

高校生の疑問「pHが0より小さい酸の水溶液」に 注目した授業実践

Development of a chemistry teaching method to deepen high school students' understanding of acid solutions less than pH 0.

秋津 貴城^{a)} 松岡 雅忠^{b)} 川端 涼太^{c)}
Akitsu Takashiro Matsuoka Masatada Kawabata Ryota

要旨：高等学校の化学では、「酸と塩基の反応」の単元で、酸や塩基の強弱と電離度の大小、pHと水素イオン濃度や水の解離との関係を学習する。化学基礎の教科書では、室温での水のイオン積から出発して、主に水溶液中の水素イオン濃度の指数 (10^m mol/L) で説明されている。一般に、pHの値の範囲は0～14で扱われるため、その範囲から外れる水溶液のpHについて疑問をもつ生徒がおり、このことは、化学教育の分野で時に話題となる。そこで、新学習指導要領で述べられている確かな学力の育成や深い学びを実現するために、大学化学の視点を踏まえて、pHが0より小さい酸の水溶液を高等学校化学の授業で扱うことを検討した。本研究では、化学系学科に所属する大学1年生を対象として実施した実態調査の結果をもとに、まずpHとは何か、教科書の説明が成り立つのはどのような前提か、そして、pHが0～14の範囲外となる実例は何かなどに触れる、高校生向けの発展的な授業計画を立案・実施した。

キーワード：酸・塩基、pH、超酸、確かな学力の育成、深い学び

I. はじめに

1. 研究の動機

令和4年度より施行されている新高等学校学習指導要領では、基本的な考え方¹の1つとして、知識及び技能の習得と思考力、判断力、表現力等の育成のバランスを重視する従来の学習指導要領の枠組みや教育内容を維持した上で、知識の理解の質をさらに高め、確かな学力を育成することを掲げている。また、高等学校学習指導要領解説²では、授業改善の取り組みとして、「主体的・対話的で深い学び」の実現を掲げている。ここで、「深い学び」¹とは、習得・活用・探究という学びの過程の中で、各教科等の特質に応じた見方・考え方を働かせながら、知識を相互に関連付けてより深く理解したり、情報を精査して考えを形成したり、問題を見いだして解決策を考えたり、思いや考えを基に創造したりすることである。

「酸と塩基」の考え方は、化学教育で重要な位置を占める。中学校理科^{3,4}の第一分野では、「化学変化とイオン」の分野で水素イオンや水酸化物イオンのモデルを使って中和反応を説明するほか、pHをもとに、酸や塩基の水溶液を大まかに分類する。また、高等学校の「化学基礎」では酸と塩基についてより深く学び、水の解離定数をもとにpHを算出する⁵。

第三著者 (R.K.) は、高等学校で生徒を指導する中で、生徒から「pHの値の範囲が0から14を超える酸や塩基の水溶液は存在するのか？」という問いかけを幾度となく経験した。pHがその範囲から外れる(よ

^{a)} 東京理科大学理学部第二部化学科 ^{b)} 福岡大学理学部化学科 ^{c)} 東京都立芦花高等学校

り強い酸水溶液の negative pH 等) ことは、化学教育の分野で時に話題となる事柄である⁶。

そこで、大学1年生を対象に、pHに関するある種の素朴概念の調査を行った。そして、化学系学科に在籍する大学1年生を対象とする調査で得られた知見をもとに、高校生に対して、pHが0より小さくなる場合があることを理解させることに焦点を当てた授業実践を行った。

2. pH 指導の実情

ところで、生徒はどのような導入で pH を学習したのかを調べると、中学理科の第一分野「化学変化とイオン」において、酸性やアルカリ性の強さを表す指標として pH を学ぶことが学習指導要領3に記載されている。たとえば、中学理科の教科書では、図1-1のように pH が説明されている。

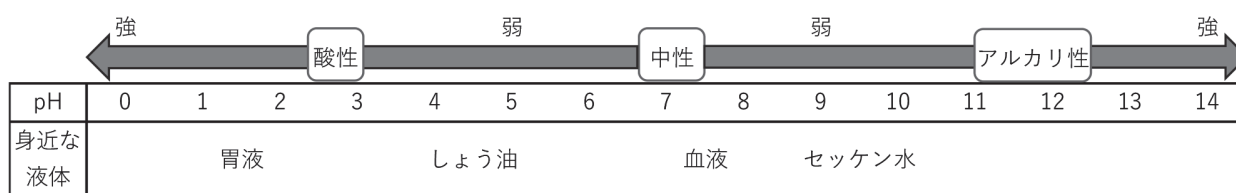


図 1-1 中学校理科の教科書に掲載されている pH の図⁴

図1-1では身近な物質を用いて pH を紹介することにより、具体的な pH の数値がどれほどの強さの酸・塩基であるかを理解させることができる。図1-1を中学校理科の教科書に載せることにより、酸とアルカリについて実生活とのつながりを意識させることができ、生徒の興味や関心を促進することに繋がる。

また、高等学校「化学基礎」および「化学」ではどのように pH を扱うのか学習指導要領²で調べると、「(2) 物質の変化と平衡 (イ) 化学反応と化学平衡」において、pH について水素イオン濃度と関連させて学ぶことが示されている。「化学基礎」では、中学校理科の図に加えて、pH のそれぞれの値を水溶液中の水素イオン濃度や水酸化物イオン濃度の指数 (10^n mol/L) を用いて表している。また、教科書⁵で掲載されている図でも、中学校理科と同じく pH が 0 ~ 14 の範囲である。そのため、このような図で学んだ生徒の中には、水溶液の pH が 0 ~ 14 の値から外れる場合について関心を抱く場合があると考えられる。

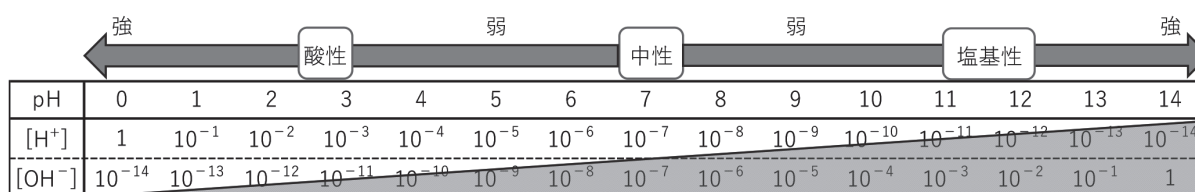


図 1-2 化学基礎の教科書に掲載されている pH の表⁵

II. 研究の背景および指導の概要

1. 高校化学における「pHが0より小さい酸」

ところで、なぜ生徒が「pHが0より小さい値はないのか」という発想に至ったかを推測すると、高等学校の「化学基礎」では水素イオン濃度の指数 (10^n mol/L) として pH(n) を学ぶことが関係していると考えられる。教科書に記載されている pH と水素イオン濃度の関連を図2-1に示す⁵。

pH 水素イオン指数
$[H^+] = 1.0 \times 10^{-n} \text{ mol/L}$ のとき, $\text{pH} = n$

図 2-1 pH と水素イオン濃度の関係⁵

高等学校の「化学基礎」では、このような関係により水素イオン濃度から整数値の pH を求めることを学習する。なお、「化学」では、10 を底とした対数を用いる計算 ($\text{pH} = -\log_{10} [H^+]$) を含む。そのため、教科書や問題集に掲載されている問題は pH が 0 ~ 14 の間になるように配慮されているが、pH の取り扱いに習熟すると、水素イオン濃度が 1 mol/L より大きい場合について疑問を持つ生徒が出てくる可能性がある。

高等学校において、水素イオン濃度が 1 mol/L より大きい水溶液を用いる化学実験として、濃塩酸（高濃度の塩化水素の水溶液）から発生する塩化水素と濃アンモニア水から発生するアンモニアの接触による塩化アンモニウムの白煙の生成、酸化マンガン（IV）と希塩酸（塩化水素の希薄な水溶液）の接触による塩素の発生、濃硫酸（硫酸を 98% 含む溶液）を触媒として用いるエステル化、鉛蓄電池、一酸化窒素と二酸化窒素の発生とその性質、などがあげられる。また、教科書末尾には、主要な酸水溶液の濃度と調製方法が表 2-1 のように示されている。

生徒がこれらの水溶液を扱う際に、pH が 0 より小さい溶液が（少なくとも計算上は）存在するのではと疑問を抱くと考えられる。ちなみに、大学の分析化学の分野では、0 より小さい酸水溶液の pH は negative pH と呼ばれている⁶。多くの書籍で pH を 0 ~ 14 の範囲で扱う理由としては、室温・水溶液中での水のイオン積を前提とした定義による日常的な指標として十分なことや、この範囲以外では pH を測定することが極めて困難なためである。たとえば、市販の濃塩酸（37 w%）の pH は、これを 12 mol/L の水溶液とみなすと、計算上の pH は約 -1.1 である。しかしながら、ガラスの pH 電極の特性のほか、酸単位あたりの水分子が非常に少ないため、水溶液中の水素イオン実効モル濃度を正確に見積もることは実験室的には大掛かりな装置を必要とし現実的でない。

表 2-1 酸の水溶液の調製方法に関する教科書巻末の表示例⁵

試薬	濃度	調製法
濃塩酸	12 mol/L	濃塩酸（約 37%）をそのまま用いる
希塩酸	6 mol/L	濃塩酸（約 37%）1 + 水 1
	2 mol/L	濃塩酸（約 37%）1 + 水 5
濃硫酸	18 mol/L	濃硫酸（約 95%）をそのまま用いる
希硫酸	3 mol/L	濃硫酸（約 95%）1 + 水 5
	1 mol/L	濃硫酸（約 95%）1 + 水 17
濃硝酸	13 mol/L	濃硝酸（約 60%）をそのまま用いる
希硝酸	6 mol/L	濃硝酸（約 60%）1 + 水 1.2
	2 mol/L	濃硝酸（約 60%）1 + 水 5.5

そこで pH が 0 より小さい酸水溶液について考える授業を通して、教科書の内容を深化させ、酸の解離および pH に関わる深い学びの習得が期待されるとの考えに至った。

2. pHの考え方に関する発展的な指導内容

このような現状を踏まえ、濃度の高い強酸水溶液の性質を深く理解させるため、そもそも pH とは何か、教科書の説明が成り立つのはどのような前提か、などについて触れる授業計画を立てた。以下にその概要を示す。

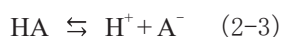
高等学校「化学」では、式(2-1)を用いて、pH は水素イオン濃度 $[H^+]$ の尺度であると説明されている。

$$pH = -\log [H^+] \quad (2-1)$$

ここで、水のイオン積 K_w 式(2-2) を用いると、pH と水素イオン濃度 $[H^+]$ ・水酸化イオン濃度 $[OH^-]$ の関係について以下のような関係がある。

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \quad (2-2)$$

さらに、高等学校では、応用として酸の強弱が pK_a (酸解離定数) に関連していることを理解させることができる。式(2-3) の反応を起こす物質 HA について K_a (酸の解離定数) を考えると式(2-4) が成り立つ。



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2-4)$$

ここで、1 mol/L 塩酸や 1 mol/L 硫酸では、水溶液中ではほぼ完全に電離が進行すると扱うため、分母の $[HA]$ が実質上 0 となり、(2-4) 式を適用できない。このような強酸がその強弱によらず一様に水にプロトンを与える現象を水平化効果⁷とよぶ。ここで一般的な水溶液中の水平化効果の説明および議論や、高等学校化学における pH の計算では、典型的な強酸 (電離度がほぼ 1) である塩酸や硫酸 (二塩基酸の解離定数は、実際には一段目より二段目が小さくなる) が、水中で完全に解離すると単純化して考えている前提がある。したがって、高等学校の化学では、化学式中のプロトンの数と水溶液のモル濃度より $[H^+]$ を算出する。たとえば、1 mol/L 硫酸 H_2SO_4 では $[H^+]$ が 2 mol/L となり、 $\log_{10} 2 = 0.30$ より、式(2-1) を用いて pH は -0.30 と算出される。このように考えた場合、pH が負になる水溶液は存在する。なお、濃度の高い酸水溶液では、酸の分子数に比べて水分子の数が少ないため (全ての酸分子が水にプロトンを与え完全に解離することができず)、実際の pH が計算値とずれることが知られており、濃塩酸や濃硫酸などの溶液の pH は単純な計算から求めることができない。

ところで、物質としての塩酸と硫酸はどちらが酸として強いのだろうか。水溶液中では水平化効果がおきるため、両者を完全解離として対等に扱うこととなり (1 mol/L 塩酸と 0.5 mol/L 硫酸は同じ pH の水溶液とみなされ)、その強さを比較することはできない。もし両者を比較する場合は、水以外の (どちらかより強い酸の) 溶媒に溶解させて、水素イオンの解離の様子を比較する必要がある。

ここで、酸 HA における酸解離定数 K_a について考える。 K_a は酸や塩基の解離のしやすさを表しており、 pK_a とは式(2-5) で関係づけられる。

$$pK_a = -\log K_a \quad (2-5)$$

一般に、pH は水溶液の液性の指標として用いることが多く (実際に扱うのはある濃度での水溶液の性状だから pH が主流である)、一方 pK_a は物質そのものの性質を議論する基準として用いられることが多い。

すなわち pK_a も酸の解離のしやすさを表しており、同一温度ではそれぞれの酸において固有の値であり、濃度には無関係なので酸の強弱を考えるとときに有効である。多くの論文では酸の強弱を比較する際には(多くの場合水を溶媒とする) pK_a が用いられている。酸(物質)の水素イオンの解離のしやすさの考え方は、緩衝溶液⁸や指示薬⁹でも重要となる。

ここで、高等学校で扱う酸を例に、酸の強さを示す pK_a を表 2-2 にまとめた。 pK_a の値が小さい表の左側の酸ほど強い酸に位置付けられる。

表 2-2 一般的な酸水溶液(多価の酸の場合は第一解離平衡における)の pK_a ¹⁰

酸の種類	HI	HBr	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
pK_a	-10.0	-9.0	-8.0	-3.0	-1.4

高等学校では強酸同士の強さを比較することはないが、発展的な話題として、 pK_a を比べることにより酸の強弱を推測できることを授業で提示することは可能である。なお、非水溶媒やマジック酸などの超強酸(酸度関数による取り扱い)は、大学化学科2~3年で学習する内容であって、発展的な話題としても高校生には無理がある。

Ⅲ. 研究の方法(アンケート調査)

本研究では、高等学校で化学を学習した生徒の、「酸と塩基の反応」分野の理解の実情を明らかにするため、アンケート調査を行うことを計画した。特定の高等学校におけるアンケート調査では、指導者による学習指導の影響を受けやすい傾向があるほか、教科書や傍用問題集等の違いが反映されないことが考えられる。

そこで、複数の高等学校から進学しており、高校化学の学習事項を把握していると考えられる、化学系学科に所属する大学1年生を対象として表 3-1 のアンケート調査を実施した。アンケートに際しては、溶媒が水(水溶液)であることや物質の酸解離定数については、具体的な計算を求めているという誤解を防ぐため記載することを回避した。

そしてアンケート結果をもとに、酸の水溶液の pH が対象や条件によっては0より小さくなる場合があることを理解させる、高校生対象の授業案を立案した。

表 3-1 pH の理解に関するアンケート

ア	0.1 mol/L 塩酸の pH はいくらですか。					
	0 から 1 の間	1	1 から 2 の間	2	2 から 3 の間	3 より大きい
イ	0.1 mol/L 硫酸の pH はいくらですか。					
	0 から 1 の間	1	1 から 2 の間	2	2 から 3 の間	3 より大きい
ウ	0.1 mol/L 酢酸の pH はいくらですか。					
	0 から 1 の間	1	1 から 2 の間	2	2 から 3 の間	3 より大きい
エ	1 mol/L 塩酸の pH はいくらですか。					
	負の値になる	0	0 から 1 の間	1	定義されない	
オ	1 mol/L 硫酸の pH はいくらですか。					
	負の値になる	0	0 から 1 の間	1	定義されない	

- カ 水溶液の pH が負になることはあると思いますか。
 ないと思う あると思うが、高校までに登場しない物質だと思う
 知っている物質でも、特殊な環境ならあると思う 該当する物質を知っている
- キ pH が負になることがあるとしたら、それはどのような水溶液ですか。(自由記述)
- ク 日常生活で、酸性を示す水溶液を、お酢以外に挙げて下さい。(自由記述)
- ケ 25℃において、純水の pH は 7 です。温度を上げると、pH はどうなると思いますか。
 pH は 7 のまま pH は 7 より大きくなる pH は 7 より小さくなる
 pH は定義されない

IV. 結果と考察

1. アンケート結果の分析

2023 年 5 月に私立 A 大学の理学部に所属する 1 年生 (65 人) と、私立 B 大学の理学部に所属する 1 年生 (49 名) を対象に、Google フォームを利用したアンケートを実施した。アンケートは設問に回答すると、以前の回答を編集できない設定である。アンケート対象者は、いずれも大学入学後に本稿の対象とする分野の講義を履修していないことを確認している。

(1) pH に関する基礎事項の理解

まず、高等学校で学習した知識の定着を確認するため、pH の基礎事項に関するアからウの設問に回答させた。その結果を表 4-1 に示す。なお、表中の数値は回答者の割合 (%) を表しており、正答と想定している回答をゴシックで示している。

表 4-1 pH に関する基礎事項の理解に関する設問の回答

ア 0.1 mol/L 塩酸の pH はいくらですか。						
回答 (%)	0 から 1	1	1 から 2	2	2 から 3	3 より大
A 大学	2	91	2	1	2	2
B 大学	4	80	6	6	4	0
イ 0.1 mol/L 硫酸の pH はいくらですか。						
回答 (%)	0 から 1	1	1 から 2	2	2 から 3	3 より大
A 大学	55	16	2	23	3	1
B 大学	47	8	16	29	0	0
ウ 0.1 mol/L 酢酸水溶液の pH はいくらですか。						
回答 (%)	0 から 1	1	1 から 2	2	2 から 3	3 より大
A 大学	4	13	8	0	42	33
B 大学	14	16	4	2	29	35

25℃の水溶液中では、それぞれの pH はア : 1、イ : 0.7、ウ : 2.9¹¹ 程度となる。今回の調査では特定の解答を誘導する恐れがあるため、質問に解離度の表現を用いずに行った。表 4-1 より、設問ア～設問ウの最も多い回答は正解として想定した pH となった。また、A 大学と B 大学で回答の傾向は類似しており、ほぼ同等な理解度を有する集団だということが判明した。

設問アではほとんどの者が正解しており、大部分が pH の定義を理解していることが確認された。一方、設問イでは 0.1mol/L 硫酸の pH を 2 とする誤答が多く見られた。その理由として、2 価の酸については pH を 2 倍すればよいという誤った認識があったのではないかと考えられる。

また、設問ウは、弱酸に関する pH の意識を調べるため、0.1mol/L 酢酸水溶液の pH を推定させた。そこで、設問では「2 から 3」と「3 より大」の 2 つを設けたが、その結果両者を回答した者は約 70% であり、弱酸の計算では解離度を考えるという認識をもっているものと推測される。

(2) 負の pH の存在に関する素朴概念

次に、高等学校の教科書で扱われることのない、pH が負になる領域の酸水溶液の pH についての大学生の素朴概念を表 4-2 に示す。

表 4-2 負の pH の存在への意識に関する設問の回答

エ 1 mol/L 塩酸の pH はいくらですか。					
回答 (%)	負の値	0	0 から 1	1	定義されない
A 大学	7	58	11	20	4
B 大学	10	59	14	10	7
オ 1 mol/L 硫酸の pH はいくらですか。					
回答 (%)	負の値	0	0 から 1	1	定義されない
A 大学	28	25	27	11	9
B 大学	41	16	25	10	8
カ 水溶液の pH が負になることはあると思いますか。					
回答 (%)	ないと思う	あると思うが高校 までに登場しない	知っている物質でも、特 殊な環境ならある	該当する物質 を知っている	
A 大学	39	25	25	11	
B 大学	20	25	53	2	

25°Cの水溶液中では、それぞれの pH はエ：0、オ：-0.3¹¹ 程度となる。アンケート結果から、設問エ、設問オの最も多い解答は正解として想定した pH になった。しかし、設問エについては過半数（約 60%）の正解であるが、設問オについては、A 大学、B 大学とも、「負の値になる」、「0」、「0 から 1」の回答が拮抗し、設問エで正答を選んだ者の回答が分かれる結果となった。

設問エの 1 mol/L 塩酸を過半数の者が正解しているということは、比較的難度の高い対数の計算も理解していると推測される。しかしながら、設問オの 1 mol/L 硫酸の pH で回答が分かれたことは、計算上は pH が負の値になることに気づいていたとしても、これまでの経験から負の値はあり得ないと考えた者が多いのではないかと考えられる。

これらの推測をもとに、学生の回答の分析を行った。その結果、設問イで 0.1 mol/L の硫酸の pH は「2 である」（A 大学 15 名、B 大学 14 名の合計 29 名）と回答した者の約 80% は、設問オで 1 mol/L の硫酸の pH は「0 から 1 である」（A 大学 18 名、B 大学 13 名の合計 31 名）と回答していた。これは、硫酸の pH を塩酸の 2 倍とみなしたと考えられ、pH に関する基礎的な理解の不十分さが、設問オの回答に影響していることが示唆された。

また、設問オで 1 mol/L の硫酸の pH を「負の値」に回答している者（A 大学 19 名、B 大学 20 名の合

計 39 名) の多くは、設問カでは水溶液の pH が負になる溶液について「知っている物質でも、特殊な環境ならある」(A 大学 16 名、B 大学 26 名の合計 42 名) と回答していた。同様に、設問オで 1 mol/L の硫酸の pH を「0」に回答している者 (A 大学 16 名、B 大学 8 名の合計 24 名) の多くは、設問カでは水溶液の pH が負になる溶液について「ないと思う」(A 大学 25 名、B 大学 10 名の合計 35 名) と回答していた。

さらに、設問オで 1 mol/L の硫酸の pH を「0 から 1」「1」に回答している者 (A 大学 19 名、B 大学 16 名の合計 37 名) の多くは、設問カでは水溶液の pH が負になる溶液について「知っている物質でも、特殊な環境ならある」(A 大学 16 名、B 大学 16 名の合計 32 名) と回答していた。

A 大学と B 大学におけるアンケート結果より、A 大学で 30% 程度、B 大学で 40% 程度の者は負の pH を認識しているが (設問オ)、どのような条件で負の値をとるかの意識は十分でなく、理解の程度の幅が広いこと (設問カ) が判明した。水の電離平衡やイオン積から考えて、一定以上のプロトンは解離した状態で存在できない (水が受容してオキソニウムイオンになれない) との状況から、一定範囲内 (pH が 0 まで) となる選択肢を判断したものと推測される。

また、本アンケート調査では、設問カ (水溶液の pH が負になることはあるか)、に続いて、設問キ (pH が負になることがあるとしたら、それはどのような水溶液か) という設問が連続している。このような場合、期待されると考える方向に無意識的に回答を歪める「社会的望ましき反応バイアス」が働く¹³ 余地があることが指摘されており、原田・鈴木・三浦 (2018) の研究¹⁴ では、科学を学習することが有用であると考える生徒は、望ましいとされる質問項目に肯定的な回答を選ぶ傾向があることに言及している。そのため、設問オでは、1 mol/L 硫酸の pH を負とする回答を選択する心理的障壁が緩和される可能性があり、設問カでは、設問オの回答とは独立して、「水溶液の pH が負となる場合がある」ことを前提に設定された 3 つの選択肢のいずれかを回答した学生もいたものと考えられる。

このほか、A 大学・B 大学それぞれ 20% の者は pH の基礎事項への理解が不十分である (設問イ) ことが推測され、高校生を対象とする授業実践では、pH に関する基礎事項の確認が不可欠と感じた。

(3) 負の pH をとる水溶液への意識

ここで、設問キとして、「pH が負になることがあるとしたら、それはどのような水溶液だと思いますか? (自由記述)」について、代表的な回答と人数の割合別に整理すると、以下のようなになった (複数回答を許容した)。

表 4-3 pH が負になる場合の記述の分析

キ pH が負になることがあるとしたら、それはどのような水溶液だと思いますか?					
回答 (%)	水素イオン濃度に注目	物質に注目	酸化力などの物性に注目	その他	無回答
A 大学	42	23	8	6	20
B 大学	47	22	0	14	16

設問キは、pH は酸の強さで決まる値ではなく、一般に水素イオン濃度によって決定され、中学校や高等学校で扱った塩酸や硫酸といった馴染みのある水溶液の pH が 0 より小さくなる場合があることを意識しているかという視点から調査した。

アンケートでは主に水素イオン濃度による記述、塩酸や硫酸などの物質による記述、酸化力などの酸・塩基以外の条件に触れた記述のように、様々な回答がみられた。それぞれの代表的な回答例として、水素イオン濃度による記述では「水素イオン濃度が 1 mol/L を超える水溶液」、物質による記述では「硫酸よ

りも強い酸」、他の条件（酸化力など）による記述では「激しい反応を引き起こす酸化性の液体」などの記述がみられた。

表 4-3 のように、A 大学・B 大学とも半数程度が水素イオン濃度との関係を意識していた。

設問力では、どのような条件で pH が負になるかという考え方が多岐にわたることが示唆されたが、設問キのように、pH が負になる場合があるという前提で考えると、水素イオン濃度や水溶液が酸性を示す物質と関連付けることができたと考えられる。

また、設問力で「高校までに登場しない物質では」pH が負になる場合があると回答した者は、pH が水素イオン濃度によって決定されるということを知っていたとしても、未知の要因があるのではないかという発想をしたものと推測される。

大学生の自由記述からは、水素イオン濃度と pH を関係づける回答が多かったが、水溶液の pH が負の値になる場合の可能性として、水以外の溶媒や、温度など化学平衡に影響する条件に考えが及んだものの、大学で習うような実例（マジック酸や酸度関数）は知識として持ち合わせなかったものと考えられる。このような発展的な事柄へ触れた経験を問う設問として、設問ケ「25℃において、純水の pH は 7 です。温度を上げると、pH はどうなると思いますか。」を設定した。その結果、「pH は 7 のまま」が 53%（A 大学、B 大学の総数に占める回答者の割合、以下同じ）、「pH は 7 より大きくなる」が 12%、「pH は 7 より小さくなる」が 30%（これが正解となる）、「pH は定義されない」が 5%であった。このことから、「pH が負になることがある」ことを把握している学生でも、高等学校化学の教科書に掲載されている「水のイオン積の温度依存性」など、発展的な話題については触れる機会が十分なかったものと推測される。

(4) 日常生活における酸への意識

最後に、日常生活における酸の意識、および、中学校・高等学校での学習の状況を調査するため、設問クとして「日常生活で、酸性を示す水溶液を、お酢以外に、いくつか挙げて下さい」を設定し、自由記述させた。その回答をテキストマイニング¹⁴で分析すると、図 4-1 のようになった。

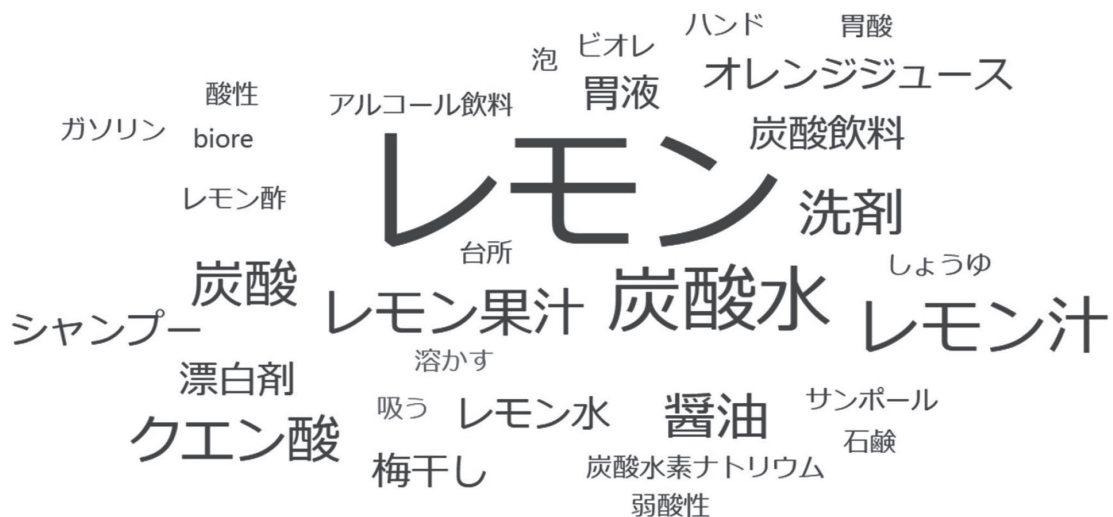


図 4-1 設問ク「日常生活で、酸性を示す水溶液（お酢以外）」についてのワードクラウド

テキストマイニングの結果より、身近な酸性の水溶液としてはレモン汁、炭酸水、洗剤、塩酸などを考えることが分かった。このことから、少なくとも日常の生活で使用する食品（主に弱酸性を示す食品）や素材（多くは天然・生物由来品）において、pH が負の値をとる（ほど溶液としての強い）酸を扱うことはほとんど無い（せいぜい塩酸や硫酸を主成分とする洗浄液）と言えるので、pH の意味や前提を意識・

理解させる授業で本研究の内容を扱う意義があることが分かった。

V. 高等学校における授業実践と成果

大学生を対象とするアンケート結果をもとに、高等学校において「身近な物質でも pH が負の値になる水溶液があることを理解させること」を目標とする授業で扱う内容を検討した。まず、身の回りにおける酸性と塩基性の物質を意識させ、pH の定義について確認する、そして、具体的な酸の水溶液を例に pH を求めさせる。続いて、1 mol/L 塩酸や硫酸のような具体例をもとに pH の値が 0 より小さくなる水溶液の存在を意識させる。そして、解離平衡と水平化効果をもとに、酸性の水溶液における化学平衡の点から掘り下げていく。なお、発展的な話題として、 pK_a をもとに酸の強さを比較することも、好奇心を喚起する上で有効と考えられる。

このような、IV で明らかになった事柄を踏まえ、身近な物質でも pH が 0 より小さくなる水溶液があることを理解させることを目標とする授業計画を立案した。まず基礎事項の確認の後、1 mol/L の塩酸・硫酸の pH を計算させて、pH が 0 より小さくなる場合があることを解説した後、強酸でも希釈すれば pH が大きくなることを説明し、最後に、 pK_a という考え方があることおよびそれを使った酸の強弱の比較を解説した。なお、弱酸は希薄溶液では解離度が高くなるため扱わなかった。

2023 年 7 月に東京都内の公立高等学校に在籍している、「化学」を履修している高等学校第 2～3 学年を対象として、普段の授業の中で各 45 分の授業実践を行った。対象者は第 1 学年で「化学基礎」を履修している。対象者の内訳を表 5-1 に、また、実践で行った授業の展開を表 5-2 に示す。

表 5-1 対象者の内訳

学年	人数(人)
高等学校第 2 学年	18
高等学校第 3 学年	26

表 5-2 授業の展開

	内容
pH の取り扱い	①水素イオン濃度と pH の関係式 (図 2-1) 及び図 1-2 を示し、代表的な水溶液の pH を求めさせる。
負の pH をもつ強酸水溶液と水平化効果	②1 mol/L 塩酸の pH を求めさせる。続いて、1 mol/L 硫酸の pH を求めさせ、pH がどのようなになるか疑問を持たせ、pH が負になる場合を解説する。 ③強酸水溶液では、モル濃度と化学式から、水素イオン濃度や pH を算出することに触れ、その背景である水平化効果を紹介する。
pH が 0 より小さい水溶液の例	④高等学校までの化学で扱った化合物の水溶液でも、濃度によっては pH が 0 より小さくなる場合があることを理解させる。そして、表 2-1 における酸水溶液はいずれも pH が負になることに触れる。 ⑤硫酸や硝酸のような pH が負の値を示す酸であっても薄めれば pH が大きくなることを説明し、十分希釈すると中性に近づくことを確認する。 ⑥酸の強さは pK_a で表し、強酸でも強さに違いがあることを紹介する。

授業後に実施した記述式のアンケートでは、「pH が 0 以下の酸の水溶液に興味をもちましたか？」につ

いて、「はい」「ふつう」「とくに興味を刺激されなかった」の三択式で回答させた。肯定的に回答した（「はい」の）生徒の割合は、表 5-3 のようになった。生徒の回答は前述の「社会的望ましき反応バイアス」により好意的な評価が多かった可能性も考えられるが、授業の内容は、高校生に適した水準であると考えられる。また、アンケートでは「この授業で、どのような点に関心を持ちましたか？」について自由記述させた。高校 2 年生の回答では「対数を使っていて、数学とのかかわりを感じた」「これまで学んだ酸でも pH が負の値になることがあることに驚いた」といった pH に対する興味についての記述が多く、高校 3 年生の回答では「範囲外のもの考えたことがなかったので、確かに、と思いました」「実験で 1mol/L の硫酸は使うことがあったが、pH は考えたことが無く、新しい気づきを得られた」「王水ではどのようにしているのか興味がある」（いずれも原文ママ）のような、具体的な物質に注目した感想が見られた。

表 5-3 pH が 0 以下の酸の水溶液に興味をもった生徒の割合

学年	割合 (%)
高等学校 2 学年	72 %
高等学校 3 学年	88 %

VI. おわりに

第三著者 (R.K.) が担当していた講座の生徒が抱いた疑問をもとに、酸の水溶液の強さに関する専門的な（大学化学の）知識をわかりやすく高等学校で指導する際の授業案を検討した。まず、高等学校で化学を学習した大学 1 年生を対象にアンケートを行い、pH についての学生の理解の現状を把握した。pH が負になる水溶液に関する疑問は、高等学校化学の教科書では詳しく説明されていない内容であるが、国内外のインターネット上の質問サイトに掲載されているほか、高等学校化学の指導書にも記載がある¹⁵。しかしながら、高等学校の段階で pH の概念や扱い方を知っている生徒であっても、pH が 0 より小さくなる条件についての疑問を解決する機会の乏しいまま大学へ進学するケースが多いことが判明した。

このような問題意識のもと、「酸と塩基の反応」領域をすでに学習している高校生対象に模擬授業を行った。本研究の波及効果として、表 5-3 の授業後に実施したアンケート結果で 7 割以上の生徒が興味をもったことから、高等学校の生徒に対して深い学びを与える機会の一つになったことが示唆された。また、本授業案にもとづく学習の過程は、生徒にとっても学んだ知識を整理して定着させる指導の一例とも位置づけられよう。

また、水溶液における酸性や塩基性の強さを表す pH と物質の酸の強さを表す pK_a について説明したり、指示薬⁹が pH によって色が変わる仕組みや、緩衝作用⁸について数式を用いて関係づけることへと発展させることも可能と考えられる。

本稿が教育現場で指導する教員の酸・塩基に関する指導の参考になれば幸いである。生徒が教科書の内容に疑問をもち、クラスの中で活発な議論が起こる授業の一例としての話題提供になればと期待している。

VII. 謝辞

本研究に協力していただいた雙葉中学・高等学校の菊田雅之教諭、開智日本橋学園中学・高等学校の渡辺真伍教諭に心から感謝いたします。また、教育的な観点からご助言を頂いた東京都立芦花高等学校の上村礼子副校長（現東京都立多摩高等学校 学校長）にも大変お世話になりました。お礼申し上げます。

参考文献

- 1 文部科学省、平成 30 年度高等学校新教育課程説明会（中央説明会）における説明資料、2018 年、pp.22、28（参照日 2023/09/10. https://www.mext.go.jp/a_menu/shotou/new-cs/1408677.htm）.
- 2 文部科学省、【理科編 理数編】高等学校学習指導要領（平成 30 年告示）解説、2018 年、pp.3.
- 3 文部科学省「【理科編】中学校学習指導要領（平成 29 年告示）解説」、2018 年、pp.60.
- 4 「未来へひろがるサイエンス 3」、啓林館、2018 年、pp.153.
- 5 「化学基礎」、実教出版、2022 年、pp.119.
- 6 K.F.Lim、「Negative pH Does Exist」、*Journal of Chemical Education*、83、2006 年、1465.
- 7 河端 康広「反応はなぜ起こるのか 酸と塩基の定義」、*化学と教育*、56、2008 年、369-399.
- 8 西山 成二、塚田 雅夫「緩衝溶液についての一考察 - 緩衝溶液および混合緩衝溶液の緩衝作用 -」、*順天堂医学*、44、1999 年、S1-S6.
- 9 平松茂樹「「化学」の授業で色の変化を見る—酸塩基指示薬を中心に—」、*化学と教育*、65、2017 年、369-399.
- 10 K.P.C.Volhardt、N.E.Schore（著）、（古賀 憲司、野依 良治、村橋 俊一 監訳）、「ボルハルト・ショアー現代有機化学 第 8 版」、化学同人、2020 年、pp.79.
- 11 富士フイルム和光純薬株式会社、製品情報（参照日 2023/09/17）.
<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0108-0106.html>、
<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0119-0469.html>、
<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0101-0025.html>
- 12 谷伊織「バランス型社会的望ましき反応尺度日本語版（BIDR-J）の作成と信頼性・妥当性の検討」、*パーソナリティ研究*、17、2008 年、18-28.
- 13 山内薫・生田茂・…・宮本憲武、「高等学校化学（化学 708）」、第一学習社、2023 年、pp.167.
- 14 ユーザーローカル、AI テキストマイニング（参照日 2023/09/17）.
<https://textmining.userlocal.jp/>
- 15 山内薫・生田茂・…・宮本憲武、「高等学校化学（化学 708）指導と研究」、第一学習社、2023 年、pp.194.