

「結晶の壁のぼり」の現象をエネルギー的視点からとらえさせる 高校生のための教材の開発

那須悦代*, 喜多雅一**

(平成25年6月18日受付, 平成25年12月3日受理)

The development of teaching material on the phenomenon of "Climbing Crystal" discussed from energy viewpoints for high school students

NASU Etsuyo*, KITA Masakazu**

Re-crystallization is one of the basic experiments in junior high school science. High school students attempted to make a large single crystal. They found a big question while they grew crystals, "Why do crystals climb the inside wall of the beaker?" It is a hypothesis by students that the chemicals with higher solubility can climb inside wall of the beaker faster.

The high school teacher helped them to investigate the phenomenon quantitatively. Finally they have proved the speed of the climbing crystal is related to evaporating speed of solution and the hydration energy, not solubility of crystal. This inquiry activity is considered to be suitable for high school students.

Keyword: re-crystallization, climbing crystal, hydration energy, teaching material

1. はじめに

2013年度から高等学校で本格実施されている学習指導要領¹では、科学的な思考力、表現力の育成を図る探究活動が重視されている。科学的リテラシーが「思慮深い市民として科学的な考えを持ち、科学が関連する諸問題に自ら進んで関わること」⁽¹⁾であるとすれば、将来一般市民となっていく生徒達が自ら考えた実験方法で自らの疑問を解決していく経験が重要である。特に簡単な実験器具でも可能な実験を通して、生徒の好奇心や探究心を高める教材の開発が待たれる。

高校の自然科学部員が「単結晶はどこまで大きくできるか」に挑戦し、写真1(a)に示した硫酸銅(II)五水化物の結晶は、0.2gの種結晶が約半年で3.3kgほどに成長した。単結晶の成長を長期間観察中の生徒がある疑問点を挙げた。それは「溶液を長く放置しておくと、ビーカー壁に結晶が析出し徐々に成長して上縁を越えたのはなぜか。」という問いかけである。

「単結晶作り」については、ミョウバンの異種同形体による結晶⁽²⁾や低温乾燥機を活用した⁽³⁾論文などが報告されており、きれいな単結晶をつくるための工夫⁽⁴⁾が数多くなされているが、容器壁をのぼる結晶に着目した報告は見当たらない。実際に小学校や中学校の教科書に掲載されている「単結晶作り」の写真⁽⁵⁾⁽⁶⁾は、容器壁



写真1 硫酸銅(II)五水化物の
(a) 巨大単結晶(上)
(b) ビーカー壁の結晶樹の例(右)

に結晶が見られずきれいに澄んだものが使われている。

新しい教育課程においても「水溶液」の学習は、小学校、中学校、高等学校を通して発達段階に応じて扱われる内容である。

例えば小学5年の教科書の「物質のとけ方」の単元では、「食塩のつぶ」を虫眼鏡で観察させたあと、「水に入れるとつぶが見えなくなって透き通ること＝ものが水に溶ける」と学習し、とけた物質の取り出し方として「加熱による水の蒸発」と「水溶液の冷却」の2種類が説明されている⁽⁵⁾。

平成20年に告示された学習指導要領(小学校)では「物質とエネルギー」領域の「粒子概念」が明示され、粒子モデルの導入が小学生にも効果的で中学校への接続がス

* 兵庫教育大学大学院連合学校教育学研究科学生 (Doctoral program student of the Joint Graduate School in Science of School Education, Hyogo University of Teacher Education)

** 岡山大学(Okayama University)

ムーズになるとの報告もある⁽⁷⁾。

続いて中学1年では、「水溶液の性質」の単元で物質が水に溶ける様子を粒子モデルで理解させ、「溶解度」による「再結晶」を定量的に処理し計算ができるようになることが求められる⁽⁶⁾。

高校段階になると、「溶解」とは「水和」という現象で水分子との静電的引力による安定化⁽⁸⁾であることが示される。つまり、これまで溶液中に拡散していた溶質の粒子のイメージから、初めて水分子との結合であることが説明され、結晶の溶解と析出がエネルギー変化を伴う現象であることを十分に理解させる必要がある。高校生が化学反応・物質の変化を考えると、エネルギー的な視点をしっかり持たせることは重要である⁽⁹⁾。

結晶の壁のぼりを観察した生徒たちは粒子のイメージで「溶解度が大きくてより多く溶けている結晶は容器の壁をのぼりやすい」と考えた。該当生徒は高校2年生で「化学I」を学習中で、「化学II」の「溶液の性質」はまだ学習していなかったが、生徒からの疑問を解決するために、安価で簡易な器具でも可能な実験を助言指導して、「再結晶が起こるのはエネルギー変化による現象である」ことを理解できる教材として開発した。

2. 実験方法

使用した実験器具は以下の通りである。

汚れのない100 cm³ビーカー（図1のようにセロテープを貼り1 mm毎の目盛をつける）・メスシリンダー（500 cm³・200 cm³・100 cm³・50 cm³）・ガラス棒・電子天秤・試薬（塩化ナトリウム・硝酸ナトリウム・塩化カリウム・硝酸カリウム・塩化アンモニウム・硝酸アンモニウム）・純水・定温庫（今回はSHIMAZU LP-250-Eを使用）

2-1 溶液濃度による比較

まず溶液濃度によるちがいを観察し、最適濃度を確認させた。

- ① 水100 cm³に0 g, 5.0 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 gの硝酸カリウムまたは塩化ナトリウムを溶かした水溶液をそれぞれつくる。
- ② 図1のビーカーを4個使用し25 cm³ずつに分けて入れる。
- ③ 最初の25 cm³の溶液面を基準値0とする。
- ④ 20℃に設定した定温庫内の棚の上に動かさないように放置し、測定時も静かに目盛りだけを読み取る。約10日間静置する。
- ⑤ 最初の溶液面0から蒸発して減少した溶液面までの高さ（cm）を記録する。これを溶液減少量とする。
- ⑥ 結晶がビーカー壁に析出し始めたら、同じく最初の溶液面0からのぼった結晶の最先端部までの高さ（cm）を測って記録する。（以後これを「結晶高」

と略する。）

- ⑦ ビーカー4個の測定値を平均する。



図1 測定用のビーカーと測定方法
（ただし写真用に太い目盛線で表示）

2-2 測定容器による比較

前項の実験を計画した時、生徒たちは目盛りの付いたメスシリンダー（100 cm³）を利用して測定しようとしたが、なかなか結晶がのぼらなかった。そのためビーカーを用いたが、なぜメスシリンダーではのぼるのがおそかったのか調べるため、次の様な実験を行った。

- ① 20℃における硝酸カリウム飽和水溶液（水100 cm³に硝酸カリウム31.6 gを溶かす）をつくり、メスシリンダー500 cm³内に40 cm³（表面積19.6 cm²）、同じく200 cm³内に25 cm³（表面積9.6 cm²）、100 cm³内に20 cm³（表面積4.9 cm²）、50 cm³内に15 cm³（表面積3.1 cm²）に分ける（容器底からの液面の高さはほぼ等しくなる）。
- ② ①と同じメスシリンダーを3個ずつ準備する。
- ③ 2-1と同様に、20℃の定温庫内に静置する。
- ④ 最初の溶液面0から蒸発して減少した溶液面までの高さ（cm）を記録する。つまり溶液減少量とする。
- ⑤ 結晶がメスシリンダー壁に析出し始めたら、同じく最初の溶液面0からのぼった結晶の最先端部までの高さ（cm）を測って記録する。これを結晶高とする。
- ⑥ 3個の平均値を求める。
- ⑦ 確認のため蓋付き試薬瓶を用いて同様の実験を行った。

2-3 試薬の種類による比較

次に、結晶の種類によるちがいを比較した。選んだ試薬は陽イオン：陰イオン＝1：1のイオン性結晶で、高校化学の教科書にも溶解度が掲載⁽¹⁰⁾されているものとした。

- ① 硝酸カリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、の20℃における飽和水溶液（水200 cm³にそれぞれ63.2 g, 68.4 g, 71.6 g, 176 gを溶かす）をつくる。
- ② 図1のビーカーを8個使用し25 cm³ずつに分けて入れる。
- ③ 最初の25 cm³の溶液面を基準値0とする。

- ④ 2-1 と同様に、20℃の定温庫内に約 10 日間静置する。
- ⑤ 最初の溶液面 0 から蒸発して減少した溶液面までの高さ (cm) を記録する。これを溶液減少量とする。
- ⑥ 結晶がビーカー壁に析出し始めたら、同じく最初の溶液面 0 からのぼった結晶の最先端部までの高さ (cm) を測って記録する。結晶高とする。
- ⑦ ビーカー 8 個の測定値を平均する。

さらに検証のため、同じく 1 価イオンが結合した塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム (20℃における溶解度はそれぞれ 37, 190) について同条件の実験を実施した。アルカリ土類金属塩は結晶水を含みその数にもばらつきがあるので扱わなかった。

3. 結果と考察

3-1 溶液濃度による比較

2-1 の実験の結果、図 2 は硝酸カリウム水溶液の減少量 (cm) を下向きに、結晶が容器壁をのぼる結晶高 (cm) を上向きに記した結果であり、図 3 は塩化ナトリウム水溶液について同様に示したグラフである。

図 2 の上向きのグラフに示したように、20℃に保った溶液を放置しておく、濃度が大きかった溶液から順に、硝酸カリウムの結晶の壁のぼりが始まった。最も濃度が高く飽和に近かった溶液では、3 日目にビーカーの上縁を越えた。結晶が壁をのぼるには飽和に近い溶液が早いと結論できる。

また図 3 より、塩化ナトリウム溶液では 1 ヶ月放置しても結晶は析出せず、低濃度の溶液ほど水の蒸発量は多く溶液量は減少した。これらのことから塩化ナトリウム溶液は溶液濃度と蒸気圧降下^{註 2}との関係を説明する教材としても活用できることも示唆された。

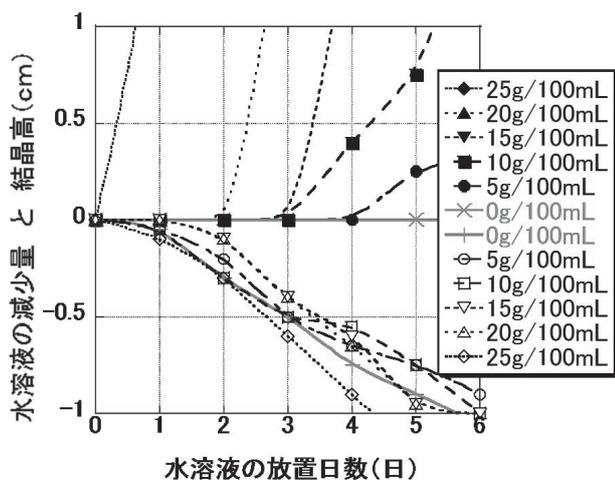


図 2 硝酸カリウム水溶液 (20℃) における溶液の減少量と結晶高の日変化 (溶液濃度による比較)

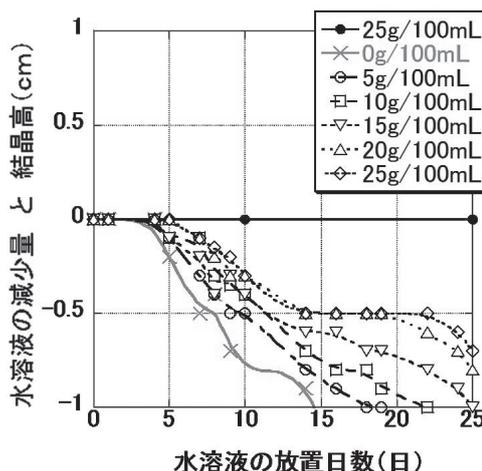


図 3 塩化ナトリウム水溶液 (20℃) における溶液の減少量と結晶高の日変化

3-2 測定容器による比較

2-2 の実験より、同濃度の溶液であったにもかかわらず、まず 500 cm³ のメスシリンダー内で 4~5 日目に水溶液が 0.25 cm 減少したとき (つまり 40 cm³ のうち約 5 cm³ の水が蒸発したとき) に壁のぼりが始まり、次に 200 cm³ メスシリンダーは 6~7 日目、100 cm³ メスシリンダーは約 1 ヶ月後に結晶がのぼり始めたが、50 cm³ メスシリンダーでは溶液がなかなか蒸発せず結晶が壁をのぼらないまま半年が経過した。そこで蓋付き試薬瓶内の溶液からは結晶の壁のぼりが起こらないことを確認した。

この結果、結晶が壁をのぼるには水が蒸発しやすい広口の容器を用いるの必要があり、水の蒸発速度が重要な条件であると推察される。

3-3 試薬の種類による比較

2-3 の測定結果を図 4 に示した。また各溶液に関する物理量を表 1 にまとめた。

溶解度が大きいほど水の蒸発によって溶けられなくなる溶質分は多いはずである。しかし 20℃における 4 種の飽和溶液の測定の結果、水の蒸発に伴う壁のぼりの開始は、硝酸カリウム > 塩化カリウム > 硝酸ナトリウム > 塩化ナトリウムの順になった。

つまり生徒達の予想した「溶解度が大きくて溶けている物質が多い」順である硝酸ナトリウム > 塩化ナトリウム > 塩化カリウム > 硝酸カリウムにはならず、20℃における溶解度が最も小さい硝酸カリウムが一番早くのぼり始めたことになる。

結晶の壁のぼりの現象は、容器壁にのぼり始めた結晶と容器壁の間にできるすき間への毛細管現象であると小学生向けの本⁽¹²⁾では説明されている。専門的な説明では、容器壁と結晶とのすき間に起こる毛細管現象は、ある質量分の溶液を表面張力によって持ち上げていると考えることができ、溶液の表面張力に比例し密度に反比例

表1 20℃における各飽和水溶液の物理的数値

	溶解度 ⁽¹⁰⁾ (g/100 g H ₂ O)	溶けている物質質量 (mol/100 g H ₂ O)	溶液の密度 ⁽¹¹⁾ (g/cm ³)	沸点 ^{注3} (℃)
硝酸カリウム	31.6	0.28	1.16	100.9
塩化カリウム	34.2	0.46	1.17	102.8
塩化ナトリウム	35.8	0.61	1.20	106.6
硝酸ナトリウム	88.0	1.04	1.39	109.1

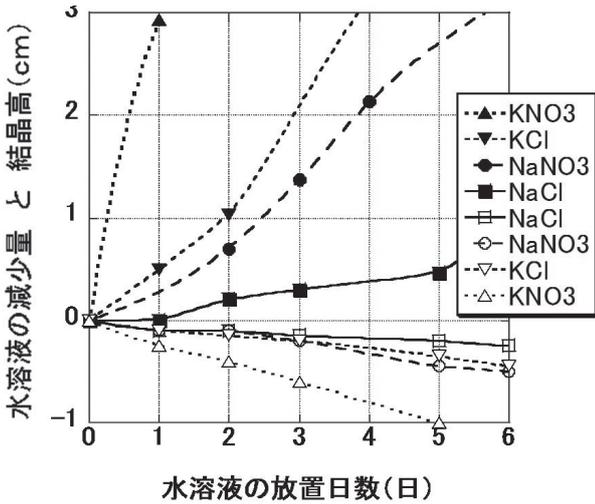


図4 各種飽和水溶液 (20℃) における溶液の変化量と結晶高の日変化

する⁽¹³⁾。

生徒達は、メスシリンダーを用いて測定した時に結晶が析出しにくかった失敗から、他の要因があることに気付いた。そして同濃度の硝酸カリウム溶液を使用した3-2の実験結果から、結晶が壁をのぼり始めるためには溶液からの水の蒸発しやすさも考慮しなければならないことが示された。

そこで、各溶液から水の蒸発しやすさを見積もるため、それぞれの沸点を測定して、表1に示した。希薄溶液ではないが溶液濃度が高いほど沸点が上昇し、つまり蒸気圧降下^{注3}が大きいのは、硝酸ナトリウム>塩化ナトリウム>塩化カリウム>硝酸カリウムの順となった。硝酸ナトリウム溶液は最も蒸発しにくく、硝酸カリウム溶液が最も蒸発しやすい結果であった。

硝酸カリウムは20℃における溶解度が小さいのに、壁をのぼり始めるのが特に早かった。これは、硝酸カリウム溶液の蒸気圧降下が小さいので他よりも水が蒸発しやすく、容器壁に近い水溶液中でイオン結合して結晶化しやすいからと推察できる。

しかし逆に最も蒸発しにくいはずの硝酸ナトリウムは塩化ナトリウムよりも早かった。塩化ナトリウム溶液では硝酸ナトリウム溶液よりも水は蒸発しやすかったが、容器底に析出した結晶が成長して大きくなってしまい、

8個中4個のピーカーでは壁のぼりが見られなかった(測定値は8個の平均値である)。結晶が壁をのぼり始める条件が溶液からの水の蒸発速度だけではないことが示唆される。

容器の壁際では水分の蒸発が起これば、溶けているイオンの周囲に十分な水分子が存在するとは限らない。このとき水和エネルギーが大きい場合は、十分な水分子で隔てられた水とイオンとなって水中に分散する⁽¹⁴⁾。しかし水和エネルギーが弱い場合、容器の壁際に残されたイオンは、水の蒸発によるエネルギー変化によって、イオン間に格子エネルギーがはたらいて結晶化しやすくなる。

そこで4種類の試薬の測定結果を比較すると、ナトリウムイオンよりカリウムイオン、塩化物イオンよりも硝酸イオンの方が早く壁をのぼるので、カリウムイオンや硝酸イオンの水和エネルギーは小さいのではないかと予想される。イオンの水和エネルギーの値は表2に示したが、予想との一致を確認できた。ただし、生徒たちは水和エネルギーを授業で学習していなかったので補足説明が必要であった。

水和エネルギーの値から、アンモニウム塩の検証実験を行った。その結果、アンモニウム塩はナトリウム塩より早くカリウム塩とほぼ同様の結果となった。しかし8個中2個のピーカーでは3日目まで壁のぼりがおこらず容器底の結晶が大きくなった。結晶が壁をのぼるか容器底に析出するかは微妙な現象であると推察される。

これらのことから、溶液の密度および表面張力が関わる毛细管現象による「結晶の壁のぼり」が始まる条件は、溶解度が大きく多量に溶けているからのぼり始めるのではなく、容器からの水の蒸発速度とも関連しており、水

表2 各種イオンの水和エネルギー (kJ/mol)⁽¹⁵⁾

イオン名	水和エネルギー (kJ/mol)
ナトリウムイオン	443
カリウムイオン	358
アンモニウムイオン	350
塩化物イオン	340
硝酸イオン	290

和現象が関わると生徒が理解できた。

4. まとめ

今回探究のもとになった「単結晶づくり」の実験そのものは小・中学校から実施されている基礎的な内容であるが、その取り組みから始めて、長期間にわたる観察中にあらたな「結晶の壁のぼり」に対して自ら疑問をもった生徒達が、簡易な実験器具を用いて数値化した。

今回取り組んだ生徒達は自らの疑問に仮説を立て、教師の助言による実験の過程を通して、結晶の壁のぼりの現象が蒸発速度や水和エネルギーと関連することを実感できた。本教材は長期間の観察が義務付けられるが、高価な器具を用いなくても実施可能な探究活動として有効であると考えられる。

結晶が容器壁をのぼり始めるには、単に溶解度が大きくて多量に溶けているからのぼるではなく、容器から水が蒸発しやすい状況下で生じやすく、イオンの水和現象が関わっていることが理解できる。「はじめに」で述べた結晶の析出が蒸発や水和によるエネルギー変化であると気づき、生徒の理解を助ける教材として活用できることが示唆される。

取り組み後の生徒から、「はじめは結晶がどこまで大きくなるかという興味で始めたが、観察していると「なぜだろう？」と新しい疑問がわき、それに関する実験や考察をすることでより興味を持つことができた。」「調べているうちに、普段の生活でも体験することや、授業で学んだ蒸発や表面張力などの現象も関係しており、さらに溶解熱についても調べたいという気持ちが沸いた。」などの感想があった。

単なる科学遊びで終わることなく、さらに科学的な探究へのきっかけを与えるため、高価な器具がない状況でも簡易な方法で可能な生徒の活動を提案することが重要である。

一謝 辞一

写真1は、和歌山県立耐久高等学校自然科学部の山口晨、井原万季、白井高樹によって得られたもので、細田徹治博士にご協力をいただいた。謝意を表します。

一注一

- 1 新学習指導要領（高校版）は2009年（平成21年）3月に公示され、2012年度に先行実施、2013年度に本格実施されている。
- 2 ラウールの法則により「希薄溶液と平衡状態にある溶媒蒸気圧は溶液中のモル分率に比例する」現象で、これを「蒸気圧降下」とよぶ。つまり溶液濃度が大きいほど蒸発しにくくなる。また蒸気圧降下が起こると沸点が上昇する。

- 3 沸点の測定は簡易に測定できるスズキ教育ソフトの温度センサーを使用した。<http://www.suzukisoft.co.jp/>

一文 献一

- (1) 国立教育政策研究所『生きるための知識と技能3』ぎょうせい, p.34 および p.139, 2007
- (2) J.Kamenicek, M.Melicharek. Experimental Demonstration of isomorphism. *Journal of Chemical Education*, Vol.77(5), pp.623-624, 2000
- (3) 佐々木祐二「低温乾燥器による単結晶の育成」『化学と教育』47(12), pp.848-849, 1999
- (4) 左巻健男編著『おもしろ実験ものづくりマニュアル』東京書籍, pp.41-59, 1993
- (5) 毛利衛, 黒田玲子, 他 20名『新しい理科5』東京書籍, pp.108-129, 2011
- (6) 岡村定矩, 藤嶋昭, 他 49名『新しい科学1年』東京書籍, pp.94-107, 2012
- (7) 山下修一, 小野寺千恵「小学校5,6年の溶解の学習に一貫して粒子モデルを用いた効果」『理科教育学研究』50(1), pp.85-92, 2009
- (8) 竹内敬人, 他 17名『化学』pp.40-45, 2013
- (9) 渡辺正, 北條博彦『高校で教わりたかった化学』日本評論社, p.9, 2008
- (10) 竹内敬人, 長倉三郎, 他『化学II』東京書籍, p.64, 2010
- (11) 日本化学会編『化学便覧基礎編II』丸善, pp.449-452, 1984
- (12) 佐藤早苗『小学生のおもしろ自由研究④お塩の山登り』大日本図書, 1994
- (13) 千原秀昭編『物理化学実験法』東京化学同人, p.546, 1973
- (14) 大瀧仁志『イオンの水和』共立出版, pp.46-47, 1995
- (15) 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信『溶液反応の化学』学会出版センター, pp.214-216, 1997