

—連載講座—

アルマイト従事者のためのやさしい化学 (X)

— 濃度の表し方 —

会 長 野 口 駿 雄

I. 容量分析での溶液濃度と量的関係

容量分析で用いられている溶液の濃度は、規定 (N) 濃度が殆どであった。その理由は、規定濃度で表すと、濃度が同じであれば、必ず同じ体積 (ml) で反応するように計算し、溶液が調製されているからである。他にモル (M) 濃度も用いられている。しかし、最近では規定濃度が使用されなくなり、モル濃度に統一されつつある。従って、ここでは、規定濃度とモル濃度の両表示について述べる。

1】規定及び規定濃度

1) 中和反応における価数

酸の分子式に含まれる水素原子のうち、電離できる水素イオン (H^+) の数を、その酸の価数という。また、塩基の分子式 (又は組成式) に含まれる水酸化物イオン (OH^-) の数 (又は水素イオンを受け取ることの出来る数) を、その塩基の価数という。

2) グラム当量

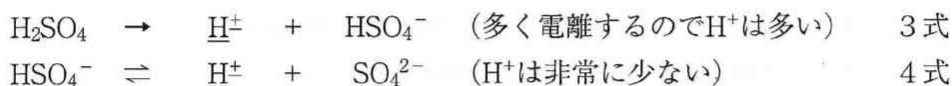
電離して水素イオン (H^+) を生じる化合物を酸というが、1 モル (1 mol 又は 1 M と書く) の H^+ イオンを生じる (又は、 H^+ イオン 1 モルを塩基に与えることの出来る) 酸の質量を、酸の 1 グラム当量という。

また、電離して 1 モルの水酸化物イオン (OH^-) を生じる (又は、 H^+ イオンの 1 モルを受け取ることのできる) 塩基の質量を、塩基の 1 グラム当量という。

【例】酸



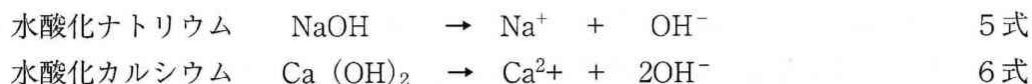
硫酸は次のように二段階に電離する。



塩酸は、塩酸 1 モルから、1 モルの H^+ を生じるので 1 グラム当量である。

硫酸は、硫酸 1 モルから、2 モルの H^+ を生じるので 2 グラム当量である。

【例】塩基

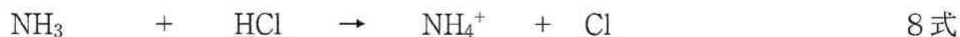


水酸化ナトリウムは、1 モルから水酸化物イオン 1 モルを生じるので 1 グラム当量である。

—連載講座—

アンモニア (NH₃) は水素イオン1つを受け取ることが出来るので、1グラム当量である。

中和反応



(アンモニアは水素イオン1つを受け取ることが出来る。)

従って、酸又は塩基の1グラム当量は、それぞれの1モルの質量を、価数で割った質量であるといえる。(以下に示す各物質の質量は、大凡の質量である)

塩酸1モルの質量：36g、塩酸の価数：1

塩酸の1グラム当量 = 36 (g) ÷ 1 = 36g である。 9式

硫酸1モルの質量：98g、硫酸の価数：2

硫酸の1グラム当量 = 98 (g) ÷ 2 = 49g である。 10式

水酸化ナトリウムの質量：40g、水酸化ナトリウムの価数：1

水酸化ナトリウムの1グラム当量 = 40 (g) ÷ 1 = 40g である。 11式

3) 規定濃度

溶液1L中に酸又は塩基が何グラム当量含まれているかを表す方法として規定濃度がある。単位(又は単位記号)として規定 (N) を使用する。

水酸化ナトリウムの場合は、40g / L が1規定 (N) 溶液になる。

硫酸の場合は、49g / L が1規定 (N) 溶液になる。

同じ規定濃度の溶液を使用すると、中和反応でも、酸化還元反応でも必ず同じ体積で過不足なく、完全に反応する。

1N-H₂SO₄ 1ml は 1N-NaOH 1ml と反応する。 12式

記号で示すと、

1N-H₂SO₄ 1ml ≡ 1N-NaOH 1ml ≡ 40 mg NaOH 13式

1N-NaOH 1ml ≡ 49 mg H₂SO₄

(≡は反応する。相当するの意味)

となる。

計算1『規定濃度及びファクターの求め方』

硫酸と水酸化ナトリウムの中和反応を例にとり、説明する。

標準水酸化ナトリウム溶液は、約40gを秤り採り、純水に溶解して約1Lにする。この溶液を、例えばアミド硫酸など標準溶液で標定(正しい濃度を求めること)をする。この標準水酸化ナトリウム溶液(仮に1N溶液とする)を用いて未知濃度の硫酸の規定度を求める。

—連載講座—

濃度が同じ場合、反応する体積も等しくなることより、

$$\begin{array}{l} \text{水酸化ナトリウム水溶液の規定度：} N、 \quad \text{体積：} V \text{ ml、ファクター：} f \\ \text{硫酸水溶液の規定度：} \quad \quad \quad N'、 \quad \text{体積：} V' \text{ ml、ファクター：} f' \end{array}$$

とおくと、次の関係式（一般式）が得られる。

$$\begin{array}{ccc} \text{水酸化ナトリウム} & & \text{硫酸} \\ N \times f \times V & = & N' \times f' \times V' \end{array} \quad 14\text{式}$$

Nは規定濃度であるが、例えば、丁度、1N でない場合は当然ファクターが必要になる。従って、両辺にファクター（f）を掛ける。Vは水酸化ナトリウムの滴定値、V'は硫酸の採取量である。

次に実数を用いて計算例を示す。約1 Nの硫酸を調製し、その一定量をホールピペットでコニカルビーカに取り、標準水酸化ナトリウム水溶液で滴定して、硫酸のファクターを求めた。

上記14式の左辺に水酸化ナトリウム、右辺に硫酸の数値を代入するとf'が未知数になる。

標準水酸化ナトリウム水溶液の規定度	: 1 N
標準水酸化ナトリウム水溶液のファクター	: 1.013
標準水酸化ナトリウム水溶液の滴定量	: 9.64 ml
硫酸の規定度	: 約 1 N
硫酸の採取量	: 10 ml

$$\begin{array}{ccc} \text{NaOH} & & \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 1 \text{ (N)} \times 1.013 \times 9.64 \text{ (ml)} & = & 1 \text{ (N)} \times f' \times 10 \text{ (ml)} \quad 15\text{式} \\ & & 9.7653 = 10 f' \\ f' & = & 0.9765 \approx \underline{0.9765} \quad \left[\underline{1\text{N-H}_2\text{SO}_4 \text{ } f = 0.9765 \text{ となる}} \right] \end{array}$$

右辺（硫酸）にf' を用いないで、N' のみを置けば、下記7'式のように規定濃度が求まる。

$$\begin{array}{ccc} 1 \times 1.013 \times 9.64 & = & N' \times 10 \\ 10N' & = & 9.7653, \quad N' = 0.9765 \end{array} \quad 16'\text{式}$$

硫酸の規定濃度は 0.9765 N になる。15式より得たファクターに1 N を掛けると、前記規定濃度になる。いずれの方法で計算してもよい。

計算2『標準溶液1 mlと反応する被滴定物質の質量の求め方』

1 N - 標準NaOH水溶液 1 mlと反応する硫酸の質量を求める方法は、

上記のように、

1 N - NaOH水溶液 1 L と反応する硫酸の質量は、 $98 \div 2 = 49 \text{ (g)}$ である。17式

—連載講座—

1N - NaOH水溶液 1 mlと反応する硫酸の質量は、 $98 \div 2000 = 49$ (mg) になる。18式

以下に、含有量未知の硫酸水溶液 1L中の硫酸の質量を、1N -標準 NaOH水溶液で滴定して求める場合について述べる。

硫酸試料溶液の採取量 : 10 ml

1 N 標準 NaOH水溶液の滴定値 : 23.98 ml

であったとする。

硫酸試料溶液1L中の硫酸の質量は、

$$23.98 \text{ (ml)} \times 49 \text{ (mg)} = 1175.02 \text{ mg} \div 10 = 117.502 \text{ mg} \cdot \text{硫酸試料液10ml中の質量} \quad 19\text{式}$$

$$117.502 \times 100 = 11750.2 \text{ mg} = 11.7502 \text{ g} \cdot \text{硫酸試料液 1 L中の質量} \quad 20\text{式}$$

硫酸試料溶液 1 L中には11.75 g の硫酸が含まれていたことになる。

但し、1N-標準 NaOH水溶液が $f=1.000$ ではなく、例えば、 $f=0.993$ であったとすると、

上式は、

$$23.98 \times 49 \times 0.993 = 1166.79 \text{ mg} \cdot \text{硫酸試料液10 ml中の質量} \quad 21\text{式}$$

$$1166.79 \times 100 = 116679 \text{ mg} = 11.6679 \text{ g} \cdot \text{硫酸試料液 1 L中の質量} \quad 22\text{式}$$

となる。

2】モルとモル濃度

(1) モル (物質質量) とモル質量

物質は原子 (分かりやすくするために原子に限定する) からできているため、化学反応を扱うには物質を構成する原子の数で考えた方がわかりやすい。故に、原子の数を表す量として物質質量 (mol) を用いる。物質質量は、分子式又は組成式をもとに計算する。水素、塩酸、水酸化ナトリウムについては次のようになる。

水素原子H	水素原子 1 mol,	塩酸 (分子式) HCl 1 mol
水素分子H ₂	水素 1 mol,	塩化ナトリウム (組成式) NaCl 1 mol
(水素原子の場合は原子をつける)		

物質 1 モル (mol) の質量をモル質量 (g/mol) という。分子量や式量に g/mol の単位をつけると、それぞれのモル質量になる。(実際の計算では小数点以下も求める)

	分子量	モル質量		分子量	モル質量
水 (H ₂ O)	18	18 g/mol	水酸化ナトリウム (NaOH)	40	40 g/mol
硫酸 (H ₂ SO ₄)	98	98 g/mol	硝酸 (HNO ₃)	63	63 g/mol

従って、物質質量、質量及びモル質量との間には次の関係がある。

$$\text{物質質量 (mol)} = \text{質量 (g)} \div \text{モル質量 (g/mol)} \quad 23 \text{ 式}$$

—連載講座—

(2) モル濃度と計算法

モル濃度とは、溶媒 1 L中に溶解している溶質の物質質量 (mol) で表した濃度をいい、単位記号として (mol / L) を使用する。

溶液中の溶質の物質質量 (mol / L) ÷ 溶液の体積 (L) = モル濃度 (mol / L) 24 式

この式に水酸化ナトリウムと硫酸について代入すると

水酸化ナトリウムの場合

「水酸化ナトリウム 1 (mol/L) ÷ 1 (L) = 1 モル溶液 (1 mol / L)」

(40.00 g を純水に溶解して 1 L にすれば、1 mol/L の水溶液が調製できる)

「水酸化ナトリウム 2 (mol/L) ÷ 1 (L) = 2 モル溶液 (2 mol / L)」

(80.00 g を純水に溶解して 1 L にすれば、2 mol/L の水溶液が調製できる)

硫酸の場合硫酸

「硫酸 1 (mol/L) ÷ 1 (L) = 1 モル溶液 (1 mol / L)」

(98.00 g を純水で希釈して 1 L にすれば、1 mol/L の水溶液が調製できる)

「硫酸 0.5 (mol/L) ÷ 1 (L) = 0.5 モル溶液 (0.5 mol / L)」

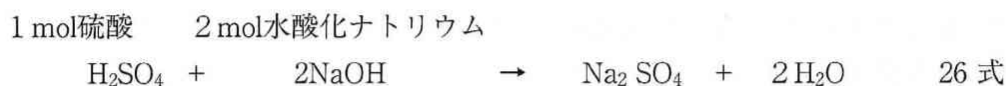
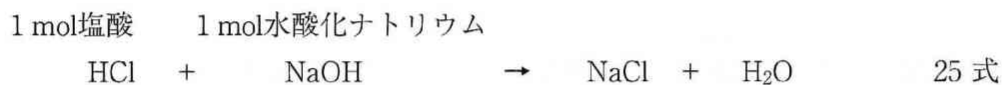
(49.00 g を純水で希釈して 1 L にすれば、0.5 mol/L の水溶液が調製できる)

以上の「 」内に示した溶質の物質質量をモル質量に置き換えると、それぞれ () 内で示したようになる。

『なお、本研究会誌 No. 250, p 14 (2008), 2) モル濃度の項では、上記「 」内に示した式を省略した為、解りにくかったかと思うので、本項を参照して頂きたい』

①規定度との対比

硫酸電解液中の遊離硫酸の定量では、標準水酸化ナトリウム水溶液を用いて、容量法 (滴定) により濃度を求める方法が行われている。また、塩酸も同じようにして濃度を求めることができる。それぞれの中和反応式は、



となり、1 価の酸 (価数の項参照) である 塩酸 1 mol を、1 価の塩基 である水酸化ナトリウムで丁度過不足なく中和するためには、1 mol の水酸化ナトリウム が必要である。また、2 価の酸 である 硫酸 1 mol を、1 価の塩基 である水酸化ナトリウムで丁度過不足なく中和するためには、2 mol の水酸化ナトリウム が必要である。このことから次の関係が成り立つ。

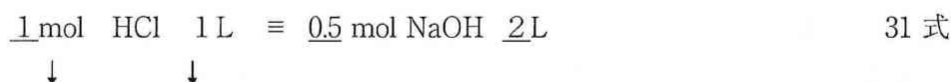
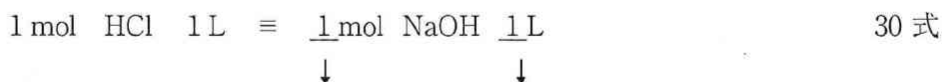
$$\text{酸の価数} \times \text{酸の物質質量} = \text{塩基の価数} \times \text{塩基の物質質量} \quad 27 \text{ 式}$$

$$\text{塩酸の場合} \quad 1 \times \text{HCl の } 1 \text{ mol} = 1 \times 1 \text{ mol NaOH} \quad 28 \text{ 式}$$

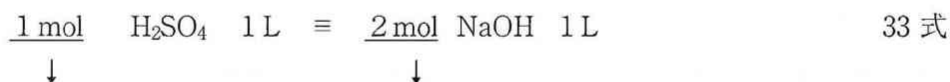
$$\text{硫酸の場合} \quad 2 \times \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の } 1 \text{ mol} = 1 \times 2 \text{ mol NaOH} \quad 29 \text{ 式}$$

—連載講座—

即ち、29式の1 mol NaOH溶液が、半分の濃度である0.5 mol (30式) になった場合、反応する体積は2倍の2Lが必要になる。また、32式の1 mol H₂SO₄ が半分の濃度、0.5 mol (33式) にした場合、反応する水酸化ナトリウムの濃度も半分にすると、両方とも半分の濃度になっているので、32式の場合と同じ体積の1Lずつで反応する。



また、



規定濃度では、1 価の酸と1 価の塩基との反応の場合、モル比で1:1の割合で反応する。つまり、29 式 ~ 31 式に示したように、濃度が同じであれば、同じ体積で反応し、一方、水酸化ナトリウムの濃度が1/2 (0.5 mol) になれば、反応する水酸化ナトリウムの体積は2倍 (2L) 必要になる (30 式)。

しかし、規定濃度を用いて計算した14式を用いて、モル濃度の場合に応用し、計算すると、1 モルと1 規定とが同じ分子量を含む溶液であれば、計算が可能である。異なる場合は計算ができない。

次に例を示す。

1 モル溶液と 1 規定溶液が同じ分子量を含む溶液。

HClの分子量：36・・・1 モル溶液 は、36 g/L, 1 規定溶液 は、36 g/L,

NaOHの分子量：40・・・1 モル溶液 は、40 g/L, 1 規定溶液 は、40 g/L,

標準水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度・・・・・・M (mol/L) → 1 mol/L

標準水酸化ナトリウム水溶液のファクター・・・・・・f → 1.031

標準水酸化ナトリウム水溶液の滴定量・・・・・・V ml → 10.34 ml

塩酸のモル濃度・・・・・・M' (mol/L) → 1 mol/L

塩酸水溶液のファクター・・・・・・f → ファクターを求める

塩酸水溶液の採取量・・・・・・V' ml → 10.00 ml

NaOH HCl

一般式： M × V × f = M' × V' × f

1 × 10.34 × 1.031 = 1 × 10 × f

f = 1.0661, 塩酸のモル濃度 (M') = 1.0661 (mol/L)

硫酸のように、1 モル溶液と1 規定溶液が、同じモル質量を含まない溶液の場合 (濃度が異なる場合)。

一連載講座一

H_2SO_4 の分子量：98・・・1モル溶液 は、98 g/L, 1規定溶液 は、49 g/L,
 NaOH の分子量：40・・・1モル溶液 は、40 g/L, 1規定溶液 は、40 g/L,
 25式より、次の関係が成り立つ。

$\text{NaOH} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{モル} : 1 \text{モル} = 1 \text{モル} : 0.5 \text{モル}$
 故に、1 mol/L NaOH 1 ml \equiv 0.5 mol/L H_2SO_4 1 ml \equiv 49 mg H_2SO_4

次の条件で滴定したとすると、

標準 NaOH 水溶液のモル濃度・・・M (mol/L) \rightarrow 1 mol/L

標準 NaOH 水溶液のファクター・・・f \rightarrow 1.063

標準 NaOH 水溶液の滴定量・・・V ml \rightarrow 10.18 ml

H_2SO_4 の採取量・・・V' ml \rightarrow 10.00 ml

1 mol/L NaOH 1 ml \equiv 49 mg H_2SO_4 より、

$10.18 \text{ ml} \times 49 \times 1.063 = 530.245 \text{ mg} / 10 \text{ ml} \approx 53.0245 \text{ mg} / \text{ml}$

$98 \text{ g} : 1 = 53.0245 \text{ g} (1 \text{ L中の量に換算}) : X$

$X = 0.54106 = 0.5411 \text{ mol} / \text{L}$

硫酸のモル濃度は0.5411 mol / Lである。

一方、規定度を求める一般式に代入して計算すると、

一般式：
$$\begin{array}{ccccc} \text{NaOH} & & & & \text{H}_2\text{SO}_4 \\ M \times V \times f & = & M' \times V' \times f \end{array}$$

$1 \times 10.18 \times 1.063 = 1 \times 10 \times f'$

$f' = 10.82 / 10 = 1.082$

$f' = 1.082$, 硫酸のモル濃度 (M') = 1.082 (mol/L)

となり、この計算式では正しい結果が得られない。即ち、規定度では、濃度が同じであれば、反応する体積も同じになるが、実際には、硫酸の1 mol は2規定であるため、モル濃度では上記規定濃度を求める一般式を用いて計算することは出来ない。

②標準溶液1 mlと反応する被滴定物質の質量を求める計算法 (式)

水酸化ナトリウムと硫酸の反応を例にとると、前記25式より、

2 mol- NaOH 水溶液は、1 mol- H_2SO_4 と反応することより、

$2 \text{ mol-NaOH } 1 \text{ ml} \equiv 98 \text{ mg } \text{H}_2\text{SO}_{40}$ 35式

簡略化すると次の関係が得られ、

$1 \text{ mol-NaOH } 1 \text{ ml} \equiv 49 \text{ mg } \text{H}_2\text{SO}_{40}$ 36式

1 M標準水酸化ナトリウム水溶液 1 ml は 49 mg の硫酸と反応する。しかし、1 M標準水酸化ナトリウム水溶液のファクター (f) が1.000でない場合は49 mgに f を掛けなければならない。即ち、 $f = 1.031$ とすれば、

$1 \text{ mol-NaOH } 1 \text{ ml} \equiv (49 \times f) \text{ mg } \text{H}_2\text{SO}_4$ 37式

—連載講座—

1 mol-NaOH 1 ml $\equiv (49 \times 1.031) \text{ mg H}_2\text{SO}_4 \equiv \underline{50.5 \text{ mg H}_2\text{SO}_4}$ 38式
と反応することになる。

故に、次に示す条件で滴定し、硫酸の濃度を求めると、

1 mol / L - NaOH 標準溶液、 $f = 1.031$

1 mol / L - NaOH 標準溶液 滴定量 : 23.73 ml

硫酸試料溶液 : 10 ml 採取

$$\begin{aligned}\text{硫酸 (g/L)} &= 23.73 (\text{ml}) \times \underline{50.5} (49 \times 1.031) \text{ mg} \\ &= 1198.36 \text{ mg} \div 1198.4 \text{ mg} / 10 \text{ ml} \div 119.84 \text{ mg / ml} \\ &\div 119.8 \text{ g / L}\end{aligned}$$

となる。

$$98 (\text{g}) : 1 = 119.8 (\text{g}) : X$$

$$X = 119.8 / 98 = 1.22244 \div 1.2224 \text{ mol/L}$$

この計算より、硫酸のモル濃度は、1.2224 mol/L である。

2) 酸化還元反応における価数

酸化還元反応では、原子価の変化数をいう。容量分析で用いられる酸化剤として、過マンガン酸カリウム (KMnO_4 ; Mn (VII) の化合物) がある。過マンガン酸カリウムの濃い溶液は赤紫色 (MnO_4^- イオンの色) であるが、非常に希薄な溶液でも微紅色 (ピンク色) を呈す。

過マンガン酸カリウムは、上述のように7価の化合物であるが、還元剤と反応すると、硫酸酸性溶液中で還元されて2価のマンガン (Mn^{2+}) になる。従って、原子化の変化数は5になる。

酸化還元反応では、当量を決める手段として、酸化剤は失われた電子数で、還元剤は得られた電子数でそれぞれの分子量を割ると求められる。上記過マンガン酸カリウムでは、次のようになる。

過マンガン酸カリウム (KMnO_4) の分子量 : 158.0363



(5電子の還元)

1 N - KMnO_4 溶液 1 L を調製するのに必要な採取量は、

$$158.0363 \div 5 = 31.60726 \div \underline{31.6073}$$

過マンガン酸カリウム 31.6073 g を水に溶解して全量を 1 L にすれば 1 規定溶液 (1 N) が調製できる。しかし、過マンガン酸カリウムは、表面に二酸化マンガンを生じているので、この計算量を精秤しても意味が無い。従って、31.5 g ~ 32 g を上皿天秤で秤り採り、溶解して全量をメスシリンダーなどを用いて約 1 L にする。これを煮沸後、一昼夜暗所に保存してガラスフィルターを用いて吸引ろ過をする。次に、蔭酸ナトリウムなどで標定し、過マンガン酸カリウム水溶液の濃度 (又はファクター) を求める。

2) パーセント濃度

パーセント表示では、W/W %, W/V %, V/V %, V/W % の4種類がある。W は質量を、V は

—連載講座—

体積を表す。また、密度を使用するので、この項のみ体積を cm^3 で表す。

一般的には、質量パーセント濃度（W/W %）が良く使用され、溶液の質量に対して溶質の質量の割合を百分率で表す。

例1】濃硫酸 15 g を 純水 85 g に溶解したときの質量パーセント（W/W %）濃度は、

$\text{溶質の質量 (15 g)} \div [\text{溶質の質量 (15 g)} + \text{溶質の質量 (85 g)}] \times 100 = 15 \%$ 39式 となる。

例2】純水50 g に濃硫酸 15 g を溶解、希釈した。この溶液の密度を1.105とする。この硫酸溶液のパーセント濃度及び体積は、次のように計算する。

パーセント濃度： $15 \text{ (g)} \div [50 \text{ (g)} + 15 \text{ (g)}] \times 100 = 23.1 \%$

体積： 溶液の体積 = $[50 \text{ (g)} + 15 \text{ (g)}] \div 1.105 = 58.8 \text{ cm}^3$

次に、15 % 硫酸水溶液の各パーセント濃度について比較する。但し、濃硫酸の密度を1.84 g/ cm^3 、水の密度を1 g/ cm^3 とする。故に、濃硫酸1 $\text{cm}^3 = 1.84 \text{ g}$, 1 g = 0.543 cm^3 となる。

	採取量		$\text{g} \rightarrow \text{cm}^3, \text{cm}^3 \rightarrow \text{g}$ に変換
① W/W % 濃度	$\rightarrow 15 \text{ g}/100 \text{ g}$	\rightarrow	$15 \text{ g} / 85 \text{ g} (85 \text{ cm}^3)$
② W/V % 濃度	$\rightarrow 15 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$	\rightarrow	$(8.1 \text{ cm}^3) 15 \text{ g} / 91.9 \text{ cm}^3$
③ V/V % 濃度	$\rightarrow 15 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$	\rightarrow	$(27.6 \text{ g}) 15 \text{ cm}^3 / 85 \text{ cm}^3$
④ V/W % 濃度	$\rightarrow 15 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$	\rightarrow	$(27.6 \text{ g}) 15 \text{ cm}^3 / 72.4 \text{ cm}^3$

$\text{g} \rightarrow \text{cm}^3$ に統一		水100 cm^3 中の量に換算
$\rightarrow 15 \text{ g} / 85 \text{ cm}^3$	\rightarrow	$17.6 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$
$\rightarrow 15 \text{ g} / 91.9 \text{ cm}^3$	\rightarrow	$16.3 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$
$\rightarrow 27.6 \text{ g} / 85 \text{ cm}^3$	\rightarrow	$32.5 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$
$\rightarrow 27.6 \text{ g} / 72.4 \text{ cm}^3$	\rightarrow	$38.1 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$

最も濃度の濃い溶液より順に並べると、

④ V/W % 濃度 > ③ V/V % 濃度 > ① W/W % 濃度 > ② W/V % 濃度

となる。濃硫酸の密度が、1 g / cm^3 でないために異なった濃度になったが、密度が、1 g / cm^3 の場合は、全部含有量が同じになるため濃度も同じになる。

【訂正】 本研究会誌 No. 251, p 16 (2008)

(誤) 3.8 電機化学用語 \rightarrow (正) 3.8 電気化学用語