

二成分系水溶液の希釈に伴う体積変化に関する考察 (2)

— 塩化ナトリウム水溶液および塩化カリウム水溶液 —

中 川 徹 夫

Consideration on Volume Change in Diluting Binary Aqueous Solutions, Part 2:
Aqueous Sodium Chloride and Potassium Chloride Solutions

NAKAGAWA Tetsuo

要 旨

一般に、希釈前の溶液と溶媒の体積の和は、希釈後の溶液の体積の値にはならない。すなわち、溶液の希釈に伴い体積の加成性は破綻する。二成分系溶液の希釈後の体積 (V_M) の推算方法に関してはすでに誘導した。本研究では、これを用いて、20℃で塩化ナトリウム (NaCl) および塩化カリウム (KCl) 水溶液を水で希釈した場合の V_M の値を推算した。希釈前の NaCl および KCl 水溶液の濃度は、溶質の質量分率でそれぞれ0-0.2600, 0-0.2400とした。希釈前の溶液と溶媒の体積比は、1.000 mL : 9.000 mL, 3.000 mL : 7.000 mL, 5.000 mL : 5.000 mL, 7.000 mL : 3.000 mL, 9.000 mL : 1.000 mLとした。いずれの水溶液も、希釈前の溶液の濃度の増加とともに V_M は減少した。混合の体積比が5.000 mL : 5.000 mLの場合に V_M は最小値を示し、その値は、NaCl 水溶液では9.959 mL、KCl 水溶液では9.975 mLであった。これらの体積変化はいずれも微小であり、マイクロスケール実験でも検出できない程度であったが、希釈に伴う有意な体積の減少が認められた。本手法は単純かつ容易であり、高校理科 (物理・化学) の教材として有用である。

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、塩化ナトリウム、塩化カリウム

Abstract

In general, the total volume of an original solution and an added solvent is not equal to that of its diluted solution. That is, the additivity of volume does not hold when a solution is diluted with a solvent. In our previous paper, the method of estimating the volume of a diluted binary solution (V_M) has already been derived. In this study, our method is applied to sodium chloride (NaCl) and potassium chloride (KCl) aqueous solutions in order to estimate the V_M values diluting these solutions with water at 20°C. The concentration ranges of original NaCl and KCl aqueous solutions are 0-0.2600 and 0-0.2400 mass fractions of solutes respectively. The volume ratios of the original solution to the added solvent are 1.000 mL : 9.000 mL, 3.000 mL : 7.000 mL, 5.000 mL : 5.000 mL, 7.000 mL : 3.000 mL, and 9.000 mL : 1.000 mL. For both solutions, as the concentrations of the original solution are increasing, the V_M values are decreasing, and their minimums are 9.959 mL for NaCl aqueous solution and 9.975 mL for KCl aqueous one at the ratio 5.000 mL : 5.000 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. Our method is very simple and easy, and therefore it is useful as teaching material for high school science (physics and chemistry).

Key words: binary aqueous solution, dilution, volume change, microscale experiment, sodium chloride, potassium chloride

1 はじめに

一般に液体や溶液を混合した場合、混合前の体積の総和は、混合後の体積にはならない。換言すれば、液体や溶液は混合に伴い、体積の加成性が破綻する。とりわけ、混合に伴い体積が減少するケースが多い。この現象はよく知られているにも関わらず、理科教育の視点からは、定性的な説明にとどまり、定量的な取り扱いがほとんどなされていないのが現状である。しかしながら、液体や溶液を構成する粒子（分子、イオン）概念やこれらの粒子間に働く相互作用を理解するには、体積変化に関する定量的な考察が不可欠であろう。

これまでに、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を用いて、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）と水を混合した後の体積を算出し、これに伴う体積減少の定量的な取扱いとその教材化について検討した¹⁻³⁾。また、溶質と溶媒からなる二成分系溶液に溶媒を加え、希釈後の溶液の体積を算出する方法を理論的に誘導した。そして、代表的な有機化合物であるD-グルコース（ブドウ糖）とスクロース（ショ糖）の水溶液を水で希釈した後の体積を算出し、これに伴う体積減少に関しても検討した⁴⁾。これに引き続き、無機化合物の水溶液を希釈した場合の体積変化に関して考察することは、教材論の視点からもたいそう興味深い。

本研究では、前報⁴⁾で誘導した計算式を代表的な無機化合物である塩化ナトリウム（NaCl）と塩化カリウム（KCl）の水溶液に適用し、これらを希釈する際の体積変化について議論した。この2種類の水溶液を研究対象にした理由は、以下の通りである。第一に、いずれの水溶液も中学校や高等学校理科の授業でよく用いられ、教員や生徒にとってもなじみ深い試薬であり、教材として適切である。第二に、用いる試薬や水溶液は毒性が低く、マイクロスケール実験の手法等を用いて実験的に検討する場合でも安全性が保証できる。第三に、カウンターイオンであるCl⁻が共通であるため、希釈における体積変化の規模とNa⁺、K⁺のイオン間の相違との関係が考察できる。

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。その体積 V_M は、

$$V_M = \frac{V_A d_A + V_S d_S}{d_M} \quad (1)$$

により算出できる⁴⁾。

2-2 二成分系溶液の希釈後の密度と濃度

式(1)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であり、つぎの経験式で表現できる。

$$d(w_1) = d_S + \sum_{i=1}^n a_i w_1^i \quad (2)$$

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、

$$w_{M,1} = \frac{w_{A,1} m_A}{m_A + m_S} \quad (3)$$

で求められる。 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。なお、式(3)は、次式のようにも表現できる。

$$w_{M,1} = \frac{w_{A,1} V_A d_A}{V_A d_A + V_S d_S} \quad (4)$$

式(4)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。式(2)に $w_{A,1}$ や $w_{M,1}$ を代入して d_A や d_M を算出し、得られた値を式(1)に代入すれば、希釈後の溶液Mの体積 V_M を推算できる。

溶液中の溶質の濃度は質量分率 w_1 以外に、モル分率 x_1 で表現することも可能である。両者の間には、つぎの関係式が成立する⁵⁾。

$$x_1 = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + (1 - w_1) M_1} = \frac{w_1 M_2}{w_1 (M_2 - M_1) + M_1} \quad (5)$$

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NaCl水溶液およびKCl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NaCl、KCl、溶媒が水に相当する。

常圧、20℃におけるNaCl水溶液およびKCl水溶液の密度⁶⁾および水の密度⁷⁾ (0.9982067 g·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、 $d_S = 0.9982067$ g·mL⁻¹とした。

3-2 希釈後の体積の推算

式(1)を用いて、NaCl水溶液およびKCl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9.000 mL、3.000 mLと7.000 mL、5.000 mLと5.000 mL、7.000 mLと3.000 mL、9.000 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10.000 mLとなる場合について、希釈後の体積 V_M を推算した。前報⁴⁾では、 $V_A + V_S = 6.000$ mLとなる場合について V_M を算出した。しかし体積変化が僅少のため分りにくい。そこで本研究は、 $V_A +$

$V_S = 10.000$ mL と、やや大きく設定した。

希釈前の水溶液の質量分率 w_1 は、NaCl 水溶液に関しては 0 から 0.2600 (飽和水溶液)、KCl 水溶液に関しては 0 から 0.2400 (飽和水溶液) とし、0.0200 間隔で V_M を算出した。また、水溶液の密度 d の算出には、式(2)を用いた。

V_M を推算した順序は、以下の通りである。

- (1) $w_{A,1}$ を式(2)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(4)に代入して $w_{M,1}$ を算出した。
- (3) $w_{M,1}$ を式(2)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(1)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 NaCl 水溶液

図 1 に、NaCl 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(2)で回帰可能である。表 1 に、最小二乗法により d を w_1 に対して回帰して得られた係数 a_i と標準偏差 σ を示す。回帰式の次数 n が 3 以上の場合は、 σ は 1 桁小さくなり、実測値をよく再現した。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 $10^{-2} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ の位まで再現した。加えて、 n が 3 以上の場合には、いずれの質量分率の場合でも両者は完全に一致した。

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 の位まで算出した。そのため d の回帰式として、実測値を再現する 3 次式 (表 1 の $n=3$) を採用した。4, 5 次の高次式も有用ではあるが、途中の計算が煩雑になるため、使用していない。

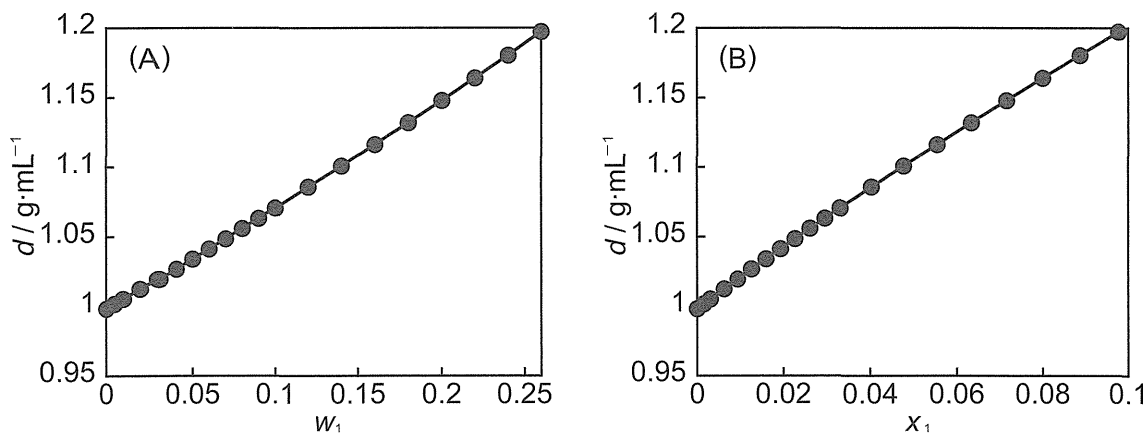


図 1 20°Cにおける NaCl 水溶液の密度

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

表1 NaCl水溶液の密度 d の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

	$a_1 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_2 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_3 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_4 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_5 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
$n = 2$	0.69985	0.24623	—	—	—	1.9×10^{-4}
$n = 3$	0.70990	0.11101	0.39402	—	—	3.0×10^{-5}
$n = 4$	0.71078	0.090042	0.53615	-0.28963	—	2.9×10^{-5}
$n = 5$	0.70989	0.12267	0.15382	1.4838	-2.8334	3.0×10^{-5}

n : 回帰式の次数

表2 NaCl水溶液の密度 d の比較

w_1	0.0500	0.1000	0.1200	0.1600	0.2000	0.2600
$d_{\text{obsd}} / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.0340	1.0707	1.0857	1.1162	1.1478	1.1972
$d_{\text{calcd}} / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1} (n = 2)$	1.0338	1.0707	1.0857	1.1162	1.1480	1.1968
$d_{\text{calcd}} / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1} (n = 3)$	1.0340	1.0707	1.0857	1.1162	1.1478	1.1972
$d_{\text{calcd}} / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1} (n = 4)$	1.0340	1.0707	1.0857	1.1162	1.1478	1.1972
$d_{\text{calcd}} / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1} (n = 5)$	1.0340	1.0707	1.0857	1.1162	1.1478	1.1972

w_1 : NaClの質量分率、 d_{obsd} : 実測値⁶⁾、 d_{calcd} : 計算値、 n : 回帰式の次数

4-1-2 KCl水溶液

図2に、KCl水溶液の密度の濃度依存性を示す。NaCl水溶液の場合と同様に、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(2)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 n が3以上の場合では、 σ は1桁小さくなり、実測値をよく再現した。表4に、種々の w_1 に対する d の文献値と計算値を示す。いずれの場合も、密度の計算値は実測値を $10^{-2} \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ の位まで再現した。加えて、 n が3以上の場合には、いずれの質量分率の場合でも両者は完全に一致した。そこで d の回帰式として、NaCl水溶液の場合と同様に、3次式を採用した。

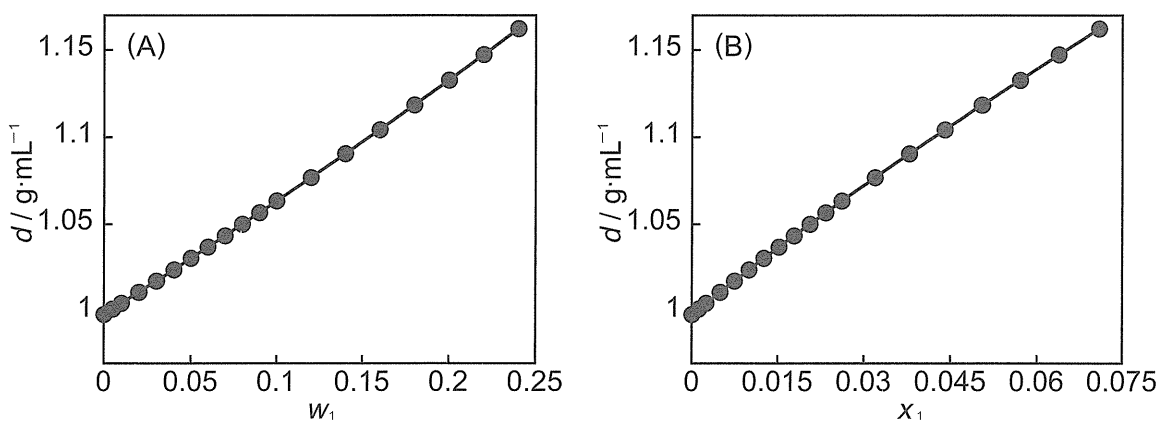


図2 20°CにおけるKCl水溶液の密度

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

表3 KCl水溶液の密度 d の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

	$a_1/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_2/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_3/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_4/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_5/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
$n = 2$	0.62866	0.22460	—	—	—	1.4×10^{-4}
$n = 3$	0.63665	0.10818	0.36687	—	—	3.0×10^{-5}
$n = 4$	0.63787	0.076849	0.59603	-0.50475	—	2.8×10^{-5}
$n = 5$	0.63921	0.023265	1.2778	-3.9356	5.9432	2.8×10^{-5}

n : 回帰式の次数

表4 KCl水溶液の密度 d の比較

w_1	0.0500	0.1000	0.1200	0.1600	0.2000	0.2400
$d_{\text{obsd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.0304	1.0633	1.0768	1.1043	1.1328	1.1623
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 2$)	1.0302	1.0633	1.0769	1.1045	1.1329	1.1620
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 3$)	1.0304	1.0633	1.0768	1.1043	1.1328	1.1623
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 4$)	1.0304	1.0633	1.0768	1.1043	1.1328	1.1623
$d_{\text{calcd}}/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n = 5$)	1.0304	1.0633	1.0768	1.1043	1.1328	1.1623

w_1 : KClの質量分率、 d_{obsd} : 実測値⁶⁾、 d_{calcd} : 計算値、 n : 回帰式の次数

4-2 希釈した水溶液の体積

4-2-1 NaCl 溶液

図3に、20°CにおけるNaCl水溶液の希釈後の体積を示す。いずれの場合も体積変化は僅少であった。ただし、NaClの濃度が増大するにつれて体積減少率が増大し、 $V_A = 5.000$ mL、 $V_S = 5.000$ mLの場合に、 V_M は最小値を示した。

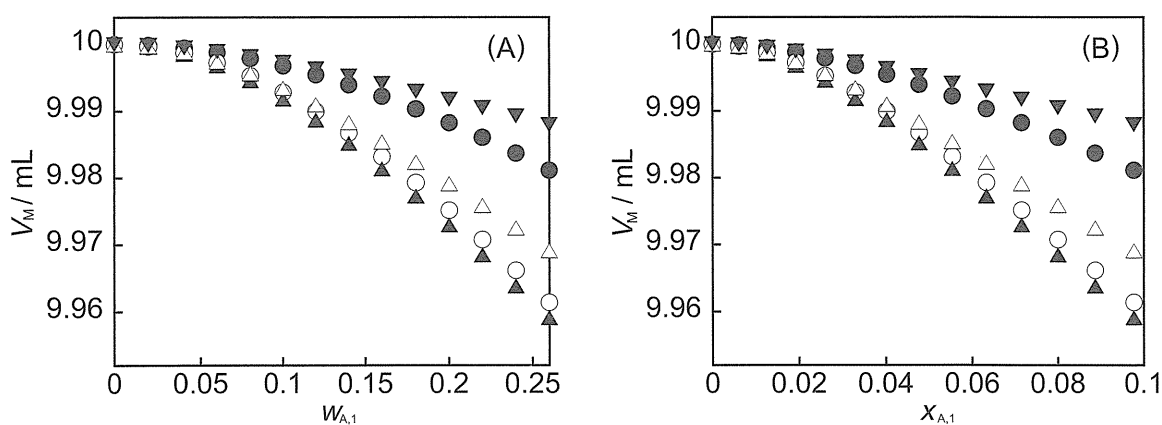


図3 20°CにおけるNaCl水溶液の希釈後の体積

(A) $w_{A,1}$ 依存性

(B) $x_{A,1}$ 依存性

- : $V_A = 1.000$ mL, $V_S = 9.000$ mL, ○ : $V_A = 3.000$ mL, $V_S = 7.000$ mL,
- ▲ : $V_A = 5.000$ mL, $V_S = 5.000$ mL, △ : $V_A = 7.000$ mL, $V_S = 3.000$ mL,
- ▼ : $V_A = 9.000$ mL, $V_S = 1.000$ mL.

表5 NaCl水溶液を水で希釈した後の体積 V_M

V_A/mL	1.000	3.000	5.000	7.000	9.000
V_S/mL	9.000	7.000	5.000	3.000	1.000
V_M/mL ($w_{A,1}=0.1000$)	9.997	9.993	9.992	9.993	9.997
V_M/mL ($w_{A,1}=0.1400$)	9.994	9.987	9.985	9.988	9.995
V_M/mL ($w_{A,1}=0.1800$)	9.990	9.979	9.977	9.982	9.993
V_M/mL ($w_{A,1}=0.2200$)	9.986	9.971	9.969	9.976	9.991
V_M/mL ($w_{A,1}=0.2600$)	9.981	9.961	9.959	9.969	9.988

表5に、主な $w_{A,1}$ における有効数字を考慮した 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、いずれの場合も、僅かではあるが有意な体積減少が認められる。しかし、 $V_A=5.000\text{ mL}$ 、 $V_S=5.000\text{ mL}$ の場合に最大となる V_M は9.959 mLであり、体積減少率は0.4%程度である。このような微小な体積変化を、マイクロスケール実験で実測するのは困難であろう。

4-2-2 KCl水溶液

図4に、20°CにおけるKCl水溶液の希釈後の体積を示す。NaCl水溶液の場合と同様に、いずれの場合も体積変化は僅少であり、希釈に伴い体積の加成性がほぼ成立した。ただし、KClの濃度が増大するにつれて体積減少率が增大し、 $V_A=5.000\text{ mL}$ 、 $V_S=5.000\text{ mL}$ の場合に、 V_M は最小値を示した。

図3Bと図4Bにおいて、同一の $x_{A,1}$ の値におけるNaCl水溶液とKCl水溶液の V_M の値を比較すると、 V_A と V_S の体積比にかかわらず、いずれの場合も、前者のほうが小さくなっている。この原因を、つぎのように考察した。 Na^+ 、 K^+ ともにアルカリ金属元素イオンではある

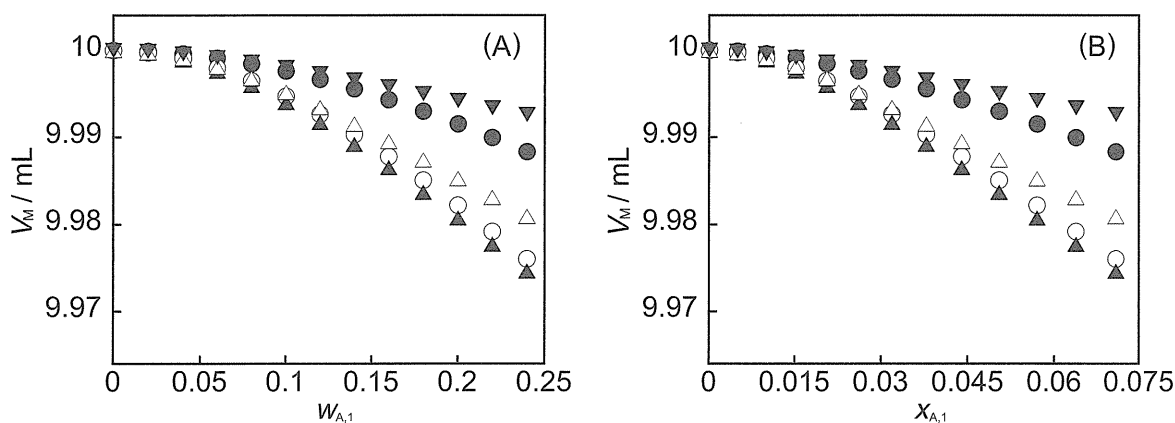


図4 20°CにおけるKCl水溶液の希釈後の体積

(A) $w_{A,1}$ 依存性

(B) $x_{A,1}$ 依存性

- : $V_A=1.000\text{ mL}$, $V_S=9.000\text{ mL}$, ○ : $V_A=3.000\text{ mL}$, $V_S=7.000\text{ mL}$,
- ▲ : $V_A=5.000\text{ mL}$, $V_S=5.000\text{ mL}$, △ : $V_A=7.000\text{ mL}$, $V_S=3.000\text{ mL}$,
- ▼ : $V_A=9.000\text{ mL}$, $V_S=1.000\text{ mL}$.

表 6 KCl 水溶液を希釈した後の体積 V_M

V_A /mL	1.000	3.000	5.000	7.000	9.000
V_S /mL	9.000	7.000	5.000	3.000	1.000
V_M /mL ($w_{A,1}=0.1000$)	9.997	9.995	9.994	9.995	9.998
V_M /mL ($w_{A,1}=0.1200$)	9.997	9.993	9.992	9.993	9.997
V_M /mL ($w_{A,1}=0.1800$)	9.993	9.985	9.984	9.987	9.995
V_M /mL ($w_{A,1}=0.2200$)	9.990	9.979	9.978	9.983	9.993
V_M /mL ($w_{A,1}=0.2400$)	9.988	9.976	9.975	9.981	9.993

が、前者が構造形成イオンであるのに対して、後者は構造破壊イオンである⁸⁾。換言すれば、水溶液中では Na^+ 周囲の水分子の配列が通常の水より秩序だった配列をする（水構造が形成される）のに対し、 K^+ 周囲の水分子の配列が通常の水より乱れた配列をとる（水構造が破壊される）。これらの水溶液を希釈すると、 Na^+ を含む水溶液の場合には、形成された水構造が破壊されるため、これに相当する分の体積減少が予想される。一方、 K^+ を含む水溶液の場合には、すでに水構造が破壊されているので、水和の寄与の減少に伴う体積減少は期待できない。

表 6 に、主な $w_{A,1}$ における V_M を示す。これらの値から、 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、 $V_A=5.000$ mL、 $V_S=5.000$ mL の場合に最小となる V_M は 9.975 mL で、体積減少率は 0.3% 程度である。これより、マイクロスケール実験による実測は困難であろう。

5 おわりに

本研究では、前報で誘導した二成分系溶液の希釈後の体積 V_M を算出する計算式を、NaCl 水溶液および KCl 水溶液について適用し、水溶液と水の体積がそれぞれ、1.000 mL と 9.000 mL、3.000 mL と 7.000 mL、5.000 mL と 5.000 mL、7.000 mL と 3000 mL、9.000 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 10.000 mL となる場合について、 V_M を算出した。NaCl、KCl 水溶液ともに、希釈時に軽微ではあるが、有意な体積減少が認められた。そして、水溶液の濃度や希釈の割合にかかわらず、前者の体積減少率の方が、後者のそれよりも大きな値を示した。しかし、マイクロスケール実験で確認できる程度の規模ではない。

本手法は実験を伴わないため、準備や後片付け、廃液や残液の処理等も不要である。加えて、平易な計算式を用いて簡便かつ迅速に V_M を調べることが可能であり、高等学校の物理学・化学の探究活動の教材としても有用である。式(2)を用いる代わりに、図 1(A)や図 2(A)を用いて直接水溶液の密度の値を読み取ることにより、中学校理科での取り扱いも可能であろう。

本研究は、JSPS 科研費 24501072 の助成を受けたものである。

文献

- 1) 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

- 一」, 理科の教育, **56**(8), 566-569 (2007).
- 2) 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).
 - 3) 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, Dordrecht, 2013, pp. 335-346.
 - 4) 中川徹夫, 「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—」, 神戸女学院大学論集, **59**(2), 93-102 (2012).
 - 5) T. Nakagawa, "Concentration Units on the Table," *Educ. Chem.*, **35**(4), 108-109 (1998).
 - 6) 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, Boca Raton, 2012, Section 5, pp. 123-148.
 - 7) W. M. Haynes (ed.), "Standard Density of Water," *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Boca Raton, 2012, Section 6, pp. 7-8.
 - 8) 上平恒, 「水の分子工学」, 講談社, 東京, 1998年, 4章, pp. 78-119.

(原稿受理日 2013年2月26日)