

二成分系水溶液の希釈に伴う体積変化に関する考察 (1)

— 推算式の誘導と D-グルコース水溶液およびスクロース水溶液への適用 —

中 川 徹 夫

Consideration on Volume Change in Diluting Binary Aqueous Solutions, Part 1

— Derivation of Estimating Equation and its Application to Aqueous D-Glucose and Sucrose Solutions —

NAKAGAWA Tetsuo

Abstract

When a binary solution, which is composed of a solute and a solvent, is diluted with its solvent, volume is not conserved; the total volume of an original solution and an added solvent is not equal to that of its diluted solution. This phenomenon is well known, however, it has been never quantitatively discussed from the viewpoint of science education. In this paper, the method of estimating the volume of a diluted binary solution is first derived. The volume of a diluted solution is obtained from volumes and densities of an original solution and an added solvent and from the density of the diluted solution. Densities of the original and diluted solutions are calculated using an empirical equation, which is a power function of the mass fraction of a solute. Successively, our method is applied to D-glucose and sucrose aqueous solutions in order to examine volume changes in diluting these solutions with water at 20 °C. The concentration ranges of original D-glucose and sucrose aqueous solutions are 0-0.6000 and 0-0.8000 mass fractions of solutes respectively. The volume ratios of the original solution to the added solvent are 1.000 mL: 5.000 mL, 2.000 mL: 4.000 mL, 3.000 mL: 3.000 mL, 4.000 mL: 2.000 mL, and 5.000 mL: 1.000 mL. For both aqueous solutions, volumes decrease over the 0.2500 solute mass fraction range, and they reach minimum values (5.983 mL for D-glucose and 5.963 mL for sucrose aqueous solution) at the ratio 3.000 mL: 3.000 mL. Although these volume changes are too small to be detected using our microscale experiments, the obvious volume decreases are recognized after diluting original solutions. Estimating volumes of diluted aqueous solutions is very simple and easy, and it is concluded that our method is useful as teaching material for high school science.

キーワード : 二成分系水溶液、希釈、体積変化、マイクロスケール実験、D-グルコース、スクロース

Key words : Binary aqueous solution, dilution, volume change, microscale experiment, D-glucose, sucrose

本学人間科学部環境・バイオサイエンス学科教授

連絡先 : 中川徹夫 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
nakagawa@mail.kobe-c.ac.jp

1 はじめに

近年、わが国の中学校や高等学校の理科授業において、従来の実験の規模を縮小させたマイクロスケール実験¹⁻⁵⁾が注目されている。マイクロスケール実験には、使用する試薬量の節減、廃棄物量の減少、経費の節減、実験時間の短縮、個々の児童や生徒による実験が可能等、さまざまな長所がある。著者はこれらの長所に注目して、溶質による溶解性の相違⁶⁻⁷⁾、アルコールと水の混合に伴う体積減少⁸⁻¹⁰⁾、液体や溶液の密度測定¹¹⁻¹³⁾等、主として液体や溶液に関するマイクロスケール実験教材の開発に従事した。

一般に液体や溶液を混合した場合、混合の前後で体積が変化する、すなわち、液体や溶液の体積に関しては加成性が破綻するといわれている。中でも、エタノールと水の混合による体積の減少は最も良く知られた事例であり、書籍等でも紹介されている¹⁴⁻¹⁶⁾。著者は、マイクロスケール実験と理論計算を組み合わせた手法により、4種類のアルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール）と水の混合に伴う体積減少について、定量的に検討した⁸⁻¹⁰⁾。この方法を用いると、従来の1/10程度の試薬量でも十分に体積の減少が認められ、教材としての有用性が確認された。しかし、D-グルコース（ブドウ糖）、スクロース（ショ糖）、塩化ナトリウム、塩化水素（水溶液は塩酸）、硫酸、水酸化ナトリウムのような、いわゆる中学校や高等学校の理科の教科書に登場し生徒にとって身近な物質の水溶液を水で希釈した場合の体積変化に関しては、教材論の視点から定量的に議論された報告は見当たらない。

水溶液の希釈に伴う体積変化は、水溶液の質量（または体積と密度）や水の質量（または体積と質量）、希釈後の水溶液の密度など、基本的な物性値が既知であれば算出できる。加えて、体積変化に関する普遍的な計算式や計算方法に関しても誘導できるはずである。著者はこれまでに、二成分系溶液に関する種々の濃度の相互変換式¹⁷⁾や二成分系溶液を希釈して所定の濃度の溶液を調製するのに必要な式¹⁸⁾を誘導した。また、前述の通りこれらと並行して、マイクロスケール実験や計算の手法を用いた液体や溶液に関する教材を開発した⁶⁻¹³⁾。そこで、これまでの一連の研究の継続として、溶液の希釈に伴う体積変化を定量的に考察することは、教材論の視点からもたいそう興味深い。

本研究では、まず、水溶液以外の系にも広く適用できるように、二成分系溶液の希釈後の体積を推算するのに必要な一般式を誘導した。つぎに、その結果をD-グルコース水溶液およびスクロース水溶液に適用し、これらの水溶液を希釈する際の体積変化について検討した。

2 理論

2-1 二成分系溶液の希釈後の体積

いま、それぞれ一種類の溶質（成分1）と溶媒（成分2）からなる濃度既知の溶液Aがあり、温度、圧力一定の条件で溶媒Sを加えて希釈し、濃度未知の溶液Mを調製するものとする。その際、希釈の前後で質量 m が保存されるので、次式が成立する。

$$m_M = m_A + m_S \quad (1)$$

ここで、添字 A、S、M はそれぞれ溶液 A、溶媒 S、溶液 M を意味する。溶液や溶媒の質量 m と体積 V 、密度 d との間には、つぎの関係がある。

$$m = Vd \quad (2)$$

したがって、式(1)は、

$$V_M d_M = V_A d_A + V_S d_S \quad (3)$$

と表記できる。式(3)より、溶液 M の体積 V_M は、

$$V_M = \frac{V_A d_A + V_S d_S}{d_M} \quad (4)$$

により算出できる。

なお、溶液 A が十分に希薄で溶媒 S との密度差が僅少の場合には、

$$d_M \approx d_A \approx d_S \quad (5)$$

とみなすことができるので、式(4)は、

$$V_M \approx V_A + V_S \quad (6)$$

となる。すなわち、希薄溶液の場合には、希釈に伴い近似的に体積の加成性が成立する。

2-2 二成分系溶液の希釈後の密度と濃度

式(4)より、 V_M の算出には、 d_M 、 d_A 、および d_S の値が必要となる。二成分系溶液の場合、その密度は溶質濃度の関数として与えられる。溶液化学の分野では、つぎのような経験式がよく用いられる^{19,20)}。

$$d(w_1) = d_s + \sum_{i=1}^n a_i w_1^i \quad (7)$$

ここで w_1 は溶質の質量分率、 a_i は係数である。

溶液 M に含まれる溶質の質量分率 $w_{M,1}$ は、希釈の式¹⁸⁾を用いれば、

$$w_{M,1} = \frac{w_{A,1} m_A}{m_A + m_S} \quad (8)$$

と表記できる。ここで、 m_A は溶液 A の質量、 m_S は加えた溶媒 S の質量、 $w_{A,1}$ は溶液 A に含まれる溶質の質量分率である。式(8)に式(2)の関係を考慮すると、次式が得られる。

$$w_{M,1} = \frac{w_{A,1} V_A d_A}{V_A d_A + V_S d_S} \quad (9)$$

式(9)は、溶液 A の体積 V_A に溶媒 S の体積 V_S を加えて調製した溶液 M に含まれる溶質の質量分率を意味する。溶液の希釈に伴う体積変化を議論する際、 d_M の算出に必要な $w_{M,1}$ は、式(9)

により求められる。式(7)に $w_{A,1}$ や $w_{M,1}$ を代入して d_A や d_M を算出し、 d_s は文献値を引用する。そして、これらの値を式(4)に代入すれば、希釈後の溶液 M の体積 V_M を推算できる。

なお、溶液の組成を溶質のモル分率 x_1 で表現する場合には、つぎの相互変換式¹⁷⁾を用いて w_1 から算出すればよい。

$$x_1 = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + (1-w_1)M_1} = \frac{w_1 M_2}{w_1(M_2 - M_1) + M_1} \quad (10)$$

ここで、 M_1 、 M_2 はそれぞれ溶質、溶媒のモル質量である。

3 計算

3-1 対象とした系とデータソース

本研究では、常圧、20℃において D-グルコース（ブドウ糖）水溶液およびスクロース（シヨ糖）水溶液を水で希釈した場合を対象とした。すなわち、溶質が D-グルコース、スクロース、溶媒が水に相当する。

常圧、20℃における D-グルコースおよびスクロース水溶液の密度²¹⁾および水の密度²²⁾ ($0.9982067 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) に関しては、CRC ハンドブックより引用した。最小二乗法により、 w_1 に対して水溶液の密度 d を式(7)の 2、3、4 および 5 次式に回帰し、係数 a_i を算出した。ただし、 d_s は水の密度に相当するので、 $d_s = 0.9982067 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ とした。

3-2 希釈後の体積の推算

式(4)を用いて、D-グルコース水溶液およびスクロース水溶液の希釈前の体積 V_A と水の体積 V_S がそれぞれ、1.000 mL と 5.000 mL、2.000 mL と 4.000 mL、3.000 mL と 3.000 mL、4.000 mL と 2.000 mL、5.000 mL と 1.000 mL、すなわち、希釈前の水溶液と水の体積の合計 $V_A + V_S$ が 6.000 mL となる場合について、希釈後の体積 V_M を推算した。

希釈前の水溶液の質量分率 $w_{A,1}$ の範囲は、D-グルコース水溶液に関しては 0 から 0.6000（飽和水溶液）、スクロース水溶液に関しては 0 から 0.8000（飽和水溶液）とし、0.0500 間隔で V_M を計算した。また、水溶液の密度 d の算出には、式(7)を用いた。

V_M を推算した順序をまとめると、下記のようなになる。

- (1) $w_{A,1}$ を式(7)に代入して d_A を算出した。
- (2) V_A 、 V_S 、 d_A 、 d_s 、 $w_{A,1}$ を式(9)に代入して $w_{M,1}$ を算出した。
- (3) $w_{M,1}$ を式(7)に代入して d_M を算出した。
- (4) V_A 、 V_S 、 d_A 、 d_s 、 d_M を式(4)に代入して V_M を推算した。

4 結果と考察

4-1 水溶液の密度の濃度関数式の決定

4-1-1 D-グルコース水溶液

図 1 に、D-グルコース水溶液の密度 d の濃度依存性を示す。 d は w_1 、 x_1 いずれに関しても単調に増加し、式(7)で回帰可能である。表 1 に、最小二乗法により d を w_1 に対して回帰して

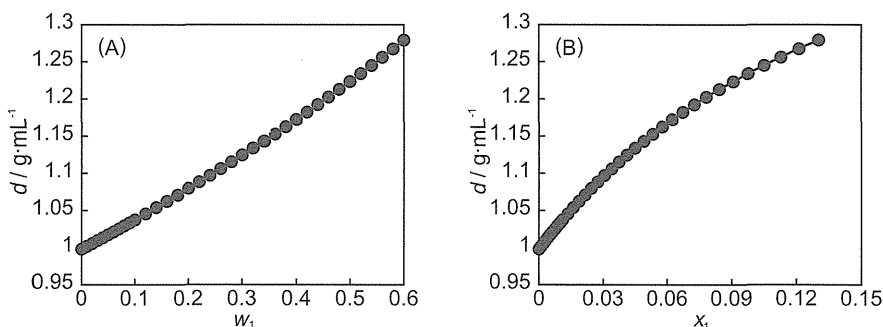


図1 20°CにおけるD-グルコース水溶液の密度

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

表1 D-グルコース水溶液の密度 d の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

	$a_1/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_2/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_3/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_4/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_5/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
$n = 2$	0.37558	0.15172	—	—	—	3.2×10^{-4}
$n = 3$	0.38245	0.11325	0.047971	—	—	1.7×10^{-4}
$n = 4$	0.37591	0.18163	-0.15502	0.18141	—	5.9×10^{-5}
$n = 5$	0.37901	0.12993	0.11134	-0.35815	0.37613	3.5×10^{-5}

n : 回帰式の次数

表2 D-グルコース水溶液の密度 d の比較

w_1	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.5000	0.6000
$d_{\text{obsd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.0375	1.0797	1.1246	1.1724	1.2235	1.2793
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 2$)	1.0373	1.0794	1.1245	1.1727	1.2239	1.2781
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 3$)	1.0376	1.0796	1.1244	1.1724	1.2237	1.2788
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 4$)	1.0375	1.0797	1.1246	1.1724	1.2235	1.2792
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 5$)	1.0375	1.0796	1.1246	1.1724	1.2235	1.2793

w_1 : D-グルコースの質量分率、 d_{obsd} : 実測値²¹⁾、 d_{calcd} : 計算値、 n : 回帰式の次数

得られた係数 a_i と標準偏差 σ を示す。回帰式の次数が高くなるとともに σ は小さくなり、実測値をよく再現するようになる。表2に、種々の w_1 に対する d の文献値と計算値を示す。いずれの場合も、密度の計算値は実測値を $10^{-2} \text{g}\cdot\text{mL}$ の位まで再現している。

著者が開発したマイクロスケール実験における体積の測定精度は、 10^{-2}mL である⁸⁻¹³⁾。一方、本研究の手法は計算であり、使用する各物性値の精度が高ければ、より高精度で V_M を推算できる。そこで V_M を、 10^{-3}mL の位まで算出することにした。そのため d の回帰式として、 $10^{-3} \text{g}\cdot\text{mL}$ の位までをほぼ再現する4次式(表1の $n=4$)を採用した。

4-1-2 スクロース水溶液

図2に、スクロース水溶液の密度の濃度依存性を示す。密度 d の値は w_1 、 x_1 いずれに対しても単調に増加し、式(7)で回帰可能である。表3に、最小二乗法の手法により、 d を w_1 に対

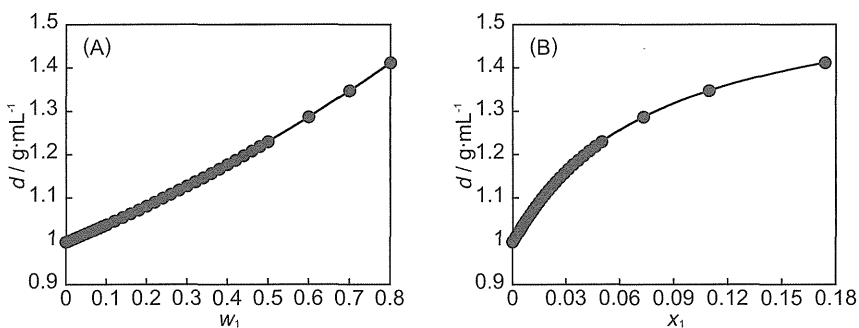


図2 20°Cにおけるスクロース水溶液の密度

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

表3 スクロース水溶液の密度 d の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

	$a_1/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_2/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_3/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_4/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_5/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
$n = 2$	0.37713	0.17322	—	—	—	4.0×10^{-4}
$n = 3$	0.38443	0.14072	0.031321	—	—	6.6×10^{-5}
$n = 4$	0.38614	0.12648	0.064961	-0.023443	—	3.5×10^{-5}
$n = 5$	0.38553	0.13440	0.033169	0.026517	-0.026805	3.3×10^{-5}

n : 回帰式の次数

表4 スクロース水溶液の密度 d の比較

w_1	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.6000	0.8000
$d_{\text{obsd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.0381	1.0810	1.1270	1.1765	1.2864	1.4117
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 2$)	1.0377	1.0806	1.1269	1.1768	1.2868	1.4108
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 3$)	1.0381	1.0810	1.1270	1.1765	1.2863	1.4118
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 4$)	1.0381	1.0810	1.1270	1.1765	1.2864	1.4117
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 5$)	1.0381	1.0810	1.1270	1.1765	1.2864	1.4117

w_1 : スクロースの質量分率、 d_{obsd} : 実測値²⁾、 d_{calcd} : 計算値、 n : 回帰式の次数

して回帰して得られた係数 a_i と標準偏差 σ を示す。回帰式の次数が高くなるにつれて σ は小さくなり、実測値を再現するようになる。表4に、種々の w_1 に対する d の文献値と計算値を示す。いずれの結果も、密度の計算値は実測値を $10^{-2} \text{g}\cdot\text{mL}$ の位まで再現している。 d の回帰式として、D-グルコース水溶液の場合と同様に4次式を採用した。

4-2 希釈した水溶液の体積

4-2-1 D-グルコース水溶液

図3に、20°CにおけるD-グルコース水溶液の希釈後の体積を示す。 $w_{A,1}=0.25$ ($x_{A,1}=0.032$)あたりまで、いずれの場合も体積変化は認められない。すなわち、希釈に伴い体積の加成性が成立している。一例を挙げれば、 $w_{A,1}=0.1000$ のD-グルコース水溶液3.000 mL (d_A

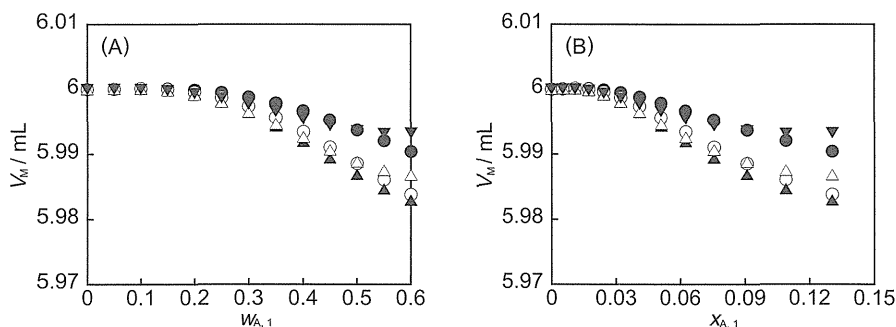


図3 20°CにおけるD-グルコース水溶液の希釈後の体積

(A) $w_{A,1}$ 依存性

(B) $x_{A,1}$ 依存性

- : $V_A = 1.000$ mL, $V_S = 5.000$ mL, ○ : $V_A = 2.000$ mL, $V_S = 4.000$ mL,
- ▲ : $V_A = 3.000$ mL, $V_S = 3.000$ mL, △ : $V_A = 4.000$ mL, $V_S = 2.000$ mL,
- ▼ : $V_A = 5.000$ mL, $V_S = 1.000$ mL.

$= 1.0375 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) を水 3.000 mL ($d_S = 0.9982067 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) で希釈して調製した水溶液の濃度は、 $w_{M,1} = 0.050965$ となるので、式(7)より $d_M = 1.0178 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ となる。これらの値を式(4)に代入すれば、 $V_M = 6.000 \text{ mL}$ となる²³⁾。この場合、 $d_A/d_M = 1.0193 \dots \approx 1$ 、 $d_S/d_M = 0.98074 \dots \approx 1$ だから、式(6)が成り立つことは自明である。一方、 $w_{A,1} \geq 0.25$ ($x_{A,1} = 0.032$) の濃度領域では、希釈に伴う体積減少が認められる。とりわけ、 $V_A = 3.000 \text{ mL}$ 、 $V_S = 3.000 \text{ mL}$ の割合で希釈した場合に、 V_M は最小値を示す。

D-グルコースが水に溶解して水溶液になる際に、溶解後の体積は溶解前の総体積と比較して顕著に減少するものと予想される。理由として、(1) D-グルコース分子と水分子の間で、両者のヒドロキシ基-OH 間に水素結合が形成され、D-グルコース分子が水和することや、(2) D-グルコース分子と水分子の大きさや形状の差異による効果等が考えられる。

希薄水溶液の場合、D-グルコース分子はすでに水和した安定な状態で存在するため、さらに水で希釈しても両者間の相互作用が大きく変化することはない。その結果、体積変化はほとんど認められない。しかし、D-グルコースの濃度が増大するにつれて、D-グルコース分子間の水素結合が優先的に形成されるようになると予想される。つまり、水溶液内でD-グルコース分子が十分に水和せず、水素結合により部分的に自己会合している可能性がある。このような状態で希釈すれば、D-グルコース分子と水分子間の水素結合が新たに形成されるのに加え、相乗的にD-グルコース分子間の隙間に水分子が入り込む現象も起こり、結果的に水溶液の体積減少が生じるものと推察される。

表5に、主な $w_{A,1}$ における V_M を示す。 V_A と V_S を有効数字4桁で与え、 d の有効数字は5桁で与えられているので、 V_M は、有効数字4桁で算出される。これらの値から、 $w_{A,1} \geq 0.2500$ ($x_{A,1} \geq 0.03226$) の濃度領域では、 $V_A = 1.000 \text{ mL}$ 、 $V_S = 5.000 \text{ mL}$ で希釈した場合を除き、有意な体積減少が認められる。しかし、 $V_A = 3.000 \text{ mL}$ 、 $V_S = 3.000 \text{ mL}$ で希釈した場合に最大となる体積減少率でさえ0.3%程度であり、エタノールと水の混合時の1/10にすぎない。このような微小な体積変化を、マイクロスケール実験の手法で実測するのは困難であろう。

表5 D-グルコース水溶液を希釈した後の体積 V_M

V_A /mL	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
V_S /mL	5.000	4.000	3.000	2.000	1.000
V_M /mL ($w_{A,1}=0.1000$)	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
V_M /mL ($w_{A,1}=0.2500$)	6.000	5.999	5.998	5.998	5.999
V_M /mL ($w_{A,1}=0.3000$)	5.999	5.997	5.997	5.997	5.998
V_M /mL ($w_{A,1}=0.5000$)	5.994	5.989	5.987	5.989	5.994
V_M /mL ($w_{A,1}=0.6000$)	5.991	5.984	5.983	5.987	5.993

4-2-2 スクロース水溶液

図4に、20℃におけるスクロース水溶液の希釈後の体積を示す。 $w_{A,1}=0.25$ ($x_{A,1}=0.017$)あたりまで、いずれの場合も体積変化は認められない。すなわち、D-グルコース水溶液の場合と同様に、希釈に伴い体積の加成性が成立している。

D-グルコース水溶液の場合と同様に、スクロースが水に溶解して水溶液になる際にも、溶解後の体積は溶解前の総体積と比較して顕著に減少するものと予想される。また、希薄水溶液の場合体積変化がほとんど認められないのに対し、スクロースの濃度が増大するにつれて水溶液の体積減少が顕著になるのも、D-グルコースの場合と同様の理由により説明できる。

図3Bと図4Bにおいて、同一の $x_{A,1}$ の値におけるD-グルコース水溶液とスクロース水溶液の V_M の値を比較すると、いずれの場合も、スクロース水溶液のほうが小さい。これは、スクロース分子のほうがD-グルコース分子よりも大きいために水分子がその間隙に入り込みやすいことと、ヒドロキシ基の数が多く、より水和しやすくなることに起因すると考えられる。

表6に、主な $w_{A,1}$ における V_M を示す。これらの値から、 $w_{A,1} \geq 0.2500$ ($x_{A,1} \geq 0.01724$)の濃度範囲において、 V_A と V_S の体積比にかかわらず、いずれの場合も有意な体積減少が認められる。しかし、 $V_A=3.000$ mL、 $V_S=3.000$ mLの場合に最大となる体積減少率でさえ0.6%程度

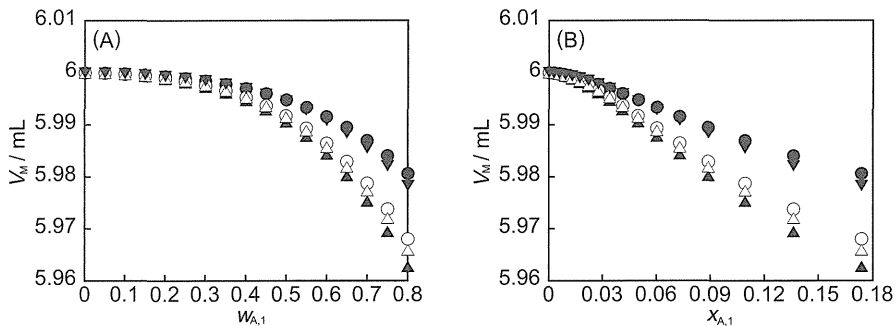


図4 20℃におけるスクロース水溶液の希釈後の体積

(A) $w_{A,1}$ 依存性

(B) $x_{A,1}$ 依存性

- : $V_A=1.000$ mL, $V_S=5.000$ mL, ○ : $V_A=2.000$ mL, $V_S=4.000$ mL,
- ▲ : $V_A=3.000$ mL, $V_S=3.000$ mL, △ : $V_A=4.000$ mL, $V_S=2.000$ mL,
- ▼ : $V_A=5.000$ mL, $V_S=1.000$ mL.

表6 スクロース水溶液を希釈した後の体積 V_M

V_A/mL	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
V_S/mL	5.000	4.000	3.000	2.000	1.000
V_M/mL ($w_{A,1}=0.1000$)	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
V_M/mL ($w_{A,1}=0.2500$)	5.999	5.998	5.998	5.998	5.999
V_M/mL ($w_{A,1}=0.3000$)	5.998	5.998	5.997	5.998	5.999
V_M/mL ($w_{A,1}=0.6000$)	5.992	5.986	5.980	5.982	5.988
V_M/mL ($w_{A,1}=0.8000$)	5.981	5.968	5.963	5.964	5.978

である。D-グルコース水溶液の場合と同様、マイクロスケール実験の手法による実測は困難であろう。

5 おわりに

本研究では、二成分系溶液の希釈後の体積を推算するのに必要な式を誘導した。続いて、その結果を D-グルコース水溶液およびスクロース水溶液について適用し、D-グルコース水溶液およびスクロース水溶液の体積と水の体積がそれぞれ、1.000 mL と 5.000 mL、2.000 mL と 4.000 mL、3.000 mL と 3.000 mL、4.000 mL と 2.000 mL、5.000 mL と 1.000 mL、すなわち、希釈前の水溶液と水の体積の合計が 6.000 mL となる場合について、希後の体積を推算した。D-グルコース水溶液、スクロース水溶液ともに、希釈前の質量分率が 0.2500 までは体積の加成性が成立した。しかし、これ以上の濃度領域においては、有意な体積減少が認められた。しかし、その規模は小さく、著者が提案したマイクロスケール実験の手法では確認が困難であろう。

本計算過程では高度な内容は一切使用しておらず、高等学校程度の数学の背景があれば容易に追試できる。ただし、最小二乗法に関しては高等学校では指導されないので、教員が予め密度の回帰式を算出して与えておく必要がある。また、実験を伴わないため、準備や後片付け、廃液処理等も不要である。本手法では簡便かつ迅速に希釈した溶液の体積を調べることが可能であり、高等学校の物理学・化学の発展的な内容の教材、あるいは部活動等で生徒が自発的に取り組む研究テーマとしても有用であろう。

今後、種々の水溶液の希釈に伴う体積変化について、検討を行う予定である。アルコールと水の混合の事例のように、体積変化が最大 3% 程度生じるような場合には、マイクロスケール実験の手法も取り入れて議論したいと考えている。

本研究は、JSPS 科研費 24501072 の助成を受けたものである。

文献と註

- 1) 日本化学会編 (荻野和子代表), 「マイクロスケール化学実験」, 日本化学会, 2003年.
- 2) M. M. Singh, R. M. Pike, and Z. Szafran, "Microscale and Selected Macroscale Experiments for General and

- Advanced General Chemistry,” John Wiley & Sons Inc., New York, 1995.
- 3) J. Skinner, “Microscale Chemistry,” The Royal Society of Chemistry, London, 1997.
 - 4) K. L. Williamson and J. G. Little, “Microscale Experiments for General Chemistry,” Houghton Mifflin, Boston, 1997.
 - 5) 芝原寛泰, 佐藤美子, 「マイクロスケール実験」, オーム社, 2011年.
 - 6) 中川徹夫, 田野崎歩美, 須藤紫野, 吉國忠亜, 「[物の溶け方]に関するマイクロスケール実験」, 理科教室, **49**(6), 40-43 (2006).
 - 7) 中川徹夫, 田野崎歩美, 須藤紫野, 吉國忠亜, 「小学校理科「ホウ酸・ミョウバン・食塩の水に対する溶解性」に関するマイクロスケール実験」, 理科の教育, **55**(9), 634-637 (2006).
 - 8) 中川徹夫, 「液体の混合に関するマイクロスケール化学実験—エタノール—水の混合に伴う体積減少—」, 理科の教育, **56**(8), 566-569 (2007).
 - 9) 中川徹夫, 「アルカノール—水混合物の体積: 密度または過剰体積から算出した計算値とマイクロスケール実験による実測値との比較」, 神戸女学院大学論集, **57**(2), 99-107 (2010).
 - 10) T. Nakagawa, “Microscale Experiment on Decreases in Volume when Forming Binary Liquid Mixtures: Four Alkanol Aqueous Solution,” *Chemical Education and Sustainability in the Global Age (Proceedings of 21st International Conference on Chemical Education)*, Springer, in press.
 - 11) 中川徹夫, 「マイクロスケール実験によるエタノールと水の密度測定」, 神戸女学院大学論集, **58**(1), 113-122 (2011).
 - 12) 中川徹夫, 「エタノール水溶液の密度測定に関するマイクロスケール実験」, 神戸女学院大学論集, **59**(1), 111-119 (2012).
 - 13) T. Nakagawa, “Microscale Experiments on Determining Densities of Ethanol-Water Mixtures,” *Abstract book of 22nd International Conference on Chemistry Education*, Rome, 2012, p. 333.
 - 14) 荒川泓, 「4℃の謎」, 北海道大学図書刊行会, 1991年.
 - 15) 中川徹夫, 「キラキラわくわく化学」, 日本化学会・群馬大学工学部化学系共編, 上毛新聞社, 2003年, pp. 167-168.
 - 16) 中川徹夫, 「理科教育周遊」, 開成出版, 2006年, pp. 141-151, pp. 157-162.
 - 17) T. Nakagawa, “Concentration Units on the Table,” *Educ. Chem.*, **35**(4), 108-109 (1998).
 - 18) 中川徹夫, 片山豪, 吉國忠亜, 「二成分溶液の濃度変換および希釈に関する一般式と小学校, 中学校および高等学校理科への応用」, 群馬大学教育実践研究, (23), 85-95 (2006).
 - 19) 日本化学会編, 「密度」, 化学便覧 基礎編, 改訂5版, 第II分冊, 丸善, 2004年, pp. 3-15.
 - 20) 本研究では, これらの回帰式を最小二乗法で算出する際, 水の密度 d_s を定数とした ($d_s = 0.9982067$ g/mL). なお, 文献19では, 水の密度 d_s に相当する項 e も最小二乗法により算出しているため, 同一温度であるにも関わらず, 一定値を示していない.
 - 21) W. M. Haynes (ed.), “Concentrative Properties of Aqueous Solutions: Density, Refractive Index, Freezing Point Depression, and Viscosity” *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Section 5, Boca Raton, 2012, pp. 123-148.
 - 22) W. M. Haynes (ed.), “Standard Density of Water,” *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Section 6, Boca Raton, 2012, pp. 7-8.
 - 23) 表5にも結果が記されている。なお, 著者が提案したマイクロスケール実験の手法では, $V_M = 6.00$ mL となり, 体積減少が認められるのは, $w_{A,1} \geq 0.5000$ の濃度領域である。しかし, 実験時に生じる測定誤差を考慮した場合, 有意な体積変化を認めるのは困難であると予想される。

(原稿受理日 2012年9月19日)