

二成分系水溶液の希釈に伴う体積変化に関する考察 (3)

— 水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム水溶液 —

中 川 徹 夫

Consideration on Volume Change in Diluting Binary Aqueous Solutions, Part 3

— **Aqueous Sodium Hydroxide and Potassium Hydroxide Solutions** —

NAKAGAWA Tetsuo

要 旨

一般に、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) の推算式に関してはすでに誘導した。本研究では、この式を用いて、20℃で水酸化ナトリウム (NaOH) および水酸化カリウム (KOH) 水溶液を水で希釈した場合の V_M を算出した。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0-0.400、0-0.500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体積は減少した。混合の体積比が5.000 mL : 5.000 mL の場合に体積は最小値を示し、NaOH 水溶液では9.649 mL、KOH 水溶液では9.753 mLであった。このように、希釈後に有意な体積変化が認められた。本手法を用いれば、実験を行うことなく容易に V_M 推算することが可能であり、高校理科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、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

Summary

In general, the additivity of volume does not hold when a solution is diluted with a solvent. The method of estimating the volume of a diluted binary solution (V_M) has been already derived. In this paper, our method is applied to sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) aqueous solutions in order to examine volume changes in diluting these solutions with water at 20°C using their density data. The concentration ranges of original NaOH and KOH aqueous solutions are 0-0.4000 and 0-0.5000 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 values are decreasing, and their minimums are 9.649 mL for the NaOH aqueous solution and 9.753 mL for the KOH aqueous one at the ratio 5.000 mL : 5.000mL. The obvious volume decreases are recognized after diluting original solutions. Using our method, the V_M values can be simply estimated without performing experiments, and therefore it is useful as teaching material for high school science.

Keywords: binary aqueous solution, dilution, volume change, microscale experiment, sodium hydroxide, potassium hydroxide

1 はじめに

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場合が多い。この現象はよく知られているにも関わらず、これまでに初等・中等理科教育の視点からは、定性的な説明にとどまり、定量的な考察がほとんどなされていない。

これまでに、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、アルコールと水の混合に伴う体積変化に関して定量的に検討し、教材化を試みた¹⁻³⁾。さらに、溶質と溶媒からなる二成分系溶液に溶媒を加え、希釈後の体積を算出する方法を理論的に誘導した。そして、D-グルコース（ブドウ糖）とスクロース（ショ糖）の水溶液⁴⁾や、塩化ナトリウムと塩化カリウムの水溶液⁵⁾を水で希釈した場合の体積変化に関して定量的に考察した。

本研究では、前報⁴⁻⁵⁾で誘導した結果を用いて、アルカリ金属の水酸化物である水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの水溶液に適用し、これらを希釈する際の体積変化について検討した。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る。第二に、いずれも大変危険性の高い試薬であるが、我々の計算方法を用いれば、実験を行わなくても希釈後の体積を推算することが可能である。第三に、カウンターアニオンであるOH⁻が共通であるため、希釈における体積減少とNa⁺、K⁺のイオン間の相違との関係が考察できる。加えて、前報⁵⁾との比較により、OH⁻とCl⁻の相違による体積減少への影響についても検討することができる。

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。

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

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、

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

で求められる。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。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⁶⁾。

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

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℃において水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム水溶液を水で希釈した場合を対象とした。すなわち、溶質が水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、溶媒が水に相当する。

常圧、20℃における水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム水溶液の密度⁷⁾および水の密度⁸⁾ ($0.9982067 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 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(2)の 2、3、および 4 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(1)を用いて、水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム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。

希釈前の水溶液の質量分率 w_1 は、水酸化ナトリウム水溶液に関しては 0 から 0.4000 (飽和水溶液)、水酸化カリウム水溶液に関しては 0 から 0.5000 (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 水酸化ナトリウム水溶液

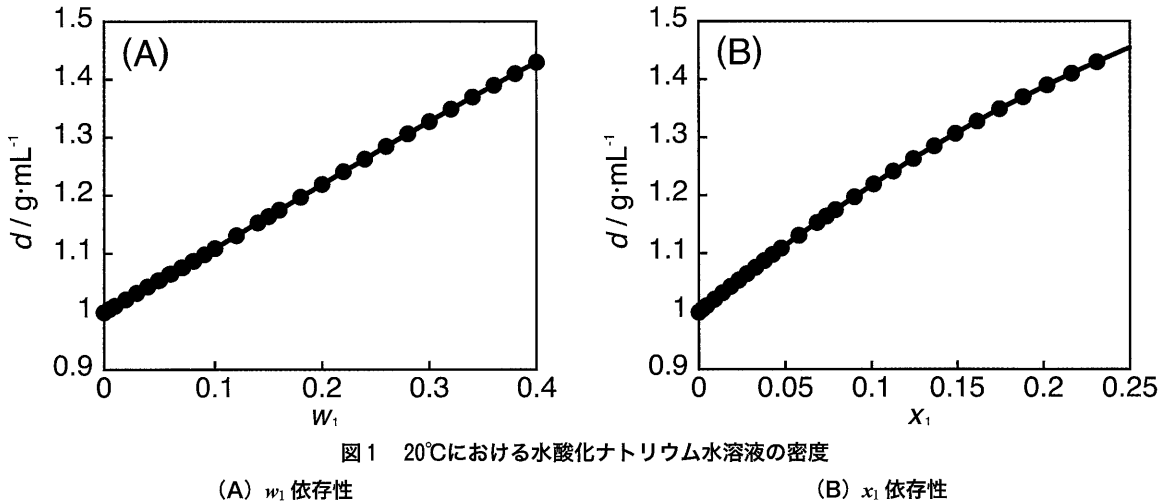


図1 20°Cにおける水酸化ナトリウム水溶液の密度

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

図1に、水酸化ナトリウム水溶液の密度 d の濃度依存性を示す。 d は w_1 、 x_1 いずれについても単調に増加し、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。いずれの場合も回帰式の σ は小さく、回帰式は実測値をよく再現した。また、回帰式の次数 n の増大とともに σ も減少していることから、 n が大きい程、より実測値を再現するようになった。

表1 水酸化ナトリウム水溶液の密度 d の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

	$a_1/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_2/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_3/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_4/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$a_5/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
$n = 2$	1.1246	-0.10049	—	—	—	7.7×10^{-4}
$n = 3$	1.0995	0.11588	-0.40948	—	—	3.0×10^{-4}
$n = 4$	1.1173	-0.16400	0.83668	-1.6676	—	1.1×10^{-4}

n : 回帰式の次数

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の $10^{-2} \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ の位まで再現した。さらに、 n が4の場合には、計算値は実測値の $10^{-3} \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ の位まで精度よく再現した。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、 d の回帰式として4次式(表1の $n=4$)を採用し、 V_M を 10^{-3}mL の位まで算出した。

表2 水酸化ナトリウム水溶液の密度 d の比較

w_1	0.0500	0.1000	0.1600	0.2000	0.3000	0.4000
$d_{\text{obsd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	1.0538	1.1089	1.1751	1.2192	1.3277	1.4299
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (n = 2)$	1.0542	1.1097	1.1756	1.2192	1.3265	1.4320
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (n = 3)$	1.0534	1.1089	1.1754	1.2195	1.3274	1.4303
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (n = 4)$	1.0538	1.1090	1.1751	1.2191	1.3277	1.4297

w_1 : 水酸化ナトリウムの質量分率、 d_{obsd} : 実測値⁷⁾、 d_{calcd} : 計算値、 n : 回帰式の次数

4-1-2 水酸化カリウム水溶液

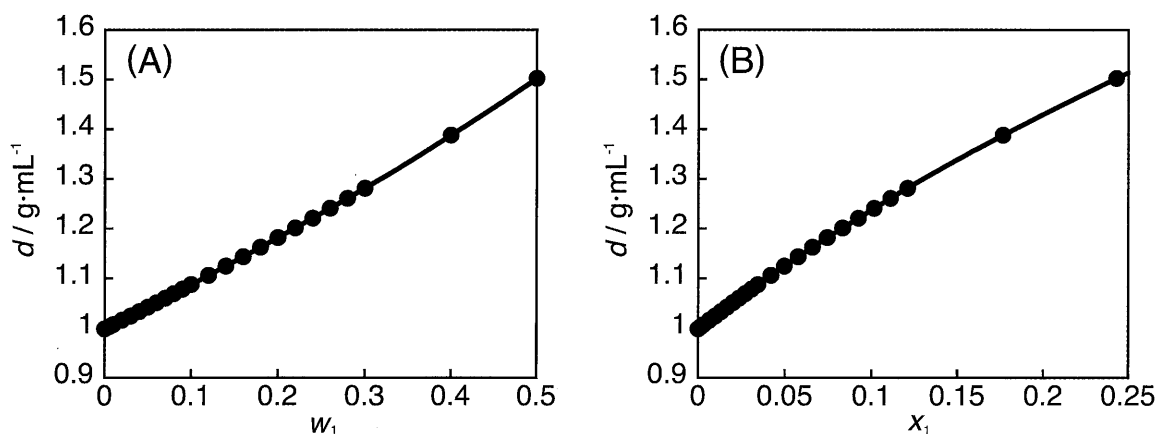


図2 20°Cにおける水酸化カリウム水溶液の密度

(A) w_1 依存性

(B) x_1 依存性

図2に、水酸化カリウム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(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。水酸化ナトリウム水溶液の場合と同様に、いずれの場合も回帰式の σ は小さく、実測値をよく再現した。また、回帰式の次数 n の増大とともに σ も減少していることから、 n が大きい程、より実測値を再現するようになった。

表3 水酸化カリウム水溶液の密度 d の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

	$a_1 / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$a_2 / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$a_3 / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$a_4 / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$a_5 / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\sigma / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
$n = 2$	0.85731	0.29836	—	—	—	4.6×10^{-4}
$n = 3$	0.86872	0.21546	0.12673	—	—	2.2×10^{-4}
$n = 4$	0.86122	0.31862	-0.26876	0.44159	—	1.5×10^{-4}

n : 回帰式の次数

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。さらに、 n が3以上の場合には、計算値は実測値の $10^{-3} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ の位まで再現した。 d の回帰式としては、水酸化ナトリウム水溶液の場合と同様

表4 水酸化カリウム水溶液の密度 d の比較

w_1	0.0500	0.1000	0.1600	0.2000	0.3000	0.5000
$d_{\text{obsd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	1.0419	1.0873	1.1435	1.1818	1.2813	1.5024
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (n = 2)$	1.0418	1.0869	1.1430	1.1816	1.2823	1.5015
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (n = 3)$	1.0422	1.0874	1.1432	1.1816	1.2816	1.5023
$d_{\text{calcd}} / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (n = 4)$	1.0420	1.0873	1.1433	1.1818	1.2816	1.5025

w_1 : 水酸化カリウムの質量分率、 d_{obsd} : 実測値⁷⁾、 d_{calcd} : 計算値、 n : 回帰式の次数

に、4次式(表3の $n=4$)を採用し、 V_M を 10^{-3} mLの位まで算出した。

4-2 希釈した水溶液の体積

4-2-1 水酸化ナトリウム溶液

図3に、 20°C における水酸化ナトリウム水溶液の希釈後の体積を示す。水酸化ナトリウムの濃度が増大するにつれて体積減少率が增大し、 $V_A = 5.000$ mL、 $V_S = 5.000$ mLの場合に、 V_M が最小値を示した。

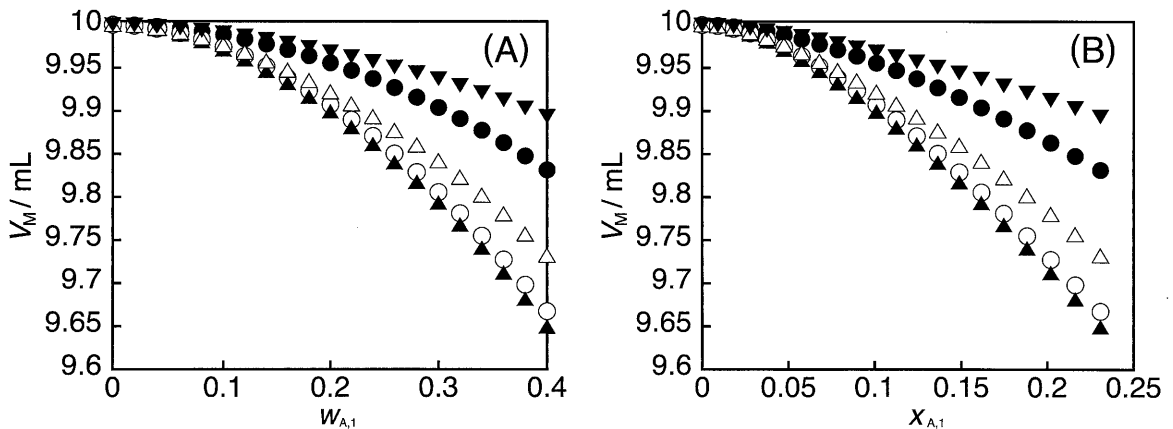


図3 20°C における水酸化ナトリウム水溶液の希釈後の体積

(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に、主な $w_{A,1}$ における有効数字を考慮した V_M を示す。これらの値から、いずれの場合も、有意な体積減少が認められる。 $V_A = 5.000$ mL、 $V_S = 5.000$ mLの場合に最大となる体積減少率は最大3%程度であり、前報⁵⁾の同一の $x_{A,1}$ の値における塩化ナトリウム水溶液の希釈の結果と比較すると、体積減少率はおよそ8倍程度増大した。この原因は、 Na^+ のカウンターアニオンである Cl^- よりも OH^- の方がより水和しやすく⁹⁾、そのまわりの水構造の形成がより発達し、希釈によりこれが破壊されるためと推察される。この程度の体積減少が生じればマイクロスケール実験による実測も可能である。しかしながら、水酸化ナトリウム水溶液は劇薬

であるため、実験教材として利用する場合には、教員による教卓実験か、ビデオ教材として活用することが望ましい。安全性の観点から、生徒自らが行う生徒実験は回避した方がよいと判断される。

表 5 水酸化ナトリウム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 ($w_{A,1}=0.1000$)	9.988	9.974	9.971	9.977	9.991
V_M /mL ($w_{A,1}=0.1600$)	9.971	9.938	9.932	9.947	9.979
V_M /mL ($w_{A,1}=0.2000$)	9.956	9.907	9.899	9.922	9.969
V_M /mL ($w_{A,1}=0.3000$)	9.904	9.806	9.793	9.842	9.937
V_M /mL ($w_{A,1}=0.4000$)	9.832	9.668	9.649	9.732	9.894

4-2-2 水酸化カリウム水溶液

20℃における水酸化カリウム水溶液の希釈後の体積を示す。水酸化カリウム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 が最小値を示した。

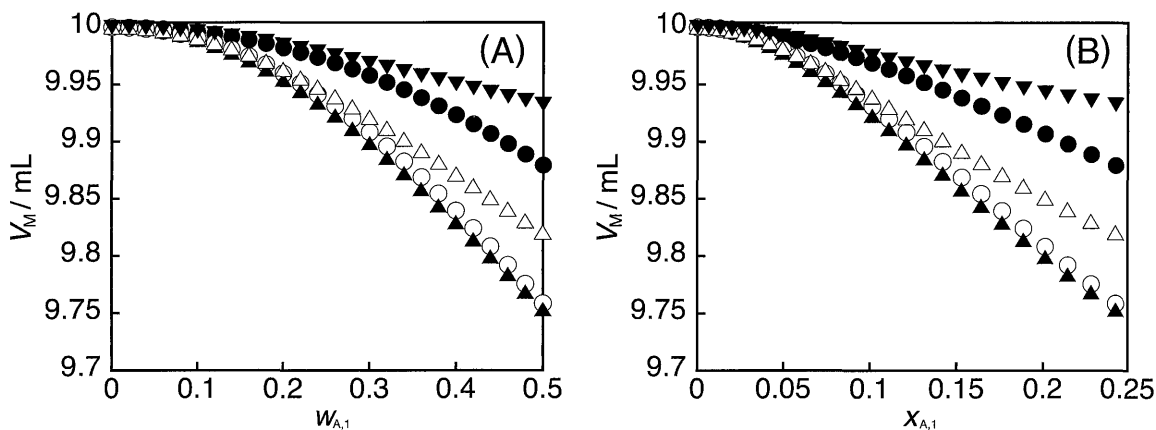


図 4 20℃における水酸化カリウム水溶液の希釈後の体積

(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.

図 3 B と図 4 B において、同一の $x_{A,1}$ の値における水酸化ナトリウム水溶液と水酸化カリウム水溶液の 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。この原因に関しては、前報⁵⁾同様の考察が可能である。つまり、 Na^+ 、 K^+ とともにアルカリ金属元素イオンではあるが、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⁹⁾。換言すれば、水溶液中では Na^+ 周囲の水構造が形成され

るのに対し、 K^+ 周囲の水構造が破壊される。これらの水溶液中を希釈すると、 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、相当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。 $V_A=5.000$ mL、 $V_S=5.000$ mL の場合に最大となる体積減少率は2%程度あり、前報³⁾の同一の $x_{A,1}$ の値における塩化カリウム水溶液の希釈の結果と比較して、体積減少率はおよそ8倍程度増大した。この原因は、水酸化ナトリウム水溶液の場合と同様に、 K^+ のカウンターアニオンである Cl^- よりも OH^- の方がより水和しやすく⁹⁾、そのまわりの水構造の形成がより発達し、希釈によりこれが破壊されるためと推察される。マイクロスケール実験による実測も可能であるが、水酸化カリウム水溶液も水酸化ナトリウム水溶液同様に、劇薬である。よって、生徒実験の教材としての利用は、回避すべきであろう。

表6 水酸化カリウム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 ($w_{A,1}=0.1000$)	9.996	9.990	9.989	9.991	9.996
V_M /mL ($w_{A,1}=0.1600$)	9.989	9.974	9.970	9.976	9.990
V_M /mL ($w_{A,1}=0.2000$)	9.982	9.960	9.954	9.963	9.985
V_M /mL ($w_{A,1}=0.3000$)	9.958	9.908	9.899	9.911	9.965
V_M /mL ($w_{A,1}=0.5000$)	9.879	9.759	9.753	9.820	9.933

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を推算するのに必要な一般式を、水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム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が10.000 mLとなる場合について、水溶液を希釈した後の体積を推算した。両者ともに、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くなった。これは Na^+ のまわりに水構造が形成され、希釈に伴いこれが破壊されることに起因すると推察される。

本手法は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。簡便な式を用いて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・化学の探究活動あるいは理科課題研究の教材としての活用が期待できる。とりわけ、今回のように水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液のような劇薬を用いて議論する場合には、たとえマイクロスケール実験の手法を用いる場合でも、実験時の危険性を完全に回避することは難

しい。そのような場合、本手法は極めて有用であろう。

本研究は、JSPS 科研費24501072の助成を受けたものである。

文献と註

- 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—」, 理科の教育, **56**(8), 566-569 (2007).
- 2) 中川徹夫, 「アルコール—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," *Chemistry Education and Sustainability in the Global Age*, Springer, Dordrecht, 335-346 (2013).
- 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) 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 (2) —塩化ナトリウム水溶液および塩化カリウム水溶液—」, 神戸女学院大学論集, **60**(1), 169-178 (2013).
- 6) T. Nakagawa, "Concentration Units on the Table," *Educ. Chem.*, **35**(4), 108-109 (1998).
- 7) 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, 123-148 (2012).
- 8) W. M. Haynes (ed.), "Standard Density of Water," *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Section 6, Boca Raton, 7-8 (2012).
- 9) 上平恒, 水の分子工学, 講談社, 東京, 4 章, 78-119 (1998).

(原稿受理日 2014年 2月26日)