

金属の密度測定の実験からみる密度と結晶格子との関係

巻本 彰一

京都教育大学理学科 makimoto@kyokyo-u.ac.jp

キーワード：密度測定，アボガドロ定数，金属結晶格子，単位格子

(受付：2019年2月22日)

I. はじめに

本学の理科免許取得の必修科目に化学基礎実験（180分）があり，その受講生は40名強の理科領域1回生が主体で，過年度生や他領域からの学生が数名いる。例年，その受講生の9割強は高等学校で化学を学んで来ているが，1割弱は学んで来ていない。表1に近年の化学基礎実験の授業内容の変遷を示す（巻本・藤田，2018）。

表1 京都教育大学理科領域専攻の化学基礎実験(a)，(b)の授業内容の変遷

回	～2014年度	2017年度～
1	安全教育とガイダンス	安全教育とガイダンス
2	化学実験におけるコンピューターの利用	化学実験におけるコンピューターの利用
3	化学実験の基本操作と実験器具の扱い方	化学実験の基本操作と実験器具の扱い方
4	第1属陽イオンの個反応と系統分析	測定実験1
5	第2属陽イオンの個反応	測定実験2
6	第2属陽イオンの未知試料分析	第1属陽イオンの系統分析
7	第3属陽イオンの個反応	第2属陽イオンの系統分析
8	第3属陽イオンの未知試料分析	第3属陽イオンの系統分析
9	第4属と第5属陽イオンの個反応	第4属陽イオンの系統分析
10	第4属陽イオンの未知試料分析とエステル合成	第5属陽イオンの系統分析
11	第5属陽イオンの未知試料分析と糖の還元性	第6属陽イオンの系統分析と容量分析
12	第6属陽イオンの個反応とタンパク質の性質	第1,3,5属陽イオンの未知試料分析
13	第1,3,5属陽イオンの未知試料分析	エステルの合成と糖の還元性
14	容量分析と有機合成実験	タンパク質の性質と有機合成実験
15	小テストとレポート提出	小テストとレポート提出

表1に示したように化学基礎実験の2014年度までの内容は，分析化学の中の陽イオン定性分析を主体としている内容で，授業時間が早く終わるような内容の場合，その空き時間を埋めるような形で有機化学実験を入れていた。この化学基礎実験以外にも化学に関する実験科目はあるが，近年は学生自体が毎週レポートを提出しなければならない実験授業を敬遠する傾向があることや，他の専門科目の減少により，実験全

体として見たときには分析化学の定性分析の内容が多く、免許取得のための必修科目としてはバランスを欠くようになってきた。

そこで2年間の移行期間を設けて化学基礎実験の授業内容を2回に渡って整理することとした。方法は分析化学の実験内容を減らし、それにより3回分の授業時間を捻出して空いた時間に化学の他の分野の実験を当て、できるだけ化学分野全体を実験内容にバランスよく入れて充実させるという方法であった。

それで2017年度以降は、測定実験として「凝固点降下による分子量測定」「アボガドロ定数の測定」「蒸気圧測定」を入れて、表1のように、内容を物性の測定実験（物理化学、無機化学）、分析化学実験（定性分析）、有機化学実験（生物化学実験含む）と分野ごとに分けてすっきりと整理し、基礎的な理論や考え方、操作方法等をしっかりと基礎から教えることが可能になったと考える。化学実験というと物質同士の化学反応が主体となるが、精密な測定を繰り返して物性を調べる実験はミクロな分子・原子の振るまいがマクロな物性に反映されているということを学べるので、物性の測定実験を加えることは重要と思われる。その例として「アボガドロ定数の測定」という金属の結晶格子と密度との関係の実験を取り上げる。

II. 実験方法とその結果

金属の結晶格子と密度との関係であるが、密度 ρ は（1）式のように質量 ω をその体積 V で割ったものであり、物質量が 1mol の時は（2）式のように、1mol の体

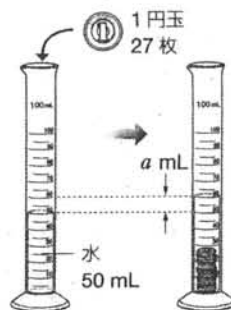
$$\rho = \omega / V \quad (1)$$

$$= M / \{ V_1 \times (N_0 / n) \} \quad (2)$$

積は金属結晶の単位格子の体積 V_1 をアボガドロ定数 N_0 でかけて、1つの結晶格子の中に含まれている原子の数 n で割った値となる。金属のモル質量 M の値は原子量で表されるので、 M を 1mol の体積で割ると密度が得られる。従って金属の密度を測定することで、（2）式の他の未知数の1つを求めることができる。東京書籍の高等学校『化学基礎』（竹内ほか、2019）物質の変化の章では、1円硬貨の密度測定からアボガドロ定数を求める以下の実験が記載されている。

操作（右図）

- ①メスシリンダー（100mL）に水道水を 50mL ほど入れて、正確に目盛りを読む。
- ②27 枚の 1 円玉（アルミニウム 27g はちょうど 1mol）を①のメスシリンダーに入れる。
- ③メスシリンダー中の水道水の目盛りを正確に読む。
- ④アルミニウムの金属結晶では、1辺が $4.04 \times 10^{-8}\text{cm}$ の立方体中に原子が 4 個入っていることが分かっている。アボガドロ定数を計算で求めてみよう。



1mol 当たりの質量は 10mg の単位まで測定できる上皿天秤が各学校にあると思わ

れるので、質量測定の精度については4桁の有効数字が得られる。一方、100mL メスシリンダーでの体積の測定は 0.1mL の単位までしか読めないため有効数字が 2 桁～3 桁となる。密度測定では体積の方の測定に精度が求められることから、100mL と 50mL メスシリンダーを用いて精度を比較してみた。

上記の実験を 100mL もしくは 50mL メスシリンダーで行ったものが図 1, 2 である。また、図 3 は長めのピンセットを用いて 50mL メスシリンダーに 1 円硬貨を入れている様子を示したものである。1 円硬貨を高い位置から落とすと水面で水滴が跳

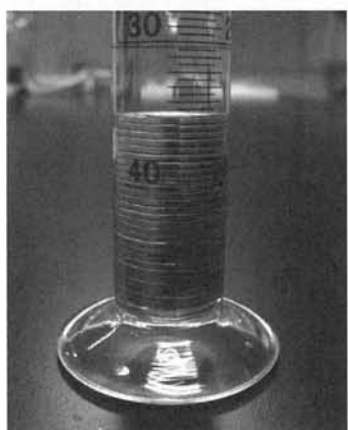


図1 50mLメスシリンダー

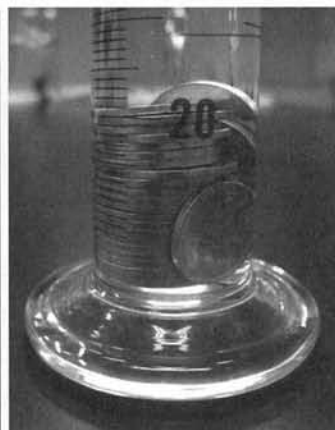


図2 100mLメスシリンダー

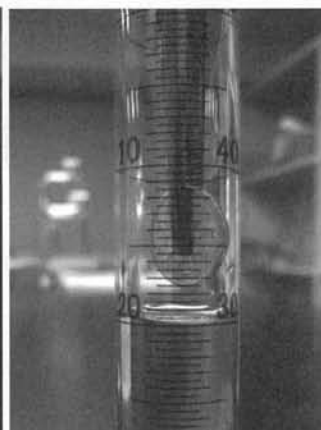


図3 1円硬貨の挿入例

ねるが、それを防ぐためには長めのピンセットを用いるか、祝い箸や割り箸で硬貨を挟み、挿入するようにゆっくりと水面上に入れる必要があった。100mL に比べ 50mL メスシリンダーは口径が狭いことや、後述するように 1 円硬貨（アルミニウム）の代わりに他のより密度の高い金属を使う場合は、適当な器具が必要と思われる。

実験では 100mL もしくは 50mL メスシリンダーを用いてみたが、丁寧に 1 円硬貨を落としていくと、水滴が跳ねるのは避けられたが、少量の泡が硬貨に付着するのは避けられなかった。また図 1 のように 50mL メスシリンダーの場合は硬貨がきれいに積み上がるが、100mL メスシリンダーの場合は数枚の硬貨が横に落ちた。直径が 1mm 以上の泡は硬貨に付着しても、雑巾等の上で少しメスシリンダーを傾けて底面をコンコンと打ち付けると割合簡単に外れるが、1mm 以下の泡は簡単には外れなかった。しかし、このサイズの泡はほとんど体積測定に影響を及ぼさない。 $\frac{4}{3}\pi r^3$ で計算すると、泡一つの体積は $0.52 \times 10^{-3} \text{mL}$ であるので、測定に影響を及ぼす 0.1mL 程度の体積になるためには 200 個程度の泡が必要だが、実際にはせいぜい数個でそれほど硬貨に泡が付着することはない。

また実験室で割合簡単に手に入る他の金属には、鉄板、銅板、亜鉛板がある。化学実験室には電気分解や化学電池の実験に用いる金属板の電極があり、その純度は結構高いので、アルミニウムと同様に密度測定を行ってみて、1 円硬貨のアルミニウムと比較してみた。（株）ナリカが電極板セット B として化学電池用に発売している電極は、45mm×150mm で厚みは亜鉛板が 1mm、銅板と鉄板が 0.5mm ある。それを 1/4 に切断し、22.5mm×75mm のサイズにして 100mL メスシリンダーで密度測

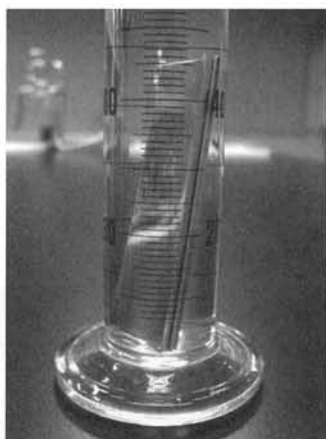


図 4 Zn 板での測定



図 5 Fe 板での測定

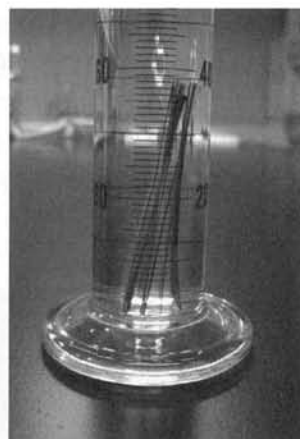


図 6 Cu 板での測定

表2 各金属の密度測定の結果とアボガドロ定数を計算するための各種データ値

金属	Al	Zn	Fe	Cu
原子量	26.98	65.38	55.85	63.55
結晶格子 ¹⁾	ccp	hcp	bcc	ccp
単位格子(10^{-8}cm) ¹⁾	4.050	2.665 ²⁾ 4.947 ³⁾	2.866	3.615
単位格子の体積(10^{-23}cm^3)	6.643	3.043	2.354	4.724
単位格子中の原子数	4	2	2	4
密度(g/cm^3) ⁴⁾	26.98	7.134	7.874	8.96
体積の測定値(cm^3)	9.9 ⁵⁾ , 10.0 ⁶⁾	9.2 ⁷⁾	7.1 ⁷⁾	7.2 ⁷⁾
密度の計算値(g/cm^3)	2.72 ⁵⁾ , 2.70 ⁶⁾	7.11	7.87	8.83
アボガドロ定数(10^{23})	5.97 ⁵⁾ , 6.03 ⁶⁾	6.04	6.03	6.09

¹⁾ 化学便覧Ⅱ, ²⁾ 6 角形の一边, ³⁾ 高さ, ⁴⁾ 化学便覧Ⅰ, ⁵⁾ 100mL メスシリンダーでの値, ⁶⁾ 50mL メスシリンダーでの値, ⁷⁾ モル当たりの体積に変換

定に使用した(図 4, 5)。

1 円硬貨, 亜鉛板, 鉄板, 銅板の密度測定の結果とアボガドロ定数を計算するための各データ(原子量, 結晶格子の構造, 単位格子の長さと体積, 密度)の値は教科書や化学便覧から得た。それらの値と測定値を表 2 に示した。なお, 結晶格子については, 面心立方格子, 即ち, 立方最密充填構造(ccp), 体心立方格子(bcc), 六方最密構造(hcp)と略してある。また, 菱形柱である亜鉛の単位格子の体積は $(2.665 \times 10^{-8}\text{cm})^2 \times \sin \pi/3 \times 4.947 \times 10^{-8}\text{cm}$ で求めている。

表 2 からは 100mL と 50mL メスシリンダーから得られた 1 円硬貨 27 枚(1mol のアルミニウム)の体積の平均値が 9.9mL と 10.0mL であり, そこから得られたアボガドロ定数は, 有効数字の関係から四捨五入をすると両者とも 6.0×10^{23} となった。また, ナリカの電極を用いた時の値は表 2 に示したように, Zn 板, Fe 板, Cu 板に

についても約1%の誤差内でアボガドロ定数の値が得られた。

ところで、化学電池用の電極として使っていた、手元に裏紙のビニールが粘着している厚さ 0.30mm の銅板があったので、これもビニールをはがしてから同様にして 100mL メスシリンダーで密度測定に使用した(図 6)。この粘着ビニール付き銅板の密度測定の結果は 8.2g/cm^3 となった。その値でアボガドロ定数を計算すると、 6.56×10^{23} となる。表面はいわゆる銅色をしていたが、密度が低いかなりの粗悪品であることが分かった。

Ⅲ. 授業実践

上記東京書籍の高等学校『化学基礎』と同じ実験操作で、メスシリンダーのみ 50mL メスシリンダーに変更して、実験の操作性や結果の明瞭性を検証するために、京都教育大学・京都教育大学大学院の授業で授業実践を行った。2017 年度でも化学基礎実験でこの実験は行っているが、授業実践としては 2018 年度のものを示す。

(1) 化学基礎実験 B での授業実践

【日時】2018 年 11 月 1 日(木) 3, 4 限

【対象】京都教育大学 1 回生 25 名(過年度生 4 名含む)

(2) 理科教育教科内容論Ⅱ

【日時】2018 年 12 月 18 日(火) 6 限

【対象】京都教育大学大学院 1 回生 6 名

東京書籍『化学基礎』では、結晶構造については『化学』で学ぶために、アボガドロ定数の計算時に必要なアルミニウム結晶の「単位格子が立方体でありその中に原子が 4 個ある」という情報を与えている。学部生と大学院生ともこの密度測定からアボガドロ定数を求めるという実験を経験したことはなかったが、高校生時に『化学』の授業を受けていない受講生もいるので、授業の最初に 15 分から 20 分かけて単位格子の体積やそれに含まれる原子の個数の計算方法を説明した。次に実験操作を 3 回繰り返して体積の平均値を出し、その後アボガドロ定数を計算させて、前の白板に班ごとの結果を書かせた。実験自体は、簡単な密度測定を 3 回繰り返すだけなので、3 回繰り返しても 15 分とはかからなかった。最後に結果を共有してまとめをするが、全体では 45~50 分で終わった。学部の授業では、ほぼ 4 人ずつの 6 班編成で、大学院の方は 3 人ずつの 2 班で行った。最初は荒い動作での測定で数パーセントも異なるグループも出てくる場合があるが、3~4 回ほど測定して平均値を出すと、各班の測定結果は、体積の平均値が 9.9mL, 9.9mL, 10.3mL, 10.0mL, 10.0mL, 10.1mL となった。10.0mL のときアボガドロ定数は 6.03×10^{23} となるので、全てのグループの値が $5.9 \times 10^{23} \sim 6.2 \times 10^{23}$ の範囲に値が入るようになった。一方、大学院生については、体積の平均値が 10.3mL と 10.1mL であったが、このグループについても上記の範囲に値が入っていた。学部生、大学院生ともかなり精度よくアボガドロ定数が得られるようである。

実験での注意点であるが、平均値を取るため回数を繰り返して実験を行うので、使用した 1 円硬貨をメスシリンダーから取り出して繰り返し使用する必要がある。その時に雑巾と台所で使用しているペーパータオルが役に立つ。簡単に水滴を雑巾でぬぐ

ってから、その後にペーパータオルで完全にぬぐうとよい。また雑巾は、水泡が1円硬貨に付着したとき、その上でメスシリンダーの底部を軽く当てて水泡を取るときにも役に立つ。

受講生の感想であるが、物理分野の授業では測定実験を経験するが、化学分野の授業ではほとんど経験しないので、真剣に取り組めたようである。またミクロな構造とマクロな物性の関係がよく分かったと回答した受講生も多かった。

IV. 考察

東京書籍『化学基礎』では、＜発展＞として面心立方格子(fcc)、体心立方格子(bcc)、六方最密構造(hcp)について単位格子における原子配置が書かれていて、『化学基礎』を学ぶ時点では単位格子等について深くは学習しない。それらは、『化学』の固体の構造で代表的な金属の結晶格子(fcc, bcc, hcp)について学ぶ。しかし、密度測定の実験を行うなら、『化学基礎』の段階で、単位格子と含まれる原子の数についてだけ(即ち＜発展＞の部分)は教えておいた方がよい、と思われる。そうすることにより、モルについての概念や、ミクロな構造とマクロな物性の関係がよく分かる、と考えられるからである。「1辺が $4.04 \times 10^{-8}\text{cm}$ の立方体中に原子が4個入っていることが分かっている。」とブラックボックス化してしまうと、立方体の段ボール箱にボールを単に4個入れたようなイメージを単位格子について持ってしまう。ただ、その単元での学習に余分な時間を取ってしまうので、『化学』ではその部分を復習として簡単に触れることになる。(2)式はマクロな値であると思われた原子量や密度が、ミクロな金属結晶の単位格子の体積や1つの単位格子の中に含まれている原子の数とアボガドロ定数で結びつけられていることを表している。それゆえ、そのことを理解させるために化学基礎実験の授業では、それとの関連性を持たせた学習課題(宿題)として以下の問題を課している。いずれも(2)式の応用である。

課題1：カリウムの金属結晶は、体心立方格子で1辺が $5.321 \times 10^{-8}\text{cm}$ の立方体中に原子が2個入っていることが分かっている。モル質量は 39.10g/mol だとすると、密度はいくらになるか。

課題2：ナトリウムの金属結晶は、単位格子の1辺が $4.291 \times 10^{-8}\text{cm}$ の立方体であることが分かっている。 20°C での密度が 0.971g/cm^3 であり、モル質量は 22.99g/mol だとすると、単位格子の構造を推定せよ。

文献

岩澤康裕ほか 37名 2004. 化学便覧 基礎編Ⅰ 改訂5版. 日本化学会編, 丸善, 30-34 (参照頁).

岩澤康裕ほか 37名 2004. 化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂5版. 日本化学会編, 丸善, 846-847 (参照頁).

竹内敬人ほか 17名 2019. 改訂 化学基礎. 東京書籍, 107pp.

卷本彰一・藤田義人 2018. 高等学校化学における有機化学実験実施状況アンケート調査. 京都教育大学紀要, 132, 91-103.