

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：17101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25560081

研究課題名(和文)次世代の理科・化学教育を視野に入れた分子論的な実験教材の開発

研究課題名(英文)Development of instructional materials and experimental apparatuses for teaching chemistry with a molecular approach toward the next generation science education

研究代表者

小杉 健太郎 (Kosugi, Kentaroh)

福岡教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：70380376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：巨視的な化学現象を原子・分子の描像に基づいて理解させるための教材の作成が研究の目的である。化学反応速度論については、教材用の実験装置と実験方法を開発した。この実験装置は簡易比色計、試料セルホルダーを備えた温度制御システム、及び、測定プログラムからなるものである。これを用いた測定実験と、分光光度計を用いた測定によって本研究で得た基礎データから、アルカリ性溶液中で退色するフェノールフタレイン陰イオンの濃度-時間曲線を得ることができる。溶解熱を測定するための基礎的な実験装置用の測定・解析プログラムも製作した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to elaborate instructional materials for chemistry taught with a molecular approach. An experimental apparatus and methods for teaching chemical kinetics were developed. The apparatus consists of a simple colorimeter, a temperature control system equipped with a sample cell holder, and measurement programs. The concentration-time curves of pink phenolphthalein anion fading in alkaline solutions can be obtained by using the apparatus and reference data that were derived from measurements by a spectrophotometer in this study. A measurement and analysis program of an apparatus for basic experiments to measure the enthalpy changes of solutions was also developed.

研究分野：物理化学

キーワード：教材開発 科学教育 化学教育 反応速度論 溶解熱 教育用実験装置

### 1. 研究開始当初の背景

微視的な原子・分子やその中の電子の状態・エネルギーに基づいて、巨視的な物質の性質や化学反応について理解することは、現代の化学者にとって普通のことになっている。大学の学部における化学教育でも、このような分子論的な理解のさせ方が広がってきており、様々なテキストも出版されてきている。しかし、このような大学レベルの分子論的な化学教育と「エネルギー」・「粒子」概念を理科教育の柱に据える新学習指導要領を結びつける科学的試みは申請者の知る限りまだ報告されていない。大学の化学教育の新しい潮流と中学高校の理科教育との関係を研究して問題点を明確にし、両者を接続したモデルケースとしての教材を示して議論を活性化させることは、今後の科学教育全体に対しても非常に重要であると申請者は考えて、本研究を計画した。

### 2. 研究の目的

化学反応速度等に関する定量的な測定とそのデータ解析を学生・生徒に体験させ、その過程で分子論的な化学現象の見方を導入することで、「エネルギー」・「粒子」概念の先にあるものを理解させられるような実験教材の完成を目指す。また、学生・生徒に化学現象を分子論的に理解させる上での問題点や課題も明らかにし、今後の理科・化学の学習内容の高度化の方向性を検討する研究に繋げたい。

### 3. 研究の方法

#### (1) 化学反応速度に関する実験教材の開発

フェノールフタレインの退色反応に関する実験方法の検討と基礎データの収集

試料温度制御装置を組み込んだ紫外可視分光光度計によって、紫色を呈するフェノールフタレイン2価陰イオンの波長 550 nm における吸光度の時間変化を測定した。この際、試料の濃度や調整方法についても、測定データをフィードバックして検討を重ねた。退色反応は強アルカリ性溶液中で顕著に起きるため、反応溶液の pH をそのように調整した。紫色を呈するフェノールフタレイン陰イオンの濃度を吸光度から求めるには、そのモル吸光係数が必要である。当初は想定していなかったが、本研究では、退色反応が起こり難い pH 領域 (pH10.6~12.7) において、550 nm での吸光度の時間変化を測定し、これに基づいてモル吸光係数を実験的に求めることも行った。ここで得られたデータは、本研究で開発する簡易実験装置の評価に用いた。

### 室温での測定用の簡易実験装置の開発

本研究に先だって製作を行っていた簡易実験装置の測定プログラムを改良し、室温においてフェノールフタレインの濃度変化を測定可能な簡易実験装置を完成させた。プログラムの製作には、LabVIEW を用いた。本装置の評価には、得られたデータを用いた。装置はいずれも自作の光源部分(小孔の開いたプラスチックケースに緑色 LED を固定したもの)、検出器部分(プラスチックケースに基板にのった CdS セルと回路を固定したもの)、及び、セルホルダーからなる。金属製の汎用ケース中に、シリコン製のセルホルダーを挟んで光源部分と検出器部分を設置した構成である。CdS セルと固定抵抗を直列に配置した回路に一定の電圧を印加している状態で、固定抵抗の両端の電圧を A/D コンバータの機能をもつデータ収録機器を用いて測定した。データ収録機器は USB ケーブルでパソコンに接続されており、電圧は測定プログラム上で数値・グラフで表示される。また、このプログラム上では、濃度既知の試料等についての測定結果を用いて、電圧値をフェノールフタレインの濃度に変換することができる。

### 試料温度制御システムの製作

の簡易実験装置を用いて、温度制御した試料についても測定を行えるように、試料温度制御システムの製作も行った。試料温度制御システムは、試料セルホルダーと温度制御部から構成されるものであり、温度制御部はプログラム調節計、サイリスタレギュレータ、シースヒーター、ペルチェ素子、熱電対温度計(試料セルホルダーと試料温度の測定用)及び、Window パソコン上のプログラム(プログラム調節計のコントロールと熱電対温度計からのデータを表示・保存するもの)等からなる。温度制御部のうち、試料セルホルダーを本研究で製作し、プログラムは既存のものを改良して利用した。それ以外の機器等は本研究開始までに準備していたものを用いた。

試料セルホルダーの完成後に、試料温度制御システムの性能を確認するための実験を行った。水を入れた光路長 10 mm の石英セルを取り付けたホルダーの温度を 10~60 の範囲内の温度(5 間隔)に設定し、設定温度ごとに 120 分間にわたってホルダーと試料(水)の温度を測定した。室温より低い設定温度の場合はペルチェ素子とヒーターを併用し、高温の場合はヒーターのみを用いた。

### 試料温度制御可能な簡易実験装置の製作

の簡易実験装置と の温度制御システムを組み合わせて、試料温度制御下でフェノールフタレインの濃度変化を測定できる簡易実験装置を製作した。ただし、この際に試

料セルホルダーを光源と検出器の間に配置するために、装置ケースのサイズを変更した。また、LabVIEW2014 を用いて、濃度変化の測定と温度制御・記録を同時に行えるプログラムを製作した。

#### (2) 溶解熱に関する実験教材の開発

溶解熱の実験方法は、マグネティックスターの天板の上に乗せた断熱容器中で水に試料を溶かし、水溶液の温度変化を測定するという、学生実験等で広く行われているものである。本研究では、熱電対温度計とデータ収録機器によって、試料の溶解による溶液の温度変化を測定するためのプログラムを、LabVIEW2014 を用いて製作した。このプログラムは、温度測定・表示・記録機能に加えて、大学の学生実験等で行っているようなデータ解析とその結果の表示を行えるものである。

### 4. 研究成果

#### (1) 化学反応速度に関する実験教材の開発

フェノールフタレインの退色反応に関する実験方法の検討と基礎データの収集

紫外可視分光光度計を用いて測定を行う過程で、波長 550 nm におけるフェノールフタレイン溶液の吸光度とその減衰が、溶液の pH に対して非常に敏感であることを認識した。このため、当初想定していた以上に、試料溶液調整方法の検討に時間をかけて、基礎データを収集することにした。

試料調整に用いる水として、購入した精製水を煮沸しながら窒素でバブリングすることで二酸化炭素の溶存量を低減させたものを用いた。これと容量分析用の水酸化ナトリウム溶液を用いて調整した溶液について、pH・水質分析計によって測定した pH の値は、原液の濃度に基づいて計算された値と良く一致した(両者の差は±0.05 程度以内に収まっていた)。このことから、上記の方法で前処理した水を用いることで、ほぼ計算通りの pH 値を持つ反応溶液が得られることが解った。

pH10.6~12.7 の範囲内の 12 点の pH 値に調整したフェノールフタレイン水溶液について、溶液調整時(中性のフェノールフタレイン溶液とアルカリ性の水酸化ナトリウムを混合した時刻であり、 $t = 0$  とする)から 5 分後に 550 nm における吸光度の測定を開始し、これを 30 分間継続した。この結果、測定した pH 条件の中では pH11.3 の場合に最も吸光度の減衰が小さいという結果が得られた。しかし、測定した吸光度の時間変化曲線を  $t = 0$  まで外挿して得られる値は、pH11.3 の試料よりも、より pH 値の大きい試料の方が大きかった。このことは、pH11.3 の溶液中

では、紫色を呈するフェノールフタレイン陰イオンが大多数を占める中に、わずかに弱酸性溶液中のフェノールフタレインの安定構造(可視光線をほとんど吸収しないもの)が存在することを示している。pH 12.0~12.7 の範囲内の試料については、外挿して求めた  $t = 0$  における吸光度がほぼ一定であった。よって、この範囲内では無色透明の酸性の安定構造と赤紫色の弱塩基性の安定構造の平衡が完全に後者側にあるとみなし、この pH 範囲内の  $t = 0$  における吸光度の平均値を用いて赤紫色のフェノールフタレインの 550 nm におけるモル吸光係数を  $3.58 \times 10^4$  L/(mol·cm) と決定した。また、この値と pH 11.3 の試料の紫外可視スペクトルに基づいて、各波長におけるモル吸光係数を得た。

さらに、温度領域 288.15~323.15 K の間の 15 点の温度において、強塩基性溶液の吸光度の時間変化を測定し、これを擬一次反応と見なしてフィッティングすることで、各温度における反応速度定数を得た。このデータをアレニウスプロットしたものを直線でフィッティングすることで、フェノールフタレインの退色反応の活性化エネルギーを求めた。この測定を 10 回行って得た活性化エネルギーの平均値は 50.85 kJ/mol、標準偏差は 0.16 kJ/mol であった。

#### 室温での測定用の簡易実験装置の開発

開発した簡易実験装置によって得た、室温における紫色を呈するフェノールフタレインの濃度の時間変化曲線を図 1 に示す。擬一次反応と仮定して、この曲線をフィッティングして得た反応速度定数は、紫外可視分光光度計によって得た室温付近の値と近いものであった。このことから、本実験装置によって、少なくとも教材としては十分な質をもつデータが得られると判断した。

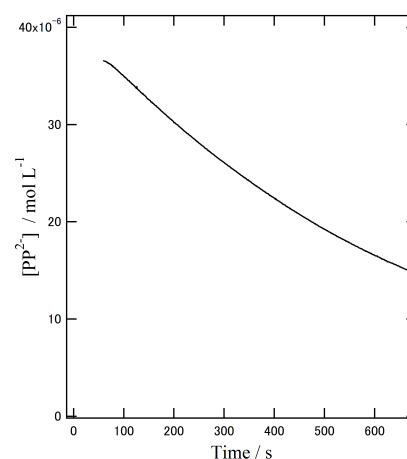


図 1 . 紫色を呈する PP 濃度の時間変化

## 試料温度制御システムの製作

試料セルホルダーの大部分はアルミを素材とし、一部を銅製として設計した。ペルチェ素子の高温面の放熱には、既製の水冷式放熱板を用いた。セルホルダーとそれを取り付ける装置の間を断熱するために、両者の接触部のパーツはテフロン製とした。作成した設計図に基づいた金属加工は業者に依頼した。プログラムの改良はLabVIEWによって行った。

完成した試料温度システムについて、試料セルホルダーの設定温度ごとに、ホルダーと試料（水）の温度を測定した。設定温度が30 以上のいずれの条件下でも、温度制御開始後60～120分の間では、ホルダー温度の平均値は設定温度と0.05 以内であり、その標準偏差も最大で0.12 という結果であった。また、この時間範囲では、試料温度の標準偏差が最大でも0.08 であり、肝心の試料についても安定に温度を保てることが確認できた。当然ながらホルダーと試料の温度には差があり、その差は高温になるほど拡大する。しかし、温度制御開始後60～120分間の試料の平均温度を横軸に、ホルダーのものを縦軸にしてプロットしたデータは、ほぼ直線上に乗ることが判った。この関係に基づいて、目的の試料温度を達成するためのホルダーの設定温度を算出する機能をプログラムに追加した。

## 試料温度制御可能な簡易実験装置の製作

で製作した試料セルホルダーを、で述べた光源部分と検出部分と組み合わせて用いるため、これらを の装置のものより大きな金属ケースに配置・固定し、温度制御システムやデータ収録機器を接続して試料温度制御可能な簡易実験装置を作成した。また、この段階で温度制御・測定とフェノールフタレインの濃度変化の測定を同時に行えるプログラムを開発した。

本装置を活用した分子論的な教材を用いた実践を行うには至っていないが、大学1～2年生を対象とする実験授業において導入し、その効果の検証と教材全体の改善を行う次の段階の研究へと発展させたい。分子論的な概念と反応速度論を結び付けた内容は、平成26年度の大学の実験授業等でも取り入れてみたが、さらに工夫が必要であると考えている。微視的な粒子の動きとそのエネルギーや速度の分布等のグラフが連動して表示されるプログラムを作成し、これを本研究で開発した実験教材と組み合わせることで、より学生・生徒の興味を引き出し、学習効果を高められる教材に発展させられるのではないかと構想している。

## (2) 溶解熱に関する実験教材の開発

断熱容器、マグネティックスターラー、熱

電対温度計等から構成される一般的な溶解熱測定用簡易装置のための測定・解析プログラムを開発した。この装置の熱電対温度計はデータ収録機器と接続されており、これを介して温度データをパソコンに取り込むことができる。作成したプログラムは温度の表示やデータファイルの保存だけでなく、溶解熱の算出を行う解析機能も持つ。

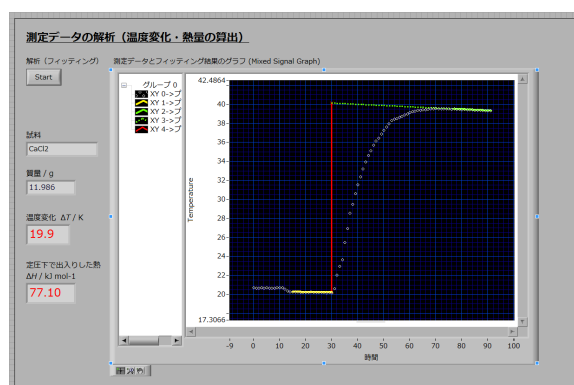


図2. プログラムのデータ解析部分の画面

大学の基礎的な化学実験においては、本プログラムの使用によって学習効果の向上が期待される。測定直後にデータ解析を容易に実行できるため、後に自ら行う解析の全体像をイメージでき、本質的な内容に集中できると思われるためである。一方、高校生や中学生に対しても表計算ソフトウェア等を操作することなしに、大学レベルの実験講座を体験させることができる。また、中学校理科においては、本プログラムを用いることで、化学変化と熱の出入りの授業の教材を開発可能である。このような方向にも本研究の成果を発展させていきたい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計4件)

・小杉健太郎、溶解熱に関する分子論的な実験教材用の測定・解析プログラム、日本理科教育学会第65回全国大会、2015年8月2日、京都教育大学、京都市。

・草場裕介、塩足勇貴、沢邑尚幸、小杉健太郎、分子論的な実験教材用の試料温度可変反応速度測定装置、日本理科教育学会第65回全国大会、2015年8月2日、京都教育大学、京都市。

・小杉健太郎、沢邑尚幸、草場裕介、塩足勇貴、化学反応速度に関する教材用の簡易実験装置、日本理科教育学会第64回全国大会、2014年8月24日、愛媛大学、松山市。

・小杉健太郎、沢邑尚幸、草場裕介、塩足勇貴、教材用簡易実験装置の温度制御システムの開発、日本理科教育学会第64回全国大会、2014年8月24日、愛媛大学、松山市。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小杉 健太郎 (KOSUGI KENTAROH)  
福岡教育大学・教育学部・准教授  
研究者番号：70380376

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：