

電解質の水への溶解時における体積変化の可視化

—体積の非加成性に対する理解の促進を目指した定量的実験教材の開発—

和泉 研二*・北 薫月**

Visualization of Volume Change when Electrolyte is Dissolved in Water
Development of Quantitative Experimental Teaching Materials Aimed at
Promoting Understanding of Volume Non-additivity

WAIZUMI Kenji*, KITA Kazuki**

(Received September 26, 2023)

電解質を水に溶解する際、体積の加成性は破綻し、その体積変化の程度は電解質の種類によって異なる。これは主にイオンの大きさと電荷の違いにより、水和構造の違いが生じることによる。学校でも実施可能な簡単な実験によって電解質の溶解における体積変化の非加成性を確認できれば、水分子がイオンに結合して形成される水和イオンの構造や水分子の集まり方などを原子レベルで推論することが可能と考える。そこで、電解質を水に溶解させたときの体積変化を定量的に測定できる簡便な実験を考案し、いくつかの電解質を用いて実験を行った。その結果、電解質の違いによるわずかな体積変化の違いも定量的に測定することができた。それらの実験結果を用いて計算した各イオンのみかけの部分モル体積も、これまで報告されてきた値と調和的な結果を得た。

1. はじめに

よく知られているように、液体や溶液を混合した場合、体積の加成性は成立しない。例えば、水とアルコールを混合すると、その混合後の体積は混合前のそれぞれの液体の体積の和よりも小さくなるが、このような実験は、しばしば中学校や高等学校における授業や理科クラブ等でも取り扱われており、生徒の粒子概念の形成に有効であるとの実践報告もなされている（秋山ら2009）。

一方、体積の非加成性は溶解時においても起こる。電解質を水に溶解させたときの体積変化は興味深く、電解質の種類によって、溶解前の電解質の体積と水の体積の和よりも、溶解後の溶液の体積が大きくなることも小さくなることもある。このような違いは、電解質を構成しているイオンの大きさと電荷の違いにより、イオンの水和構造に違いが生じることに起因している。水和構造の違いに着目して、構造形成イオンや構造破壊イオンなどとして知られている（例えば、大瀧1985）。

電解質の水への溶解に対して体積の加成性が成立しないことは、固体の密度とその濃度での溶液の密度のデータを調べれば、計算で確かめることは可能である。しか

し、様々な電解質の溶解による体積変化の違いを生徒が直接の実験で確認することができれば、溶解現象に関する興味関心を高めたり、イオンの水和について原子・分子のレベルで深く理解するのにも役立つであろう。体積変化という巨視的レベルの実験を導入として、溶解現象やイオンの水和に関する探求活動も可能であろう。

そこで本稿では、高等学校や大学の初期教育レベルでの活用を念頭に、電解質の水への溶解に関する体積変化を定量的に捉えることができる実験教材の開発を試みた。

2. 実験方法

1) 装置の作成

電解質を水に溶解する前の溶質と溶媒の体積の和は、電解質の体積 V_e と水の体積 V_w の和 ($V_e + V_w$) である。このうち、溶媒である水の体積 V_w は、測容器による実測により決定できる。また、溶解前の電解質の体積 V_e は、実測による電解質の質量を文献値にある固体の密度で割ることで求めることが可能である。

実験装置としては、そのようにして求めた溶解前の体積の和 ($V_e + V_w$) として予想される体積と、溶解後の溶

* 山口大学教育学部、〒753-8513 山口市吉田1677-1、bec20@yamaguchi-u.ac.jp

** 山口大学教育学部

液の体積 V_e との違い $\Delta V=(V_e+V_w)-V_e$ を、液面の高さの違い Δh によって定量化できる、図1のような簡便な装置の作成を目指した。

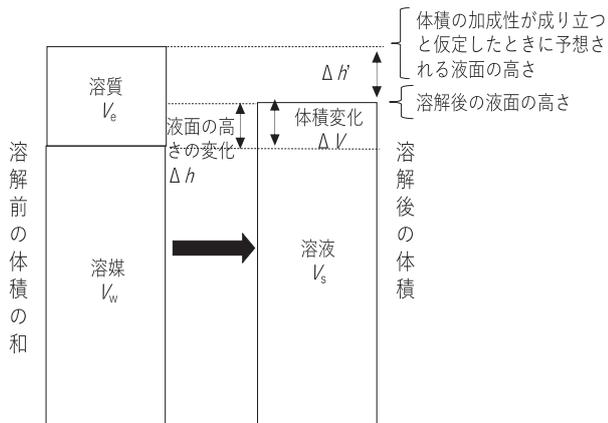


図1 溶解前と溶解後の体積変化のイメージ図

体積の変化を視覚的に捉えやすくするためには、体積の差が液面の高さの違いとして鋭敏に現れる必要がある。そのためには、ピクノメーターのように上下する箇所での液面の面積は小さい方が好ましい。一方、溶質や溶媒を加える容器が細すぎると、それらが入れにくくなるなど、取り扱いに難しい面も出てくる。試行錯誤の結果、今回の実験では内径が6.0mmのガラス管を長さ60cm程度に切って使用することとした。液面の高さは、ガラス管の外壁に市販のメジャーを切って貼り付けることにより、0.1mmの精度で読み取れるようにした(図2)。計算上、体積としては 0.003cm^3 の違いを視覚的に捉えることができる。

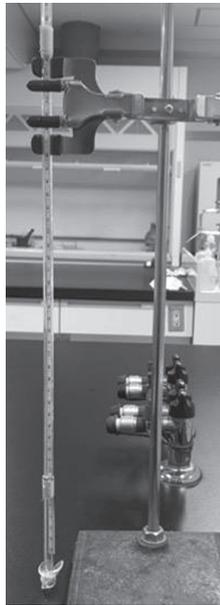


図2 メジャーを貼り付けてスタンドに立てた測定用ガラス管

ガラス管の両端はオープンとし、液を入れて実験する際には、ガラス管の外形よりも大きめに切ったアクリル製の両面テープをガラス管の底面に貼り付け、余った部分を輪ゴムを用いてガラス管に巻きつけて固定した。液面の高さは、底面のアクリル板からの高さとして測定した。底をアクリル性としたのは、水に触れても歪んだりせず、平面を保ち、ゴム栓押し込む場合などよりも液面の高さに影響を与えにくいことによる。

ガラス管の内径は、用いるガラス管や実験温度によって多少異なってくるため、実際に水 10.0cm^3 を注ぎ込んだときの液面の高さをもとに、実験ごとに計算で内径を見積もることとした。電解質が水に溶解しないと仮定し

たときに想定される液面の高さの増加は、実験ごとに見積もられたガラス管内径をもとに、実測による電解質の質量と文献値による固体の密度から求めた電解質の体積 V_e を用いて計算で求めた(表1参照)。

2) 試料および実験手順

使用する電解質としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウムを用いた。

実験は 25°C で行った。一方の底をアクリル製の両面テープで塞いだガラス管に、ワンタッチ式のピペットを用いて蒸留水 10.0cm^3 ($\pm 0.1\text{cm}^3$)を注ぎ込んだ後、電子天秤で質量を測定した電解質を管内に差し入れた。その後、ガラス管の上部にもアクリル製の両面テープを貼り、ガラス管を穏やかに回転させながら電解質を完全に溶かした。完全に溶解させた後、ガラス管をスタンドに垂直に立てて静置し、溶液の液面の高さを読み取った。

3. 結果

実験結果を表1に示す。表中の電解質の体積(④)は、文献値(International Critical Table, Vol.I (1926))の値から算出した。また、溶液の質量モル濃度(③)と密度(⑭)は、溶媒として用いた水 10cm^3 の質量を 9.97g (25°C) (化学便覧基礎編II (1993))として計算した。

表中の⑩は、加成性が成り立つと仮定したときの液面の高さ、実際に溶解した後の溶液の液面の高さとの差 $\Delta h'$ (図1参照)である。塩化リチウムの実験では、その差は高濃度でも $0.1\sim 0.2\text{cm}$ 程度であるが、塩化ナトリウムから臭化カリウムでは、高濃度では数mmから 1cm 程度の差となった。表中⑬に、加成性が成り立つときに予想される溶液の体積に対する溶解後の体積の割合を示した。その違いは、多くても2%程度しかないが、液面の高さとしては、その違いは十分測定可能な差となった。

4. 考察

定量的な精度を見積もるため、溶かし込んだ電解質の質量(①)とその溶液の体積(⑫)から溶液の密度(⑭)を求め、文献値(⑮)；化学便覧基礎編II (1993)の多項式近似より計算)との比較を行った。両者はほぼ一致しており、このような簡単な実験装置でも、ある程度精度のよい実験を行うことができることがわかる。

それぞれ溶液に溶解させた電解質の物質質量(②)とその時の体積の増加(⑩)から、各電解質の無限希釈における部分モル体積を見積もった結果を、結晶での部分モル体積とともに表2に示す。電解質が水に溶解する際には加成性が成り立たず、予想よりも体積が増えないこと

電解質の水への溶解時における体積変化の可視化

表 1 各電解質の溶解時における体積変化の実験結果

(1) LiCl

①LiClの質量	②物質質量	③質量モル濃度	④LiClの体積 ¹⁾	⑤溶媒10.0cm ³ の液面の高さ(実測)	⑥LiClの体積から予測される液面の高さ(④x⑤/10.0cm ³)	⑦体積の加成性が成り立つと仮定した場合の液面の高さ(⑤+⑥)	⑧溶解後の液面の高さ(実測)	⑨溶解により増加した液面の高さΔh(⑧-⑤)	⑩加成性が成り立つとしたときの液面と溶解後の液面との差Δh'(⑦-⑧)	⑪体積変化ΔV(⑨x10.0cm ³ /⑤)	⑫溶液の体積(10.0cm ³ +⑪)	⑬加成性が成り立つときに予想される溶液の体積に対する割合(⑫/(④+10.0)x100)	⑭溶液の密度(⑪+9.97g)/⑫	⑮密度の文献値 ²⁾
[g]	[mol]	[mol/kg]	[cm ³]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm ³]	[cm ³]	[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
1.056	0.0249	2.259	0.511	33.48	1.71	35.19	35.11	1.63	-0.08	0.49	10.49	99.8	1.051	1.052
1.058	0.0250	2.263	0.512	33.52	1.71	35.23	35.21	1.69	-0.02	0.50	10.50	99.9	1.050	1.052
1.059	0.0250	2.265	0.512	33.52	1.72	35.24	35.13	1.61	-0.11	0.48	10.48	99.7	1.052	1.052
2.113	0.0498	4.125	1.022	33.54	3.43	36.97	36.85	3.31	-0.12	0.99	10.99	99.7	1.100	1.098
2.116	0.0499	4.130	1.023	33.43	3.42	36.85	36.78	3.35	-0.07	1.00	11.00	99.8	1.099	1.098
2.118	0.0500	4.133	1.024	33.51	3.43	36.94	36.83	3.32	-0.11	0.99	10.99	99.7	1.100	1.098
4.233	0.0999	7.031	2.047	33.38	6.83	40.21	40.04	6.66	-0.17	2.00	12.00	99.6	1.184	1.176
4.236	0.0999	7.034	2.048	33.28	6.82	40.10	39.95	6.67	-0.15	2.00	12.00	99.6	1.183	1.176
4.238	0.1000	7.037	2.049	33.49	6.86	40.35	40.17	6.68	-0.18	1.99	11.99	99.5	1.185	1.177

(2) NaCl

①NaClの質量	②NaClの物質質量	③溶液の質量モル濃度	④NaClの体積 ¹⁾	⑤溶媒10.0cm ³ の液面の高さ(実測)	⑥NaClの体積から予測される液面の高さ(④x⑤/10.0cm ³)	⑦体積の加成性が成り立つと仮定した場合の液面の高さ(⑤+⑥)	⑧溶解後の液面の高さ(実測)	⑨溶解により増加した液面の高さΔh(⑧-⑤)	⑩加成性が成り立つとしたときの液面と溶解後の液面との差Δh'(⑦-⑧)	⑪体積変化ΔV(⑨x10.0cm ³ /⑤)	⑫溶液の体積(10.0cm ³ +⑪)	⑬加成性が成り立つときに予想される溶液の体積に対する割合(⑫/(④+10.0)x100)	⑭溶液の密度(⑪+9.97g)/⑫	⑮密度の文献値 ²⁾
[g]	[mol]	[mol/kg]	[cm ³]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm ³]	[cm ³]	[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
0.582	0.0100	0.944	0.269	32.92	0.89	33.81	33.56	0.64	-0.25	0.19	10.19	99.3	1.035	1.036
0.582	0.0100	0.944	0.269	32.91	0.89	33.80	33.56	0.65	-0.24	0.20	10.20	99.3	1.035	1.036
0.585	0.0100	0.948	0.270	32.57	0.88	33.45	33.31	0.74	-0.14	0.23	10.23	99.6	1.032	1.036
1.160	0.0198	1.783	0.536	32.69	1.75	34.44	33.91	1.22	-0.53	0.37	10.37	98.5	1.073	1.072
1.160	0.0198	1.783	0.536	32.71	1.75	34.46	33.99	1.28	-0.47	0.39	10.39	98.6	1.071	1.072
1.167	0.0200	1.793	0.540	32.51	1.75	34.26	33.91	1.40	-0.35	0.43	10.43	99.0	1.068	1.072
2.501	0.0428	3.432	1.156	33.44	3.87	37.31	36.41	2.97	-0.90	0.89	10.89	97.6	1.145	1.146
2.501	0.0428	3.432	1.156	33.68	3.89	37.57	36.57	2.89	-1.00	0.86	10.86	97.3	1.149	1.146
2.508	0.0429	3.439	1.160	33.14	3.84	36.98	36.08	2.94	-0.90	0.89	10.89	97.6	1.146	1.146

(3) KCl

①KClの質量	②KClの物質質量	③溶液の質量モル濃度	④KClの体積 ¹⁾	⑤溶媒10.0cm ³ の液面の高さ(実測)	⑥KClの体積から予測される液面の高さ(④x⑤/10.0cm ³)	⑦体積の加成性が成り立つと仮定した場合の液面の高さ(⑤+⑥)	⑧溶解後の液面の高さ(実測)	⑨溶解により増加した液面の高さΔh(⑧-⑤)	⑩加成性が成り立つとしたときの液面と溶解後の液面との差Δh'(⑦-⑧)	⑪体積変化ΔV(⑨x10.0cm ³ /⑤)	⑫溶液の体積(10.0cm ³ +⑪)	⑬加成性が成り立つときに予想される溶液の体積に対する割合(⑫/(④+10.0)x100)	⑭溶液の密度(⑪+9.97g)/⑫	⑮密度の文献値 ²⁾
[g]	[mol]	[mol/kg]	[cm ³]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm ³]	[cm ³]	[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
0.745	0.0100	0.933	0.375	32.82	1.23	34.05	33.81	0.99	-0.24	0.30	10.30	99.3	1.040	1.042
0.745	0.0100	0.933	0.375	32.89	1.23	34.12	33.91	1.02	-0.21	0.31	10.31	99.4	1.039	1.042
0.749	0.0100	0.937	0.377	32.69	1.23	33.92	33.67	0.98	-0.25	0.30	10.30	99.3	1.041	1.042
1.494	0.0200	1.748	0.752	32.98	2.48	35.46	34.98	2.00	-0.48	0.61	10.61	98.7	1.081	1.082
1.495	0.0201	1.749	0.752	32.91	2.47	35.38	34.93	2.02	-0.45	0.61	10.61	98.7	1.080	1.082
1.496	0.0201	1.750	0.753	32.71	2.46	35.17	34.68	1.97	-0.49	0.60	10.60	98.6	1.081	1.082
2.501	0.0335	2.690	1.258	34.36	4.32	38.68	37.90	3.54	-0.78	1.03	11.03	98.0	1.131	1.131
2.508	0.0336	2.696	1.262	33.31	4.20	37.51	36.77	3.46	-0.74	1.04	11.04	98.0	1.130	1.131

(4) NaBr

①NaBrの質量	②物質質量	③質量モル濃度	④NaBrの体積 ¹⁾	⑤溶媒10.0cm ³ の液面の高さ(実測)	⑥NaBrの体積から予測される液面の高さ(④x⑤/10.0cm ³)	⑦体積の加成性が成り立つと仮定した場合の液面の高さ(⑤+⑥)	⑧溶解後の液面の高さ(実測)	⑨溶解により増加した液面の高さΔh(⑧-⑤)	⑩加成性が成り立つとしたときの液面と溶解後の液面との差Δh'(⑦-⑧)	⑪体積変化ΔV(⑨x10.0cm ³ /⑤)	⑫溶液の体積(10.0cm ³ +⑪)	⑬加成性が成り立つときに予想される溶液の体積に対する割合(⑫/(④+10.0)x100)	⑭溶液の密度(⑪+9.97g)/⑫	⑮密度の文献値 ²⁾
[g]	[mol]	[mol/kg]	[cm ³]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm ³]	[cm ³]	[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
1.026	0.0100	0.907	0.320	32.71	1.05	33.76	33.59	0.88	-0.17	0.27	10.27	99.5	1.071	1.073
1.027	0.0100	0.908	0.320	32.89	1.05	33.94	33.72	0.83	-0.22	0.25	10.25	99.3	1.073	1.073
1.028	0.0100	0.908	0.321	32.74	1.05	33.79	33.56	0.82	-0.23	0.25	10.25	99.3	1.073	1.073
2.503	0.0243	1.950	0.781	33.01	2.58	35.59	35.08	2.07	-0.51	0.63	10.63	98.6	1.174	1.173
2.505	0.0243	1.952	0.782	34.78	2.72	37.50	37.00	2.22	-0.50	0.64	10.64	98.7	1.173	1.173
2.505	0.0243	1.952	0.782	33.68	2.63	36.31	36.01	2.33	-0.30	0.69	10.69	99.2	1.167	1.173
2.507	0.0244	1.953	0.782	32.68	2.56	35.24	34.78	2.10	-0.46	0.64	10.64	98.7	1.172	1.173
3.085	0.0300	2.297	0.963	33.01	3.18	36.19	35.71	2.70	-0.48	0.82	10.82	98.7	1.207	1.210
3.087	0.0300	2.298	0.963	32.99	3.18	36.17	35.69	2.70	-0.48	0.82	10.82	98.7	1.207	1.210

(5) KBr

①KBrの質量	②物質質量	③質量モル濃度	④KBrの体積 ¹⁾	⑤溶媒10.0cm ³ の液面の高さ(実測)	⑥KBrの体積から予測される液面の高さ(④x⑤/10.0cm ³)	⑦体積の加成性が成り立つと仮定した場合の液面の高さ(⑤+⑥)	⑧溶解後の液面の高さ(実測)	⑨溶解により増加した液面の高さΔh(⑧-⑤)	⑩加成性が成り立つとしたときの液面と溶解後の液面との差Δh'(⑦-⑧)	⑪体積変化ΔV(⑨x10.0cm ³ /⑤)	⑫溶液の体積(10.0cm ³ +⑪)	⑬加成性が成り立つときに予想される溶液の体積に対する割合(⑫/(④+10.0)x100)	⑭溶液の密度(⑪+9.97g)/⑫	⑮密度の文献値 ²⁾
[g]	[mol]	[mol/kg]	[cm ³]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm]	[cm ³]	[cm ³]	[%]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
1.192	0.0100	0.897	0.433	33.79	1.46	35.25	34.82	1.03	-0.43	0.30	10.30	98.8	1.083	1.078
1.194	0.0100	0.899	0.434	32.68	1.42	34.10	33.73	1.05	-0.37	0.32	10.32	98.9	1.082	1.078
1.196	0.0100	0.900	0.435	32.73	1.42	34.15	33.75	1.02	-0.40	0.31	10.31	98.8	1.083	1.078
2.501	0.0210	1.685	0.909	32.67	2.97	35.64	35.21	2.54	-0.43	0.78	10.78	98.8	1.157	1.158
2.505	0.0210	1.687	0.91091	33.08	3.01	36.09	35.51	2.43	-0.58	0.73	10.73	98.4	1.162	1.159
2.507	0.0211	1.688	0.912	32.51	2.96	35.47	35.21	2.70	-0.26	0.83	10.83	99.3	1.152	1.159
3.572	0.0300	2.216	1.299	33.23	4.32	37.55	36.81	3.58	-0.74	1.08	11.08	98.0	1.222	1.219
3.573	0.0300	2.217	1.299	33.53	4.36	37.89	37.21	3.68	-0.68	1.10	11.10	98.2	1.220	1.219
3.575	0.0300	2.218	1.300	32.56	4.23	36.79	36.09	3.53	-0.70	1.08	11.08	98.1	1.222	1.219

1) それぞれの電解質の密度は、“International Critical Table”, Vol. I, McGraw-Hill (1926)の値を用いた。

(LiCl:2.068g/cm³(25°C), NaCl:2.163g/cm³(20°C), KCl:1.988g/cm³(20°C), NaBr:3.205g/cm³(20°C), KBr:2.75g/cm³(20°C))

2) 「化学便覧」基礎編 II、改訂第4版、日本化学会(1993)、表5・13「無機化合物水溶液の密度(多項式近似)」から計算で求めた。

から結晶のときの部分モル体積よりも、溶液中での部分モル体積は小さくなっている。

表2 水溶液中と結晶での部分モル体積

電解質	水溶液中での部分モル体積 (本実験)	結晶の部分モル体積 (計算値) ¹⁾
	[cm ³ mol ⁻¹]	[cm ³ mol ⁻¹]
LiCl	20.1	20.5
NaCl	20.6	27.0
KCl	28.8	37.5
NaBr	25.5	32.1
KBr	39.0	43.3

1) 表1の注釈1)で示した各結晶の密度の文献値 (International Critical Table) と、それぞれの電解質の式量を用いて計算

電解質のみかけのモル体積から、各イオンのモル体積を求めるための便宜的な方法の一つとして、塩化物イオンの部分モル体積を仮定し、電解質の水溶液中でのモル体積を各イオンに分割して求める方法がある (Fajansら 1942)。この方法を採用して計算した各イオンの部分モル体積を、文献値とともに表3に示す。

イオン半径の小さいリチウムイオンやナトリウムイオンは、水分子を引きつける力が強くなり、イオンの周りの水分子の密度が大きな領域 (構造形成領域) を形成するため、みかけの部分モル体積は負になることが知られており、このため、リチウムイオンやナトリウムイオンは、構造形成イオンと呼ばれている。今回の実験で得られた、リチウムとナトリウムのみかけのモル体積は、文献値よりやや大き目の傾向にあるが、その体積は負となっており、構造破壊の特質を反映した値が得られたと判断できる。

表3 塩化物イオンの部分モル体積を仮定して求めた各イオンの部分モル体積

イオン	本研究	平川ら (1984)	Fajansら (1942)	Mukerjee (1961)	Zanaら (1967)
Li ⁺	-1.0	-7.0	-0.9	-5.2	-11.2
Na ⁺	-0.5	-3.5	-1.7	-5.7	-7.4
K ⁺	7.7	4.0	8.4	4.5	3.4
Cl ⁻	(21.1) ¹⁾	20.4	18.0	22.3	23.7
Br ⁻	28.7	27.6	25.1	29.2	30.2

1) 塩化物イオンの部分モル容量として、表中右記の4つの文献値を平均した値を仮定した。

一方、カリウムイオンや臭化物イオンは、リチウムイオンやナトリウムイオンに比べ半径が大きく、水分子を引きつける力が弱いため、構造形成領域を形成する力は弱く、バルクの水のもつ構造を破壊する領域 (構造破壊

領域) の影響が大きくなる。そのため、これらのイオンは構造破壊イオンと呼ばれており、部分モル体積は正值となる。本実験で得られたカリウムイオンと臭化物イオンの部分モル体積は、これまでの文献値の値と調和的となった。

以上、本研究では、教室でも実施可能な簡便な実験において、電解質が水へ溶解する際の体積の非加成性を確認し、各イオンの部分モル体積を定量的に得ることができることを示した。今回のような実験は、各イオンの水和構造について推論し、探究していくための導入実験として効果的であると考えられる。

参考文献

- 秋山極、三崎隆、松村久和、しくみが目でとらえにくい事象を科学的に説明する力をつけていく指導に関する実践研究、信州大学教育学部附属教育実践総合センター紀要「教育実践研究」、No.10、p.51-60。
- 大瀧仁志 (1985)、化学選書、「溶液化学 溶質と溶媒の微視的相互作用」、裳華房。
- 「化学便覧 基礎編Ⅱ」、改訂第4版 (1993)、日本化学会、Ⅱ-3.8-9。
- 平川廣満 (1984)、1価値-1価値電解質水溶液におけるイオンの部分モル容積の決定法、鹿児島大学工学部研究報告、26巻、p.155-162。
- “International Critical Table”, Vol.I, (1926), McGraw-Hill, p.149-150,154.
- K. Fajans and O. Johnson (1942), “Apparent Volumes of Individual Ions in Aqueous Solution¹”, *Journal of the American Chemical Society*, 64(3), p.668-678.
- P. Mukerjee (1961), “On Ion-solvent Interactions. Part I. Partial Molal Volumes of Ions In Aqueous solution”, *The Journal of Physical Chemistry*, 65(5), p.740-744.
- R. Zana and E. Yeager (1967), “Ultrasonic vibration potentials and their use in the determination of ionic partial molal volumes”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.71, p.521-536.