

ex1. コンピュータを用いての中和滴定

～濃度機知の酸を用いて濃度未知の塩基の濃度を求める～

実験の流れ

- ・ シュウ酸標準溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する。
- ・ パソコンを用いて、経過時間とpHの関係をグラフ化する。
- ・ 指示薬の変化と計測結果を総合的に分析し、中和点を決定する。

準備する薬品

- ・ 0.00500mol/l シュウ酸標準溶液
- ・ 約0.1mol/l 水酸化ナトリウム水溶液
- ・ フェノールフタレイン溶液

必要な器具

- ・ ホールピペット (20ml)
- ・ ビュレット (50ml)
- ・ コニカルビーカー (100ml)
- ・ マグネチックスターラー
- ・ 漏斗 ・ ビュレットばさみ ・ スタンド
- ・ 計測用パソコン一式

◎ ホールピペットでシュウ酸標準液を正確にとる

・0.00500mol/l のシュウ酸標準溶液 20ml をホールピペットでとり、コニカルビーカーに入れる。これにフェノールフタレイン溶液を2～3滴加える。攪拌子を入れてスターラーの上にセットする。

◎ 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れる

・ビュレットを共洗った後、約0.1mol/l 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れ、目盛りが0.00mlを示すようにする。

◎ 測定機器・パソコンをセットする

・PASPortにpHセンサーを取り付け、USBケーブルを用いてパソコンに接続する。pHセンサーをビーカーの内壁に沿わせてスタンドに固定する。パソコンの電源を入れEZ-SCREENを起動する。

◎ 水酸化ナトリウムを滴下する

・スターラーを低速で回して測定を開始する。その際、ビュレットのコックを少し開けて溶液が一定量で落下するように調節する。パソコンでpHを測定すると同時に、フェノールフタレインの薄いピンクが消えなくなった点の滴下量を目で確認する。そのときの経過時間とpHも記録する。

◎ データを解析する

・データを解析ソフト dataATUDIO に転送し、グラフを作成する。グラフと滴定値を総合的に分析して、中和点を決定し、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を求める。

○ 用いた酸・塩基の化学式・価数を答えよ。

酸： _____、 価 _____ 塩基： _____、 価 _____

○ シュウ酸と水酸化ナトリウムとの中和反応を化学反応式で書きなさい。

○ 得られた結果から、中和の量的関係 $acv=bc'v'$ を用いて、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を求めよ。

考察1: 強酸・強塩基の中和について考えよう(電荷均衡)

～塩酸と水酸化ナトリウムの中和について、空欄に適する値・語を記入しながら考察しなさい。

a mol/l の塩酸 v_1 l に、b mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 v_2 l を加えたときの水素イオン濃度の変化を考える。

両者を混合した瞬間、中和反応が起こっていないと仮定したときの混合液中の、塩酸の濃度 c_a mol/l および水酸化ナトリウムの濃度 c_b mol/l を、それぞれ a、b、 v_1 、 v_2 を用いて表すと、

$$c_a = \frac{\boxed{}}{\boxed{}} \quad c_b = \frac{\boxed{}}{\boxed{}}$$

混合した瞬間上式で与えられる濃度の塩酸と水酸化ナトリウムは、次の瞬間中和反応をおこす。そのときの水溶液は電氣的に中性になっているので、 $[H^+][Cl^-][Na^+][OH^-]$ の間には、

$$[] + [] = [] + [] \quad \dots \textcircled{1}$$

の関係がなりたつ。これを、電荷均衡 という。

ここで、ナトリウムイオンと塩化物イオンの濃度は中和前と変わらない、すなわち

$$[Na^+] = c_b \quad [Cl^-] = c_a$$

であるから、①式に代入して、

$$\boxed{} \quad \dots \textcircled{2}$$

さらに、水のイオン積 $K_w = [H^+][OH^-]$ を用いて $[OH^-]$ を消去すると、 $[H^+]$ について次の2次方程式が得られる。

$$[H^+]^2 + ()[H^+] - = 0 \quad \dots \textcircled{3}$$

この方程式を用いて、中和滴定のグラフを描いてみよう。

表計算ソフトを用いて次のように入力する。

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		HCl 濃度 (mol/l)	1.0					
3		HCl 体積 (l)	0.010					
4		NaOH 濃度 (mol/l)	1.0					
5		NaOH 体積 (l)	0.000	0.002	0.005	0.006	0.009	0.010
6		pH	0.00000000	0.17609126	0.47712125	0.60205999	1.27875360	7.00000000
7								
8		$=-LOG10(((C2*C3/(C3+C5))-C4*C5/(C3+C5))+SQRT(((C2*C3/(C3+C5))-C4*C5/(C3+C5))^2+4*10^-14))/2)$						
9								

NaOH 水溶液の体積をいろいろ変えて入力し、グラフを描いてみよう。

※中和点付近の体積を、0.009、0.0099、0.00999・・・と細かく設定するとよい。

ex2. 多段滴定

～多段階で起こる中和反応の滴定曲線を作成する～

実験の流れ

- ・リン酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する。
- ・パソコンを用いて、経過時間とpHの関係をグラフ化する。
- ・指示薬の変化と計測結果を総合的に分析し、中和点を決定する。

準備する薬品

- ・リン酸水溶液
- ・水酸化ナトリウム水溶液
ex1.で濃度測定したもの
- ・フェノールフタレイン溶液

必要な器具

- ・ホールピペット (20mL)
- ・ビュレット (50mL)
- ・コニカルビーカー (100mL)
- ・マグネチックスターラー
- ・漏斗 ・ビュレットばさみ ・スタンド
- ・計測用パソコン一式

◎ ホールピペットでリン酸水溶液を正確にとる

・リン酸水溶液 20mL をホールピペットでとり、コニカルビーカーに入れる。これにフェノールフタレイン溶液を2～3滴加える。撹拌子を入れてスターラーの上にセットする。

◎ 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れる

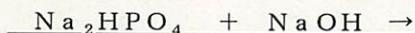
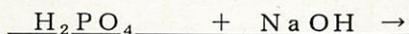
・ビュレットを共洗いした後、ex1.で濃度決定した水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れ、目盛りが 0.00mL を示すようにする。

◎ 測定機器・パソコンをセットする

◎ 水酸化ナトリウムを滴下し、測定を開始する。

・パソコンでpHを測定を開始すると同時に、フェノールフタレインの薄いピンクが消えなくなった点の滴下量を目で確認する。

- リン酸と水酸化ナトリウムの中和の様子を3段階に分けて化学反応式で書きなさい。



- ex1.で濃度決定した水酸化ナトリウム水溶液を用いた（新たに作らなかった）理由を書きなさい。

- フェノールフタレインの変色は、第1中和点・第2中和点・第3中和点のいずれを示していますか。

考察2: 弱酸のpHについて考えよう(質量均衡)

～酢酸のpHについて、空欄に適する値・語を記入しながら考察しなさい。

c mol/lの酢酸(酸解離定数を K_a , mol/lとする)の水素イオン濃度について考える。

酢酸は、水中で次のように電離する。



このときの電離定数 K_a は、

$$K_a = \frac{\boxed{\phantom{\text{CH}_3\text{COO}^-} \boxed{\phantom{\text{H}^+}}}{\boxed{\phantom{\text{CH}_3\text{COOH}}}} \quad \dots \textcircled{1}$$

c mol/lの酢酸の水溶液では、 CH_3COOH は必ず分子 CH_3COOH かあるいは電離した CH_3COO^- のいずれかの状態で存在するので、

$$[\quad] + [\quad] = c \quad \dots \textcircled{2}$$

の関係がなりたつ。これを、質量均衡 という。

また、電荷均衡の関係から、

$$[\text{H}^+] = [\quad] + [\quad] \quad \dots \textcircled{3}$$

さらに、水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ を用いて①～③をまとめると、 $[\text{H}^+]$ について次の3次方程式が得られる。

$$[\text{H}^+]^3 + (\quad) [\text{H}^+]^2 - (\quad) [\text{H}^+] - K_a K_w = 0$$

この方程式を解くことによって、任意の濃度のcにおける1価弱酸水溶液の水素イオン濃度を求めることができる。

このとき、③式において、 $[\text{OH}^-]=0$ と近似する(溶液が酸性だから)と、上記の3次式は

$$[\text{H}^+]^2 + (\quad) [\text{H}^+] - (\quad) = 0$$

の2次式で近似できることになる。

さらに、②式において $c = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ と近似する(酢酸の電離度は0に近いから)と、

$$[\text{H}^+]^2 = (\quad)$$

これは、教科書に記述されているものと同じである。教科書では、 $1-\alpha=1$ の近似を用いたが、上記の方法では、どれがその近似に相当するものだろうか

ex3. ワルダー法

～2種類の塩基の混合液を滴定し、それぞれの濃度を求める1～

実験の流れ

- ・ 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液を塩酸で滴定する。
- ・ フェノールフタレインで、第一中和点までの滴定量を求める。
- ・ メチルオレンジで、第二中和点までの滴定量を求める。

準備する薬品

- ・ NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液
- ・ 1.00mol/lの塩酸標準溶液
- ・ フェノールフタレイン溶液
- ・ メチルオレンジ溶液

必要な器具

- ・ ホールピペット (20ml)
- ・ ビュレット (50ml)
- ・ コニカルビーカー (100ml)
- ・ マグネチックスターラー
- ・ 漏斗 ・ ビュレットばさみ ・ スタンド
- ・ 計測用パソコン一式

◎ ホールピペットで混合溶液を正確にとる

・NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液 20ml をホールピペットでとり、コニカルビーカーに入れる。これにフェノールフタレイン溶液を2～3滴加える。攪拌子を入れてスターラーの上にセットする。

◎ 塩酸標準溶液をビュレットに入れる

・1.00mol/lの塩酸標準溶液をビュレットに入れ、目盛りが 0.00ml を示すようにする。

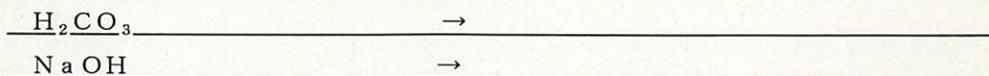
◎ 測定を開始し、第一中和点を読み取る

・パソコンでpHを測定すると同時に、フェノールフタレインの赤色が消失した点の滴下量を目で確認する。

◎ 測定を継続し、第二中和点を読み取る

・滴下・測定をそのまま継続し、メチルオレンジを数滴加える。溶液が赤色に変化した点の滴下量を目で確認する。

- 第一中和点までに起こっている反応を2つ書きなさい。



- 第二中和点までに起こっている反応を書きなさい。



- OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- を、 H^+ を受け取る強さが強い順に並べなさい。

() > () > ()

- 滴定の結果より、混合溶液中のそれぞれの物質の濃度を求めなさい。

考察3: 弱酸の塩のpHについて考えよう

～酢酸ナトリウムのpHについて、空欄に適する値・語を記入しながら考察しなさい。

0.01mol/lの酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度について考える。

酢酸イオンは、水中で次のように加水分解する。



このときの電離定数 K_h は、

$$K_h = \frac{\boxed{}}{\boxed{}} \dots \textcircled{1}$$

c mol/lの酢酸ナトリウムの水溶液について、ナトリウムはすべて1価の陽イオンとして、また CH_3COOH は必ず分子 CH_3COOH かあるいは電離した CH_3COO^- のいずれかの状態で存在するので、質量均衡式をつくると、

$$[\text{Na}^+] = [\quad] + [\quad] = c \dots \textcircled{2}$$

また、電荷均衡式は、

$$[\text{Na}^+] + [\quad] = [\quad] + [\quad] \dots \textcircled{3}$$

さらに、水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ を用いて①～③をまとめると、 $[\text{H}^+]$ について次の3次方程式が得られる。

$$[\text{H}^+]^3 + (\quad) [\text{H}^+]^2 - (\quad) [\text{H}^+] - K_w^2 = 0$$

この方程式を解くことによって、任意の濃度 c における弱酸塩の水溶液の水素イオン濃度を求めることができる。このとき、③式において、 $[\text{H}^+] = 0$ と近似する(溶液が塩基性だから)と、上記の3次式は c と $[\text{OH}^-]$ を用いて

$$K_h = \frac{\boxed{}}{\boxed{}} \dots \textcircled{4}$$

となる。さらに、 $c - [\text{OH}^-] = c$ とおくと、

$$K_h = [\quad]^2 / c$$

の2次式で近似できることになる。

さらに、水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ および 酸解離定数 $K_a = K_w / K_b$ を用いて

$$[\text{H}^+]^2 = (\quad) \times (\quad) / c$$

と計算することができる。

ex4. ウィンクラー法

～2種類の塩基の混合液を滴定し、それぞれの濃度を求める2～

実験の流れ

- ・ 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液を塩酸で滴定する。
- ・ 混合溶液を2分し、一方の炭酸イオンを取り除いて滴定する。
- ・ 他方はそのまま滴定し、それぞれの濃度を計算する。

準備する薬品

- ・ NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液
- ・ 1.00mol/lの塩酸標準溶液
- ・ フェノールフタレイン溶液
- ・ メチルオレンジ溶液
- ・ 塩化バリウム飽和水溶液

必要な器具

- ・ ホールピペット (10ml)
- ・ ビュレット (50ml)
- ・ コニカルビーカー (100ml) 2個
- ・ マグネチックスターラー
- ・ 漏斗 ・ ビュレットばさみ ・ スタンド
- ・ 計測用パソコン一式

◎ メチルオレンジを用いて滴定する

・ NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液 20ml をホールピペットでとり、コニカルビーカーに入れる。これにメチルオレンジ溶液を2～3滴加える。攪拌子を入れてスターラーの上にセットする。1.00mol/lの塩酸標準溶液で滴定する。

◎ 炭酸ナトリウムを取り除く

・ もう一方のコニカルビーカーに、NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液 20ml をホールピペットでとる。それ以上白色沈殿が生じなくなるまで塩化バリウムの飽和溶液を加える。

◎ フェノールフタレインを用いて滴定する

・ 生じた沈殿をろ過せずに、そのままフェノールフタレイン溶液と塩酸標準溶液を用いて滴定する。

- メチルオレンジの変色域までにおこっている反応を書きなさい。

- 塩化バリウムを加えたときに溶液中におこる反応を書きなさい。

- フェノールフタレインの変色域までにおこっている反応を書きなさい。

- 滴定の結果より、混合溶液中のそれぞれの物質の濃度を求めなさい。

- ワルダー法の測定結果と比較しなさい。

考察4: 緩衝溶液のpHについて考えよう

～酢酸ナトリウムと酢酸の混合溶液のpHについて、考察しなさい。

濃度がともに c mol/l の酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液のpHを、前回同様、電荷均衡式と質量均衡式および酢酸の電離定数を用いて計算しなさい。このときの酢酸の電離定数を $K_a = 2.75 \times 10^{-5}$ mol/l、 $\log 2.75 = 0.44$ とする。

- ※この緩衝溶液は酸性であるから、 $[H^+] \gg [OH^-]$ である。 $[OH^-] \approx 0$ と近似してよい。
- ※ c があまり小さくない場合は、 $c \gg [H^+]$ がなりたつ。 $c - [H^+] \approx c$ と近似してよい。

この緩衝溶液 100ml に 1.0mol/l の塩酸を 1.0ml 加えたとき、pHがどのくらい変化するか。また、1.0mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 1.0ml ではどうか。