めっき技能士学科試験(4)

—応用および計算—

The Theory Test in the Qualifying Examination for the Plating Technicians (Part IV) —Application and Calculation—

山 崎 龍 一*

Ryuichi Yamazaki

めっき技能士検定を受ける人への実際の手引きとなるよう、過去に学科試験に出題された試験問題を取りあげ、電気めっき関係の応用、計算などの問題を中心に考える。

5. 濃度の計算

〔問〕

- 問1. pH1.0の塩酸を100倍に薄めると pHは約3.0になる。
- 問2. pH3.5の標準溶液を純水で2倍に薄めたら pH が4.5になった。
- 問3. pH7.0の標準溶液を純水で2倍に薄めたら、pH6.0になった。
- 問4. 温度18°C、濃度 $1/10$ N (規定)において硫酸は電離度58%であるから強酸であり、リン酸は電離度26%になるので弱酸である。
- 問5. 工業用濃塩酸(34%、比重1.17)をうすめて10%希塩酸を作りたい。容量比で濃塩酸と水とどんな割合にすればよいか。
- 問6. 1000 l のニッケルめっき液に pH 調整のために濃塩酸を50cc加えた。これは $\text{NiCl}_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ をいくら加えたことに相当するか。ただし、濃塩酸は12Nである。

〔解説〕

問1～問5までは、pH と濃度に関係した問題です。pH および電離度に関する説明は現パー65-9の26ページにありますのでそれを参照していただくとして簡単に説明しておきましょう。

pHの定義には物理化学的な意味をもった、水素イオン濃度または水素イオン活量による定義と、JIS Z 8802で定められた標準液とのpHの差を起電力の差として定義したものがありますが、通常めっきや排水処理などに使用する範囲ではほとんどその結果には差がありません。

水素イオン濃度または水素イオン活量からの定義は、次のようにされています。

$$\text{pH} = -\log f \cdot \text{C}_{\text{H}^+} = -\log a_{\text{H}^+}$$

ここで f は活量係数、 C_{H^+} は水素イオン

* 神奈川県工業試験所、応用化学部無機科
〒236 神奈川県横浜市区金沢区昭和町3173
☎045 (771) 1301

* Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture
3173, Showa-machi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236

濃度, a_{H^+} は水素イオン活量と呼んでいます。

一般に強電解質で、厳密にあつかわれない場合には、活量係数を1として、 $pH = -\log C_{H^+}$ すなわち、一般に書かれている $pH = -\log [H^+]$ で用いています。

水素イオン濃度 $[H^+]$ は、1,000ml 中のグラムイオン数で表わされます。

pH は、水素イオン濃度の大小を表わす符号で、水素イオン指数とも呼ばれています。水溶液中においては、水分子は一部解離して H^+ と OH^- になっていますが、中性の水溶液では H^+ と OH^- とが同量ずつ存在しており、酸性では H^+ が多く、アルカリ性では OH^- が多く存在しています。

水は電離説によって H^+ と OH^- に電離しており、質量作用の法則によると次の式が成立します。

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = k$$

この場合、 H^+ と OH^- とに電離する割合は極めて少なく、それに対し電離していない

H_2O は多量に存在するので、一定の条件下では H_2O を一定とみなして、次の式のようになります。

$$[H^+][OH^-] = k$$

この k の値は常温において 1×10^{-14} をとります。

純粋の水は中性で、 $[H^+]$ と $[OH^-]$ が等しく、 $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ 、同じく $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ です。

ここで、 $pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$ 、 $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ 、 $[]$ = グラムイオン/l、の関係をよく覚えておいて下さい。

水素イオン濃度が0.1すなわち 10^{-1} の液は pH 1 であり、 $[H^+] = 1 \times 10^{-2}$ の液は pH2 になります。pH が1違うということは水素イオン濃度で10倍違うということです。

表2に pH と濃度の関係を掲げておきます。

水素イオン濃度を pH になおしたり、pH を水素イオン濃度になおしたりすることは、排水処理などでよく行なわれます。最近は函

数電卓が普及しておりますから対数計算のできる計算機なら簡単に計算できますが、対数表を使用する計算例をあげておきましょう。

水素イオン濃度を pH になおすには、次のようにします。

例えば、 $[H^+] = 3.5 \times 10^{-8}$ のときの pH は $\log [H^+] = \log (3.5 \times 10^{-8}) = \log 3.5 - 8$ 、 $\log 3.5$ を対数表でひくと 0.544 ですから、 $0.544 - 8 = -7.456$ 、 $pH = -\log [H^+] = 7.456$ となります。

逆に pH3.5 の溶液の水素イオン濃度は幾つになるでし

表2 pH値、規定度および濃度

pH値	規定度(N)	濃度 (%)
		H_2SO_4 HCl
0	1.0	4.95 3.64
1	0.1	0.495 0.364
2	0.01	0.0495 0.0364
3	0.001	0.00495 0.00364
4	0.0001	0.000495 0.000364
5	0.00001	0.0000495 0.0000364
6	0.000001	0.00000495 0.00000364
7	中 性	
8	0.000001	$NaOH$ 0.000004% 0.000004
9	0.00001	0.00004
10	0.0001	0.0004
11	0.001	0.004
12	0.01	0.04
13	0.1	0.4
14	1.0	4.0

よう。

$\log[H^+] = -3.5$ ですから、 $\log[H^+] = 0.5$
 -4 、 -4 は $\log 10^{-4}$ で、 0.5 を対数表で逆に
 ひくと、 3.162 ですから $[H^+] = 3.162 \times 10^{-4}$
 となります。

余談になりますが、これらの計算は排水処
 理の際の沈降処理に応用できます。例をあげ
 て計算してみますが興味のない人はとぼして
 読んでかまいません。

水に難溶性の塩 AB が A^+ と B^- に電離
 する場合の平衡は、質量作用の法則から $[A^+]$
 $[B^-] = k$ とすることができ、このときの k を
 溶解度積といいます。

例えば、 Fe^{2+} を中和沈降処理で Fe^{2+} を 1
 ppm以下にしたいが、そのときの pH はどの
 位にすればよいか、というようなとき、

$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$ の反応を用い、 Fe
 $(OH)_2$ の溶解積と pH の関係を用いれば簡
 単に求めることができます。

鉄 1 ppm というのは 1 l 中に $1 \times 10^{-3}g$ の
 鉄が存在しているわけですから、グラムイ
 オン濃度 $[Fe^{2+}]$ にするには、濃度を原子量で割
 ってやります。 $[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-3} / 55.8 = 1.79$
 $\times 10^{-5}$ 、すなわち鉄 1 ppm は 1.79×10^{-5} グ
 ラムイオン/l です。 $Fe(OH)_2$ の溶解度積は
 1.8×10^{-15} 位とされており、この値を使うと
 と $[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-15}$ となりますから、

$$[Fe^{2+}] = \frac{1.8 \times 10^{-15}}{[OH^-]^2} = 1.79 \times 10^{-5}$$

を計算すればよいわけです。すると

$$[OH^-] = \left(\frac{1.8 \times 10^{-15}}{1.79 \times 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{2}} \div 1 \times 10^{-5}$$

となり、 $[OH^-]$ が 1×10^{-5} 必要だとい
 うことになります。ここで、 $[H^+][OH^-] = 1 \times$
 10^{-14} という関係がありますから

$$[H^+] = 1 \times 10^{-14} / [OH^-] = 1 \times 10^{-14} /$$

$$1 \times 10^{-5} = 1 \times 10^{-9}$$

$pH = -\log[H^+] = -\log[1 \times 10^{-9}] = 9$ で
 pH9 以上にすれば、残留鉄イオンは 1 ppm に

なるはずで。

さて、問題にもどりましょう。問 1 は pH 1
 ですから、 $[H^+]$ は 1×10^{-1} です。これを
 100倍にうすめるわけですから、 $1 \times 10^{-1} / 100$
 $= 1 \times 10^{-3}$ で pH は 3 となります。pH が 1
 異なると濃度では 10倍異なるということだす
 ね。

問 2 は pH3.5 と pH4.5 ですから pH で 1
 違います。ですから問 1 と同じように考えれ
 ば、2 倍でなく 10倍にしなければならな
 いはずで。では 2 倍に薄めたらいくつになるで
 しょう。pH3.5 は $[H^+] = 3.162 \times 10^{-4}$ で、
 これを 2 で割った濃度ですから $[H^+] = 1.581$
 $\times 10^{-4}$ で、これを pH になおすと pH3.8に
 なります。

問 3 はなんでもない問題ですが、ときどき
 ひっかかる人がいます。問 2 のように計算す
 ると pH 7.3 になり、数値が違うので誤りだ
 ということはすぐわかりますが、このように
 解いた人は、問題が pH 7 の溶液を純水で 10
 倍にうすめると pH 8 になる、となっている
 とまちがってしまいます。

純水の pH は 7.0 で $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ 、 $[OH^-]$
 $= 1 \times 10^{-7}$ と同じ濃度の $[H^+]$ と $[OH^-]$ を含
 んでおり、pH 7.0 の標準溶液もまた $[H^+] =$
 1×10^{-7} ですから $[OH^-]$ も 1×10^{-7} のはず
 です。同じ濃度のものをいくら加えても希釈
 にはならないわけで pH は変わりません。

では次に、pH 5 の溶液を純水で 1000 倍に
 うすめたらどうなるでしょうか。また pH 5
 の溶液と pH 6 の同じ溶液を 1 対 1 で混ぜた
 らどうなるでしょう。pH 5 の溶液の水素イ
 オン濃度は 1×10^{-5} です。これを 1000倍にう
 すめると 1×10^{-8} になります。pH は 8 とい
 うことになりますが、これは少し変ですね。
 この方法でいくと酸を薄めてアルカリを作る
 ことができるということになってしまいま
 す。いままでの計算にどこか間違いがあった

のでしょうか。

実は、いままでの計算は簡便法で、全く正しいという方法ではないのです。いまの問題は、こうなります。pH 5 の溶液を 1000 倍に薄めるということは、pH 5 の溶液に対して純水 999 を加えてやることです。このとき、純水といえども $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ であるはずで、従って、次のように計算しなければならないのです。

$$[H^+] = \frac{(1 \times 10^{-5}) \times 1 + (1 \times 10^{-7}) \times 999}{1000} = 1.099 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(1.099 \times 10^{-7}) = 6.96$$

ただ、基準になる pH と水の pH 7 との濃度差以内の希釈倍率の場合には、ほとんど誤差が問題にならなかったので簡便法で計算してよかったのです。

表 3 酸、アルカリ、塩類の電離度 (0.1N)

塩	酸	HCl	0.92
硝	酸	HNO ₃	0.92
硫	酸	H ₂ SO ₄	0.61
リ	酸	H ₃ PO ₄	0.27
フ	化	H ₂ F ₂	0.13
酢	酸	CH ₃ COOH	0.013
ホ	酸	H ₃ BO ₃	0.0001
苛	性	KOH	0.91
苛	性	NaOH	0.91
水	酸	Ba(OH) ₂	0.77
ア	ン	NH ₄ OH	0.013
塩	化	KCl	0.85
塩	化	NaCl	0.84
塩	化	NH ₄ Cl	0.84
酢	酸	CH ₃ COOK	0.88
酢	酸	CH ₃ COONa	0.79
硫	酸	Na ₂ SO ₄	0.70
硫	酸	K ₂ SO ₄	0.72
塩	化	BaCl ₂	0.77
塩	化	ZnCl ₂	0.73
硫	酸	ZnSO ₄	0.40
硫	酸	CuSO ₄	0.39

この理由がわかれば、pH 5 と pH 6 の同じ水溶液の混合も簡単です。1 : 1 では

$$[H^+] = \frac{(1 \times 10^{-5}) \times 1 + (1 \times 10^{-6}) \times 1}{2} = 5.5 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log(5.5 \times 10^{-6}) = 5.26,$$

1 : 3 の混合なら

$$[H^+] = \frac{(1 \times 10^{-5}) \times 1 + (1 \times 10^{-6}) \times 3}{4}$$

$$\text{qH} = -\log(3.26 \times 10^{-6}) = 5.49$$

となります。

繰り返しますが、純水で希釈する場合、濃度差倍率以上の希釈倍率のときには注意して下さい。その場合、無限に pH 7 に近くなるはずで。

問 4 は電離度に関係した問題です。

NaCl などを水に溶かすと、Na⁺の陽イオンと Cl⁻の陰イオンを生じます。電解質が溶液中で陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)を生ずることを電離するといえます。

溶液中で電離する場合、電解質の全部がイオンになるものばかりではなく、分子のまま溶けている部分とイオンになっている部分とに分かれることがあります。この電離の割合は、電解質の種類や条件によって変わりますが、溶液中で電解質の何割かが電離しているかを示すのが電離度で、95%が電離していれば電離度 0.95 です。参考までに酸、アルカリ、塩類の電離度の例を表 3 に示します。

電離度の大きなものを強電解質、小さいものを弱電解質と呼んでいます。一般に電離度が 0.5 以上のものを強電解質、酸の場合には強酸、それ以下のものを弱電解質、酸の場合には弱酸と呼んでいます。

従って、問 4 の硫酸は 50% 以上の電離度なので強酸、リン酸 50% は以下なので弱酸に分類されます。

問 5 は、比重と濃度の問題です。

比重については前回説明しました。34%で

比重 1.17 の濃塩酸とはどんな状態でしょうか。例えば、容量で 1*l* としたとすると比重が、1.17 ですから、この塩酸の重量は 1.17kg あるはずで。一般に % は重量パーセントで表わされていますから、34% が塩酸ということとは 397.8g が塩酸であるということです。これをうすめて 10% 塩酸にするわけです。

いま 1*l* で計算してみますと、加える水の量を x とすると、

$$\frac{397.8}{1170 + x} \times 100 = 10$$

になればよいはずで。 x は 2808g、すなわち 2,808*l* 必要となるわけで、塩酸 1 に対して水 2,808 の容量が必要です。この薄められた 10% 塩酸の比重は、重さを体積で割ればよいわけですから、重さは $1170\text{g} + 2808\text{g} = 3978\text{g}$ で、体積は $1000\text{cc} + 2808\text{cc} = 3808\text{cc}$ で、 $3978/3808 = 1.045$ となります。

問 6 には規定度 (N) がでてきます。

規定度は濃度を表わす単位の一つですが、化学反応に関する濃度を表わします。規定度は、溶液 1*l* 中に含まれている溶質のグラム当量数であらわします。グラム当量とは原子量または分子量をその価数で割った「当量」をグラムで表わしたものです。例えば、硫酸 H_2SO_4 は分子量 98 で、酸としては 2 価で作用しますから、当量は $98/2 = 49$ で、これが 1 当量です。そして、これにグラムをつけた 49g が硫酸の 1 グラム当量ということになります。そして、1*l* の溶液中に H_2SO_4 として 49g、すなわち 1 グラム当量含まれている場合、この硫酸溶液は 1 規定、または 1 ノルマル (N) の溶液であるといえます。

これと似たものに、モル濃度というのがありますが、これは 1*l* 中に含まれるグラム分子数を表わします。硫酸の例でいいますと、1 グラム分子は 98g です。ですから 1*l* 中に H_2SO_4 として、98g 含んでいる硫酸溶液は 1 モル溶液と呼び、これは 2 規定の溶液ということになります。

塩酸の場合は分子量 36.5 がですから、HCl として 1*l* 中に 36.5g 含まれていると 1 モル溶液で、塩酸は酸として 1 価で働きますから、1 グラム当量は 36.5g で、1 モル溶液は 1 規定というわけです。

そこで 12N (ノルマル・規定) の塩酸というのは、1*l* 中に $36.5\text{g} \times 12 = 438\text{g}$ の HCl を含んでおり、Cl としては 423g 含有しているということになります。これを 50cc 加えたわけですから、HCl 又は Cl に換算しますと

$$\text{HCl} = \frac{438\text{g}}{1,000} \times 50 = 21.9\text{g}$$

$$\text{Cl} = \frac{426\text{g}}{1,000} \times 50 = 21.3\text{g}$$

になります。これが何グラムの $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に相当するかというのが問題です。

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分子量を計算してみますと、 $58.7 (\text{Ni}) + 35.5 (\text{Cl}) \times 2 + 18 (\text{H}_2\text{O}) \times 6 = 237.7$ になります。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は Cl が 2 つで構成されていますから、 $35.5 (\text{Cl}) \times 2$ が 237.7 に対応します。従って、Cl を基準にとれば $71 : 237.7$ 、HCl を基準にすれば $73 : 237.7$ の比率になります。いま、加えた HCl は 21.9g ですから、 $73 : 237.7 = 21.9 : x$ 、または Cl から計算すれば $71 : 237.7 = 21.3 : x$ という比例計算をすれば答えは求められます。 x は 71.3、すなわち、12N の塩酸 50cc の塩素は、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として 71.3g の塩素と等しいということになります。

この間の場合、濃度を求められているのではなく、量を求められているのですから、1000*l* のという量には関係ありません。ただこの問題の場合、各原子量を書いておけると親切なのですが。

では、次の問題を○か×で答えて下さい。

- 1) 30% の H_2SO_4 溶液 10kg を水 10kg で薄めれば、15% の H_2SO_4 溶液になる。
- 2) 30% の NaOH 溶液 100*l* を水で 300*l* に薄めたら、10% の NaOH 溶液になった。

(以下次号)