

水溶液中において発達する密度勾配

～理科教育における溶液と結晶についての学習に関連して～

和泉研二・長田和磨*

Measurements for density gradient developed in aqueous solutions
- With reference to science education in solution and crystallization -

WAIZUMI Kenji, OSADA Kazuma

(Received September 29, 2017)

1. はじめに

学校教育で学ぶ水溶液の性質としては、「透明であること（透明性）」、「濃度は場所的にも期間的にも均一であること（均一性）」などがある。杉本ら（2006）は、小学3～6年を対象に水溶液の概念についてアンケート調査から、食塩水は下部の方が濃いと考える子どもの方が多いこと、特に溶液中に溶け残りの食塩が存在する場合には、そのように考える子どもの割合が増えることを指摘した。また、源田ら（2009）は、大学生に対して水溶液の均一性に関する理解度調査を実施したところ、約半数の学生は溶け残りのある水溶液の濃度は不均一であり、下部のほうの方が濃いと解答したことを報告している。これらの結果は、学校教育の立場からすると、学習内容の定着が不十分であったという結論にならざるを得ない。

一方、Mullinら（1987）がクエン酸水溶液の濃度勾配の測定などにおいて明らかにしたように、食塩を含む幾つかの濃厚水溶液では、攪拌によって均一にした溶液であっても、時間が経つにつれて溶液の上部と下部で濃度に差が生じ、下部の濃度が上部よりも高くなることが知られている（Gindeら、1992）。これは、濃度の上昇に伴って溶液中で形成される溶質の凝集体が重力によって沈降することによって引き起こされる現象であり、過飽和溶液から結晶核が生成させるメカニズムと深く結びついた本質的な現象である。

古典的核形成理論によれば、半径 r の凝集体ができた時の系のギブス自由エネルギー変化 $\Delta G(r)$ は、次のように書ける。

$$\Delta G(r) = -4\pi r^3 \Delta\mu / 3v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

ここで、 r は凝集体の半径、 $\Delta\mu$ は1分子あたりの化学ポテンシャル差、 v は1分子の体積、 σ は単位面積あ

たりの表面自由エネルギー（表面自由エネルギー密度）である。

右辺の第1項はバルク自由エネルギーと呼ばれ、イオンや分子などの構成粒子が凝集体に取り込まれることによって得られるエネルギー変化であり、第2項は表面積が増加することによってもたらさせる表面自由エネルギー不利によるエネルギー変化である。（1）式の各項の変化を図1に示す。

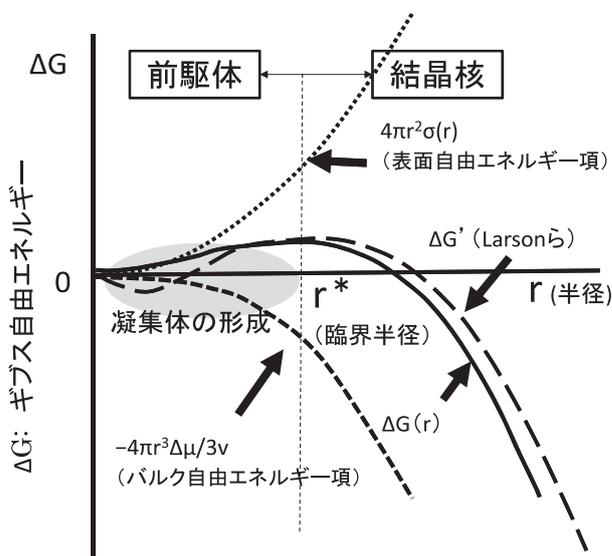


図1 古典的核形成理論およびLarsonら⁵⁾によるギブス自由エネルギーの変化

図1からわかるように、凝集体が小さい時には、表面自由エネルギーの増加によるエネルギー不利がバルク自由エネルギーに打ち勝って、 r の増加とともにギブス自由エネルギーが増加していくので、凝集体は成長しにく

* 山口大学名誉教授 ** 岡山大学教育学部

い。一方、凝集体がある半径 r^* （臨界半径）以上になると ΔG は減少に転じ、凝集体は一方向的に成長し続けることになる。古典論では、臨界半径を以下の凝集体を結晶の核ができる前段階のものとして結晶の核と区別し、エンブリオ（embryo）と呼んでいる。また、Larsonら（1986）は、表面自由エネルギー密度に半径依存性があると、臨界半径 r^* 以下の ΔG にエネルギーミナマムを生じることを示し、エンブリオが安定に存在し得ることを指摘している（図1の $\Delta G'$ ）。

以上のように、濃厚な過飽和溶液など、臨界半径以下の凝集体が多数存在し得るような溶液で、その凝集体が重力沈降によって溶液の下部に溜まり、下部の濃度が高くなることが起こり得る。先行研究で指摘された「溶け残りのある溶液中においては溶液下部の濃度が濃い」という、学校教育では否定される子供たちや学生の考えは、実は、濃厚な過飽和溶液などでは科学的に正しい場合もあり得るのである。しかし、学校教育では、このような溶液中からの結晶の核形成に深く関わる現象の存在には全く触れられない。教員養成学部的大学生も、濃厚溶液中に発達し得る濃度勾配については学習しないであろうし、そのことを知っている学校教員もほとんどいないと思われる。学問的な背景が不足した状態で濃厚溶液について考えさせ、「溶液の均一性」を濃厚溶液にまで拡大解釈して教え込むようなことが起こっていないだろうか。教員が濃厚溶液のことや結晶核形成のことを深く理解しておくことで、子供たちの直感力や洞察力を伸ばす授業展開も可能になってくるのではないだろうか。

そこで本研究では、溶液の均一性及び結晶核形成機構の理解を促進することを目的とし、1) 溶液の上部と下部の濃度差を測ることができ、大学初期段階や高校段階でも導入することが可能な簡単な実験を提案し、2) 教科書等で扱われている物質を中心に、幾つかの過飽和水溶液について溶液の上部と下部との間で発達する密度差の測定から濃度差を求め、3) 理科教育における水溶液と結晶化の取り扱いについて考察を行った。

2. 実験 ～装置の概要と実験の手順～

密度測定のために考案した実験装置の概略を図2に示す。学校現場でも簡便に測定可能な実験とするため、溶液を保持する容器としては、長さ約40 cmのリービッヒ冷却管を用いた。二重になっているガラス管の外側に温度コントロールした恒温水を循環させ、内側の管内に溶液を保持した。リービッヒ冷却管は長さがあるため、内側の管内に入れた溶液の上部と下部の濃度差が検出しやすい。垂直に配置したリービッヒ冷却器の上部と下部の口にシリコン製のゴム栓を取り付けてある。

密度の測定には、取り扱いが簡単で持ち運びに便利な

アントンパール社のDMA35Nポータブル密度/比重/密度計を用いた。測定範囲は、密度が $0\sim 1.999\text{ g/cm}^3$ 、温度が $0\sim 40^\circ\text{C}$ 、分解能は密度が $\pm 0.0001\text{ g/cm}^3$ 、温度が $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。密度の測定に用いるサンプルは、ポータブル密度計に長い針を直接つけ、針をゴム栓から差し込むことによって採取できるようにした。これにより、密封状態のまま溶液の上部と下部から測定に必要なサンプル量（2 mL）を採取できるようになった。

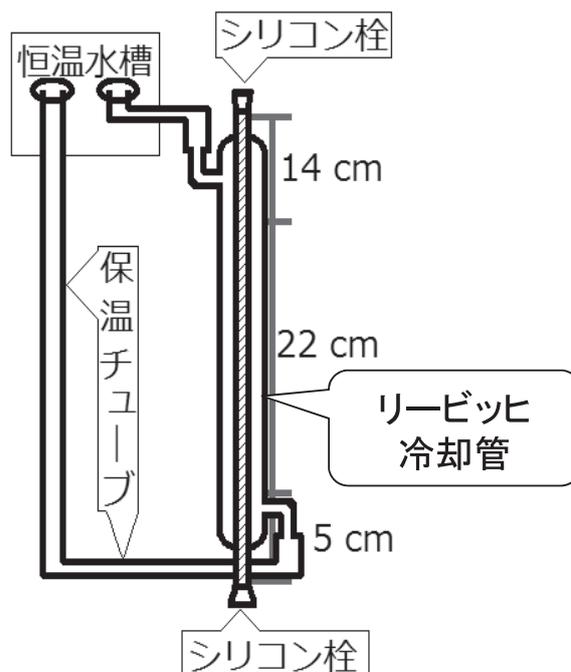


図2 実験装置の概略

本実験では、可能な限り溶液の温度を一定に保ち、溶液内の自然対流を抑えることが重要である。そこで、室温を 25°C に固定するとともに、恒温水槽の温度コントロールの反応時間が早まるように設定し、リービッヒ冷却管や恒温循環水が流れるゴムホースを断熱材で覆うなどの工夫を施した。その結果、実験中のリービッヒ冷却管表面上で測定した温度は、上部下部ともに $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ となった。

水溶液としては、硝酸ナトリウム（99.9%、片山化学工業株式会社）、硝酸カリウム（99.5%、片山化学工業株式会社）、塩化ナトリウム（99.9%、半井化学薬品株式会社）、及びミョウバン（99.5%、和光純薬工業株式会社）を用いた。それぞれの水溶液は、 30°C で飽和となるように必要量を蒸留水に入れ、一旦、 35°C に保持して完全に溶かした後、あらかじめ 30°C に保持し、垂直に設置したリービッヒ冷却器に入れた。これを 25°C まで冷却したのち、採取する上部と下部の間隔が22 cmとなるように採取場所を固定して、溶液の上部と下部から溶液を2 mLずつ採取して密度を測定した。溶液を流

し込んだ直後に測定し、以下、その時点から24時間後及び48時間後（ミョウバンは72時間後）に同様の密度測定を行った。測定は、硝酸ナトリウムでは5回、硝酸カリウムでは6回、塩化ナトリウムでは8回、ミョウバンでは8回行った。

3. 結果と考察

測定した各溶液の上部と下部の濃度差と時間経過を図3～図6に示す。縦軸の濃度差は下部から上部の濃度を引いた値で、横軸は最初の測定からの経過時間ある。

測定の結果、いずれの溶液も時間経過とともに、溶液の上部と下部の密度差が生じた。小学校から頻出の食塩やミョウバン、一部の教科書で扱われているような硝酸カリウムや硝酸ナトリウムなど、比較的馴染みのある無機塩でも、濃厚溶液の場合には溶液の上部と下部で濃度（密度）に違いが生じてくることを確認することができた。硝酸カリウムや硝酸ナトリウムの濃厚溶液中で凝集体が形成されることは、Frostら（1982）によるラマン散乱を用いた実験によって確認されており、本研究と調和的である。

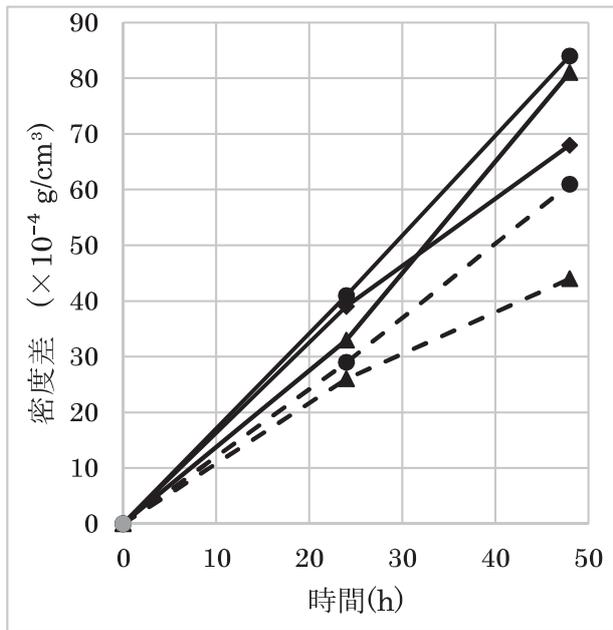


図3 硝酸ナトリウムの密度差の時間変化

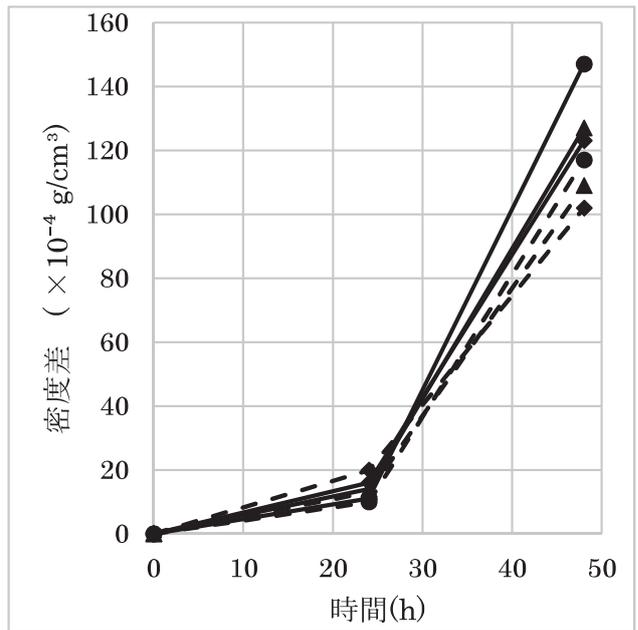


図4 硝酸カリウムの密度差の時間変化

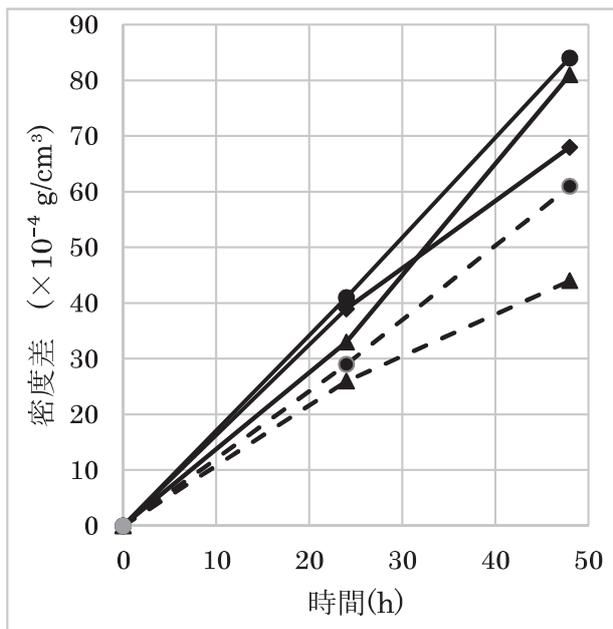


図5 塩化ナトリウムの密度差の時間変化

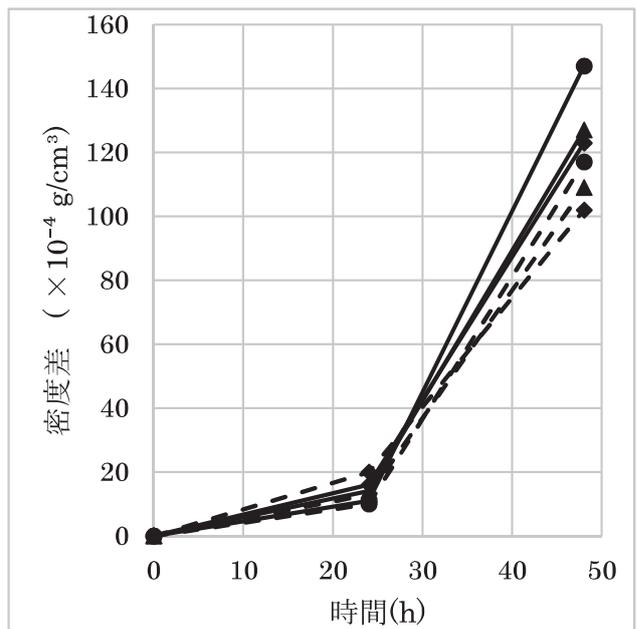


図6 ミョウバンの密度差の時間変化

硝酸ナトリウムが硝酸カリウムよりも濃度差が早い段階で出た理由は、ナトリウムイオンの半径がカリウムイオンの半径よりも小さいために、ナトリウムイオンの方が硝酸イオンと結合しやすく、初期段階において凝集体が形成しやすくなっているのではないかと考える。

5. 授業との関連

新しい学習指導要領では、主体的・対話的で深い学びの実現（「アクティブ・ラーニング」の視点からの授業改善）が重要視されている。アクティブ・ラーニングの3つ視点の1つ目は、「深い学び」であり、「習得・活用・探求という学習プロセスの中で、問題発見・解決を念頭に置いた深い学びの過程が実現できているかどうか。」。2つ目は「対話的な学び」であり、「他者との協働や外界との相互作用を通じて、自らの考えを広げ深める、対話的な学びの過程が実現できているか。」である。3つ目は「主体的な学び」であり、「子供たちが見通しを持って粘り強く取り組み、自らの学習活動を振り返って次につなげる、主体的な学びの過程が実現できているかどうか。」である。

今回の研究は、「深い学び」に関わる問題であると捉えている。「溶解・溶液」の分野では、水溶液は均一であることが強調されすぎていないだろうか。高等学校における気体の学習では、気体の状態方程式を学ぶとき理想気体だけでなく、実存気体についても学習し、理想気体からのズレを理解する。一方、「溶解・溶液」に関する学習では、諸性質が理想溶液に近い希薄溶液に関して、凝固点降下や浸透圧などの現象とともに学ぶが、イオン対生成や凝集体生成が無視できなくなる溶液についての現象や構造については学習しない。

今回の実験から、比較的簡単に密度（濃度）勾配が確認できることが示された。大学初年次や高校の発展学習等でも実施可能である。学校教育における化学領域では、小学校段階から「粒子イメージ」の理解が大切とされている。溶液から結晶が析出するという小学校から習い始めている現象に関して、結晶の核のでき方を溶液中での溶質の粒子イメージと結びつけて学習することは、溶液の均一性に対する深い理解への導入として、また結晶核形成もメカニズムを粒子イメージとして理解する入り口として、有効ではないかと考える。学生の主体的で深い学びを引き出すことが可能な実験として、授業での活用を模索していきたい。

参考文献

源田智子・甲斐大介（2009）、「溶解・溶液」教材の指導における問題点（2）、山口大学教育学部論叢第3部、57-78.

杉本良一・神林久美子（2006）、理科学習における子どもの水溶液概念獲得に関する子どもの水溶液概念獲得に関する研究、地域学論集第3巻第2号、203-237.

J. W. Mullin and C. L. Leci（1987）、Evidence of Molecular Cluster Formation in Supersaturated Solutions of Citric Acid、Phil. Mag., 19（161）、1075-1077.

R. L. Frost and D. W. James（1982）、Ion-Ion- Solvent Interactions in Solution, Part 4.-Raman Spectra of Aqueous Solutions of Some Nitrates with Monovalent Cations、J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1（78）、3235-3247.

M. A. Larson and J. Garside（1986）、Solute clustering and interfacial tension、J. Crystal Growth, 76, 88-92.