

高等学校「化学基礎」における中和反応による
水溶液の体積増加に関する理論的考察（1）

— 推算方法の誘導と等モル濃度・等体積の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の混合への適用 —

中 川 徹 夫

Theoretical Consideration on Volume Increase of Aqueous Solutions owing to Neutralization Reactions
in Japanese High School “Basic Chemistry,” Part 1

— Derivation of Estimating Method and Its Application to Mixing Hydrochloric Acid
and Sodium Hydroxide Aqueous Solution on Equimolar and Equivolume Condition —

NAKAGAWA Tetsuo

要 旨

高等学校「化学基礎」では、酸と塩基の中和反応が指導される。一般に、酸と塩基が反応すれば、塩と水が生成する。それゆえ、もし酸水溶液と塩基水溶液を混合すれば、水の生成により水溶液の体積が増加するはずである。本研究では、中和反応の最も単純な例のひとつとして、1価の酸・塩基水溶液を混合した場合に生じる水溶液の体積増加を推算する方法を理論的に誘導した。続いて、この方法を常温、20℃において中和反応が過不足なく起こる等モル濃度で等体積の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の混合に適用し、体積増加の値を推算した。塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の濃度は0から $11.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ まで変化させ、体積は4.00 mLとした。体積増加の計算値は常に正であり、これは水の生成を意味している。以上のように、この方法を用いれば等モル濃度で等体積の1価の酸・塩基水溶液を混合した際の体積増加を容易に算出でき、高等学校「化学基礎」の教材としても有用である。

キーワード：水溶液、中和、体積増加、水

Abstract

Acid-base neutralization reaction is introduced in Japanese high school basic chemistry. In general, when acid reacts with base, salt and water are produced. Hence, it is suggested that volumes of aqueous solutions increase because of formation of water when mixing aqueous acid and base solutions. In this study, the method of estimating the increasing volume by mixing aqueous monovalent acid and base aqueous solutions, which is one of the simplest examples of neutralization reactions, is first theoretically derived. Next, this method is applied to mixing equimolar and equivolume hydrochloric acids and sodium hydroxide aqueous solutions, in which neutralization reactions occur completely, and increasing volumes are estimated at atmospheric pressure and 20 °C. The molar concentrations of both hydrochloric acids and sodium hydroxide aqueous solutions vary from 0-11.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and their volumes set 4.00 mL. The estimated increasing volumes are constantly positive, and these results mean the formation of water. In this way, it is easy to calculate the increasing volumes by mixing aqueous monovalent acid and base aqueous solutions using this method, and therefore it is a useful and informative teaching material in high school basic chemistry.

Keywords: aqueous solution, neutralization, volume increase, water

1 はじめに

これまでに著者は、アルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノールおよび2-プロパノール）と水の混合¹⁾に伴う体積変化、D-グルコースおよびスクロースの水溶液²⁾やナトリウム塩およびカリウム塩の水溶液³⁻⁶⁾の希釈に伴う体積変化、および水酸化ナトリウム水溶液の希釈に伴う濃度変化⁷⁾について、理科教育の教材論の視点から理論的に検討した。いずれの場合も、混合や希釈に伴い、総体積が減少する。アルコールと水の混合に関しては、既存の密度データや過剰モル体積のデータを利用した計算的な手法に加えて、マイクロスケール実験の手法を併用して検証した。一方、水溶液の希釈に関しては、既存の密度データに基づく計算的な手法のみで検証した。

アルコールと水との混合および水溶液の希釈のいずれに関しても、著者が提唱した計算手法を用いれば、混合や希釈に伴う体積減少が明瞭であるため定量的な考察が可能となり、高等学校「化学基礎」あるいは「化学」の教材として活用できる。さらに、2023年度より学年進行に伴い実施される新学習指導要領で、理数科以外の生徒も履修可能となった「理数」の研究テーマの一つに設定することもできよう。

一方、液体や溶液の混合や希釈に伴う体積変化を取り扱うのであれば、総体積が増加する場合も視野に入れたい。たとえば、ベンゼンとシクロヘキサンは、いずれも常温常圧で液体であり、両者の混合に伴い僅かに体積が増加する⁸⁾。しかし、体積増加率が最大0.7%と僅少である。加えて、ベンゼンには発がん性が認められており、高校現場における通常の実験室での取り扱いが極めて困難である。なお、ベンゼンやシクロヘキサンは高等学校「化学基礎」ではなく、「化学」で履修する。そこで、「化学基礎」の授業で液体や溶液の混合や希釈に伴う体積変化を扱うのであれば、できれば生徒がこれまでの理科授業で履修した既知の水溶液を用いて、体積増加が認められる系を対象としたい。

著者は、高等学校「化学基礎」で取り扱われる酸と塩基の中和反応に着目した。通常の中和反応では、酸と塩基が反応して塩と水を生成する。すなわち、水の生成に伴う体積増加が期待できる。これまでに酸・塩基の水溶液が介在した中和反応において生成した水を、中和反応後の水溶液の体積から確認するという手法に関する報告はなされていない。そこで、本研究では、中和反応の最も単純な例として、1 価の酸水溶液と1 価の塩基水溶液を混合して過不足なく中和した場合に生じる水溶液の体積増加を推算する方法を理論的に誘導した。さらに、この方法を等モル濃度かつ等体積の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和反応に適用し、高等学校「化学基礎」の教材として有用性についても検討した。

2 高等学校「化学基礎」における中和反応の取り扱いと問題点

中和反応の概要については、中学校理科第一分野で指導される。しかし、より詳細な内容は高等学校「化学基礎」で扱われる。そこで、まず、今回の研究に先立ち、現行の「化学基礎」

の教科書⁹⁻¹³⁾における中和反応の記述内容について調査した。その結果、いずれの教科書も大同小異で、概ね次の順序で記述されていた。以下、箇条書きで示す。

- ① 中和（中和反応）の定義
酸と塩基が反応して、互いに性質を打ち消しあう反応
- ② 中和反応の例
塩酸（塩化水素水溶液）と水酸化ナトリウム水溶液
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- ③ 塩の定義
酸の陰イオン（上記の例なら Cl^- ）と塩基の陽イオン（上記の例なら Na^+ ）から生成した化合物（上記の例なら NaCl ）
- ④ 中和反応の一般式
酸 + 塩基 → 塩 + 水
(HCl が酸、 NaOH が塩基、 NaCl が塩、 H_2O が水)
- ⑤ 中和反応とは、酸の水素イオンと塩基の水酸化物イオンから水を生成する反応
($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 左右両辺の HCl 、 NaOH 、 NaCl をイオンにして
 $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 両辺の Na^+ 、 Cl^- を消去して
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)

つまり、今回調査した化学基礎のどの教科書も、⑤の水の生成を結論としていた。例外的に塩化水素とアンモニアの中和反応のように、水を生成しない場合もあるが、教科書の説明に従えば、「酸の水素イオンと塩基の水酸化物イオンから水を生成する反応」が中和反応と定義される。参考までに、英国の高校化学の教科書¹⁴⁾でも、日本の化学基礎の教科書とほぼ同様の説明がなされ、最終的には、⑤を結論としていた。このように、中和反応では最終的に水が生成するため、水は中和反応における最も重要なキーワードの一つである。

しかしどの教科書にも、中和反応で生成する水に関する記述はこれだけであり、以降、解説や例題などはいっさい登場しない。一方、中和滴定により、酸水溶液または塩基水溶液のモル濃度の決定や、中和点に達するまでに必要な酸または塩基水溶液の体積、その際に使用する実験器具、指示薬、あるいは、中和滴定曲線の解釈等に関しては、かなり詳細な記述がなされている。先述の通り、中和反応におけるキーワードは水なので、反応前の酸や塩基の水溶液のモル濃度や体積のみに注目するのは明らかに不合理である。著者は、高等学校「化学基礎」の授業で中和反応を指導するのであれば、中和滴定における酸・塩基水溶液のモル濃度の決定や中和滴定曲線に関する取り扱いと同様に、生成した水に関してもより詳細かつ定量的に触れる必要があると考える。

化学教育の論文には、中和反応で生じる水を確認する方法に関する研究^{15,16)}も報告されている。しかし、いずれも固相反応であり、高等学校「化学基礎」で扱う通常の酸・塩基の水溶液の反応ではない。そこで、本研究では、酸・塩基の水溶液の中和反応で生成した水に着目し、

中和反応後の水溶液の体積増加から、水の生成を確認する手法について理論的に検討した。そして、得られた方法を等モル濃度かつ等体積の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の混合による中和反応に適用し、体積増加を算出した。

3 理論

本報では、最も単純な中和反応である、1価の酸水溶液と1価の塩基水溶液が過不足なく反応する場合について考察する。1価の酸、1価の塩基の一般式を、それぞれHA、BOHと標記する（HAおよびBOHのA、Bは、それぞれ水溶液中で電離して、1価の陰イオンA⁻および陽イオンB⁺となる）。1価の酸と1価の塩基（以下、それぞれ酸および塩基と略記する）の中和反応の化学反応式は、



となる。これより、酸と塩基が等物質量で反応すれば、これらと等物質量の塩と水が生成する。なお、本報では、酸水溶液、塩基水溶液、塩水溶液に関する物理量に、それぞれ下付きA、B、Sを、酸、塩基、塩、および新たに生成した水に関する物理量に、それぞれ下付きa、b、s、wを付して表現する。

中和反応前の酸水溶液中の酸、塩基水溶液中の塩基、反応後の塩水溶液中の塩、生成した水の物質量を、それぞれ $n_{A,a}$ 、 $n_{B,b}$ 、 $n_{S,s}$ 、 $n_{S,w}$ とすると、式(1)より、次式が成立する。

$$n_{A,a} = n_{B,b} = n_{S,s} = n_{S,w} \quad (2)$$

中和反応前の酸水溶液中の酸、塩基水溶液中の塩基、反応後の塩のモル濃度を、それぞれ $c_{A,a}$ 、 $c_{B,b}$ 、 $c_{S,s}$ とし、酸水溶液、塩基水溶液、塩水溶液の体積を、それぞれ V_A 、 V_B 、 V_S とすると、

$$n_{A,a} = c_{A,a} V_A \quad (3)$$

$$n_{B,b} = c_{B,b} V_B \quad (4)$$

$$n_{S,s} = c_{S,s} V_S \quad (5)$$

となり、式(2)を考慮すれば、

$$c_{A,a} V_A = c_{B,b} V_B = c_{S,s} V_S \quad (6)$$

が得られる。式(6)の左の等号が成立するように、初期値 $c_{A,a}$ 、 $c_{B,b}$ 、 V_A 、 V_B を定める。

中和反応前の水溶液の総質量 m は、

$$m = d_A V_A + d_B V_B \quad (7)$$

である。ここで、 d_A 、 d_B は、それぞれ酸水溶液、塩基水溶液の密度を表し、つぎの経験式で算出できる⁷⁾。

$$d_A = d_w + \sum_{i=1}^n a_i c_{A,a}^i \quad (8)$$

$$d_B = d_w + \sum_{i=1}^n b_i c_{B,b}^i \quad (9)$$

ここで、 d_w は水の密度、 a_i 、 b_i は係数である。 $c_{A,a}$ 、 $c_{B,b}$ の初期値を定めているので、これらを、式(8)および(9)に代入すれば、 d_A 、 d_B が求まる。さらに、 V_A 、 V_B の初期値も定めているので、式(7)に d_A 、 d_B を代入すれば、 m が算出できる。一方、中和反応後の塩水溶液の質量は、反応の前後でその質量は保存されるので、

$$m = d_S V_S \quad (10)$$

が成立する。式(10)において、 d_S は塩水溶液の密度であり、つぎの経験式で算出できる¹⁻⁶⁾。

$$d_S = d_w + \sum_{i=1}^n s_i w_{S,s}^i \quad (11)$$

ここで、 s_i は係数、 $w_{S,s}$ は塩の質量分率である。中和反応後に生成した塩水溶液の質量は式(7)により算出でき、この中に含まれる塩の質量 $m_{S,s}$ は、

$$m_{S,s} = n_{S,s} M_s \quad (12)$$

で与えられる。ここで、 M_s は塩のモル質量である。式(2)を考慮すれば、式(12)は、

$$m_{S,s} = n_{S,s} M_s = n_{A,a} M_s \quad (13)$$

となり、これと式(7)より、次式が得られる。

$$w_{S,s} = m_{S,s} / m = n_{A,a} M_s / (d_A V_A + d_B V_B) \quad (14)$$

式(14)を式(11)に代入すれば、 d_S を算出できる。

式(7)と式(10)より、

$$V_S = (d_A V_A + d_B V_B) / d_S = m / d_S \quad (15)$$

が得られる。これに m および d_S を代入すれば、 V_S が算出できる。中和反応に伴う水溶液の体積増加 ΔV は、

$$\Delta V = V_S - (V_A + V_B) \quad (16)$$

により評価できる。 ΔV の値は、主として中和反応により生成した水に起因すると考えられるが、これ以外に、水分子生成に伴う水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- の消失や、水分子と各種イオンとの相互作用も考慮する必要がある。中和反応によって生成した水の物質質量 $n_{S,w}$ は、式(2)を考慮すれば、温度、圧力一定の条件下で次式により体積 $V_{S,w}$ に換算できる。

$$V_{S,w} = n_{S,w} M_w / d_w \quad (17)$$

ここで、 M_w は水のモル質量、 d_w は水の密度である。もし、中和反応の前後で水溶液の体積に加成性が成立するのであれば、 $V_{s,w}$ は ΔV に等しくなるはずである。つまり、生成した水の体積分に相当した水溶液の体積増加が予想される。

4 計算

4-1 対象とした系とデータソース

本研究では、常圧、20°C において過不足なく中和する塩酸（塩化水素 HCl 水溶液）と水酸化ナトリウム NaOH 水溶液、および反応後に生成する塩化ナトリウム NaCl 水溶液を対象とした。つまり、式(1)に相当する化学反応式は、



となる。今回は、等モル濃度 ($c_{A,a} = c_{B,b}$) の HCl 水溶液と NaOH 水溶液が 4.00 mL ずつ混合して、過不足なく中和反応した後の体積増加 ΔV に着目した。

計算に用いた HCl 水溶液¹⁷⁾、NaOH 水溶液¹⁷⁾、NaCl 水溶液¹⁷⁾ および水¹⁸⁾ の密度 ($0.9982067 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) は、CRC ハンドブック（第100版）より引用した。これらの値を、最小二乗法によりそれぞれ式(8)、(9)、(11)に回帰して得られた係数を、表1～3に示す。このうち、前報で示した NaOH 水溶液の係数⁷⁾ および NaCl 水溶液の係数³⁾ が、それぞれ、表2 および表3に記された係数とは若干異なるのは、データソースの違い（CRC ハンドブックの版の違い）による。

4-2 中和反応後の体積の推算の手順

HCl 水溶液と NaOH 水溶液を混合して過不足なく中和させたときの反応後の体積 V_s および体積増加 ΔV を、以下の順序①～⑨で推算した。なお、HCl、NaOH、NaCl、 H_2O のモル質量は、それぞれ $36.459 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $39.997 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $58.441 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $18.015 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ とした。

表1 HCl 水溶液の密度 d_A の回帰係数 a_i と標準偏差 σ

$a_1 / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$a_2 / \text{kg}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-2}$	$a_3 / \text{kg}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-3}$	$\sigma / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1.7629×10^{-2}	-1.5883×10^{-4}	-1.9210×10^{-6}	1.7×10^{-4}

表2 NaOH 水溶液の密度 d_B の回帰係数 b_i と標準偏差 σ

$b_1 / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$b_2 / \text{kg}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-2}$	$b_3 / \text{kg}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-3}$	$b_4 / \text{kg}\cdot\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-4}$	$\sigma / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
4.4108×10^{-2}	-1.7041×10^{-3}	8.0351×10^{-5}	-2.0528×10^{-6}	2.3×10^{-4}

表3 NaCl 水溶液の密度 d_S の回帰係数 s_i と標準偏差 σ

$s_1 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$s_2 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$s_3 / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\sigma / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
7.0978×10^{-1}	1.1144×10^{-1}	3.9254×10^{-1}	3.5×10^{-5}

- ① 式(2)および(6)を満足するように、HCl 水溶液と NaOH 水溶液のモル濃度の初期値 $c_{A,a}$ 、 $c_{B,b}$ と体積の初期値 $V_A = 4.00 \text{ mL}$ 、 $V_B = 4.00 \text{ mL}$ を設定した。
- ② 式(8)に $c_{A,a}$ を、式(9)に $c_{B,b}$ を代入して、HCl 水溶液と NaOH 水溶液の密度 d_A 、 d_B を決定した。
- ③ 式(7)に、 d_A 、 d_B 、 V_A 、 V_B を代入して、反応前の水溶液の全質量 (HCl 水溶液と NaOH 水溶液の質量の和) m を計算した。なお、 m は、反応後の NaCl 水溶液の質量に等しい。
- ④ 式(3)を用いて、中和反応で生成した NaCl の質量 $m_{S,s}$ を計算した。
- ⑤ 式(4)に m と $m_{S,s}$ を代入して、NaCl 水溶液中の NaCl の質量分率 $w_{S,s}$ を計算した。なお、 20°C における水に対する NaCl の溶解度は、質量分率で $0.2641^{19)}$ である。そこで、 $w_{S,s}$ がこの値を越えた場合の計算結果は無効とした。
- ⑥ 式(11)に $w_{S,s}$ を代入して、中和反応で生成した NaCl 水溶液の密度 d_S を計算した。
- ⑦ 式(15)に m と d_S を代入して、反応後の体積 V_S を推算した。
- ⑧ 式(16)に V_S 、 V_A 、 V_B を代入して、中和反応に伴う体積増加 ΔV を推算した。
- ⑨ 式(17)を用いて、中和反応で生成した水の物質質量 $n_{S,w}$ を常圧、 20°C の条件で体積 $V_{S,w}$ に換算した。

5 結果と考察

5-1 等モル濃度の塩酸 4.00 mL と水酸化ナトリウム水溶液 4.00 mL の中和反応

本研究では、常圧、 20°C で、等モル濃度 ($c_{A,a} = c_{B,b}$) の HCl 水溶液 4.00 mL と NaOH 水溶液 4.00 mL を混合して、過不足なく中和した後の体積増加 ΔV を算出した。計算に用いたモル濃度の範囲を、 $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \leq c_{A,a}, c_{B,b} \leq 11.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (生成する NaCl 水溶液が飽和水溶液に達する濃度) とし、両者のモル濃度を $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ずつ変化させた。結果を、図 1 に示す。

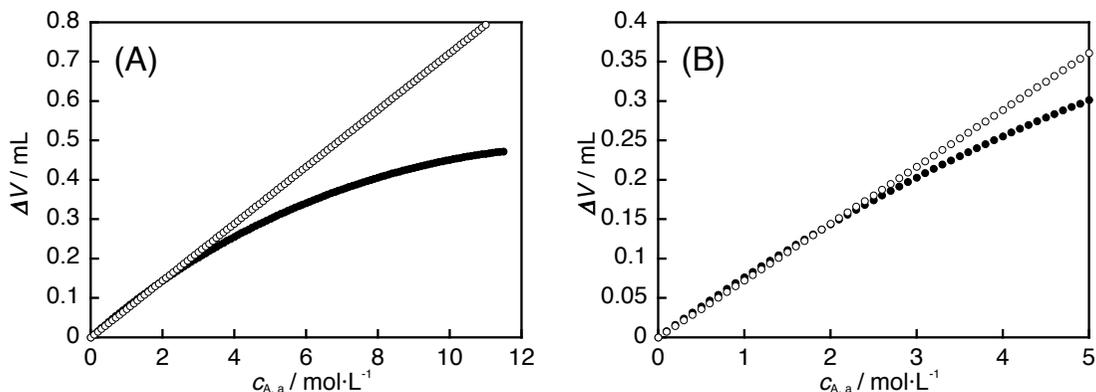


図 1 等モル濃度の HCl 水溶液 4.00 mL と NaOH 水溶液 4.00 mL の中和反応に伴う体積増加 ΔV
 (A) 全濃度範囲 (B) 0-5.00 mL 範囲 ((A)の拡大図)

モル濃度の範囲は、 $0 \leq c_{A,a}, c_{B,b} \leq 11.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

● : 中和反応に伴う体積増加 ΔV , ○ : 生成した水の物質質量 $n_{S,w}$ を常圧、 20°C で体積に換算した値 $V_{S,w}$

図1において ΔV は常に正であり、全濃度範囲で中和反応に伴う水溶液の体積増加が認められた。これは、中和反応に伴う水の生成を意味している。この図の横軸は $c_{A,a}$ で表記されているが、 $c_{A,a} = c_{B,b}$ だから、同時に $c_{B,b}$ の値でもある。 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下の低モル濃度領域においては、 ΔV は $V_{s,w}$ とほぼ等しく、水溶液の体積の加成性がよく成立している。これは、この領域では水溶液中に占める各種イオンの割合が小さいため、水分子生成に伴う H^+ と OH^- の消失や、ナトリウムイオン Na^+ や塩化物イオン Cl^- と水との相互作用よりも、中和反応に伴う水の生成による寄与が凌駕したためと推察される。

一方、HCl水溶液やNaOH水溶液の $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の濃度領域では、 ΔV と $V_{s,w}$ の間に差が認められ、常時 $\Delta V < V_{s,w}$ となった。これは、水の生成による寄与に加え、これに伴う H^+ や OH^- の消失（同時に、これらのイオンの周りのかさ高い水構造の破壊）や Na^+ や Cl^- と水との相互作用の寄与が大きいためと考えられる。NaCl水溶液を水で希釈した際の体積減少についてはすでに論じた³⁾。今回は、中和によって生成した水が、NaCl水溶液を“希釈”し、その結果、 Na^+ や Cl^- のまわりに形成された水構造が破壊されたためと解釈できる。

HCl水溶液やNaOH水溶液のモル濃度の増大につれて、 H^+ や OH^- の消失（同時に、イオンの周りの水構造の破壊）や Na^+ や Cl^- と水との相互作用の寄与も増大し、結果的には、水溶液全体の体積増加を妨げる原因になったと考えられる。 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の濃度領域で常時 $\Delta V < V_{s,w}$ を示し、濃度の増大とともに、 ΔV と $V_{s,w}$ の格差が広がった事実からも、その様子が伺える。換言すれば、中和反応に伴う水の生成により、本来なら $V_{s,w}$ に相当する体積増加が予測されるが、上述の体積増加を妨げる要因が関与するため、結果的には、体積増加が $V_{s,w}$ から ΔV まで押さえられたものと示唆される。

5-2 高等学校「化学基礎」における教材化

図1より、HCl水溶液とNaOH水溶液の中和反応に伴い、最大6%程度の体積増加が認められる。そこで、高等学校「化学基礎」の教材として活用する場合は、中和反応に伴う水溶液の体積増加から水の生成を確認させ、これと生成した水の物質量を圧力、温度一定の条件で体積に換算した値との相違を理解させる必要がある。たとえば、モル濃度の等しい 6.00 mol/L のHCl水溶液とNaOH水溶液をそれぞれ 4.00 mL ずつ混合して中和すれば、混合後の体積は 8.36 mL となり、両者の和である 8.00 mL でも、生成した水の物質量を体積に換算した 8.43 mL でもない。

化学量論の視点からは、単に水の生成を確認するという定性的な理解にとどまらず、生成した水に関する定量的な理解も重要である。対象が理系の大学生の場合であれば、4-2に記した体積の推算の手順をすべて追試させることは容易である。しかし、高等学校の文系の生徒にまで、同様の追試をさせるのは無理がある。その場合は、水溶液の密度の値を式(8)、(9)、(11)の帰式を用いて計算させずに、直接値を提示すればよい。具体的な指導事例を、練習問題の形式で提示する。

(練習問題：文系高校生向き)

常圧、20℃の条件で、6.00 mol/L の塩酸 4.00 mL と 6.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 4.00 mL を混合して、過不足なく中和反応させた。反応後の水溶液の体積と反応前の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の体積の合計との差 ΔV を小数第 2 位まで算出なさい。また、この中和反応で生成した水の物質量を、水の密度の値を利用して換算した体積 v の値も小数第 2 位まで算出なさい。その際、 ΔV と v の値が異なる原因についても考察しなさい。ただし、6.00 mol/L の塩酸の密度を $1.10 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、6.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の密度を $1.22 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、反応後の水溶液の密度を $1.11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、水の密度を $0.998 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、水のモル質量を $18.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ として計算しなさい。

(解答例)

中和反応前の水溶液の質量の和は、 $(1.10 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1})\cdot(4.00 \text{ mL}) + (1.22 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1})\cdot(4.00 \text{ mL}) = 9.28 \text{ g}$ であり、これは中和反応後の塩化ナトリウム水溶液の質量に等しい。この密度が $1.11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ だから、体積は、 $(9.28 \text{ g})/(1.11 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}) = 8.36 \text{ mL}$ となる。反応前の水溶液の和は、 $4.00 \text{ mL} + 4.00 \text{ mL} = 8.00 \text{ mL}$ だから、 $\Delta V = 8.36 \text{ mL} - 8.00 \text{ mL} = 0.36 \text{ mL}$ となる。

(答) $\Delta V = 0.36 \text{ mL}$

中和反応によって生じた水の物質量は、化学反応式より、反応前の塩化水素や水酸化ナトリウムの物質量に等しく、その値は、 $(6.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})\cdot(4.00 \text{ mL}) = (6.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})\cdot(4.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。これを体積 v に換算すると、 $v = (2.40 \times 10^{-2} \text{ mol})\cdot(18.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(0.998 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}) = 0.4328\cdots \text{ mL} = 0.43 \text{ mL}$ となる。

(答) $v = 0.43 \text{ mL}$

ΔV と v の値が異なる原因として、水の生成に伴う H^+ や OH^- の消費や、生成した水と Na^+ や Cl^- の間の相互作用が考えられる (高等学校「化学基礎」では、イオンの水和水溶液中のイオンと水との相互作用の詳細に関しては扱わないので、この程度の解答で構わない)。

今回取り上げた HCl 水溶液と NaOH 水溶液の中和のように、水溶液を対象とした場合、実験的手法で生成した水を確認するのは極めて困難である。しかし、計算的手法を用いれば、上述のように既存の文献データから反応後の水溶液の体積を算出できる。これから反応後の体積増加が具体的な数値で定量的に求まり、これが水の生成に起因することも容易に理解できる。また、反応に伴い増加した水溶液の体積が、生成した水独自の体積とは異なることも容易に確認でき、水生成に伴う H^+ や OH^- の消失や Na^+ や Cl^- と水との相互作用まで議論を深めることも可能である。

以上より、本研究で得られた中和反応後の水溶液の体積増加を算出する手法は、「化学基礎」の授業で、生徒が独自あるいはグループで中和反応の学習に取り組む際に有用で、教育効果の高い教材であると思われる。実験室の手配や実験中の事故の心配も不要であり、通常の「化学

基礎」の授業時間内に扱える点も、多忙な教員には興味深い内容であろう。

6 おわりに

水溶液の混合に伴い体積が増加する系として、現在の高等学校の「化学基礎」で取り扱われる酸と塩基の中和反応に着目し、1価の酸水溶液と1価の塩基水溶液が過不足なく中和した場合の水溶液の体積増加 ΔV を推算する方法を理論的に誘導した。ここで、 ΔV は水の生成に起因する。この方法を用いて、等モル濃度のHCl水溶液とNaOH水溶液を4.00 mLずつ中和反応させる場合に適用し、 ΔV を算出した。水溶液の密度の回帰式を除いて、文系の高校生でも容易に取り組める内容であるため、高等学校「化学基礎」の教材としても有用であろう。

今後は、今回検証した等モル濃度かつ等体積のHCl水溶液とNaOH水溶液の中和反応以外の事例に関しても、理科教育の教材論の視点から研究を推進させる所存である。

本研究は、JSPS 科研費 JP17K00991の助成を受けたものである。

文献

- 1) T. Nakagawa, "Microscale Experiment on Decreases in Volume When Forming Binary Liquid Mixtures: Four Alkanol Aqueous Solutions," *Chemistry Education and Sustainability in the Global Age*, edited by M.-H. Chiu, H.-L. Tuan, H.-K. Wu, J.-W. Lin, and C.-Chou, Springer, Dordrecht, 335-346 (2013).
- 2) 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).
- 3) 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への適用—」, 神戸女学院大学論集, **60**(1), 169-178 (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(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への適用—」, 神戸女学院大学論集, **61**(1), 51-60 (2014).
- 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(4) —炭酸ナトリウム水溶液および炭酸カリウム水溶液への適用—」, 神戸女学院大学論集, **61**(2), 123-132 (2014).
- 6) 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(5) —臭化ナトリウム水溶液および臭化カリウム水溶液への適用—」, ヒューマンサイエンス, (19), 1-8 (2016).
- 7) 中川徹夫, 「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—」, 神戸女学院大学論集, **64**(1), 51-62 (2017).
- 8) 中川徹夫, 中澤克行, 「液体の混合時の体積変化に関する教材開発と授業実践」, 日本理科教育学会全国大会京都大会論文集, 10A02, 221 (2015).
- 9) 竹内敬人 他, 「中和反応と塩の生成」, 『改訂 化学基礎』, 東京書籍, 139 (2020).
- 10) 辰巳敬 他, 「中和反応」, 『改訂版 化学基礎』, 数研出版, 148-149 (2020).
- 11) 齋藤烈 他, 「中和と塩」, 『化学基礎 改訂版』, 啓林館, 146 (2019).
- 12) 山内薫 他, 「中和」, 『改訂 高等学校 化学基礎』, 第一学習社, 136 (2020).
- 13) 木下實 他, 「中和反応」, 『化学基礎 新訂版』, 実教出版, 145 (2020).
- 14) P. Cann and P. Hughes, "Acid-base reactions," *Cambridge International AS and A Level Chemistry*, Hopper Education, London, 121 (2015).
- 15) 古橋昭子, 綿抜邦彦, 「中和反応の実験に関する一考察—生成する水を確認したい—」, 化学と教育, **29**(3), 217-219 (1981).
- 16) 今井昭二, 高津戸秀, 林康久, 「水を含まない反応系における中和反応によって生成した水の視覚に

よる確認」, 化学と教育, **39**(1), 84-85 (1990).

- 17) "Concentrative Properties of Aqueous Solutions," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 100th edition, Section 5, J. R. Rumble (Editor-in-Chief), CRC Press, Boca Raton, 129-144 (2019).
- 18) "Standard Density of Water," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 100th edition, Section 6, J. R. Rumble (Editor-in-Chief), CRC Press, Boca Raton, 7-8 (2019).
- 19) "Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures," in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 100th edition, Section 5, J. R. Rumble (Editor-in-Chief), CRC Press, Boca Raton, 178-183 (2019).

(原稿受理日 2020年 9月25日)