教材実験としての凝固点降下測定法の改良

小山千栄美[1)]　芝原寛泰[2)]

1）京都教育大学　理学科
2）京都教育大学　理学科　shiba@kyokyo-u.ac.jp

キーワード:　凝固点降下、教材実験、高等学校理科
（受付け：2000 年 4 月 10 日）

Ⅰ．はじめに

平成１１年学習指導要領高等学校理科（文部省、1989）では「… 自然に対する関心や探究心を高め、観察・実験などを行い、科学的に探究する能力と態度を育てるとともに自然の事物・現象についての理解を深め、科学的な自然観を育成する。」とあるが、日常的な実験・観察は、かけ声だけにとどまる場合があるのが現状である。 現行の高等学校理科においても実施が困難で躊躇する内容もいくつかある。特に化学の教科書においては、記載されている実験方法では準備・時間などの点で問題があり、実験が実施されにくい場合がある。

次の点に注目して、化学の教科書に記載されている教材実験の見直しを行った。

① 日常の生活と関係の深い物質を取り上げて、科学的な見方を通して、『化学の成果が日常生活に役立っている』ということを認識させることが大切である（畑中、1996）。

② 教師の指示通りに進めるのではなく、生徒の工夫や「考える」といった機会が含まれた実験・観察を行っていくことも大切である（土手、1997）。

③ 目的意識をはっきりとさせて実験・観察を行うことが大切である。目的も分からないまま、教師の指示通りに実験や観察を進めていっていることが少なくない。また課題研究においても目的意識をもって研究させていくべきである。

④ 理科の授業においてコンピュータを導入して実験を行う試みは、すでに多く報告されている（大岩ら、1995）。コンピュータを活用する利点としては、容易に測定やデータの収集と保存ができるため、測定後にデータを容易に取り出して分析しやすくなることがあげられる。しかし、測定実験でのコンピュータの活用には問題点も指摘されている。例えば、コンピュータを導入することにより、実験を行う過程において一部が自動化され、その間生徒は手持ち無沙汰になり、授業に対する集中力が欠けてしまうこと、また自動化によって測定系全体がブラックボックス化される可能性があり、それを避けるため、あらかじめ原理を十分に説明することが必要となる。さらに、実験に必要な基本的な技術は自動化により習得できない可能性が出てくる。

以上の点を踏まえ、本報告では教材実験としての凝固点降下測定の改良について取り上げた。

Ⅱ．凝固点降下について

凝固点降下は溶液の凝固点が純溶媒の凝固点に比べて低くなる現象で、凝固点の降下度が物質量（質量モル濃度）に比例する、すなわち溶液中の総分子数、あるいは総イオン数に比例する。高等学校では希薄溶液の性質の一つとして取り上げられている。物理化学的には以下のように説明される。固体の化学ポテンシャルについては、溶質と溶媒に相当するものが溶け合わないため変化はない。しかし、液体の化学ポテンシャルについては溶媒と溶質は互いに溶け合うので、純溶媒と比べて変化する。溶液の場合、溶質が存在することによってエントロピー（乱雑さ）が純溶媒のときと比べて増大する。　ここで化学ポテンシャル（μ）はμ＝H－ΔST（H：エンタルピー、ΔS：エントロピー変化量、T：温度）で表され、混合によるエントロピーが増大すると減少する。その結果、凝固点を示す液体の化学ポテンシャルと固体の化学ポテンシャルとの交点の位置が変わり、溶液の凝固点は純溶媒の凝固点に比べて下がる（図１）（アトキンス、1996）。

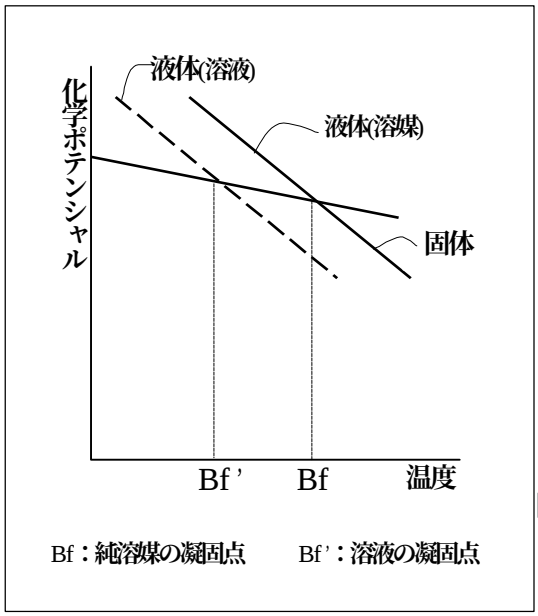


図１凝固点降下の説明。
溶液の場合、凝固点を
示す固体との交点が下がる。

凝固点降下が関係する日常的な現象の例を以下にあげる。①海の水が０℃になっても凍らない（海の水には、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどいろいろな物質が溶けている）。②寒い地方で生息している魚の血液は凍らない（血液にはいろいろな成分が溶けている）。③冬の道路の凍結防止剤として塩化カルシウムを散布する（塩化カルシウムによって凝固点が下がり氷が融ける）。④ショウノウ、ナフタレン、パラジクロロベンゼンなどの防虫剤を一緒においてはいけない（混合によって凝固点が下がり液体になり、衣類についてシミとなる）。以上の例からも、凝固点降下はごく身近に起こっている自然現象であることが分かる。

III．教科書における凝固点降下実験の問題点と改良

現行の教科書に掲載されている凝固点降下実験の方法では、教材実験として次の点で問題が見られる。①温度の測定方法、②寒剤の種類、③有機系の溶媒・溶質、④試料容器の大きさ、⑤断熱材の材種、⑥測定時間の長さ。　以下には、これらの検討内容と改良した実験方法について述べる。

１．温度の測定方法について

現行の教科書（長倉ら、1998）でも温度測定によく用いられているベックマン温度計は、上下に水銀溜めがあり、微小な温度の変化を1/100単位の高精度で測定できる。測定したい温度付近になるように上下の水銀溜め量を調整し、温度測定を行う。操作方法を高校生に習熟させることは容易ではなく、また生徒が高価な温度計を破損する可能性もあり、高等学校でベックマン温度計を用いて温度測定を行うことは困難な場合が多い。また、アルコール温度計を用いた場合は、試料容器の曇りや寒剤によって目盛りが読みにくくなる。温度測定における0.1℃の精度は目分量であり、さらに目盛りの読み方に個人差が表れ、凝固点降下度と質量モル濃度の比例関係を求めることがむずかしい。

一方、熱電対温度計はゼーベック効果を利用した温度計で、一つの接点の温度を固定してもう一方の接点を温度センサーとして用いる。熱電対温度計は高校生でも簡単に扱える。図２に、熱電対温度計を用いた温度測定の概略を示す。測定には温度範囲が-200 ℃から 1000 ℃まであるクロメル―アルメル熱電対を用い、生じた電位差をデジタルマルチメータで読みとった。熱電対温度計は温度変化に対して敏感に応答し、コンピュータを用いたデータ収集が可能で測定の精度を上げることができ、再現性も十分に認められる。

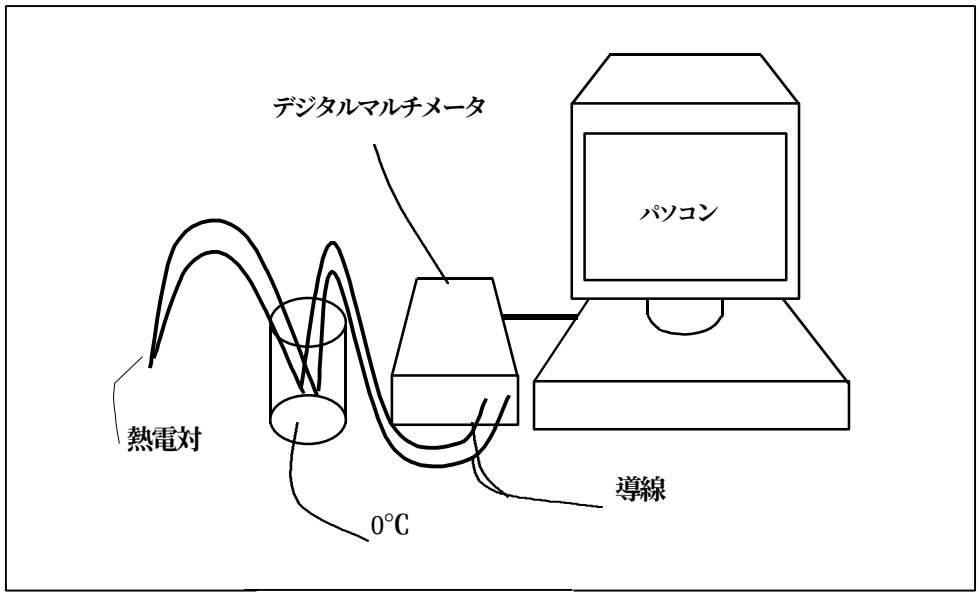
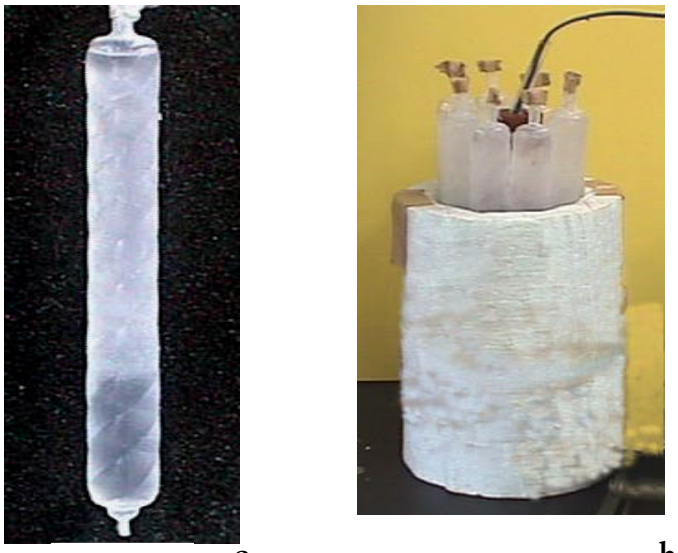


図２　熱電対による測定

２．寒剤の種類について

現行の教科書実験では寒剤として氷・食塩水・水の混合物を用いて物質を冷却している。しかし、一度に使用する氷・食塩の量が非常に多く、準備に手間と時間を要する。ここでは食塩水を凍らせたものを寒剤に使用することを検討した。食塩と水は、液体状態では溶け合うが、固体状態では溶け合わない（固溶体をつくらない）。図３ａのような容器（高さ 25ｃｍ、容量 80ｃｍ^3）に食塩水（約12%が最適）を入れ、冷凍庫内で凍らせたものをいくつか用意し試料容器を囲む。さらに、冷却能力を持続させるために断熱材（発泡スチロールを使用）で囲む（図３ｂ）と、約-15℃くらいまで温度は下り、寒剤として十分機能した。冷えるまでの時間は、0℃まで約３分、-5℃まで約５分、-10℃まで約 10 分、-15℃まで約 15 分を要した。また、寒剤として繰り返し使用することができ、準備時間の削減にもつながることがわかった。



a　　b

図３　ａ：食塩水を詰めた容器、ｂ：冷却用試料容器

３．有機系の溶質・溶媒について

現行の実験方法では多くの場合、溶媒としてベンゼンが用いられているが、劇物・引火性物質・特定有害物質であるため、取り扱いや使用後の処理などに問題がある。また、ベンゼンは身近で使用することの少ない物質であり、理科と日常生活とを分けて考えてしまう要因となる。また中学校理科の「融点の測定」の実験では、溶媒としてパラジクロロベンゼンが用いられている（長倉ら、1997）。これは防虫剤として身近にあるもので、常温で固体であり、寒剤を必要としない。溶質としてはナフタレンが用いられているが、これはパラジクロロベンゼンと同様、防虫剤として身近にある物質である。パラジクロロベンゼン－ナフタレン系の試料で凝固点測定の実験を行った結果、ナフタレンの濃度に比例して凝固点降下が観察されるが、凝固点降下度と質量モル濃度との比例関係が明確に表れにくい場合がある。理由として、パラジ

クロロベンゼンのもつ昇華性のため、濃度が変化しやすいと考えられ、パラジクロロベンゼンを溶媒とする場合、準備の段階で昇華しないよう密閉するなどの作業が必要となってくる。また、パラジクロロベンゼンは常温で固体であり、溶媒が固体であることは生徒の混乱をまねく恐れがある。

より実験を行いやすくするため溶媒として水を用いることを検討した。水は最も身近にある物質であり、すでに述べたように日常的な凝固点降下の現象にも関係していることが多い。溶質として、しょ糖（スクロース）を用いたが、我々の日常生活においてグラニュー糖として使用されている。実験の結果、凝固点降下度と質量モル濃度との間の比例関係が明確に現れたが、水―しょ糖系は過冷却の状態に陥りやすく、凝固点測定を行う際、過冷却の状態を途中で崩す必要がある。今回の実験では、温度が下がりきったところで、試験管に外部から振動を与えることにより、過冷却の状態を崩した。（後に示す図４，７において、過冷却の状態を示す部分の温度変化が激しくなっているのは、過冷却を崩す際に振動を与えたためである。）

４． 試料容器について

現行の教科書の実験方法では溶媒の量が多く、径の大きい試験管が必要となる。高等学校の理科実験で一般に用いる内径1.8ｃｍの試験管での実験を検討した。小さい試験管を用いる場合、溶媒の量を減らす必要があり、その結果、試料容器内の温度が不均一になり凝固点を認めにくくなる場合がある。そこで、溶媒の量を順次に減らしてみても凝固点にばらつきが見られないかを調べた。溶媒の量を 30g、25g、20g、15g、10g、7g、5g と変えて凝固点測定を行った。溶媒の量が 30g、25g のときは内径３ｃｍ、20g、15g のときは内径2.5ｃｍ、10g、7g、5g のときは内径 1.8ｃｍの試験管を用いた。水（純溶媒）・溶液の凝固点測定の結果、どの場合においても凝固点において温度変化の著しいばらつきは見られなかった。溶媒の量を 5g～10g としても、内径1.8ｃｍの試験管を用いて凝固点の測定が可能であることが分かった。ただし、溶媒の量を５ｇとした場合、量が少ないために、熱電対の先端部分が溶液に浸らない可能性がある。したがって、溶媒の量としては 7g～10g が適当であると判断した。内径1.8ｃｍの試験管を用いて溶媒の量を 7g と 10g とし、濃度を変えて同様の実験を行った。溶媒の量を 7g とした場合の実験結果を図４に、凝固点降下度と質量モル濃度との関係を図５に示す。溶媒の量が 7g の場合でも、図４，５から凝固点降下度と質量モル濃度に比例関係が表れていることがわかる。以上の結果より、溶媒の量が 7g～10g で、内径1.8ｃｍの試験管を用いても凝固点測定が可能であることが分かった。

５．断熱材の材質及び試料容器について

寒剤を囲む断熱材として発泡スチロールを用いた（図３ｂ）。しかし、発泡スチロールは環境問題などの関係から今後、入手しにくくなる。また、発泡スチロールを断熱材として用いた場合、試料容器が隠れてしまい、溶液の凝固する様子を観察することができない。そこでプラスチック製の透明容器を重ねてその間に綿をつめ、試験管内の溶液の様子が観察できるよう

に観察窓を開けた。直径13ｃｍおよび直径8.5ｃｍのプラスチック製の容器を重ね、その間に断熱材として綿を詰め、綿の部分に間を開けて観察窓をつくった（図6）。

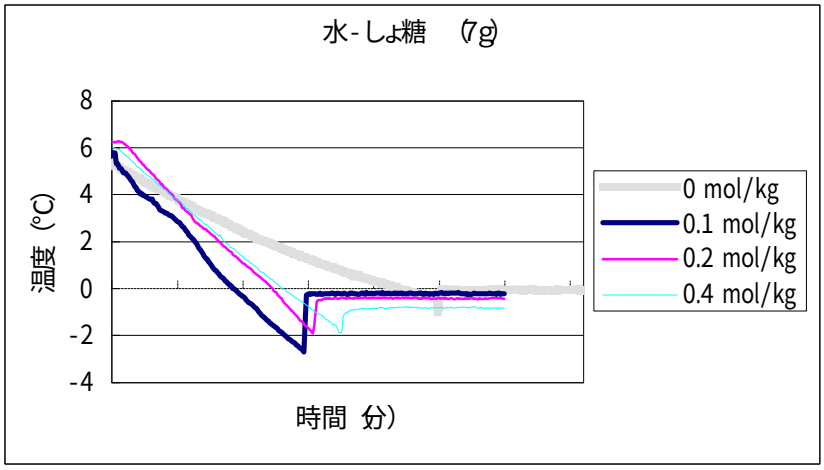


図4　濃度別の凝固点の測定結果

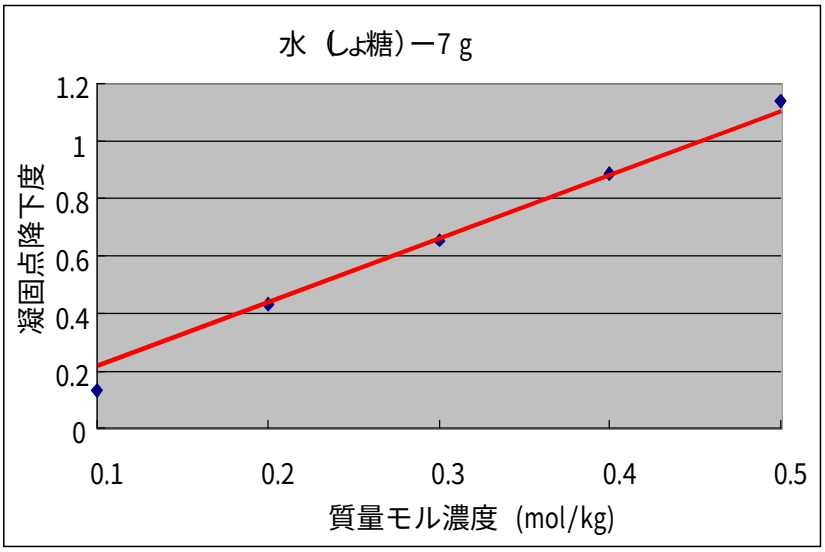


図5　凝固点降下度ー質量モル濃度の関係

本方法では、観察窓から直接に冷気が逃げることはない。実験の結果　温度は-12℃まで下がり、90 分後も約-10℃を保っていた。本実験において十分寒剤としての能力を発揮することがわかった。また、冷却能力が衰えた場合でも容易に寒剤の取り替えができるだけでなく、試料容器の内部が見え、凝固する様子を観察することができ、生徒にとって観察する楽しさ、また現象と触れあうことができるようになった。



図６ 綿をつめた２重の試料容器

６．測定時間の短縮について

以上の実験あるいは従来の方法では、一回の測定に約 30 分を必要とする。高等学校において１日に与えられる理科の授業は１～２時間であり、凝固点降下実験を１日で実施することはできない。そこで一回の測定に要する時間を短縮する必要がある。試料容器の試験管を２重にしているのを１つにして、冷やす速度を大きくして実験を行った。溶液をいれる試料容器を、今まで２重にしていた理由は次の通りである。試料容器を直接冷やすと、試料容器の内壁付近と内部で温度差ができ、凝固する時点にずれが生じるため、明確な凝固点が認めにくくなる。そこで、試料容器を２重にして、試料容器の内壁付近と内部との温度差をおさえている。試料容器を１つにして、溶媒量７ｇで実験を行った結果を図７にしめす。本方法の寒剤、断熱材を用いた場合、図７のように試料容器を１つにしても、凝固点における温度変化に曖昧さはなく、凝固点も明瞭に認められ、２重の場合と比べても測定結果に大きな違いは見られなかった。１回の測定に 30 分間かかっていた時間が 10 から 15 分に短縮でき、１日の授業時間内に一連の実験を終えることができる。

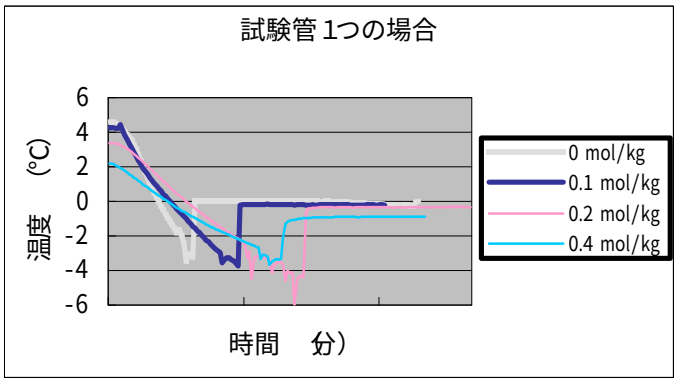


図７ 試験管を１つにした場合の測定結果

７．データ読み取りのコンピュータソフトの開発

温度測定の際、コンピュータを用いて熱電対からの電位差を読みとった。測定中に読みとった電位差を温度に変換するだけでなく、温度の変化がわかるように画面に表示をすることも検討した。一連の作業をBASIC言語（F-BASIC）を用いてプログラミングした。測定中の画面表示を図８に示す。温度表示は経時変化だけでなく、ベックマン温度計のように知りたい温度付近に設定できる。この例では6℃範囲の温度変化が示され、過冷却が崩れる際の温度上昇をわかりやすくした（図８右側）。尚、クロメルーアルメル熱電対で生じた電位差を温度に換算するため次の近似式を用いた。

$$T=0.1864\times E^{2}+25.151\times E+C$$

ただし、Tは温度（℃）、Eは生じた電位差（mV）、Cは測定条件に応じた補正値で、凝固点が既知の純物質（パラジクロロベンゼン、酢酸、ベンゼン、水など）を用いて求めた（本研究では0.183を代入した）。ただし、測定温度範囲は-5℃から70℃である。



図８　測定中のコンピュータ画面

測定系全体の様子を図９に示す。以上の方法により、測定後に温度に変化してグラフ表示をする場合に比べて、測定中も温度変化を視覚化でき、実験の様子を観察する楽しさを生徒に与えることができる。また、くり返し測定では前の測定結果を残すことによって、濃度別の凝固点降下を測定しながら比較することができる。測定データをフロッピーディスクに保存して、後に表計算ソフトなどでグラフ化し、正確に凝固点を求めたりデータ処理を簡単に行うこともできる。

Ⅳ　まとめ

本報告の結果より、次の改良が期待される。①ベックマン温度計などのような取り扱いが困難な実験器具を使用していない。②ベンゼンのように毒性の強い薬品ではなく、水―しょ糖系を用いるので環境保全の点で問題が少ない。③測定時間の大幅な短縮ができ、濃度を変えた

場合の実験も授業時間内に行える。④コンピュータを用いていることによって精度が上がり、データをもとにした定量的な議論が可能となる。

また、問題点としては、デジタルマルチメータが高価（約１０万円）である。安価なＡＤ変換器の利用を今後は検討したい。また、測定中に攪拌を行えば過冷却はほとんど起こらないが、この点の学習と授業展開についても考える必要がある。



図９　測定系全体

われわれは生徒・児童の学ぶ立場からの理科教育のあり方に注目して、現行の教科書実験を再検討してきたが、実験の実施にあたって方法論的にも、まだまだ課題があることを知った。特に、環境問題への配慮から用いる薬品、実験材料についても、身近な材料を用いることを含めて再検討が必要である。凝固点降下の実験も、フィルムケースなどを使って、日常的にだれでも確かめられる工夫も検討している。 より実験しやすい条件を整えるための工夫はまだまだ残されている。

文献

アトキンス．P.W.著、千原秀昭、中村亘男訳　1996．アトキンス　物理化学上、680pp．東京化学同人、東京

大岩路夫、大岩伸之著　1995．　パソコン理科実験マニュアル、161pp、理工学社、東京

土手敏通　1997．　酸化物超伝導体の構造解析と高校化学への応用、京都教育大学大学院理科教育専修　修士論文、103pp

長倉三郎　他11名　1998「化学II」．183pp、東京書籍、東京

長倉三郎　他9名　1997「化学ＩＢ」．311pp、東京書籍、東京

文部省　1989．「高等学校学習指導要領　解説　理科編　理数編」、286pp．実教出版、東京

畑中忠雄著　1996．若い先生のための理科教育概論、250pp、東洋館出版社、東京