酸化クロム (III) (以下 Cr_2O_3) 三津和化学、特級 酸化アルミニウム (以下 Al_2O_3) キシダ化学、炭酸ナトリウム (以下 Na_2CO_3) キシダ化学

【ルビー結晶の合成方法及び生成物の確認方法】

1. 実験 No.①～⑤ : Al_2O_3 1.520 g、フラックスとして MnO_3 39.55 g、 Cr_2O_3 0.015 g

実験 No.⑥以降 : Al_2O_3 1.078g、フラックスとして MnO_3 28.281g、 Cr_2O_3 0.005g、

Na_2CO_3 を 0.641g を電子天秤ではかり取り、これらを乳鉢に入れて乳棒で混合する。

2. 混合した試薬をアルミナ製のつぼに入れて、磁性るつぼの蓋をしたあとマッフルに入れる。

3. アルミナ製のつぼの入ったマッフルを電気炉内中央に設置し、電気炉で加熱する。

4. 加熱後のアルミナ製るつぼ内の生成物について、ルビー結晶の大きさ、および紫外線照射時の蛍光の有無を観察する。

《実験Ⅰ》 先行研究と同様の資料の質量および温度条件で実験を行う
試料の質量： Al_2O_3 1.520g, MoO_3 39.55g, Cr_2O_3 0.015g
最高温度：1150°C, 保持時間：20 時間, 冷却時間：50 時間

| 実験 No. | 先行研究 | ① |
|----------|--------|--------------|
| 最高温度(°C) | 1150°C | 1150°C |
| 昇温時間(h) | 20h | 20h |
| 保持時間(h) | 20h | 20h |
| 冷却時間(h) | 50h | 50h |
| 結晶の大きさ | 2~3mm | 計測不能(1mm 未満) |
| 蛍光の有無 | あり | あり |

表 1. 実験Ⅰの条件および先行研究と先行研究の条件と結果の比較
(結果と考察Ⅰ)

先行研究と同じ条件で実験を行ったところ、先行研究とは違った結果が得られた。結晶の大きさは先行研究よりも小さくなり、結晶の色も薄くなった。これは先行研究で使用していた電気炉の故障のため、新しい電気炉を導入したことで、先行研究で設定した温度とは異なる温度で実験が行われた可能性があると考えた。

《実験Ⅱ》

先行研究では、冷却時間はルビー合成において結晶の大きさに影響を与えないのではないかと考察されていたので、昇温時間および保持時間を変更し、実験 No.⑥以降は蒸発抑制剤 Na_2CO_3 を添加し実験を行った。

表 2 実験Ⅱ の条件および生成した結晶の様子

| 実験 No. | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ (Na_2CO_3 を追加) |
|----------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------------|
| 最高温度(°C) | 1150°C | | | | |
| 昇温時間(h) | 20h | 10h | 80h | 40h | 20h |
| 保持時間(h) | 40h | 20h | 20h | 40h | 20h |
| 冷却時間(h) | 50h | | | | |
| 結晶の大きさ | 1mm 未満 | 1mm 未満 | 1mm 未満 | 1mm 未満 | 0.13mm |
| 蛍光の有無 | あり | あり | あり | あり | あり |

〈結果と考察Ⅱ〉

No.1 は先行研究通り実験を行ったが、生成したルビーは白っぽくなっており、先行研究のような結果は得られなかった。<No.2~No.6 の考察はいったん保留>このことから私達が使用している新しい電気炉は先行研究の電気炉とは異なる温度上昇をしていると考えた。あるいは電気炉内が設定した温度条件になっていない可能性もある。

また、No.1~5 の実験ではいずれもアルミナが酸化モリブデンに融解する前に蒸発してしまっていると考え、試料比の変更及び酸化モリブデンの蒸発を抑制するために、蒸発抑制剤である炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を添加することとした。これにより、いままでの実験内で合成されたどのルビーよりも大きさ・鮮やかさが最良のルビーができた。このことから、温度条件だけでなく試料比もコントロールする必要がある。

【No.7】 【No.8】 は磁性るつぼの蓋が密閉されていなかったことで MoO_3 が漏れてしまい、 Cr_2O_3 が溶けきらずにルビー結晶の色が確認しづらく、るつぼのまわりに MoO_3 が付着していたことから、実験失敗と判断した。

《実験Ⅲ》

実験 No.1～No.6 のルビーは白っぽくなっていたことから、アルミナが完全に融解していないと考えられたため、最高温度を 1150℃、1200℃、1250℃と変化させ実験を行った。

表 3. 実験Ⅲの条件および生成した結晶の様子

| 実験 No. | ⑥ | ⑨ | ⑩ |
|---------|-------------|------------|--------|
| 昇温時間(h) | 20h | | |
| 保持時間(h) | 20h | | |
| 冷却時間(h) | 50h | | |
| 最高温度(℃) | 1150℃ | 1200℃ | 1250℃ |
| 蛍光の有無 | 有 | 有 | 有 |
| 結晶の大きさ | 0.13mm より小* | 0.13mm より小 | 0.13mm |

*実験 No.6、No.9 において、ルビー結晶の大きさは No.6 が最も小さく、次いで No.9、No.10 の順に大きかった。

〈結果と考察Ⅲ〉

最高温度が高くなるほど結晶の大きさが大きくなり、最も最高温度を上げた No.10 で結晶の大きさが最大となった。この実験結果より、最高温度が高くなるほど大きな結晶ができたことから、先行研究で用いていた以前の電気炉は、表示温度とは異なり実際にはそれよりも高い電気炉内の温度になっていたと考えられる。よって、実際には先行研究で表記されていた最高温度より高く設定しなければならない。

【No.11】は実験失敗のため省略

この実験で合成した結晶は白く粉のようになっていたこと、るつぼと蓋の間に隙間が空いていたことから、隙間から MoO₃が漏れてしまい、アルミナが溶けきれなかったと考えられる。

《実験Ⅳ》

一般的に、結晶の大きさは冷却時間に依存するとされており、緩やかに冷却することで大きな結晶ができるとされる。私たちの実験では、先行研究で用いた電気炉とは異なる新しい電気炉を用いており、今回の実験Ⅲの結果から、旧電気炉が設定した温度よりも高温になっていたことが分かった。そこで、冷却条件を表 4 のように条件を変えて【ルビー結晶の合成方法及び生成物の確認方法】に記載の試料比で実験Ⅳを行った。

この実験Ⅳで「急冷」は保持時間終了後、電気炉の最大出力で温度を 0 度にするこで、「放冷」は保持時間終了後、電源を切り自然に熱を放出すること、「6h で一定に冷却」は、6h で一定の速度で温度を下げるこ。 「急冷」と「放冷」の冷却にかかった時間がおよそ 6h 前後であったため、結晶生成に冷却時間か冷却の仕方が効いているのかを調べるために行った。

表 4.実験Ⅳの温度条件および生成した結晶の様子

| 実験 No. | ⑫ | ⑬ | ⑭ | ⑮ |
|----------|------------|--------|------------|-----------|
| 保持温度(°C) | 1250°C | | | |
| 昇温時間(h) | 20h | | | |
| 保持時間(h) | 40h | | | |
| 冷却方法 | 急冷 | 放冷 | 急冷(確認) | 6h で一定に冷却 |
| 蛍光の有無 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| 大きさ | 0.13mm より大 | 0.13mm | 0.13mm より大 | 0.13mm |

〈結果と考察Ⅳ〉

冷却条件については、蒸発抑制剤を入れた場合、急冷すると、先行研究の 50h で直線的に冷却したときと匹敵する結果が得られる。ここで、一般的に冷却速度が遅いほど結晶は大きく成長し、冷却速度が速いと結晶は小さくなる傾向があることをふまえると、表 5 からわかるように MoO₃の融点である 750°Cに速く到達するのは「急冷」のときである。これは、結晶の核が生成される時間が最も短く、750°C以下の時点で他の 2つの冷却方法と比べて、温度の下がり方が緩やかであり、750°C以下で結晶が成長する時間が最も長いから、結晶が大きく成長したと考えられる。

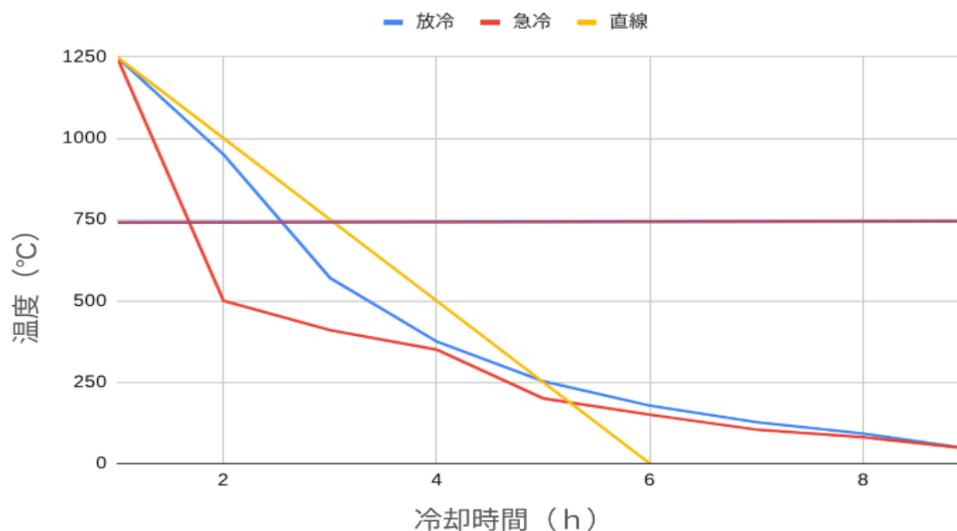


図 5. 実験Ⅳの冷却の様子

3. まとめ

最高温度に関しては、Al₂O₃が融解しきる 1200 度から 1500 度が最適であり、冷却条件に関しては、急冷が最適であった。

4. 今後の展望

《実験Ⅳ》において、ルビーの大きさが最大となる冷却時間を探るとともに、冷却方法の違いや冷却時間によって変わる要因を解明すること。また、蒸発抑制剤がどのように影響するのかを確認したい。

5. 参考文献 https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj/113/1323/113_1323_758/_pdf

- ・「(A=Na,K)-MnO₃ フラックス蒸発法による六方両錐ルビー結晶の育成」
手嶋勝弥・宮島章子・近藤人資・望月圭介・鈴木孝臣・大石修治
- ・「フラックス結晶成長のはなし」 大石修治・宍戸統悦・手嶋勝弥

使用したサイト

- ・ <https://www.bannerkoubou.com> › photoeditor › color 画像から色を抽出、判定(カラーコード) | 無料で色を調べる ... バナー工房

6. 謝辞

本研究に際し、佐藤先生をはじめ大手前高等学校化学科教員ならびに教授の方々よりたくさんのご教授をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

夢の耐熱材スターライトを再現

1. 緒言

スターライトとは 10000°Cにまで耐える耐熱性を持つと言われる幻の物質であり、Maurice Ward というイギリスの科学者によって発明された。NASA や技術企業から一気に注目を集めたが、レシピを明らかにしないまま亡くなってしまった。それから 7 年後の 2018 年に、スターライトと同程度の断熱効果を持つ疑似スターライトがキッチンにあるものから再現可能だという驚きの実験を Ben Cusick 氏が動画で公開した。私達は 2 つの仮説を立てスターライトを再現し、耐熱性を示す構造の研究を行い、耐熱性を高める方法を考察した。1 つめの仮説は、コーンスターチ(アミロース)と重曹(炭酸水素ナトリウム)が加熱されて、熱硬化樹脂が持つ架橋結合のような強い結合になり、スターライトは耐熱性を持っているのではないか。2 つ目の仮説は、疑似スターライトの動画内における実験について、コーンスターチや重曹から発生する二酸化炭素がスターライトと卵の間で層になり、卵に熱が届かないのではないか、である。

2. 実験手順

[用いた準備物]

薬品：ヨウ素溶液

ボンド (コニシ株式会社、酢酸ビニル樹脂 55%、水 45%)

重曹 (カネヨ石鹼株式会社、重炭酸ソーダ 99%以上)

コーンスターチ (山本貢資商店、とうもろこしデンプン)

器具：ガスバーナー、薬さじ、電子天秤、銅板、赤外線温度計、ステンレス三脚、紙コップ、割り箸、サランラップ、シャーレ

[スターライトの作成手順]

電子天秤を使い、紙コップに薬さじでコーンスターチ 20g、重曹 2g を入れてそこにボンド 19g を加える。その後、割り箸でかき混ぜてシャーレで形を整えサランラップに乗せて自然乾燥させる。

[温度の測定法]

ガスバーナーとステンレス三脚、銅板、スターライト、赤外線温度計を用意して図 1 のように設置する。スターライトを下からガスバーナーで加熱し、上から赤外線温度計で表面の温度変化を調べる。



図 1 加熱装置

3.予備実験

【実験 1】 乾燥日数による耐熱性の変化

〈仮説〉 乾燥日数が長くなるほど固くなって耐熱性が大きくなる。

乾燥日数を変えた 4 種類のスターライトをプラスチック容器の上に乗せ、上からガスバーナーで 1 分間加熱し、容器の接触面の温度を計測した。



図 2 上がスターライト
下がプラスチック容器

〈結果〉 表 1 に示すように、半日間乾燥させたときが一番耐熱性が高かった。

表 1 乾燥日数と温度上昇

| 乾燥日数 | 温度上昇(°C) |
|------|----------|
| 5日 | 26.0 |
| 2日 | 21.0 |
| 1日 | 25.2 |
| 半日 | 16.1 |

〈考察〉 半日間乾燥させたスターライトはまだ完全に乾燥していなかったため、水を蒸発させるために熱が奪われ、温度が上がらなかったと考えられる。

【実験 2】 材料の配合比率による耐熱性の変化

〈仮説〉 加熱によりスターライトから二酸化炭素が発生し、二酸化炭素は空気よりも熱伝導率が低いため、周りの物質に熱が伝わることを防ぐ。

材料である重曹、コーンスターチの配合比率(質量比)を変えて耐熱性の変化を調べた。重曹とコーンスターチの質量比を 20:2、16:4、12:8、10:10、8:12、4:16、2:20(ボンドの質量は 19g で一定) の 7 つの条件に変えて、実験 1 と同じ測定方法で耐熱性を調べた。

〈結果〉 重曹の比率が大きい 20:2、16:4 のとき、通常のボンドの量だと固まらず、温度測定が行えなかったため、考察はできなかった。

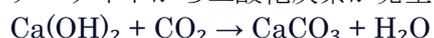
【実験 3】 スターライトからの二酸化炭素発生の確認

〈仮説〉 卵とスターライトの間に二酸化炭素の層ができて、熱が伝わりにくくなる。

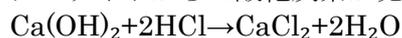
スターライトとプラスチック容器の間に、茶パックに入れた水酸化カルシウムを挟んで加熱した。加熱後の茶パックに入っていた物質と何もしていない水酸化カルシウムのそれぞれに塩酸を滴下する対照実験を行った。

水酸化カルシウムに二酸化炭素を吸収させ、塩酸を反応させて二酸化炭素が発生するかどうかを調べ、スターライトからの二酸化炭素の発生を確認する。

スターライトから二酸化炭素が発生したときの化学反応式



スターライトから二酸化炭素が発生しないときの化学反応式



〈結果〉発生した気体は少量でどちらにおいても石灰水は白く濁らなかったが、どちらにおいても泡の発生は見られた。

〈考察〉用いた水酸化カルシウムは2013年のものであり、水酸化カルシウムは長い間空気にさらされていて、すでに炭酸カルシウムとなっていて対照実験ができなかったと考えられる。

[実験 4] 分子量の増加を調べる浸透圧の実験

〈仮説〉加熱すると、コーンスターチ同士が架橋結合することで耐熱性が高くなり、結合部分が増えて分子量が増加する。

コーンスターチを乳鉢、乳棒ですりつぶして、蒸留水をためた容器に入れる。そして、その水溶液をろ過する。その後、その水溶液を半透膜に入れて、浸透圧を測定する。

4つの実験

- ①水 50mL コーンスターチ 1g
- ②水 50mL ボンド 1g コーンスターチ 1g
- ③水 50mL コーンスターチ 1g(加熱あり)
- ④水 50mL ボンド 1g コーンスターチ 1g(加熱あり)

〈結果〉水溶液の体積が減少したことから、仮説と異なり、コーンスターチの分子量が増えなかったことがわかる。

〈考察〉・大気圧とつり合い水が下がるのを最後まで待たなかったため、水面の上がる度合いよりも水面の下がる度合いのほうが大きくなってしまった。

- ・半透膜が伸び切るのを待たなかったため、実験中に体積が増加することで、水溶液の高さが下がり、浸透圧による水溶液の高さの増加が観察できなかった。
- ・濃度差をあまり考えずにスターライトと水を混合したため、実験で扱った濃度差が思ったよりも小さく、浸透圧による水溶液の高さの増加が観察できなかった。
- ・気温が低い冬の夕方に実験したため、浸透圧による堆積移動が小さくなり、観察しにくかった。

これらが実験に失敗した原因である。

予備実験から、温度測定の方法と材料の配合比率におけるボンドの量の調整に不備があることがわかった。これらを基にして本実験を行っていく。

4.本実験

[実験 1] スターライトの作成条件の変更

条件を変更してスターライトを作成し、それぞれをガスバーナーで下から加熱しながら上から温度を赤外線温度計で計測し、加熱前と加熱後のスターライトの温度差を耐熱性の指標とした。ここでは30秒後と1分後の温度を調べた。

a) スターライトの乾燥日数の変更

スターライトを作成する過程での乾燥の日数を1日、3日、5日、7日に変更してスターライトを作成した。

b) 材料比の変更

材料であるコーンスターチと重曹を、コーンスターチと重曹の総質量を一定にして、ボンドはそれぞれ固まるまで加え、10:1から1:10、2:8、4:6、5:5、6:4、8:2に質量比を変更し、スターライトを作成した。

[実験 2] ヨウ素デンプン反応

- (i) コーンスターチ 20g
- (ii) コーンスターチ 20g とボンド 19g を混ぜ合わせたもの
- (iii) (ii)を加熱したもの

の3つにヨウ素溶液を2滴加え、ヨウ素デンプン反応による色の変化を観察した。

[実験3] スターライトの長時間加熱

重曹2gのスターライトと重曹を入れないスターライトをつくり、それぞれガスバーナーで10分間加熱して、温度上昇の違いを調べた。

5.結果

[実験1] スターライトの作成条件の変更

a) 乾燥日数の変更

表2より、乾燥日数が1~7日間の間では、乾燥日数が長くなるほど、温度上昇が小さくなることがわかる。

表2 乾燥日数の変更による温度上昇の変化

| 乾燥日数 | 1日 | 3日 | 5日 | 7日 |
|-----------|------|------|------|------|
| 30秒後 (°C) | 31.2 | 31.6 | 24.9 | 28.0 |
| 1分後 (°C) | 34.0 | 35.0 | 25.0 | 28.0 |
| 温度差 (°C) | 2.8 | 3.4 | 0.1 | 0 |

b) 材料比の変更

表3より、コーンスターチの質量の割合が大きいものほど、温度上昇が小さくなることがわかる。

表3 材料比の変更による温度上昇の変化

| コーンスターチ：重曹(g比) | 1：10 | 2：8 | 4：6 | 5：5 | 6：4 | 8：2 | 10：1 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 30秒後の温度(°C) | 67.0 | 44.1 | 30.2 | 23.6 | 24.2 | 22.8 | 21.1 |
| 1分後の温度(°C) | 84.6 | 65.3 | 45.3 | 30.5 | 30.0 | 26.1 | 23.0 |
| 30秒後と1分後の温度差(°C) | 17.6 | 21.2 | 15.1 | 6.9 | 5.8 | 3.3 | 1.9 |

[実験2] ヨウ素デンプン反応

(i) 青紫色のヨウ素デンプン反応を示した。

(ii) 赤紫色のヨウ素デンプン反応を示した。

(iii) 赤紫色のヨウ素デンプン反応を示した。

ボンドを加えたことで青紫色から赤紫色へと色が変わったことがわかる。

[実験3] スターライトを重曹ありと無しで分けて長時間加熱をした。実験結果を図3に表す。

図3より、1分後ではコーンスターチのみのスターライトの方が耐熱性が高いが、2分後からでは重曹ありのスターライトの方が耐熱性が高いということが分かる。

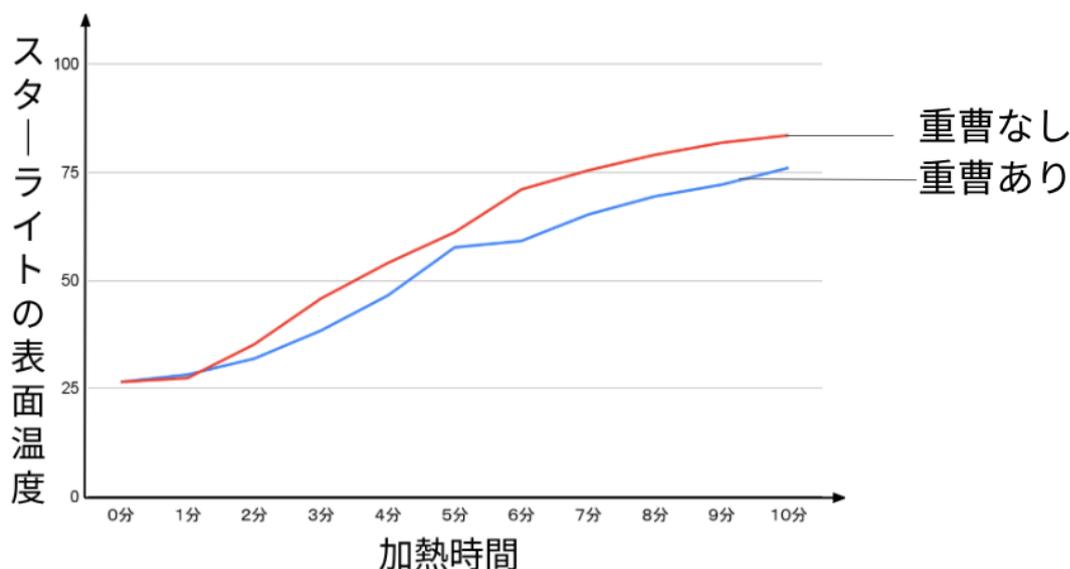


図3 加熱時間と表面温度（重曹ありとなし）

6.考察

[実験 1] スターライトの作成条件の変更についての考察

- ・表 2 より、乾燥日数が長いほど、温度上昇が小さかったことから、水は空気に比べ熱伝導率が大きく、スターライトの水分含有量が多いと相対的に熱が伝わりやすくなってしまふということが考えられる。

- ・表 3 より、コーンスターチの割合が大きいほど温度上昇が小さかったことから、重曹から発生した二酸化炭素の熱伝導率の低下より、コーンスターチのみによる熱伝導率の低下の方が大きいと考えられる。

[実験 2] ヨウ素デンプン反応実験についての考察

結果から、ボンドを加える前後で、

①コーンスターチのアミロース鎖が切れることにより短くなった。

②アミロースがアミロペクチンのようなより大きい分子になった。

という 2 つの場合が考えられる。

①の場合、アミロース鎖が切れることにより、原子の振動が伝わりにくくなり、温度が伝わりにくくなったことで耐熱性が強くなったと考えられる。

②の場合、分子量が増加したことにより、分子間力による結合が強くなったことにより耐熱性が強くなったと考えられる。

[実験 3] 長時間加熱によって重曹ありのほうが耐熱性が大きいことについての考察

- ・重曹の熱分解によって二酸化炭素が発生し、その二酸化炭素の熱伝導率の低さが熱を伝えにくくしている。

- ・重曹が熱分解する際に熱が吸収されるために温度が下がる。

7.結論

- ・1 つ目の仮説については、コーンスターチ(アミロース)と重曹(炭酸水素ナトリウム)が加熱されて熱硬化樹脂が持つ架橋結合を形成しているのではなく、加熱時にコーンスターチの枝分

れ構造が増加して分子量が増えたため、ファンデルワールス力が大きくなり耐熱性が高いと考えられる。

・2つ目の仮説については、スターライトを長時間加熱することにより、加熱時に重曹から発生する二酸化炭素の量が多くなり、厚い層を形成していると考えられる。また、今回の二酸化炭素発生反応は吸熱反応であるため、耐熱性を高めることに影響を与えられられる。

8.今後の展望

[実験 1] 作成条件の変更実験

今回の実験では全てコーンスターチと重曹とボンドだけでスターライトを作成したが、コーンスターチ以外の物質でもより多くの枝分かれ構造が出来ないかどうかを調べる。

[実験 2] ヨウ素デンプン反応実験

今回はヨウ素デンプン反応の赤紫色があまり鮮明に観察できなかったため、反応の色がより鮮明になるように再度実験を行う。

[実験 3] 加熱時間の変更実験

今回の実験から、短時間加熱では二酸化炭素の発生が確認できたが、長時間加熱での二酸化炭素の実験はしていないため、10分間加熱(長時間加熱)の場合でも二酸化炭素の発生が持続しているか実験を行う。

9.謝辞

本研究に協力して下さった大手前高校の化学科の先生方、そして助言を行って下さった先生方のおかげで違う視点からの意見を得ることができ、研究をより深く考察する事ができました。ありがとうございました。

10.参考文献

10000°Cの超高温にも耐える幻の新素材は家庭にあるもので簡単に再現出来るという実験ムービー

<https://gigazine.net/news/20181227-super-material-starlite-rebuild/>

疑似スターライト

<https://hunir.wp.xdomain.jp/wp-content/uploads/2022/04/E7%96%91%E4%BC%BC%E3%82%B9%E3%82%B9%E3%82%BF%E3%83%BC%E3%83%E3%82%A4%E3%83%88%E3%81%AE%E4%BD%9C%E6%88%902019.pdf>

19.pdf

再生チョークの強度分析

1. 緒言

学校において広く使用されるチョークは、使用過程で粉末となり黒板の溝や床に落ち、多くの場合廃棄されている。しかし近年、この粉末を再利用できるという研究結果が報告されており、それに水を加えて乾燥させることで再びチョーク状に形成可能であることが示されている。しかし、その強度は市販の製品チョークより劣り、脆弱性が課題として残されている。本研究では粉末チョークがなぜ固まるのかを明らかにし、その過程に関与する要因を検討することで、より高強度な再生チョークの実現を目指した。

2. 実験手順

【用いた試薬】

炭酸カルシウム(キシダ化学, 1級)

せんたく糊(大阪糊本舗)

<予備実験 チョークを再形成する際に用いる型の決定>

型として以下のものを使用。

実験方法 チョークを砕き、粉末状にし、そこに水を混ぜて練ったものを用意した。3つの型を用いて再形成し、乾燥後の状態を比較することでどの型が最もチョークの再形成に適しているのかを調べる。

次の3つの型を用いた。

①紙粘土 ②プラバン ③ラップ

結果は次のようになった。

①乾きやすかったが、乾燥後の見た目が悪く、型を作るのにも時間がかかった。

②乾燥後の見た目は良く乾きやすかったが、型を作るのに時間がかかった。

③乾燥後の見た目は良くなかったが、乾きやすく型を作るのも容易だった。

これらの結果から、紙粘土とプラバンで作った型では、液体状のチョークを流し込む際に空気が入り込んでしまい、乾燥後のチョークの強度を下げる原因になると考えられる。よって今後の実験ではラップを用いて実験を行う。

仮説1 チョークの粉に水を混ぜると固まるのは元のチョークに含まれている粘結剤（のりの役割を果たすもの。以下「のり」とする。）が原因である。

この仮説を検証するために以下の実験を行った。

<実験1 のりと炭酸カルシウムの結合の関係を調べる>

実験方法

炭酸カルシウムの粉と水を混ぜたものをラップを用いてチョークの形に形成し、その状態のまま乾燥させることでチョークを再形成する。このときに水以外にのりも加える場合(①)と加えない場合(②)でどのような差があるかを比較する。のり以外の条件を揃えるために粉の量は12g、加える水の量は5gで統一した。また、炭酸カルシウムの粉の代わりに市販チョークを砕いて粉末状にしたもの(③)を使い、上に述べた条件がそもそもチョークを再形成するのに適しているのかを確認する。

使用した量

①炭酸カルシウムの粉 12g 水 5g のり 0.3g

- ②炭酸カルシウムの粉 12g 水 5g のり 0g
- ③市販チョークの粉 12g 水 5g のり 0g
- (③について、チョークの粉にはもともとのりの成分が含まれている。)

仮説2 水の量を増やすとチョークの強度は弱くなる。

この仮説を検証するために実験2を行った。

<実験2 水の量と形成後のチョークの状態の関係を調べる>

実験方法 実験1と同じ手順で、今回は加える水の量を変化させた。水以外の条件は、すべて実験1の③と同じである。

使用した量

- ①市販チョークの粉 12g 水 2.5g
- ②市販チョークの粉 12g 水 2.7g
- ③市販チョークの粉 12g 水 3.0g
- ④市販チョークの粉 12g 水 6.0g

仮説3 のりの量を増やすとチョークの強度も上がる。

この仮説を検証するために以下の実験を行った。

<実験3 強度分析>

使用後のチョークの粉（黑板下の溝から回収したもの。）にのりと適量の水を加えてチョークの形に成形し、自然乾燥させたものを再生チョークと呼ぶ。

強度分析 [1]

I.机2つを3.5cm間隔に設置し、その間に再生チョークを置く。

使用した再生チョークに含まれるのりの量は、①0g ②1.6g ③2.4g ④0gである。

II.再生チョークの中央に紐をかけ、その先におもりを吊るす。

III.それぞれの再生チョークが折れる際のおもりの質量を調べる。

※①～③は使用後のチョークの粉、④は市販チョークの粉を用いた。

また、のりの量は先行研究を参考にした。

※紐の太さは3.3mmで統一した。

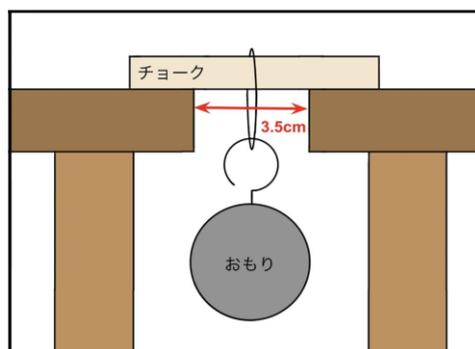


図1 強度分析[1]

強度分析 [2]

I. 使用後チョークの粉を用いて、のりの割合を変化させた7種類の正方形型(1辺 5.5cm)の再生チョークを作成した。変化させたチョークののりの割合は、0%、0.1%、0.5%、1.0%、2.5%、5.0%、7.5%である。

II. 紙粘土と画鋸を組み合わせて作った土台を再生チョークの上に乗せ、その上におもりを乗せる。

III. それぞれの再生チョークが割れる際のおもりの質量を調べる。

※正方形型チョークの作成方法

形成するまでの手順は実験1と同じで、形成する際にプラバンで作成した型に流し込み、乾燥させる。

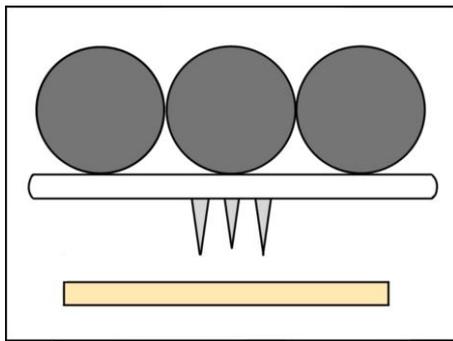


図2 強度分析[2]

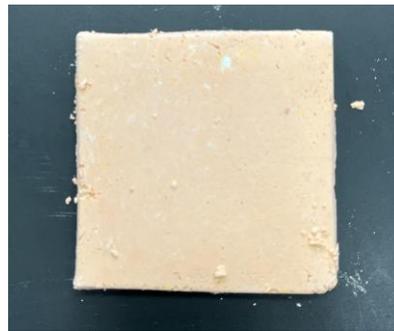


図3 再生チョーク(のり0%)

3. 結果

結果は次のようになった。

<実験1 のりと炭酸カルシウムの結合の関係を調べる>

①と③(炭酸カルシウムの粉に水とのりを加えたもの)は固まり、②(のりを加えなかったもの)は固まらなかった。

<実験2 水の量と形成後のチョークの状態の関係を調べる>

加える水の量が増えるほど乾燥にかかる時間は多くなったが、乾燥後のチョークの黒板への発色や消しにくさ、書きやすさなどの性質に差異はなかった。

<実験3 強度分析>

強度分析 [1]

①は 2000g、②は 5000g、③は 6550g、④は 2300g で割れた。

強度分析 [2]

のりが0%のものは、3050gで割れたが、その他は割れずに、画鋸が奥まで刺さってしまい、測定できなかった。

4. 考察

<実験1 のりと炭酸カルシウムの結合の関係を調べる>

炭酸カルシウムの粉からチョークを形成するにはのりが必要であることがわかった。

<実験2 水の量と形成後のチョークの状態の関係を調べる>

結果から、乾燥によりチョークに含まれる水分がすべて蒸発したと考えられる。

つまり、チョークを再形成するときに加える水の量は形成後のチョークの状態に関係ない。

<実験3 強度分析>

強度分析 [1]

①と④の結果から、のりを加えなかった再生チョークは、市販チョークよりも脆くなった。

これは黒板に書いた際に粘結剤が黒板に張り付いてしまい、元のチョークに含まれていた粘結剤の量よりも少なくなったことが原因であると考えられる。

また①～③の結果から、加えるのりの量を増やせば増やすほど、再生チョークの強度も強くなる。

※①～③は使用後のチョークの粉、④は市販チョークの粉を用いた。

のりの量：①と④はなし、②は 1.6g、③は 2.4g

強度分析 [2]

のりを加えていたチョークを割ってみると、中は湿っていて、柔らかかったため、測定できなかったのは、乾燥不足が原因である。のりが加わったことで、蒸気圧降下が起こり、水が蒸発しにくく、乾燥しにくくなったと考えられる。

5. 結論

- ・のりの量を増やすと、再生チョークの強度が上がる。
- ・水の量は、再生チョークの乾燥時間や形成しやすさには影響するが、強度には影響しない。

6. 参考文献

愛知県立時習館高校 SSH 化学部チョーク班

http://kbrs.html.xdomain.jp/R04/posterR04_08.pdf

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導いただきました大手前高校化学科の先生方に深く感謝いたします。また、本研究の様々なところでご助言いただきました方々に感謝いたします。

炎色反応を用いたモル濃度の特定

1. 緒言

炎色反応とはアルカリ金属・アルカリ土類金属、または揮発しやすい塩などを炎の中に入れると炎にその元素特有の色がつく反応であり、花火の着色などに利用されている。2年生の無機化学の授業で炎色反応について習ったが、その時混合金属の炎色反応はどのように観察できるのだろうかと疑問に思った。そして未知の混合金属を燃やした時、その発生した炎色反応から混合金属の含有量の割合が分かるのではないかと考え、実験を進めていくことにした。

2. 実験方法

○[用いた器具]

①カラーコンパス

→光の波長(横軸)と分光値(縦軸)を計測する器具 ※分光値:光の強さ

②遠心分離機 →飽和水溶液の作成時に利用



〈カラーコンパス〉

○[用いた試薬]

①塩化リチウム(LiCl) (キシダ株式会社 1 級)

②塩化銅(II)(CuCl₂) (キシダ株式会社 2 級)

③塩化カリウム(KCl) (キシダ株式会社 1 級)

④塩化ナトリウム(NaCl) (キシダ株式会社 1 級)

⑤メタノール(CH₃OH) (キシダ株式会社 1 級)

※金属塩化物を用いた理由

塩化物イオンは使用した金属イオンと反応し、沈殿を形成したりしないから。

○[金属塩化物水溶液の作成]

(i) 目的の金属塩化物の必要な量を電子天秤を用いて測る。

(ii) 試験管に入れ、全体の体積が 20mL になるように純水を入れる。

(iii) 試験管をよく混ぜ、目的のモル濃度の水溶液を作製する。

3. 実験結果と考察

○仮説 1

純物質の炎色反応の分光値と波長を計測すると、それらの値から金属塩化物の含有量が特定できるのではないかと考えた。

○[実験 1]純物質の炎色反応

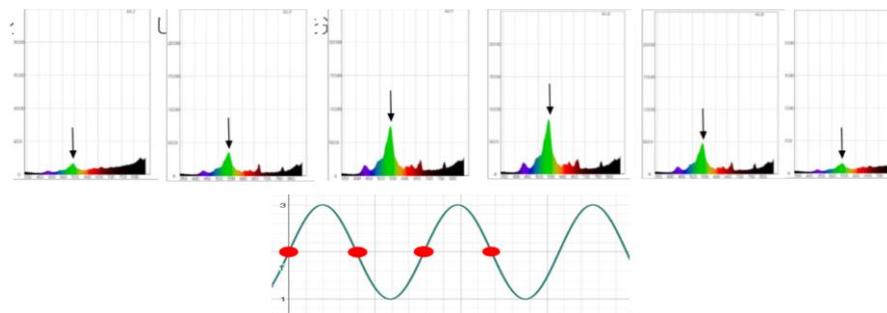


図 1 塩化銅(II)水溶液の炎色反応による分光値の変化の推移

例として塩化銅(II)水溶液を考える。図1の6つのグラフから分かるように時間経過とともに緑色の波長が左から順に振動している。この中で、最もピークが大きい瞬間のピーク強度を分光値として採用していくことにした。

○結果

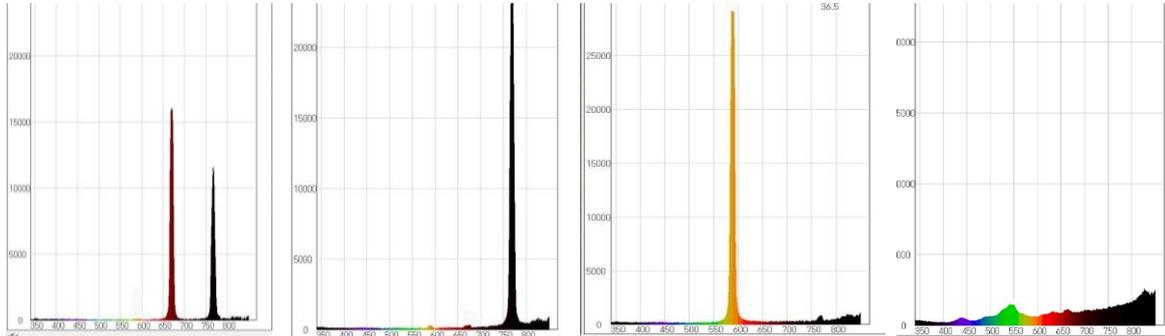


図2 各金属塩化物水溶液における炎色反応の結果

| 溶液 | 塩化リチウム水溶液 (1.0mol/L) | 塩化カリウム水溶液 (1.0mol/L) | 塩化ナトリウム水溶液 (1.0mol/L) | 塩化銅(II)水溶液 (1.0mol/L) |
|--------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ピークの波長 | 665nm, 765nm | 770nm | 595nm | 545nm |

表1 炎色反応における金属塩化物水溶液と波長の関係

金属の種類が1種類のみときは文献通りの波長が観察できた。しかし炎の形や室温などの外的要因により実験条件が変わることで、分光値の大きさが異なることが問題点であると分かった。

○仮説2

ある一つの金属塩化物の炎色反応における分光値を基準として、分光値の比率を取れば金属塩化物の含有量が特定できるのではないか。

そこで混合溶液の燃焼時における、分光値の比を確認することにした。

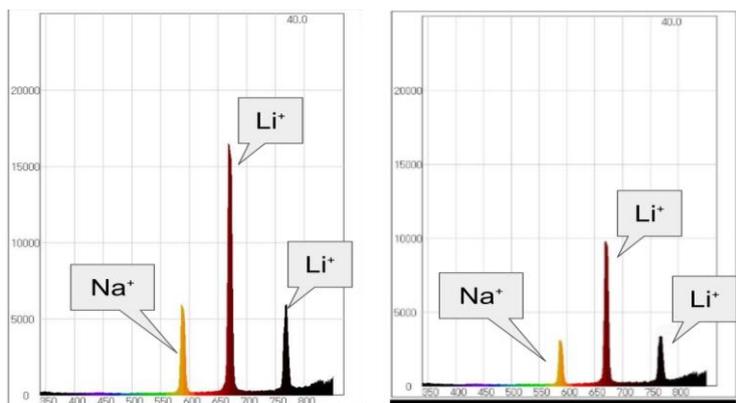


図3 塩化ナトリウムと塩化リチウムの混合水溶液の炎色反応の結果の比較

| | | |
|-------|------------------------------|------------------------------|
| 分光値の比 | Na:Li:赤外線 =1.00:2.75:1.00 | Na:Li:赤外線 =1.00:2.82:1.14 |
|-------|------------------------------|------------------------------|

表2 炎色反応の結果における分光値の比の関係

分光値の大きさは外的要因に左右されたとしても、分光値の比は外的要因の影響を受けにくいしたがって、混合溶液においてはある1つの金属塩化物を基準として、濃度を求めたい金属塩化物との比を取ることで濃度特定を目指した。

◎分光値の基準となる物質の選定

基準とする物質は分光値が狭い範囲で突出している、すなわちピークがシャープに出ているものが好ましい。

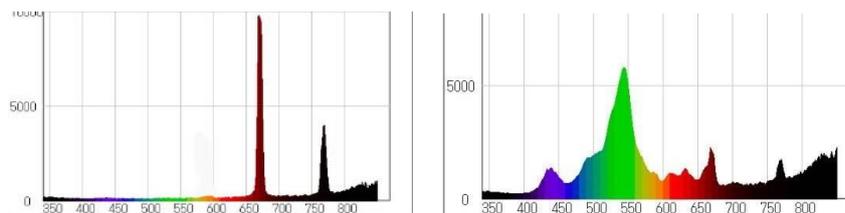


図4 塩化リチウム水溶液と塩化銅(II)水溶液の炎色反応の結果

2つの図を比較すると塩化リチウム水溶液が塩化銅(II)水溶液より基準にする物質として望ましいと考えられる。以後の実験では塩化リチウム水溶液の分光値のピークを基準として実験を進めていくことにした。

○[実験2]混合物の炎色反応

塩化リチウム水溶液と異なる金属イオンが含まれている水溶液を混合し、分光値の比を計測した。

◎実験2-1 塩化リチウムと塩化ナトリウムの混合水溶液

塩化リチウム水溶液の濃度を1.0mol/Lで固定した。

塩化ナトリウム水溶液の濃度を1.0,2.0,3.0,4.0mol/Lと、飽和水溶液(6.1mol/L)の5種類の水溶液を用いて実験を行った。

○結果

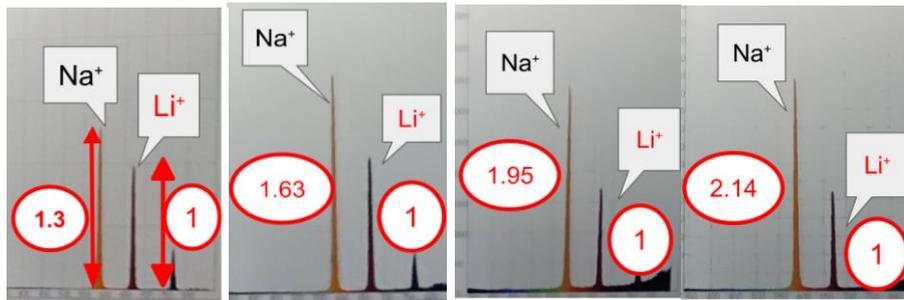


図5 塩化リチウムと塩化ナトリウムの混合水溶液の炎色反応の結果

| | | | | | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| 塩化ナトリウム水溶液 | 1.0mol/L | 2.0mol/L | 3.0mol/L | 4.0mol/L | 飽和(6.1mol/L) |
| 分光値の比 Na:Li | 1.30:1.00 | 1.63:1.00 | 1.95:1.00 | 2.14:1.00 | 2.14:1.00 |

表3 塩化ナトリウム水溶液における濃度と分光値の関係

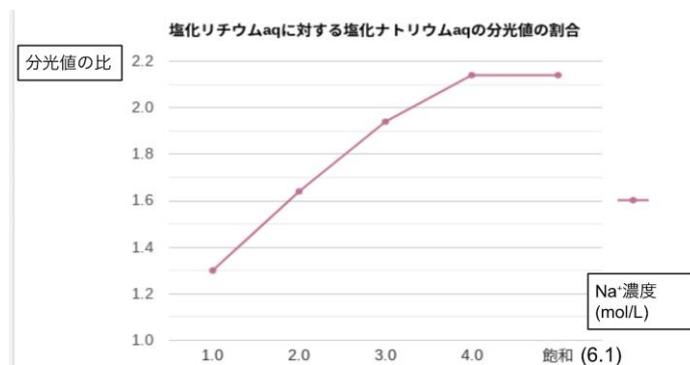


図6 表3をグラフにまとめたもの

○考察1

1.0～4.0mol/Lまでは塩化ナトリウム水溶液の濃度と分光値の比にある程度相関が見られることから、この濃度の範囲ではモル濃度の推定は可能であると考えられる。

4.0mol/Lを超えた濃度であると、分光値の比が一定であるため、モル濃度の予測が困難であると考えられる。

○考察2

塩化ナトリウムと塩化リチウムの混合溶液において4.0mol/L～飽和の濃度で、分光値の比が一定になる理由について文献より、塩化ナトリウム水溶液における炎色反応がどのようにして起こるかを確認する。

- ①水溶液中のイオンが加熱によって運動エネルギーが増大し、高速でイオン同士の衝突が起こる。
- ②衝突時、塩化物イオン Cl^- からナトリウムイオン Na^+ へ電子の移動が起き、わずかな時間だけナトリウム原子 Na 、塩素原子 Cl となる
- ③ナトリウム原子で電子の遷移が起こる。具体的には基底状態で $3s$ 軌道にいる電子が $3p$ 軌道や $4p$ 軌道に遷移する。
- ④遷移状態ではエネルギー的に不安定であるため、すぐにもとの基底状態に電子が戻る。このときのエネルギー差 ΔE によって光エネルギーが発生し、波長 595nm の光が観測される。

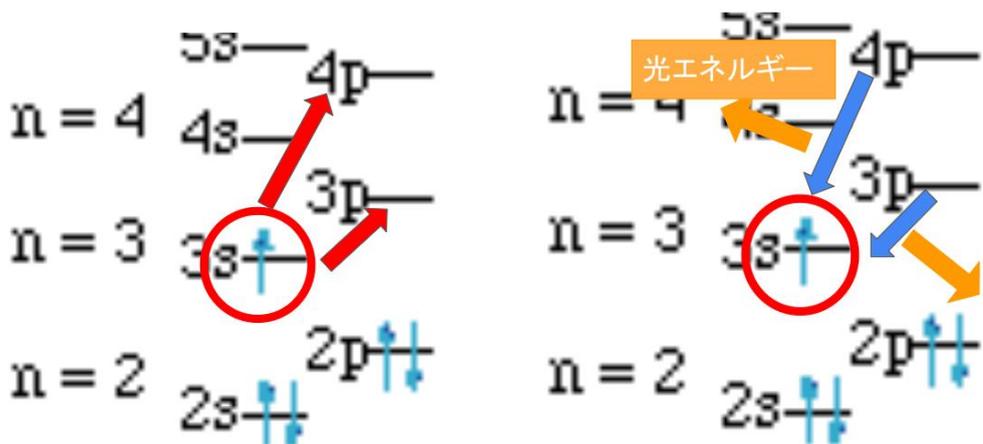


図7 ナトリウム原子の電子の遷移の様子（参考資料⑦より）

考察をしていくにあたって、③と④の過程に着目した。

ナトリウムの遷移状態において、基底状態よりも最外殻電子は外側に位置している。衝突したときには塩素原子も生成しており、塩素の電気陰性度は 3.2 と全元素の中で高い数値である。したがって、遷移状態にある電子を塩素原子が奪い取るのではないかと考えた。この反応が起こった場合、④の過程が生じないこととなるため、濃度が高ければ高いほど、炎色反応が抑制されると思われる。

以上の理由から、分光値の比が一定の値に収束していくのではないかと考えた。

◎実験 2-2 塩化リチウムと塩化カリウムの混合溶液

実験 1 と同様に塩化リチウム水溶液の濃度を 1.0mol/L で固定した。

塩化カリウム水溶液の濃度を $1.0, 2.0, 3.0, 4.0\text{mol/L}$ と、飽和水溶液の 5 種類の水溶液を用いて実験を行った。

○結果

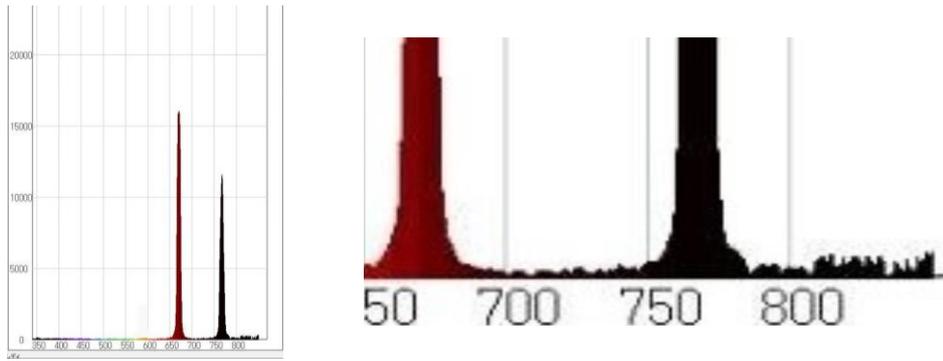


図 8 塩化リチウムの炎色反応の結果とそれを拡大したもの

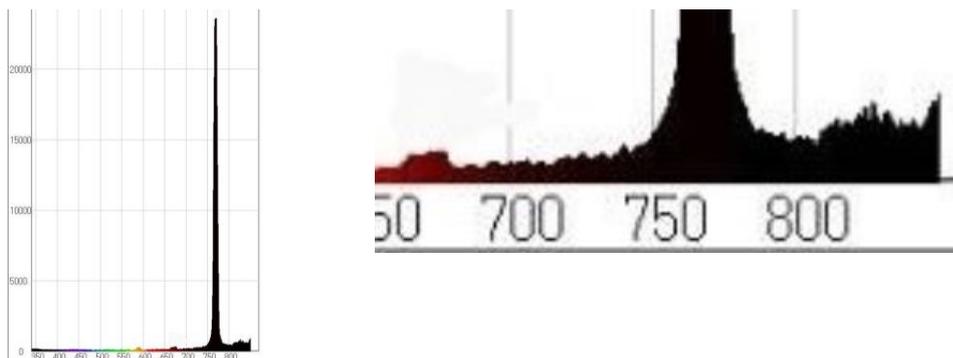


図 9 塩化カリウムの炎色反応の結果とそれを拡大したもの

上記の 2 つの水溶液を混ぜ合わせて分光値の比を取ることを試みた。

しかし、2 つのグラフを拡大した 2 枚の写真から分かるように 760nm の波長のピークが重複していた。よって、2 本の波長の分光値の比をとってもその比がリチウムイオンとカリウムイオンの比と断言することができないので、塩化リチウムの定量実験は行わないことにした。

◎実験 2-3

塩化リチウムと塩化銅(II)の混合溶液

実験 1 と同様に、塩化リチウム水溶液の濃度を 1.0mol/L で固定した。

塩化銅水溶液の濃度を 1.0,2.0,3.0,4.0mol/L と、飽和水溶液(5.6mol/L)の 5 種類の水溶液を用いて実験を行った。

○結果

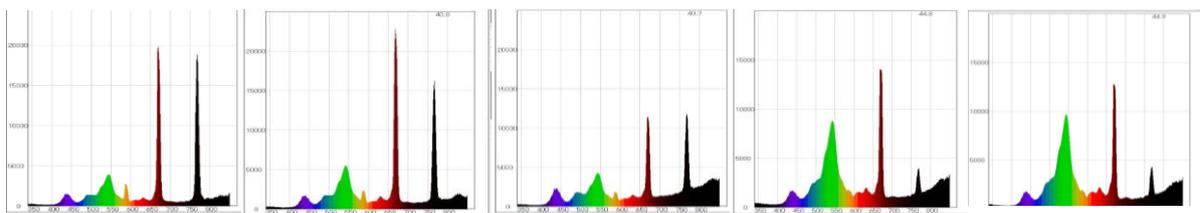


図 10 塩化リチウムと塩化銅(II)の混合水溶液の炎色反応の結果

| | | | | | |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| 塩化銅(Ⅱ) | 1.0mol/L | 2.0mol/L | 3.0mol/L | 4.0mol/L | 飽和 (5.6mol/L) |
| 分光値の比 Cu:Li | 0.20:1.00 | 0.23:1.00 | 0.33:1.00 | 0.58:1.00 | 0.72:1.00 |

表 4 塩化銅(Ⅱ)水溶液における濃度と分光値の関係

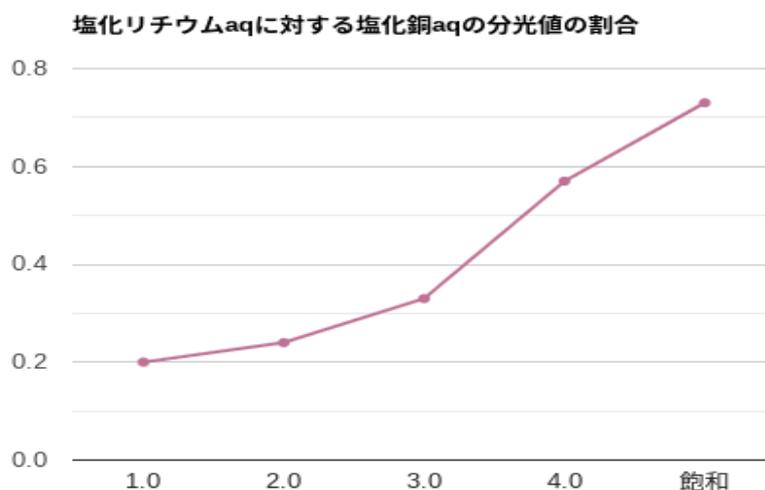


図 11 表 4 をグラフにまとめたもの

○考察 3

分光値の比率と濃度にある程度相関があることから概ね塩化銅(Ⅱ)水溶液のモル濃度が予測できる。ただし、試行ごとに結果が均一ではないため再現性はやや欠けると考えられる。

4.まとめ

塩化リチウム水溶液を基準の物質にした場合、塩化ナトリウム水溶液と塩化銅(Ⅱ)水溶液の濃度の予測は、1.0mol/L～4.0mol/L、飽和の間において概ね可能である結果が得られた。一方、塩化カリウム水溶液のモル濃度の予測は 760nm の波長が重複してしまうので、モル濃度の予測が困難であると考えられる。

5.今後の課題

塩化カリウム水溶液のモル濃度の予測を可能にするために、基準となる物質を塩化リチウム水溶液から変更して実験を行う必要がある。また、実験の試行回数を増やし、それらの結果からより正確性のあるデータを作成する必要がある。

6.参考文献

- ・①金属を燃やすと炎に色がつく!?!リチウムから赤い炎が出るのはなぜ?【それって何なん?相談所】

<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fkindaipicks.com%2Farticle%2F002725&psig=AOvVaw2brZGdaa327Gd9v3tZ59li&ust=1750677316246000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CBQQjRxqFwoTCJCHz7HzhI4DFQAAAAAdAAAAABAE>

- ・②カラーコンパスMFモデル取扱説明書株式会社A Tシステム https://colorcompass.jp/wp-content/uploads/2021/05/colorcompass_mf.pdf

- ・③炎色反応の発光順序に関する評価方法の検討
https://www.amaki.okayama-c.ed.jp/wordpress/wp-content/uploads/2021/03/2015_35-55.pdf

- ・④炎色反応の実験結果
<https://katakago.sakura.ne.jp/chem/flame/kekka.html>

- ・⑤【花火の種類】は何がある?日本の夏の風物詩を徹底解説!
https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fthegate12.com%2Fip%2Farticle%2F399&psig=AOvVaw3vEY_a7eERpkaL9xLiJoC3&ust=1750680846735000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CBcQjhxqFwoTCJCcoMGAhY4DFQAAAAAdAAAAABAE

- ・⑥下敷き(炎色反応と遷移元素)
<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.gakusan.com%2Fhome%2Finfo.php%3Fcode%3D0000002945668&psig=AOvVaw2VevmtDcj-FsG2P-QTWgGz&ust=1750681861539000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CBcQjhxqFwoTCOjj36yEhY4DFQAAAAAdAAAAABAE>

- ・⑦理系大学受験 化学の新研究 第三版