

高等学校における過冷却の教材化の研究

Treatment of “Supercool” in Chemistry of High School Education

矢野 慎*・長南 幸安*

Makoto YANO*・Yukiyasu CHOUNAN*

要 旨

過冷却は生活においてもごく一般的に起きている現象である。だがその一方で、過冷却状態の物質を意識してみることが少ない。過冷却の実験は高等学校化学Ⅱ、物質の状態と平衡において冷却曲線を取り扱う際に利用できると考えられる。本研究では高等学校の授業で行える過冷却の実験を検討した。その結果、過冷却の実験の実験時間の短縮をすることが出来た。

Key Words : 高校化学・過冷却・物質の状態と平衡

はじめに

(1) 背景

平成21年3月に高等学校学習指導要領が改訂された。その中の『第2章各学科に共通する各教科 第5節理科 第2款各科目 第5化学 2内容 (1) 物質の状態と平衡』の文言において、『物質の状態変化、状態間の平衡、溶液平衡及び溶液の性質について理解させるとともに、それらを日常生活や社会と関連付けて考察できるようにする。』という文章が追加された。また、平成21年7月に文部科学省より出された高等学校学習指導要領解説理科編の『第1部理科 第2章各科目 第5節化学 3「化学」の内容とその範囲、程度』において、『凝固点降下に関連して、過冷却や溶液の分子量測定について触れることが考えられる。』とあり、文部科学省としても過冷却を扱う事を一例として挙げている。また、平成20年以降に発行された化学Ⅱの教科書では、調査をした5社中3社の教科書で過冷却という言葉が太字で扱っていた。このような点を見ても、過冷却という現象を重要視している事が見て取れる。

しかしその一方で、調査をした5社の教科書の中で過冷却に関する実験を載せている教科書はなかった。また、実験書などを見ても過冷却の実験を取り扱っている実験書は少なかった。あったとしても、ほとんど内容に代わり映えが無いものばかりで、高等学

校の授業中に行う事を考えると難しいものが多かった。

新高等学校学習指導要領を見ていくと、『第2章各学科に共通する各教科 第5節理科 第3款各科目にわたる指導計画の作成と内容の取扱い』において『各科目の指導に当たっては、観察、実験などの結果を分析し解釈して自らの考えを導き出し、それらを表現するなどの学習活動を充実すること。』と言う文言が加えられている。この文言により高等学校の理科において観察、実験の持つ重要性はより増していると言えるであろう。

だが、本研究で取り上げる、過冷却という事象について実験を用い授業を行おうとするものは少ない。そこには過冷却と言う事象が高等学校において、行いづらい事象であるという事が大きいだろう。

(2) 過冷却

物質は一般的に固体・液体・気体の三態を持っている。それらの形態は、温度と圧力によって決められる。おおよそは温度の低下に従って気体→液体→固体へと変化していく。

液体の分子が固体へと第一種相転移するためには、物理的的刺激によって核となる微小な相を生成する必要がある。通常、物質であれば、温度変化などの物理的的刺激によって、核となる微小な相を生成するのだが、時に微小相の発達が不十分で第一種相転移が起こらな

*弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

い事がある。その際、物質は何らかの物理的刺激が加わるまで液体の状態を保つ。この現象を過冷却と言う。

ここで、水を例にとって過冷却の際の温度変化を見てみたいと思う。熱平衡状態を保って水を冷却すると、水の温度は図1(1)のように時間変化する。図1(1)は理想的な凝固の様子を示した図である。が、実際はこのようにならない。物質が凝固するには熱が発生する。図1(1)ではそれが凝固の際、冷却される速度と凝固の際発生する熱が平衡になっているため、このような図となる。だが、現実的には、冷却される方が早い。その為図1(2)のように凝固点以下になっても固体へと相転移しない過冷却の状態となる。過冷却の状態から、なんらかの物理的刺激が加わる事により、氷に相転移し始め、温度が 0°C まで上昇し凝固が終わるまで、 0°C を保つ。

なお、このような過冷却状態の水は比較的簡単に作る事が出来る。500m Lのペットボトルに4分の3ほど水を入れキャップを閉める。ペットボトルをタオルやペットボトルホルダー等に入れ4・5時間、 -5°C 前後に設定した冷凍庫で均一に冷却する。その際、冷凍庫を開いてはならない。

成功した際は、冷凍庫から取り出しても、ペットボトルの中は液体のままになる。

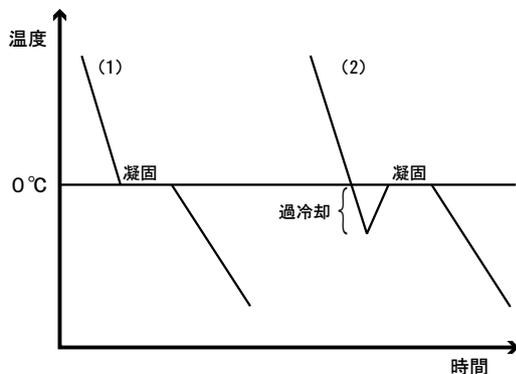


図1 水の温度変化

(3) 教材化に向けた問題点と解決の為に

さて、前節で取り上げた水の過冷却だが、これを高等学校の授業で行おうとすると3つの問題点が挙げられる。

- 1) 過冷却状態での不安定さ
- 2) 冷却設備の問題
- 3) 冷却にかかる時間の長さ

ではそれぞれの項目についてみていこうと思う。

まず1) 過冷却状態での不安定さという点だが、水という物質の過冷却状態は非常に不安定なものであ

る。それこそ、ほんの少しの衝撃であっても、すぐさま結晶化が始まってしまふ。これでは、実験を行おうにも結果を見る前にすでに結晶化が終わってしまっているという事が起こりかねないだろう。実際、私自身も5回ほど水の過冷却水を作ろうとしたが、3回ほどしか成功しなかった。そのような実験では、安定した結果も得られず、授業として成立させることは難しいだろう。

次に2) 冷却設備の問題である。理科室において冷却をすることは非常に大変なことである。特に、室温以下にする場合は大変である。水の過冷却を行う場合には、少なくとも 0°C 以下の状態で冷却しなければならない。短い時間であれば氷水に食塩を加えれば出来ない事もないが、水の過冷却の際には少なくとも数時間の冷却が必要となる。そうなるとうとう電源を持った冷凍装置が必要になってくる。そのような冷凍装置を持っている高等学校は全体的に見ても少ないといえるだろう。その為、高等学校の授業に取り入れるのは難しいと言えるだろう。

3) 冷却にかかる時間の長さは高等学校の授業で使うと考えれば、どうしても冷却の時間を短縮しなければならない。水の過冷却において、冷却時間は数時間かかる。一度の実験で数時間もかかるようでは高等学校の授業では使えない。高等学校の授業時間はおおよそ60分前後。その中で実験を行おうとするのであれば、少なくとも実験時間を30分前後に収めたいところである。であるので、現状数時間かかる水の過冷却の実験は、高等学校の授業に向いていないと言えるだろう。

問題点を解決するためにはどうすればいいのか。まず1), 2)は同時に考えていく。水の過冷却ということが不安定であるのなら、違う物質を使い、過冷却の実験が出来ないか考えてみた。水より過冷却状態で安定な物質があるのであれば、そちらの方が実験に向いていると言えるだろう。また、その物質を考えたとき融点が室温以下の物質であれば、水と同じように2) 冷却設備の問題が問題点としてあがってくる。その為、違う物質を考える際、

1. 過冷却の状態が安定しやすい。
2. 融点が室温以上である。

この二点を念頭に置き、物質を選ぶ事とする。

3) 冷却にかかる時間の長さの問題は、物質を変えたところでも問題となってくる。何にせよ、物質を融点以下にしなければ過冷却の状態は作る事ができない。その際、物質が結晶化してしまつては意味が無

い。よって時間をかけず、なおかつ出来る限り刺激が少ない冷却方法を考えなければならない。その際、高等学校で出来るということが大前提である。

実験方法

物質の選定

1) 実験方法

実験を行う各物質の融点にかなりの違いがあるので、今研究においては融点 100°C を基準に、基本以下の二つの実験で検証を行った。

① 融点が 100°C 未満の物質

検証する物質を 1mol 量り取り、 300mL ビーカーに入れる。物質を入れたビーカーを融点以上に設定したウォーターバスで湯煎する。なお、ウォーターバスはイワキのTHB-3Nを使用する。物質が完全に融けた後、ウォーターバスからビーカーを揚げ、放冷し物質を室温に戻す。その後、ビーカーのなかに物質の結晶を入れ様子を見る。なお、恒温槽から揚げた後は、デジタル温度計でその温度変化を測定する。

② 融点が 100°C 以上の物質

検証する物質を 1mol 量り取り、 300mL ビーカーに入れる。物質を入れたビーカーをガスバーナーで熱し、物質を完全に融かす。融かした後、徐々にガスバーナーから離していき、最終的には放冷し物質を室温に戻す。その後、ビーカーのなかに物質の結晶を入れ様子を見る。なお、ガスバーナーから離れた後は、デジタル温度計でその温度変化を測定する。

なお、温度測定はポリスチレン製の発砲スチロール容器内で行う。また、温度計はケニス株式会社のデジタル温度計DT-82Wを使用する。

2) 実験を行う物質

現在一般的である過冷却の実験において用いられる物質は、水のほかにもう一種類、酢酸ナトリウム三水和物という物質がある。酢酸ナトリウムは酢酸とナトリウムのつくる塩で、示性式 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ で表される。一般的に酢酸ソーダと呼ばれ無水物と三水和物が存在する。過冷却の実験においては、三水和物を用いる。融点は 58°C で室温において白い結晶又は結晶性の粉末で、吸湿性が強い。また、水にも溶けやすい物質である。今回の研究では、この酢酸ナトリウム三水和物より過冷却の実験に向けた物質を探索する。

まず、同じ酢酸塩の中で使える物質はないかと探索を試みた。その中で候補に上がったのは三種類。酢酸カルシウム一水和物、酢酸マグネシウム四水和物、酢酸カリウムの三種類である。

酢酸カルシウムは示性式 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 若しくは $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ で表される酢酸とカルシウムによる塩で、無水物と一水和物が存在する。今回候補に挙げられた、酢酸カルシウム一水和物は、無水物に比べ吸湿性が弱く、白色の結晶あるいは結晶性粉末で存在する。酢酸ナトリウム三水和物と同じように、水に溶けやすい性質を持つ。融点は $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

酢酸マグネシウムは示性式 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ で表される、酢酸とマグネシウムによる塩である。無水物と四水和物があるが通常は四水和物が流通している。また、潮解性がある。近年では、果樹・園芸用土壌改良剤として用いられている。候補に挙げた四水和物の融点は 79°C である。

酢酸カリウムは示性式 CH_3COOK で表される、酢酸とカリウムの塩である。融点は 292°C である。一般的な利用用途は多岐にわたり、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの塩素を含む塩の変わりに除氷剤に用いられたり、消化剤として、消火器に利用されている。その他にも保存料、pH調整剤として食品添加物などに用いられている。多くの用途に用いられる酢酸カリウムではあるが、値段が高価であるのがネックとなっている。

次にナトリウム塩の中で使える物質はないかと探索を試みた。その中で候補に上がったのはチオ硫酸ナトリウム五水和物の一種類であった。

チオ硫酸ナトリウムはチオ硫酸のナトリウム塩で、化学式 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で表される物質である。無水物と五水和物とがあり一般的に五水和物が出回っている。五水和物の結晶は無色透明のややゆがんだ直方体の結晶である。また、水に溶けやすく、水溶液はハロゲン化銀の結晶を融解するので、写真の定着剤として利用される。一般的にはハイポという名前で、水道水の塩素抜きなどに利用されている。チオ硫酸ナトリウム五水和物の状態での融点は 48.3°C である。

3) 実験結果

酢酸カルシウム一水和物、酢酸マグネシウム四水和物は熱を加えても融解せず、融解後の次の段階に進む事ができなかった。酢酸カリウムは融解するものの、冷却していく過程で凝固してしまい、過冷却の状態で安定する事は無かった。

酢酸ナトリウム三水和物はほぼ確実に、過冷却の状態安定し、融点以下でも液体の状態であった。その後、過冷却状態の中に酢酸ナトリウム三水和物の粒を落とすと凝固をはじめ、同時に凝固熱を発生した。凝固熱は理想値にかなり近い値が出ていたが、物質に水が多く入り物質の凝固点降下が起こり理想値より低い値がでた実験結果もあった。

また、チオ硫酸ナトリウム五水和物もほぼ確実に、過冷却の状態安定し、融点以下でも液体の状態であった。その後、過冷却状態の中にチオ硫酸ナトリウム五水和物の粒を落とすと凝固をはじめ、同時に凝固熱を発生した。

4) 考察

検証を行った物質の中で、実際に過冷却状態で安定したのは、酢酸ナトリウム三水和物とチオ硫酸ナトリウム五水和物だけであった。

実際に過冷却の状態安定した二つの物質は、その後の凝固熱の反応においても理論値に近い数値を出した。

この二つの物質において一番大きな違いは、温度変化の仕方ではないかと私は感じた。酢酸ナトリウム三水和物の方がチオ硫酸ナトリウム五水和物に比べ温度変化が速いように感じられた。ただ、実験を行った環境が完璧に同じというわけではないので一概には言えないというのも事実であろう。

では、これら二つの物質のうちどちらの方が高等学校における過冷却の実験に向いている物質と言えるのだろうか。温度変化が早い方が実験を早く進めることが出来るという点から見れば、酢酸ナトリウム三水和物の方が向いているのだろう。その一方で、高等学校においては薬品そのものの値段も問題となってくる。各薬品会社のカタログで値段を調べてみたところ、チオ硫酸ナトリウム五水和物の値段の方が若干安いのである。

さて、時間と値段どちらをとるかと言う問題になってくるが、時間の点に関しては、今回の実験だけでは検討が不十分と言う点より、この場ではチオ硫酸ナトリウム五水和物の方が高等学校における過冷却の実験に向いていると言えるだろう。

冷却方法の選定

1) 実験方法

三つの冷却方法を試していく。冷却までに至る実験手順は以下の通りとする。

○冷却に至るまでの実験手順

検証する物質を0.05mol（酢酸ナトリウム三水和物約7g、チオ硫酸ナトリウム五水和物約8g）ずつ量り取りそれを試験管に入れる。試験管を融点以上に設定したウォーターバスに入れ湯煎する。なお、ウォーターバスはイワキのTHB-3Nを使用する。物質が完全に融けた後、以下に書くそれぞれの冷却方法で冷却する。なお、見た目上完全に融けたように見えるときでも、実際はそうでない事が実験の過程で分かったので、湯煎する時間を5分・10分と設定した。

(冷却方法)

① 放冷

湯煎後、ウォーターバスからあげ室温にて放冷。物質が室温に戻るまで冷却をする。

② 湯煎のお湯と共に冷却

湯煎後、ウォーターバスの電源を切りそのまま冷却。物質が室温に戻るまで冷却をする。

③ 水冷

湯煎後、ウォーターバスからあげ水道水をビーカーに張り水冷で、5分間冷却する。

なお各実験は酢酸ナトリウム四水和物、チオ硫酸ナトリウム五水和物の二つの物質を用いて行う。

2) 実験結果

湯煎5分後、各冷却方法をしてみると①・③の冷却方法は酢酸ナトリウム三水和物、チオ硫酸ナトリウム五水和物ともに全体または一部が凝固していた。②の冷却方法では、どちらの物質も凝固することなく、過冷却の状態安定していた。(写真1)

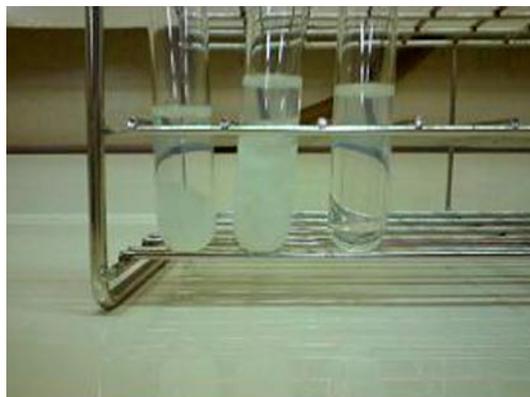


写真1

湯煎10分後、各冷却方法をしてみると①・②・③ともども凝固せず、過冷却の状態安定していた。また、それぞれの試験管にそれぞれの物質の粒を落とし刺激を加えると、凝固を開始し、凝固熱を発生し始め

た。(写真2・3・4)

右：ナトリウム三水和物 左：チオ硫酸ナトリウム



写真2

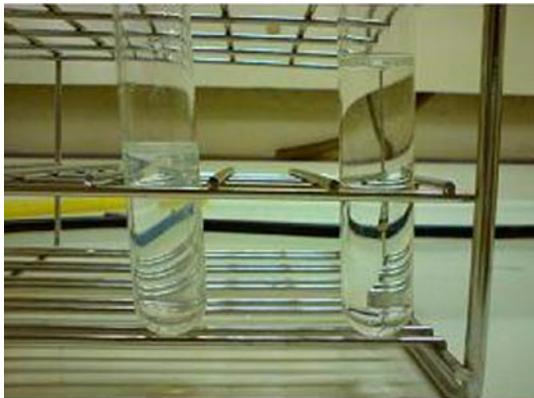


写真3



写真4

3) 考察

湯煎時間によって結果が変わってくる事に気が付いたのは思わぬ副産物であった。結果より、10分湯煎後であれば、①、②、③どの冷却方法であっても過冷却の状態を確認する事ができた。このような結果より、10分間湯煎し、冷却方法は③水冷の方法をとるべきである。

用いる物質は、酢酸ナトリウム三水和物、チオ硫酸ナトリウム五水和物どちらと使ってもさほど大きな違いは無い。違いがあるとすれば、刺激を与えた後の反

応の速度だ。酢酸ナトリウム三水和物のほうが圧倒的に早く凝固している事が見て取れた。このように二つの物質の間には反応速度に絶対的な差がある。(写真5・6) 反応速度の違いが、過冷却の実験を行う際、どのような影響を及ぼすか。反応速度が速いということはそれだけ早く凝固が終わると言う事である。つまり温度測定をしたとき、熱平衡状態がそれだけ速く終わると言う事になる。それをとってどちらの方が過冷却の実験に適しているとは言えない。が、熱平衡状態までしっかり実験を通して見たいのであれば、チオ硫酸ナトリウム五水和物を使うべきであろう。また、前章でも述べているが、チオ硫酸ナトリウム五水和物の方が酢酸ナトリウム三水和物に比べ安価である。その他にも二つの物質の身近さと言う意味でもチオ硫酸ナトリウム五水和物の方が身近ではないかと私は思っている。

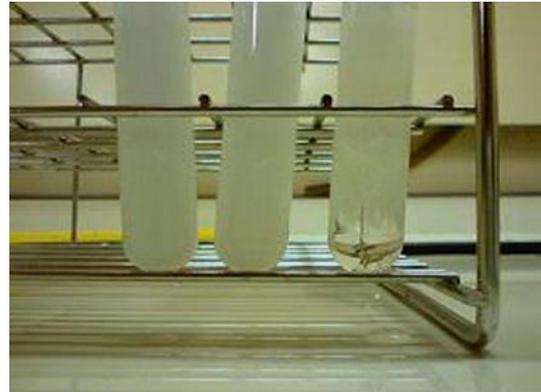


写真5

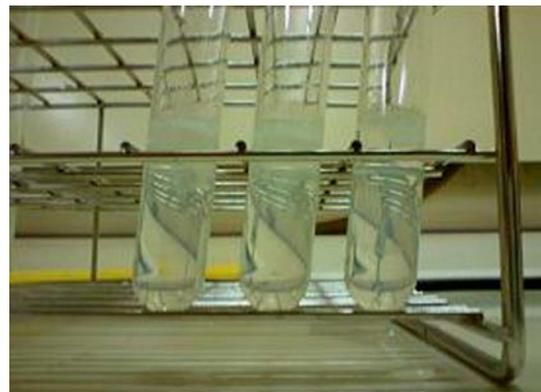


写真6

教材化に向けて

薬品について

今回の研究で用いた物質の中で実験に使えるものは酢酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム五水和物のみであった。それぞれの薬品について一回の実験に必要な量から、かかる金額を計算してみた。

表1 薬品の価格

	会社名	質量(g)	価格(円)
酢酸ナトリウム三水和物	ナカライテスク	500	1050
チオ硫酸ナトリウム五水和物	ナカライテスク	500	850

酢酸ナトリウム三水和物：

$$1050(\text{円}) \times 7(\text{g}) / 500(\text{g}) = 14.7(\text{円})$$

チオ硫酸ナトリウム五水和物：

$$850(\text{円}) \times 8(\text{g}) / 500(\text{g}) = 13.6(\text{円})$$

上記の通り、この場合であるとチオ硫酸ナトリウム五水和物の方が安価となる。

その一方でチオ硫酸ナトリウム五水和物は、廃棄する際参加処理を行い廃棄しなければならない。その点を考慮に入れると、そのまま廃棄することができる酢酸ナトリウム三水和物と一概にどちらの薬品の方がよいと言う事はできない。

実験方法

これまでの検討を踏まえ、現状で高等学校の授業で過冷却の実験を行うにあたっての実験方法を提案する。なおこの実験はグループでの実験を想定している。以下の準備物等は1グループあたりのものである。

○ 準備物

薬品：酢酸ナトリウムまたはチオ硫酸ナトリウム五水和物

器具：試験管、試験管バサミ、ガスバーナー、三脚、金網、500mLビーカー×2、葉さじ、棒温度計

○ 実験手順

- 1：500mLビーカーに水を入れ、お湯を沸かしておく。お湯を沸かしている間に酢酸ナトリウム7gまたはチオ硫酸ナトリウム五水和物8g(約0.05mol)量り取り試験管の中へ入れる。
- 2：ビーカーのお湯が沸いたら、試験管をいれ10分間湯煎する。
- 3：湯煎後、もう一つの500mLビーカーに水を入れ、試験管をその中に入れ冷却する。冷却は5分間ほど行う。またこのタイミングで温度計を入れ温度変化を見る。
- 4：冷却後、試験管の中に薬品の粒を落とす。そうすると試験管内で過冷却状態であった液体が凝固を始め、熱を発する。

○ 注意事項

試験管、棒温度計は事前に汚れ等が無いかに事前に確認しておく。

このように実験を進めていくと、前後の準備後片付けを含めても30分以内で実験が終わるだろう。

授業計画

『化学 (1) 物質の状態と平衡』において冷却曲線とからめ授業を展開する物とする。

1時間、50分と想定し以下のような授業計画で進めて行きたい。

段階	時間(分)	内容
導入	10分	・冷却曲線と過冷却の説明。
展開	30分	・実験の説明。 ・実験を行う。 ・後片付け。
まとめ	10分	・実験結果をまとめる。

なお、この際前節で取り扱った実験方法について、湯煎をする前の時点で、薬品と共に水1molを加えると、その後の凝固時に凝固点降下を確認する事が出来る。

また、この実験方法は過冷却を確認する以外にも、凝固熱の確認にも扱う事が出来ると考えられる。

結言

実験にかかる時間・器具などの面から、高等学校の化学の授業に過冷却の実験を取り入れる事は十分に可能であると判断した。今後は、より物質の選定を行い、より過冷却の実験に向けた物質を検討していきたい。

参考文献

- (1) 東京書籍「たのしくわかる化学実験事典」左巻健男 編著 (2005) Pp148-149
- (2) 文部科学省「高等学校学習指導要領」 http://www.mext.go.jp/a_menu/shotou/new-cs/youryou/kou/kou.pdf
- (3) 文部科学省「高等学校学習指導要領解説 理科」 http://www.mext.go.jp/component/a_menu/education/micro_detail/_icsFiles/afieldfile/2009/12/28/1282000_6.pdf
- (5) 実教出版「化学Ⅱ改訂版」井口洋夫・木下 實ほか 12名 著 (平成20年) P72
- (6) 啓林館「高等学校化学Ⅱ改訂版」齋藤 烈・山本隆一 他19名 著 (平成19年) P31
- (7) 第一学習社「高等学校改訂化学Ⅱ」佐野 博敏ほか 21名 著 (平成20年) P58

- (8) 数研出版「改訂版高等学校化学Ⅱ」野村 祐次郎
辰巳 敬 ほか8名 著（平成20年）P77
- (9) 東京書籍「化学Ⅱ」竹内敬人 ほか21名 著（平成
19年）P75
- (11) ラカライテスク株式会社「酢酸ナトリウム三水和物
MSDS」
<https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/3/31114.pdf>
- (12) ラカライテスク株式会社「酢酸カルシウム一水和物
MSDS」
<https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/0/JIS-06716-1.pdf>
- (13) ラカライテスク株式会社「酢酸マグネシウム四水和
物 MSDS」
<https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/2/JIS-20820-1.pdf>
- (14) ラカライテスク株式会社「酢酸カリウム MSD
S」 <https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/2/JIS-28404-1.pdf>
- (15) ラカライテスク株式会社「チオ硫酸ナトリウム五水
和物 MSDS」
<https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/3/GHS-32005-1.pdf>
- (16) ラカライテスク株式会社「硫酸ナトリウム十水和物
MSDS」
<https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/3/31913.pdf>
- (17) ラカライテスク株式会社「リン酸水素二ナトリウム
十二水和物 MSDS」
<https://www.nacalai.co.jp/ss/comdocs/msds/pdf/3/31722.pdf>

(2010. 8. 9 受理)