

化学理論と実験教材の整合性

長 沼 健

(愛知教育大学 理科教育講座)

The Relationship between Chemical Theory and Chemical Experiments for Teaching Material

Takeshi NAGANUMA

(Department Science Education, Aichi University of Education)

要約 実験を行ったことがない人がある事象を説明しようとした時、頼りになるのは物質の物理化学的な定数である。逆に定数がわかれば実験を予測することができることになる。実際の実験では完全にそのような関係になっていない。化学における理論と実験結果は整合していない場合もある。その具体的な事象、例えば酸化還元電位と電気分解や金属樹が完璧な理論では説明しにくいことを示し、その問題解決を教育的視点を加味して検討した。

Keywords : 実験教材と理論, カンボジアの化学教育

1 はじめに

理科における実験の意義を考える上で貴重な体験を得た。それは2001年4月から5月の2ヶ月間、JICA(国際協力事業団)研修員をカンボジアから受け入れたことである。カンボジアは20年来の内戦が終わり、教育を含め復興しはじめたところである。STEPSUMと呼ばれる教育支援は理数系高校教員養成所(FOP)のレベルアップを狙いとし、養成所教員を日本や現地で研修する内容である。

化学教育についていえば、教科書の内容はレベルが高いものの、本質的な化学のしくみが理解されているかは疑問である。その大きな原因が指導者が実験をほとんど行っていないということと考えられる。今回、実験を行っていない座学として化学を学んだ研修員とのやりとりの中で、逆に実験での現象がどういう理論から導かれているのかという新たな疑問が起り、理論と実験現象との間の整合性を検討してみた。

実験については大きく三点の問題点を挙げた。

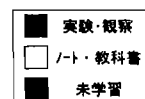
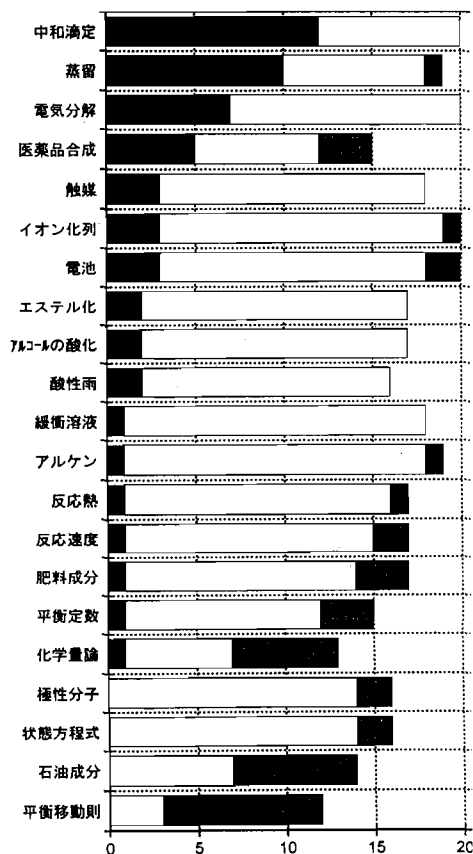
一つは、実験現象が理論的に説明できない場合。二つ目は、試薬の利用が限定されている場合、他のものを使用しない理由。もう一つは、教科書の文面にあらわれない現象が現実には多い。これは実験をスムーズに進めるためのテクニックの一つと考えられるが、実験を信じようとするとも摩訶不思議に思ってしまう。研修員との高校化学レベルの実験を通して、これらを十分に説明しきれなかった経緯から改めて稿を起こすことになった。

カンボジアに関する資料はJICA報告書¹⁾によるところが大きい。またカンボジアの教科書については、研修員持参の原文と内容理解に援助いただいた名古屋

大学工学部川泉助教授にお世話になった。

表1はFOP教員20人へのアンケート結果である。

表1 過去の学習についてのアンケート¹⁾



2 実験事象を理論的に説明できない場合

中学校の教材として用いられている「水溶液の電気分解」である。この場合、水では電気を通さないことから、水酸化ナトリウムを一般的に添加し水素と酸素を発生させている。電気を通すためだけならば食塩(塩化ナトリウム)の添加でも良いことになるが、この場合、陽極で塩素が発生し、水の電気分解にならない。

それでは、なぜ塩素が発生するのであろうか。これは中学では扱われず事象から示しているだけである。高校の教科書に若干記述が見られる。

「水溶液を電気分解するとき、塩化物イオンCl⁻やヨウ化物イオンI⁻などは、陽極に電子を与えて塩素Cl₂やヨウ素I₂になるが硫酸イオンSO₄²⁻や硝酸イオンNO₃⁻は電子を放ちにくい。その代わりに、水の電離によってわずかに存在するOH⁻が陽極に電子を与え、酸素O₂が発生する。希硫酸を電気分解するとき、陽極から酸素が発生するのは、このためである。」

では、陽極に電子の与え易さは、どんな性質によるのであろうか。電子の授受は酸化還元反応と理解されるから、標準酸化還元電位で比較することはできる。

カンボジアの高校の教科書では、酸化還元標準電位が電池や電気分解の内容で表示されている(図1)。例として出されているのは硫酸銅CuSO₄とヨウ化カリウムの電解で前者は水素と酸素、後者は水素とヨウ素を標準電位を使って説明している。

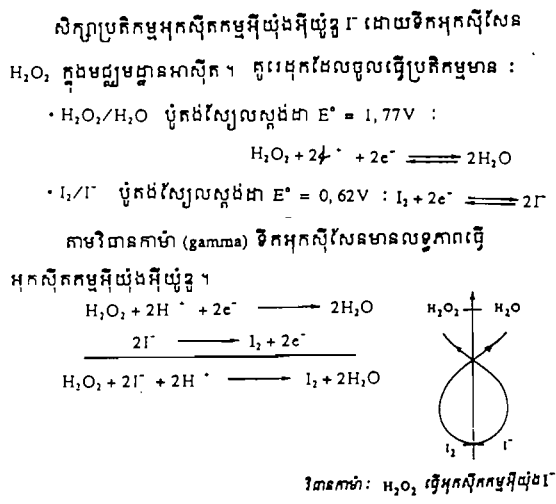


図1 カンボジアの教科書より

では、水の電解はどうなるのか。研修員が強く質問した箇所である。

[水の電解]

水の電気分解について、大学2年教員養成理科(化学専攻以外)に尋ねた結果が表2と図2である。

問いとしては、「水はそのままでは電気分解しないので、物質を加える」とした上で、「この物質の必要条件は何か」とした。これは単に電気を通すためだけ

ではない条件も思い浮かばせる意図を呈示した。

表2 水の電解に加える物質の必要条件

必要条件		物質名	
電解質	31	水酸化ナトリウム	24
(+) Hよりイオン化傾向大	11	強アルカリ	6
(-) Oよりイオン化傾向小	4	強酸, 強アルカリ	2
(-) Oより電気陰性度大	2	硫酸	1
イオン化傾向	1	塩酸	2
H ₂ ,O ₂ 以外発生しない	6	食塩	2
物質自身分解しない	2	砂糖	1
H ₂ ,O ₂ と反応しない	2		
水酸化物であること	5		
触媒	1		

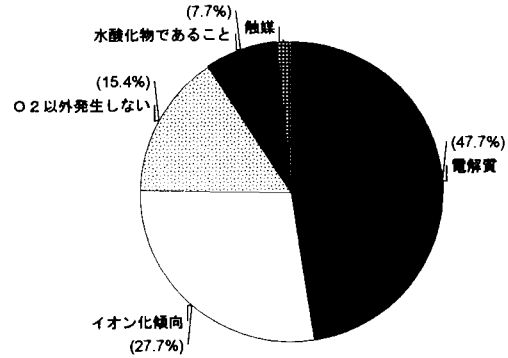


図2 水の電解に加える物質の条件

電解質との回答が圧倒的に多いが、実際はそれだけでは正解にならない。物質名に塩酸、食塩と答えがあるが酸素の代わりに塩素がでてしまうことは先に述べた。イオン化傾向との答えが多いことから、単に電気を通すだけではないことに気がついた人も見られる。

水の電解としてよく用いられる、水酸化ナトリウムについて酸化還元標準電位で表してみると、

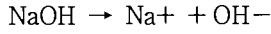
$$E^0_{H_2O/H_2} = 0V, E^0_{Na^+/Na} = -2.71V$$

のようになる。

研修員の授業での解説を以下に示す。

The experiment on electrolysis NaOH solution

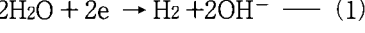
(Interpretation)



Chemical species in the solution are Na⁺, OH⁻ and H₂O oxidants at cathode can be Na⁺/Na and H₂O/H₂ but oxidants of H₂O/H₂ is stronger than Na⁺/Na because

$$E^0_{H_2O/H_2} = 0 > E^0_{Na^+/Na} = -2.71$$

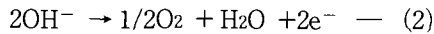
So at cathode H₂O/H₂ played the role as oxidant. It's half electronic equation is



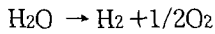
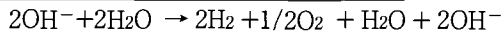
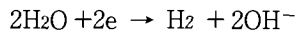
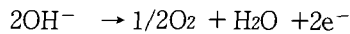
Reductant at anode could be H₂O₂/H₂O; O₂/H₂O and O₂/OH⁻ but reductant of O₂/OH⁻ is the strongest because E⁰_{O₂/OH⁻} (0.40V) < E⁰_{O₂/H₂O} (0.82V) < E⁰_{H₂O₂/H₂O} (1.77V)

so at anode O_2/OH^- played the role as reductant.

It's half electronic equation is



add (1) and (2), we have



so $V_{H_2} = 2 \times V_{O_2}$

$E_{Cl_2/Cl^-}^{\circ} = 1.36V$	Cl_2	Cl^-	[អង្គការ] អង្គការ
$E_{O_2/H_2O}^{\circ} = 1.23V$	O_2	H_2O	
	H_2O	H_2	$E_{H_2O/H_2}^{\circ} = 0.00V$
	Na^+	Na	$E_{Na^+/Na}^{\circ} = -2.71V$

塩素の発生については、次の表3を示しただけで理由はわからないと述べた。

このように標準酸化還元電位では、酸素の方が低い理論的には塩素より先に発生することになる。

次に我々の行なったポーラログラフの結果を示しておく。いずれも実験では、塩素の発生が早いことがわかる。

この点については、ポーラログラフの立ちあがるまでの電位(過電圧)が酸素に対しては大きいことが原因として挙げられる²⁾。界面現象が複雑で用いる電極(とくにPtは酸素過電圧が大きい)や液性、濃度などで変化するため標準電位からずれる。この場合、形式電位として別に表示されているものがあり、実験値と異なる場合は標準電位のみでの表示では誤解を生むことになる。

3 基準が不明な場合

化学実験の代表的な実験に中和滴定がある。図3は現行中学校の「中和」の内容であるが、新指導要領では高校へ移行することになる。

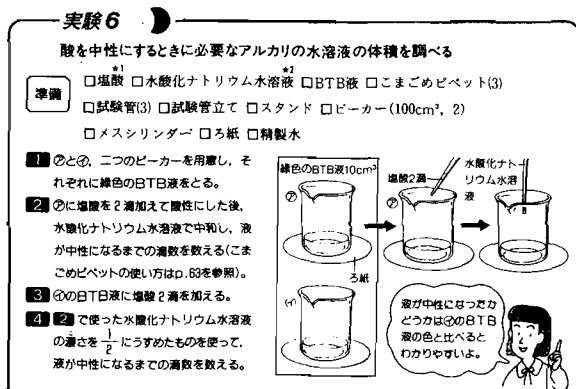


図3 酸と塩基の中和(中学校教科書より)

ここでは、中和を見出すためにBTB(プロムチモールブルー)溶液を使用している。一方高校の中和滴

定指示薬にはBTBは出てこずフェノールフタレインとメチルオレンジが使われている。

研修員は「なぜpH7になるBTBを使用しないのか」と疑問を投げかけた。

カンボジアのテキストにもpHメータを使用した滴定曲線が描かれ、指示薬として3種が挙げられている(表4)。

表4 カンボジアの教科書より

អង្គការសម្រាប់ការប្រើប្រាស់	តំបន់ប្រែប្រួល	ពណ៌អាស៊ីត	ពណ៌ជាលិក
អេលីម៉ិន	3.1-4.4	ក្រហម	លឿង
ប្រូម៉ូទីម៉ូលីន	6.0-7.6	លឿង	ខៀវ
ពេលវេលាស្រាវជ្រាវ	8.2-10.0	គ្មានពណ៌	ក្រហមស្វាយ

BTBが中和指示薬に使用されない理由は?これについても、前項と同じ大学生への質問を試みた。

- 1) 強酸-強アルカリ系 (HCl-NaOH)
 - 2) 弱酸-強アルカリ系 (CH₃COOH-NaOH)
- における指示薬の選択である。

結果を表5と図4に示した。

表5 指示薬の選択

指示薬	NaOH-HCl	NaOH-CH ₃ COOH
フェノールフタレイン	16	15
メチルオレンジ	10	14
BTB(プロムチモールブルー)	12	5
その他	0	3
未回答	11	10

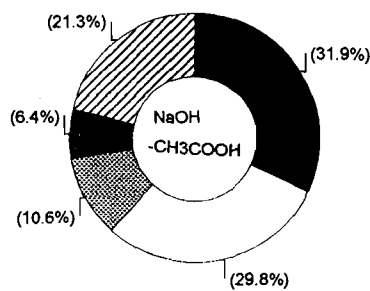
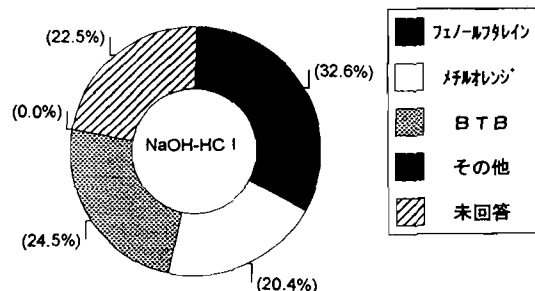


図4 中和薬の選択

2) ではBTB, メチルオレンジは誤答ではあるが、予想外にBTBを選択した者が多かった。

1) ではBTB, フェノールフタレイン, メチルオレンジのいずれも正解となるが、理論的に考えればpH7

近辺で変化するBTBのみになる。他の2つが使用可能な理由は当量点付近でpHの変化が著しくビュレットの読みの誤差の中に含まれるとの考えである。実際の滴定では、指示薬を変えるとビュレットの読みは誤差以上に化する。

なぜBTBを使用しないかについては、正確な記述がないものの、次のように考えられる。

中和とは、必ずしもpH7の中性になることを定義しているわけではない。すなわち酸と塩基の当量関係を意味しているわけであるから、中学校のように強酸-強塩基での中和と狭い意味でとられやすくなる。メチルオレンジやフェノールフタレインは弱電解質の中和では必要になるので、それらを使用する中で、中和のいくつかの形態を理解できることになる。

しかし、理論だけから考えると、強酸-強塩基の場合にBTBを使用しないのは不思議な事と考えられる。

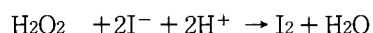
4 化学反応式の示すもの

化学反応では物質の変化を示すものとして化学反応式で表す。何から何ができることを量的にも示してくれる便利なものである。しかし、化学反応式は現実の実験をそのまま現しているとはいえない。

一つは実験条件が多くの場合示されていない。すなわち平衡論的に進むことは示されても、反応速度論的には何の示唆もあたえていないことである。

今回、問題にしたいのは、反応式で示された反応が実際の実験事実と一致してない場合である。これは、すでに物質の学習を終えて、各化合物の性質を知っている場合に見られることかもしれない。

具体的な例をしめすと、過酸化水素にヨウ化カリウムを反応させると、ヨウ素が反応する。



この反応は、日本、カンボジアともにテキストに記載されている。

ところで、この反応でヨウ素 I_2 が生成することはどのようにして確認するかというと、図5のように（カラーではないが）溶液が褐色になることで決めている。しかし、これを見た研修員は「ヨウ素は水に溶けないのではないか。沈殿は起こらず溶液は透明であるのはおかしい」ということになる。

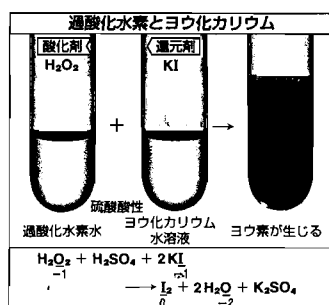


図5 ヨウ素生成の反応³⁾

確かにヨウ素の水への溶解度は極めて小さいからこの指摘は的を得ている。そういうことは、褐色への変色はヨウ素の確認にならないのか。

先にも述べたように化学反応式が反応直後にそのまま実験結果として表れない場合が多い。本実験の場合、ヨウ素の生成が起こるが、未反応の I^- と反応し I_3^- となって溶液に溶け褐色を示す訳である。したがってヨウ素そのものを見てはいないがヨウ素が生成したことを確認できることになる。

しかし、これも化学反応式通りに反応が起こるといふ教条的考えでは混乱してしまう。

5 カンボジアの教育から日本の化学実験の考察

上述した3件については共通した問題が見られる。いずれも日本では、ほとんど疑問として挙がらない事である。考えてみれば理論通りでないとも言える。それではなぜ問題にならないかといえば実験事実として進んでしまうからである。

科学的事実を実験で確認のように進めるため、皆が納得した形となっている。教材はある現象の特異的な事象であり、それをもって広く一般化するような錯覚を起させる内容になっている。一つ一つを検証する余裕を持ち合わせてないため、原則論にくとあやふやさを増すことがある。

一方、カンボジアでは実験を行っていないため、理解するために何らかの法則が必要になる。しかし、物理的定数はある条件での値として見る事ができないため、全てそれを基に説明できると考えてしまう。ここでも教材に取り上げられるのは、最もその原則に合ったものが選ばれるということである。

そのため、現実の実験を見た場合、理論通りにいかない場合を多く経験し困惑することになる。

実験のもつ意味については、探求的活動とする立場と検証として利用する立場がある。

後者の場合は、教材として最もその理論に合った現象を扱うため、他の系への一般化が難しくなる。一方、探求型では、導いたことを確認するという作業が起こるため、他の系にも当てはまるかを検討する。理科教育の中では探求型学習が盛んであったが、近年検証型へ傾きかけている。探求型の良さを失うと「一を聞いて、十も知っていると思う」教育に陥りやすくなる。地道な「一がわかったら、二、三……」と進む教育が必要であろう。

6 実験的感覚の育成

もう一つ実験について研修員とのやりとりの中で実験的感覚の育成が挙げられる。

化学反応式も間違いなく、実験順序もテキスト通りにおこなっても、結果が違う場合がある。これは実験に長けているかどうかの感覚として捉えることができ

る。

例として、「白い粉の区別」（中学程度の内容）で硫酸イオンの確認のため塩化バリウム水溶液を調整したときのことであるが、溶けきらないと研修員が言った。溶解度には十分余裕があるのに不思議だった。温めてやるとやがて透明になって溶けた。

これはよくあることで、用いた蒸留水に二酸化炭素が溶けていたため、炭酸バリウムが生成し透明にならなかったためであり、加熱によって二酸化炭素が追出されて溶解したことによる。同じような例では硝酸銀溶液を水道水で調整して塩化銀を作ってしまうことなども挙げられる。これらは実験をスムーズに進めるための技術で経験によって気づくことが多い。これらのことは研究的な探求実験を行なう、すなわち繰り返し行なうことが必要である。

化学反応式に表れていないこれらの注意点は、日本でも大学でようやく会得することであり、その感覚を指導者自身が身につける必要を感じた。

7 まとめ

本論をまとめてみると、以下のようなものである。

1. 実験がないと、説得させるための理論が必要である。
2. 個々のものを知っていても、合わされた時の観察に加味されることは難しい。
3. 実験が理論通りいかない理由は、化学反応式には条件、反応速度などが記載されていない。
4. 実験書には最も理論に都合の良い系の最適条件のみが記載されている。
5. 条件を変えて行なう実験は、研究実験以外ではほとんど行なわれない。
6. 日本では「理科は実験ありき」の感が強い。
良い点「実験をやってみよう」という積極的解決
悪い点「実験の結果だから」とさらに追求しない。
7. 実験感覚は繰り返して磨かれる。

このように理論と実験現象の整合性に齟齬が見られる原因として、次の点を化学教育では気をつけていく必要がある。

- ・化学では不思議ありきが少ない。
- ・一つの説明だけで納得してしまう。
- ・次のステップに疑問を持って行けない。

基礎的な知識は重要課題であるが、不思議さを解明する姿勢がないと根本のところの弱さを感じてしまう。化学教育の見つめなおしも大切である。

謝辞

今回、JICAカンボジア研修員とのわずか2ヶ月の共同実験であったが、我々の見えてなかった点にスポットをあてることができ、化学教育的に考える機会を与

えられたことに感謝する次第である。

JICA研修員のSieng Sovanna氏、共同研究した本学4年木村清隆君、および有益な助言を頂いた名古屋大学川泉文男助教授に感謝いたします。

(本研究の一部は2001年8月日本理科教育学会第51回全国大会で発表)

参考文献

- 1) JICA・STEP SUM報告書(2001)
- 2) 渡辺正：化学と教育, 44, 656 (1996)
- 3) 化学図表, p89 (浜島書店)

その他、カンボジアのテキスト、日本の教科書を引用させていただいた。