

二成分系水溶液の希釈後のモル濃度に関する考察

— 推算方法の誘導と水酸化ナトリウム水溶液への適用 —

中 川 徹 夫

Consideration of Molarity after Diluting Binary Aqueous Solutions

— A Derivation of an Estimating Method and Its Application to Aqueous Sodium Hydroxide Solutions —

NAKAGAWA Tetsuo

要 旨

溶質（成分1）と溶液（成分2）からなる二成分系溶液を溶媒で希釈しても、体積は保存されない。モル濃度（物質濃度）はある成分の物質と溶液の体積の比で表される。それゆえ、溶液を希釈して正確なモル濃度を算出するには、体積の非加成性を考慮しなければならない。しかし、高校化学の教科書には、体積の加成性の成立を前提とした見かけのモル濃度が登場する。厳密には、みかけのモル濃度は溶液と溶媒の密度が同一の場合にのみ有用である。本研究では、希釈後の溶液の正確なモル濃度の算出方法を提案した。そして、この方法を、14.000 mol/L および5.000 mol/L の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液の希釈に適用して、希釈後の正確な濃度および見かけの濃度を算出した。その結果、両者の間に不一致が認められ、特に14.000 mol/L の NaOH 水溶液を希釈する際、溶液と溶媒の体積比が1.000 mL : 0.500 mL の場合に、モル濃度とみかけのモル濃度との間に約3%の相違が認められた。本方法を用いれば、希釈後の水溶液のモル濃度を容易に推算することが可能であり、高校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、モル濃度、マイクロスケール実験、水酸化ナトリウム

Summary

When a binary solution, which is composed of a solute (component 1) and solvent (component 2) is diluted with its solvent, volume is not conserved. Molarity (Amount concentration) is the ratio of the chemical amount of a component to the total volume of the solution, and therefore, the nonadditivity of volumes should be considered in order to obtain the accurate molarity of a diluted solution. However, the apparent molarity of a diluted solution computed under the assumption that the additivity of volumes holds appears in some Japanese high school chemistry textbooks. Strictly, the apparent molarity is only valid if the density of an original solution is equal to that of an added solvent. In this paper, the method of estimating the accurate molarity of a diluted binary solution is first derived. Secondly, this method is applied to diluting sodium hydroxide (NaOH) aqueous solutions, and the accurate and apparent molarities of the diluted NaOH aqueous solution are estimated from the concentrated 14.000 and 5.000 mol/L aqueous ones. There is a discrepancy between the accurate and apparent molarities, and this is most significant (ca. 3%) when the volume ratio of the 14.000 mol/L NaOH aqueous solution to water is 1.000 mL : 0.500 mL. Using this method, it is easy to estimate the accurate molarities of the diluted aqueous solutions and improve the teaching material for high school chemistry.

Keywords: binary aqueous solution, dilution, molarity, microscale experiment, sodium hydroxide

1 はじめに

液体どうしを混合する際、混合後の体積は混合前の体積の和にはならない。つまり、液体の混合に伴い、体積の加成性が破綻する。体積は、児童、生徒や学生にとって極めて身近な物理量であり、理科教育における教材論の視点から、液体の混合に伴う体積の加成性の破綻に関して検討することは意義深い。

これまでに、著者はマイクロスケール実験と計算的な手法により、アルコールと水の混合に伴う体積の減少に関して定量的に検討し、教材化を試みた¹⁻³⁾。続いて、溶質と溶媒からなる二成分系溶液に一定量の溶媒を加えて希釈し、希釈後の体積を推算する方法を誘導した。そしてこの手法を、D-グルコース⁴⁾、スクロース⁴⁾、塩化ナトリウム⁵⁾、塩化カリウム⁵⁾、水酸化ナトリウム⁶⁾、水酸化カリウム⁶⁾、炭酸ナトリウム⁷⁾、炭酸カリウム⁷⁾、臭化ナトリウム⁸⁾、臭化カリウム⁸⁾水溶液に適用し、これらの水溶液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。その結果、溶質の種類による若干の相違はあるものの、いずれの場合も、希釈後に体積が減少した。

これより、モル濃度（物質濃度）や質量濃度、体積濃度のような、体積をベースにした濃度⁹⁻¹⁰⁾を用いて水溶液を調製する場合、とりわけ、濃厚水溶液を希釈して所定の濃度の水溶液を調製する場合には、希釈に伴う水溶液の体積の非加成性を考慮しなければならない。例えていうなら、12.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.00 mLに水を1.00 mL加えても、希釈後のモル濃度が正確に6.00 mol/Lになる訳ではない。体積の加成性が近似的に成立するのは、希釈の前後で溶液の密度差が僅少な希薄溶液の場合である¹¹⁾。

高等学校化学では、種々の濃度のうち、モル濃度が最もよく使用される。高等学校「化学基礎」¹²⁻¹⁵⁾の教科書には、実験時に良く使用される6 mol/Lや2 mol/Lなど、一定のモル濃度の試薬（溶液）の調製方法が記されている。例として、6 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液と6 mol/Lの希塩酸の調製方法を以下に引用する。

6 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液

- ・ 固体240 gに水を加えて1 Lとする¹²⁾。
- ・ 水酸化ナトリウム240 gに水を加えて1 Lとする¹³⁾。
- ・ 固体の水酸化ナトリウム240 gを水に溶かして1000 mLとする¹⁴⁾。
- ・ 水酸化ナトリウム24 gを水約80 mLの中に入れて溶かす。この際、著しく発熱するから、肉厚のガラス容器を使わない。温度が下がったら、さらに水を加えて全体を100 mLにする（冷却しながら行うのが望ましい¹⁵⁾）。

6 mol/Lの希塩酸

- ・ 塩酸（およそのモル濃度6 mol/L）：市販の濃塩酸（12 mol/L）1：水1で混合¹²⁾。

- ・希塩酸（モル濃度 6 mol/L、質量パーセント濃度20%）：濃塩酸（12 mol/L）と同体積の水を混合する¹³⁾。
- ・塩酸（概数 6 mol/L）：濃塩酸（密度1.19 g/cm³、約37%、12 mol/L）1 + 水 1（体積比）¹⁴⁾。
- ・塩酸（濃度約 6 mol/L）：市販の濃塩酸（35%、12 mol/L、密度1.19 g/cm³）を水で薄めて2倍の体積にする¹⁵⁾。

6 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の調製方法に関しては、教科書による差異はほとんど認められない。水酸化ナトリウムのモル質量が40.0 g/molだから240 gは6.00 molとなり、これを水に溶解させて全体を1 L（厳密には1.00 Lまたは1.00×10³ mL）にすれば、6.00 mol/Lの水溶液を調製できるのは自明である。とりわけ数研出版の教科書¹⁵⁾の記述は、他社の教科書の記述より詳細で、しかも他社の10分の1の水溶液量を調製する場合の説明がなされている。しかし、調製の手順や方法に関しては基本的に同様である。

一方、6 mol/Lの塩酸の調製方法に関しては、教科書により記述内容が異なる。数研出版の教科書¹⁵⁾では、12 mol/Lの塩酸を正確に2倍に希釈する方法を記している。これに対して、他社の教科書では、水溶液の体積に加成性が成立するものとして、12 mol/Lの塩酸を等体積の水で希釈することより、6 mol/L塩酸を調製できると記されている。しかし、これは「見かけのモル濃度」であって、正確な値ではない。教科書には、およそのモル濃度や概数などという説明はされているものの、具体的に6 mol/Lという値の信頼性、換言すれば、6 mol/Lという値の有効数字の桁数に関しては、全く記されていない。

塩酸以外の、硫酸、硝酸、アンモニア水などの液体試料の希釈についても、数研出版の教科書を除き、塩酸の希釈と同様の説明が記されている。また、水酸化ナトリウムのように溶質が固体の場合であっても、固体から水溶液を調製するのではなく、濃厚な水溶液を希釈して調製する場合も、数研出版以外の教科書を採用している高等学校では、塩酸の場合と同様の希釈方法が採用されるものと推察される。

このように、水溶液の希釈操作は、高等学校「化学基礎」の教科書に記されているにもかかわらず、希釈後の水溶液の正確なモル濃度を推算する方法については、全く記されていないし、これに関連した先行研究も見当たらない。

本研究では、まず、温度、圧力一定の下で、一定量の体積の二成分系溶液に、一定量の溶媒を加えて希釈した後の溶液の正確なモル濃度の推算方法について考察した。これまでに著者は、種々の物質の水溶液の希釈に伴う体積変化について考察した⁴⁻⁸⁾。中でも、水酸化ナトリウムは溶解度が大きく、濃厚水溶液の場合は密度が1.4 g/mLにも達し、希釈の際に最大3%程度の体積が減少する⁶⁾。そこで、この水溶液を研究対象として、希釈後のモル濃度の推算を試みた。

2 理論

2-1 二成分系溶液の希釈後の体積とモル濃度

いま、溶質（成分 1）と溶媒（成分 2）の二成分からなるモル濃度 $c_{A,1}$ の溶液 A（密度を d_A とする）が、体積 V_A だけ存在する。圧力、温度一定の条件で、この溶液 A に溶媒 S（密度を d_S とする）を体積 V_S 加えて希釈し、モル濃度 $c_{M,1}$ の溶液 M（密度を d_M とする）が、体積 V_M だけ生じたものとする。この場合、溶液 A に含まれる溶質の物質質量 $n_{A,1}$ および質量 $m_{A,1}$ は、それぞれ

$$n_{A,1} = c_{A,1} V_A \quad (1)$$

$$m_{A,1} = n_{A,1} M_1 = c_{A,1} V_A M_1 \quad (2)$$

となる。ここで、 M_1 は溶質（成分 1）のモル質量である。 $n_{A,1}$ および $m_{A,1}$ の値は、希釈の前後で不変である。また、希釈前の溶液 A と溶媒 S の質量の和 m は、希釈後の溶液 M の質量 m に等しい。つまり、希釈の前後で全体の質量が保存されるので、

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

が成り立つ。これより溶液 M の体積 V_M は、

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

となる。式(1)の $n_{A,1}$ および式(4)の V_M より、溶液 M のモル濃度 $c_{M,1}$ は、

$$c_{M,1} = \frac{n_{A,1}}{V_M} \quad (5)$$

により推算できる。一方、式(1)の $n_{A,1}$ および V_A 、 V_S より、溶液 M の見かけのモル濃度 $c_{M,1}^{\text{app}}$ は、見かけの体積が $V_A + V_S$ で与えられるので、

$$c_{M,1}^{\text{app}} = \frac{n_{A,1}}{V_A + V_S} \quad (6)$$

で求められる。

2-2 二成分系溶液の希釈前後の密度

式(4)より、 V_M の算出には、 d_M 、 d_A 、および d_S が必要となる。二成分系溶液の場合、その密度 d は、温度、圧力一定の場合、経験的に溶質の質量分率 w_1 またはモル濃度 c_1 の関数となり、つぎの経験式で表現できる。

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

$$d(c_1) = d_S + \sum_{i=1}^n K_i c_1^i \quad (8)$$

ここで、 k_i および K_i は係数である。

質量分率 w_1 とモル濃度 c_1 との間には、つぎの関係が成立する^{11,16)}。

$$c_1 = \frac{w_1 d}{M_1} \quad (9)$$

最小二乗法により、 w_1 に対して d を式(7)に回帰すれば、係数 k_i が求められる。また、式(9)を用いて w_1 を c_1 に変換し、 c_1 に対して d を式(8)に回帰すれば、係数 K_i が求められる。 d の推算には、濃度が w_1 の場合には式(7)を、 c_1 の場合には式(8)を用いればよい。

モル濃度が $c_{A,1}$ の溶液 A の密度 d_A は、式(8)により算出できる。また、希釈後の溶液中の溶質の質量分率 $w_{M,1}$ は、式(2)および(3)より、

$$w_{M,1} = \frac{m_{A,1}}{m} = \frac{c_{A,1} V_A M_1}{V_A d_A + V_S d_S} \quad (10)$$

で求められる。 $w_{M,1}$ を式(7)に代入すれば、溶液 M の密度 d_M が算出できる。

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℃における水酸化ナトリウム水溶液を対象とした。これらの水溶液では、溶質（成分1）が水酸化ナトリウム、溶媒（成分2）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の密度 $d^{17)}$ および水の密度 $d_S^{18)}$ ($0.9982067 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) に関しては、CRC ハンドブックより引用した。

前報⁶⁾では、 w_1 に対して d を式(7)に回帰して係数 k_i を算出した。今回は式(9)を用いて w_1 を c_1 へ変換し、 c_1 に対して d を式(8)に回帰して係数 K_i を算出した。

3-2 計算の手順と希釈後の体積およびモル濃度の推算方法

水酸化ナトリウム水溶液の希釈前の体積 V_A を1.000 mL とし、これに水を体積 V_S (0.100 mL から0.100 mL 間隔で最大9.000 mL まで) 加えた場合の、希釈後の水溶液の体積 V_M とモル濃度 $c_{M,1}$ を推算した。続いて、水溶液の体積に加成性が成立するとして、水溶液の見かけの体積 $V_A + V_S$ と見かけのモル濃度 $c_{M,1}^{\text{app}}$ も算出した。

希釈前の水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 $c_{A,1}$ は、14.000 mol/L（飽和水溶液に近い濃厚水溶液、20℃での溶解度は、質量分率で0.46¹⁹⁾）と5.000 mol/L の2種類とした。

V_M および $c_{M,1}$ を推算した順序は、以下の通りである。

- (1) w_1 に対して d を式(7)に回帰して、係数 k_i を決定した（すでに前報⁶⁾で計算済）。
- (2) w_1 を式(9)により c_1 に換算した。
- (3) c_1 に対して d を式(8)に回帰して、係数 K_i を決定した。
- (4) $c_{A,1}$ を式(8)に代入して d_A を算出した。
- (5) $c_{A,1}$ および V_A を式(1)に代入して $n_{A,1}$ を算出した。
- (6) $n_{A,1}$ および M_1 を式(2)に代入して $m_{A,1}$ を算出した。
- (7) V_A 、 V_S 、 d_A 、 d_S を式(3)に代入して m を算出した。
- (8) m 、 $m_{A,1}$ を式(10)に代入して $w_{M,1}$ を算出した。

- (9) $w_{M,1}$ を式(7)に代入して d_M を算出した。
- (10) 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。
- (11) V_A+V_S および $V_M-(V_A+V_S)$ を算出した。
- (12) $n_{A,1}$ 、 V_M を式(5)に代入して $c_{M,1}$ を推算した。
- (13) $n_{A,1}$ 、 V_A 、 V_S を式(6)に代入して $c_{M,1}^{app}$ および $c_{M,1}-c_{M,1}^{app}$ を算出した。

4 結果と考察

4-1 水酸化ナトリウム水溶液の密度の濃度関数式

図1に、20°Cにおける水酸化ナトリウム水溶液の密度 d の質量分率 w_1 およびモル濃度 c_1 依存性を示す。 d は w_1 、 c_1 いずれに関しても単調に増加している。

前報で得られた式(7)の係数 k_i を表1に示す⁶⁾。つぎに、本研究で得られた式(8)の係数 K_i を表2に示す。いずれの場合も得られた回帰式の標準偏差 σ は小さく、実測値をよく再現した。

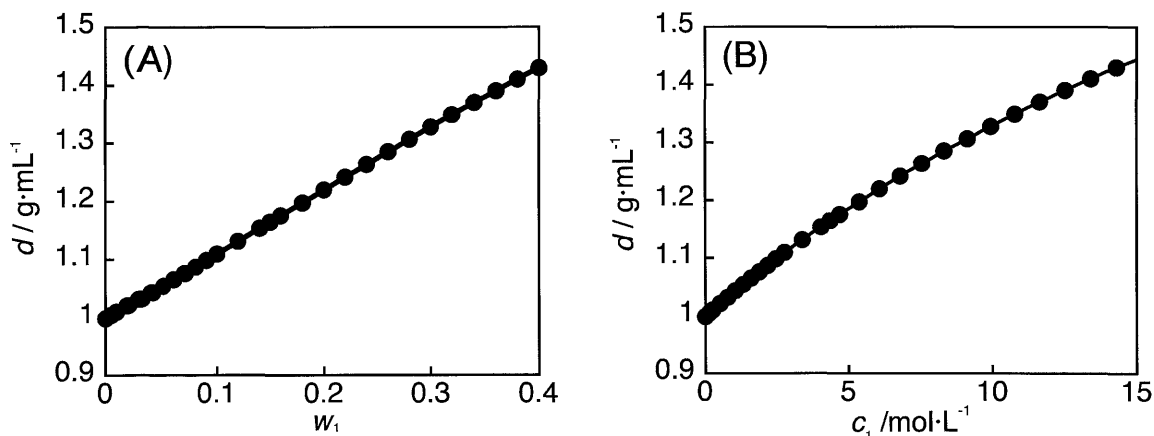


図1 20°Cにおける水酸化ナトリウム水溶液の密度
(A) w_1 依存性⁶⁾ (B) c_1 依存性

表1 水酸化ナトリウム水溶液の密度 d の回帰係数 k_i ²⁰⁾ と標準偏差 σ (文献6)

$k_1/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$k_3/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$k_4/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1.1173	-0.16400	0.83668	-1.6676	1.1×10^{-4}

表2 水酸化ナトリウム水溶液の密度 d の回帰係数 K_i ²¹⁾ と標準偏差 σ

$K_1/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K_2/\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-2}$	$K_3/10^{-2}\text{g}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-3}$	$K_4/10^{-3}\text{g}\cdot\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-4}$	$\sigma/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
44.136	-1.7084	8.0438	-2.0472	2.3×10^{-4}

4-2 希釈後の水酸化ナトリウム水溶液の体積とモル濃度

4-2-1 14.000 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液

図2Aに、20℃における14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の V_M と V_S との関係を示す。一見すると V_M と V_S の間には線形関係が成立している、つまり、 $V_M = V_A + V_S$ という体積の加成性が成立しているように見える。しかし、水酸化ナトリウム水溶液を水で希釈すると、両者を等体積で希釈した場合に、最大3%程度の体積が減少する⁶⁾。そこで、希釈時における体積減少を確認するため、 $V_M - (V_A + V_S)$ を算出した。

図2Bに、20℃における14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の $V_M - (V_A + V_S)$ と V_S との関係を示す。初めは V_S の増加に伴い急激に減少したが、 V_S が2.0 mL以上の領域では、減少率が緩慢になった。これは、 V_S の増加とともに水酸化ナトリウムの濃度が低下し、溶媒である水の性質が反映されるためと推察される。希釈時に、体積の加成性が成立すれば、常に $V_M = V_A + V_S$ 、つまり、 $V_M - (V_A + V_S) = 0$ となるはずである。ところが、全領域で負の値を示した。これは、水酸化ナトリウム水溶液を水で希釈する場合に、両者がどのような割合であらうとも、必ず体積が減少することを意味する。

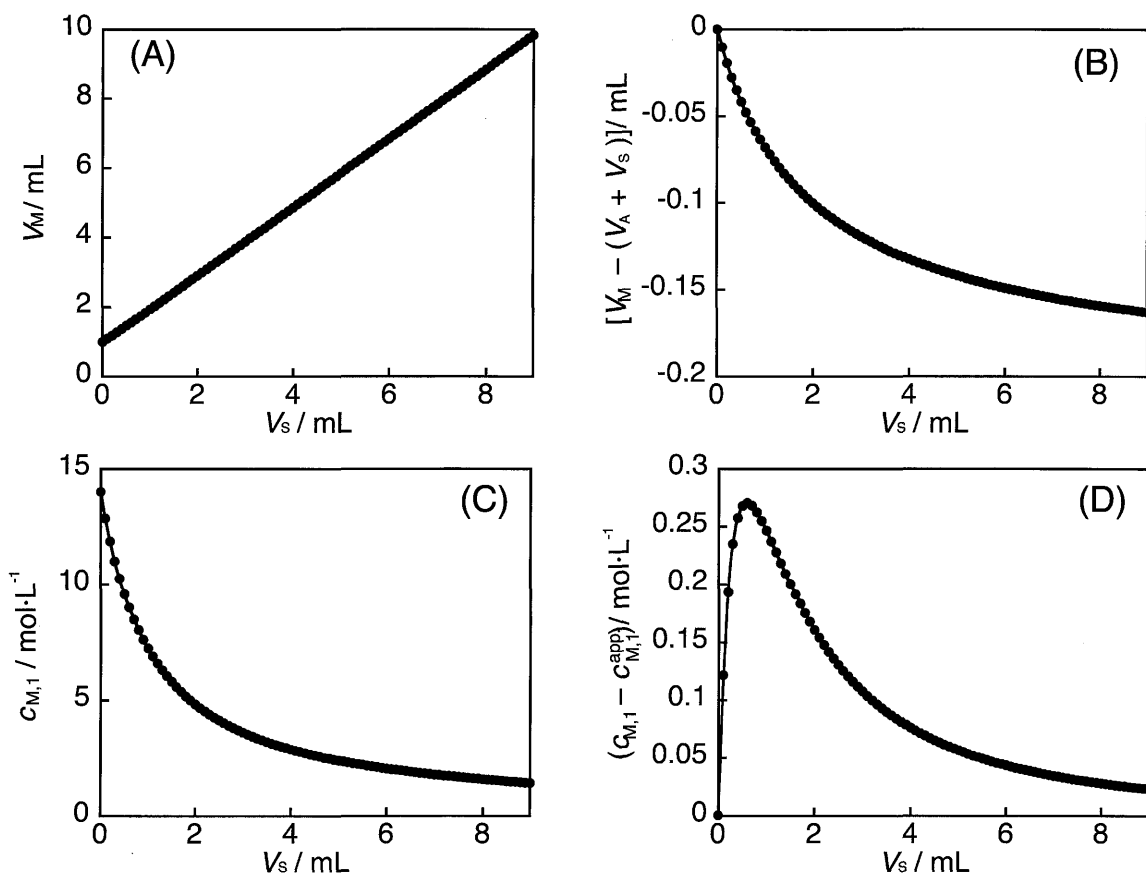


図2 20℃における14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.000 mLの希釈後の体積 V_M とモル濃度 $c_{M,1}$
 (A) V_M (B) $V_M - (V_A + V_S)$ (C) $c_{M,1}$ (D) $c_{M,1} - c_{M,1}^{app}$

表3 20℃における14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.000 mLを種々の体積 V_S の水で希釈した場合の希釈後の体積 V_M とモル濃度 $c_{M,1}$

V_S/mL	0.500	1.000	2.000	4.000	9.000
V_M/mL	1.458	1.932	2.900	4.868	9.837
$(V_A + V_S)/\text{mL}$	1.500	2.000	3.000	5.000	10.000
$V_M - (V_A + V_S)/\text{mL}$	-0.042	-0.068	-0.100	-0.132	-0.163
$c_{M,1}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	9.601	7.246	4.828	2.876	1.423
$c_{M,1}^{\text{app}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	9.333	7.000	4.667	2.800	1.400
$(c_{M,1} - c_{M,1}^{\text{app}})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.268	0.246	0.158	0.076	0.023

図2Cに、20℃における14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の $c_{M,1}$ と V_S との関係を示す。初期には V_S の増加に伴い急激に減少したが、 V_S が2.0 mL以上の領域では、減少率が緩慢になった。なお、 $c_{M,1}$ と $c_{M,1}^{\text{app}}$ を同一の図にプロットすれば、ほとんど重複して両者の識別が困難なため、両者の差 $c_{M,1} - c_{M,1}^{\text{app}}$ を算出した。

図2Dに、20℃における14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の $c_{M,1} - c_{M,1}^{\text{app}}$ と V_S との関係を示す。 V_S が0.5 mLあたりに極大値が出現し、その後、緩やかに減少した。これは V_S が0.5 mL付近で、両者の差が最も顕著なことを意味している。

表3に、種々の V_S に対する V_M と $c_{M,1}$ を記す。 V_S が0.5-2.0 mLあたりでは、他の領域よりも $c_{M,1}^{\text{app}}$ の誤差が顕著であった。すなわち、希釈する水の体積が水溶液の体積の0.5倍から2.0倍と少ない場合は、 $c_{M,1}^{\text{app}}$ には、有効数字1桁程度の精度しかないことを意味している。とりわけ、 V_S が0.5 mLの場合、両者の間には約3%ほどの値の相違が認められる。一方、 V_S が9.0 mLの場合には、希釈後の濃度に有効数字2桁の精度が得られた。つまり、一定体積の水溶液をかなり過剰量の水で希釈しなければならないことが分かる。試薬調製時には、この点も十分考慮する必要があるだろう。

4-2-2 5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液

図3Aに、20℃における5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の V_M と V_S との関係を示す。図2Aと同様に、一見すると V_M と V_S の間には線形関係が成立しているように見える。そこで、 V_M と $V_A + V_S$ の差 $V_M - (V_A + V_S)$ を算出した。

図3Bに、20℃における5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の $V_M - (V_A + V_S)$ と V_S との関係を示す。図2Bと同様に、初期には V_S の増加に伴い急激に減少したが、 V_S が2.0 mL以上の領域では、減少率が緩慢になった。これは、 V_S の増加とともに水酸化ナトリウムの濃度が低下し、溶媒である水の性質が反映されるためと推察される。全領域で負の値を示したことより、水酸化ナトリウム水溶液を水で希釈する場合に、両者がどのような割合であろうとも、必ず体積が減少することを意味する。図2Bとの相違は、水溶液の初期濃度である。先ほどの14.000 mol/Lのような濃厚水溶液と比較して、5.000 mol/Lと低いために、 $V_M - (V_A + V_S)$ のオーダーが一桁小さくなったと考えられる。

図3Cに、20℃における5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の $c_{M,1}$ と V_S との関係を示

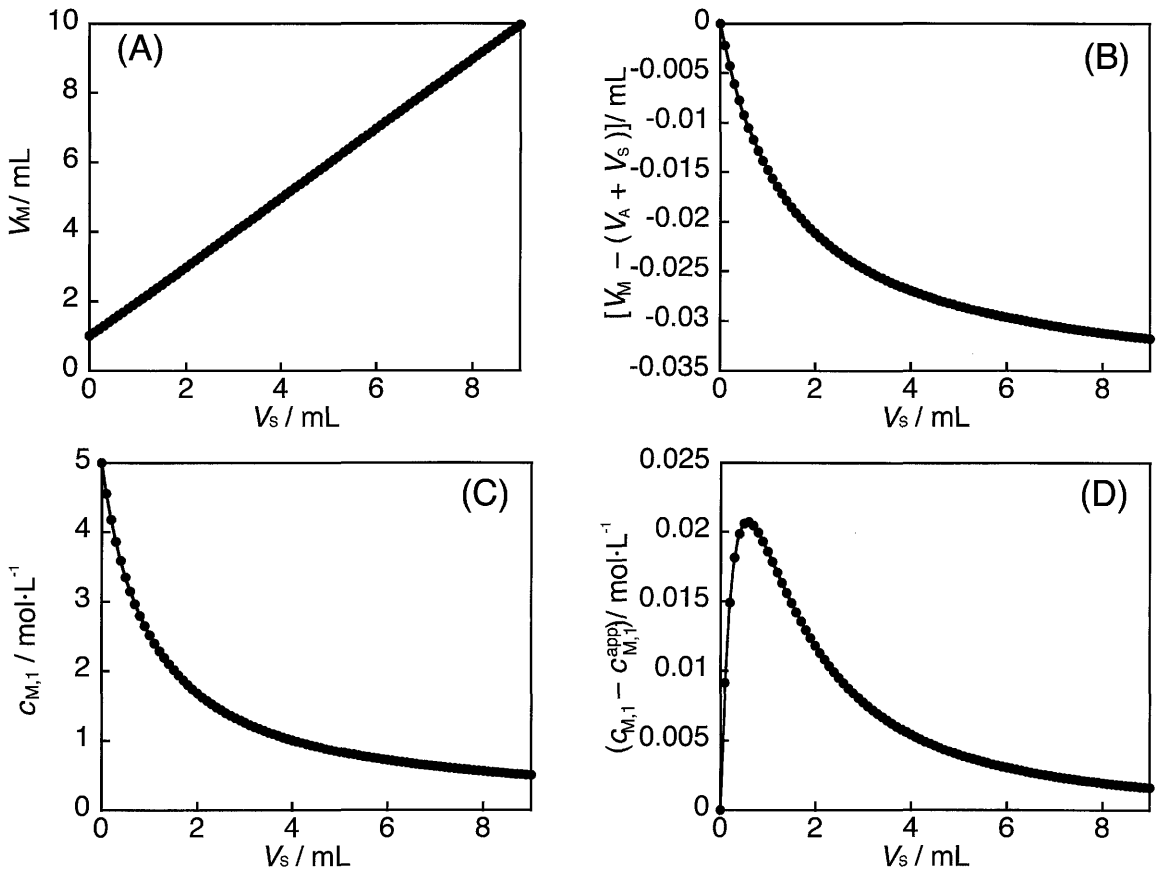


図3 20°Cにおける5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.000 mLの希釈後の体積 V_M とモル濃度 $c_{M,1}$
 (A) V_M (B) $V_M - (V_A + V_S)$ (C) $c_{M,1}$ (D) $c_{M,1} - c_{M,1}^{app}$

す。図2Cと同様に、初期には V_S の増加に伴い急激に減少したが、 V_S が2.0 mL以上の領域では、減少率が低下した。なお、 $c_{M,1}$ と $c_{M,1}^{app}$ を同一の図にプロットすれば、重複して両者の識別が困難なため、 $c_{M,1}$ と $c_{M,1}^{app}$ の差 $c_{M,1} - c_{M,1}^{app}$ を算出した。

図3Dに、20°Cにおける5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の $c_{M,1} - c_{M,1}^{app}$ と V_S との関係を示す。図2Dと同様に、 V_S が0.5 mLあたりに極大値が出現し、その後、緩やかに減少した。これは V_S が0.5 mL付近で、両者の差が最も顕著なことを意味している。図2Dと比較すると、その規模は1桁小さくなっている。これは、希釈前の初期濃度の相違に起因すると考えられる。

表4に、種々の V_S に対する V_M と $c_{M,1}$ を記す。これからも、 V_S が V_S が0.5-1.0 mLあたりでは、他の領域よりも $c_{M,1} - c_{M,1}^{app}$ が極めて顕著であることがわかる。しかし、14.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の希釈時と比較して、 $c_{M,1} - c_{M,1}^{app}$ は1桁小さく、全領域において有効数字2桁程度の精度が保証された。

表 4 20℃における5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1.000 mLを種々の体積 V_S の水で希釈した場合の希釈後の体積 V_M とモル濃度 $c_{M,1}$

V_S/mL	0.500	1.000	2.000	4.000	9.000
V_M/mL	1.491	1.985	2.979	4.973	9.968
$(V_A + V_S)/\text{mL}$	1.500	2.000	3.000	5.000	10.000
$V_M - (V_A + V_S)/\text{mL}$	-0.009	-0.015	-0.021	-0.027	-0.032
$c_{M,1}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.354	2.519	1.678	1.005	0.5016
$c_{M,1}^{\text{app}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.333	2.500	1.667	1.000	0.5000
$(c_{M,1} - c_{M,1}^{\text{app}})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.021	0.019	0.011	0.005	0.0016

5 おわりに

本研究では、温度、圧力一定の下で、一定量の体積の二成分系溶液に、一定量の溶媒を加えて希釈した後に生じた溶液の正確なモル濃度の推算方法を提案した。そして、本手法を用いて14.000 mol/L および5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を、水で希釈した場合の水溶液のモル濃度を算出した。

14.000 mol/Lのような濃厚な水酸化ナトリウム水溶液を希釈する場合、とりわけ希釈する水の体積が水溶液の体積の0.5倍から2.0倍と少ない場合、希釈後の水溶液の見かけのモル濃度は、有効数字1桁程度の精度であることが判明した。なかでも水の体積が水溶液の体積の0.5倍の場合には、正確なモル濃度との間に約3%の相違を生じた。これに対して、5.000 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を希釈する場合には、希釈する水の体積にかかわらず、見かけのモル濃度の有効数字は、少なくとも2桁は保証された。化学実験で使用する水溶液を調製する際、これらの点を十分考慮する必要がある。

本手法を用いれば、計算式と水溶液の密度の値を利用して、希釈後の水溶液の正確なモル濃度を推算できる。計算式も平易で、高等学校の数学程度の知識があれば十分理解できる。また、同時に、希釈後のモル濃度の算出過程を通して、水溶液の体積の非加成性について学ぶことも可能である。これより、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。

本研究は、JSPS 科研費 JP24501072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), pp. 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), pp. 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, pp. 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), pp. 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), pp. 69-178 (2013).
- 6) 中川徹夫, 「二成分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―」, 神戸女学院大学論集, 61(1), pp. 51-60 (2014).
- 7) 中川徹夫, 「二成分水溶液の希釈に伴う体積変化に関する考察(4)―炭酸ナトリウム水溶液および炭酸カリウム水溶液―」, 神戸女学院大学論集, 61(2), pp. 123-132 (2014).
- 8) 中川徹夫, 「二成分水溶液の希釈に伴う体積変化に関する考察(5)―臭化ナトリウム水溶液および臭化カリウム水溶液―」, ヒューマンサイエンス, (19), pp. 1-8 (2016).
- 9) T. Cvitaš, “Quantities describing compositions of mixtures,” *Metrologia*, 33(1), pp. 35-39 (1996).
- 10) International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of Chemical Terminology, Gold Book*, “Concentration,” Version 2.3.3, p. 311, 2004. (<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>, 2017年1月31日参照)
広義には、モル濃度以外に、質量分率、モル分率、質量モル濃度などもすべて濃度 (concentration) に含まれる。しかし、狭義には、これらの論文や解説で示されるように、系の構成要素のひとつを質量、体積、物質量、粒子 (分子、イオン、原子など) の数のいずれかで表した値と、系全体を体積で表した値の比を濃度と定義する。質量分率やモル分率は分率 (fraction)、質量モル濃度は molality という、濃度とは別の物理量として分類される。
- 11) 中川徹夫, 片山豪, 吉國忠亜, 「二成分系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), pp. 85-95 (2006).
- 12) 山内薫 他, 「高等学校 化学基礎」(183・第一・化基・311), 第一学習社, p. 294 (2016).
- 13) 竹内敬人 他, 「化学基礎」(2・東書・化基301), 東京書籍, p. 222 (2016).
- 14) 井口洋夫 他, 「化学基礎」(7・実教・化基303), 実教出版, p. 266 (2016).
- 15) 野村祐次郎 他, 「高等学校 化学基礎」(104・数研・化基309), 数研出版, p. 174 (2016).
- 16) T. Nakagawa, “Concentration Units on the Table,” *Educ. Chem.*, 35(4), pp. 108-109 (1998).
- 17) 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, pp. 123-148 (2012).
- 18) W. M. Haynes (ed.), “Standard Density of Water,” *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Section 6, Boca Raton, pp. 7-8 (2012).
- 19) W. M. Haynes (ed.), “Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures” *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, Section 5, Boca Raton, pp. 187-192 (2012).
- 20) d の単位は $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ であり, 質量分率 w_1 は無次元なので, 得られた係数 k_1, k_2, k_3, k_4 の単位はすべて $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ となる。
- 21) d の単位は $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ であり, モル濃度 c_1 の単位は $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ だから, 得られた係数 K_1, K_2, K_3, K_4 の単位は, それぞれ $10^3 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}, 10^3 \text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-2}, 10^3 \text{g}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-3}, 10^3 \text{g}\cdot\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-4}$ となる。これらの単位と表2に記された単位が異なるのは, 10^3 と数値に含まれる指数部分をまとめて表記したためである。

(原稿受理日 2017年2月19日)