

実験 B (I.導電率滴定, II.電位滴定)

共同実験者:藤田悠介,古川絢深

I. 導電率滴定 水酸化ナトリウム標準溶液を用いる塩酸と酢酸の混合物の定量

1. 目的

強酸と弱酸の混合溶液を導電率測定することにより,それぞれの酸の滴定終点を得る。

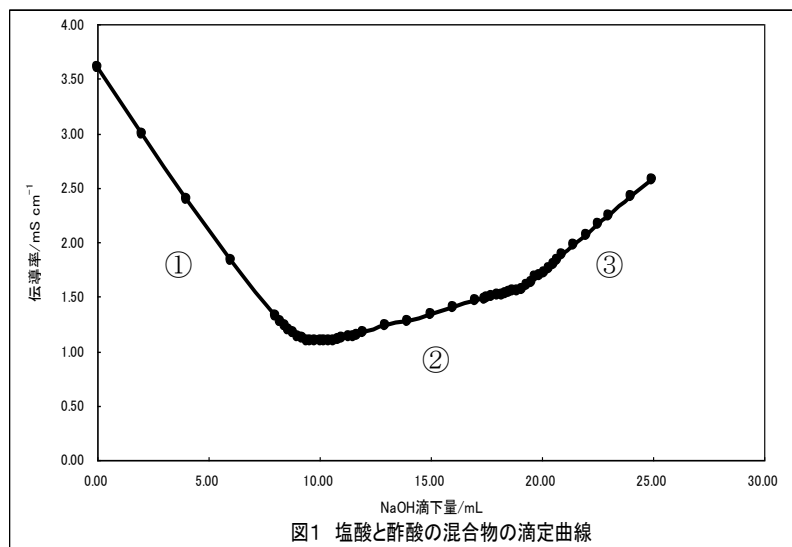
2. 操作と観察

- ① 試料溶液(濃度未知の塩酸,酢酸混合溶液)10 mLをホールピペットで取り,イオン交換水100 mLにて希釈した。
- ② 試料溶液 25.0 °Cにおいて,マグネチックスターラーで資料溶液を攪拌しながら,電導度測定装置:TOA CM-20(東亜電波工業株式会社),測定セル:CG-201PLを用いて電導度を測定した。測定1回目は,1-2 mL ずつ 1.000×10^{-1} M-NaOH 水溶液を滴下し,およその滴定点を見極めた。
- ③ 測定2回目において,電導度-滴定量グラフの曲線部分のデータが不十分と感じたので,もう3回目の測定を行った。3回目の滴定で,溶液色の変化等は観察されなかった。

3. 結果

3.1. 電導度と滴下量の関係

25.0°Cにおける,測定3回目の電導度と滴定量の関係を表1に示す。



変曲点部分からなるべく離れ,かつ相関係数の最大値を取る3点以上を取り,最小二乗法により直線部分①-③の近似直線を求めると,

$$\textcircled{1} \quad y = -0.3000x + 3.599 \quad (R^2 = 1.0000)$$

$$\textcircled{2} \quad y = 0.06000x + 0.4400 \quad (R^2 = 1.0000)$$

$$\textcircled{3} \quad y = 0.1704x - 1.677 \quad (R^2 = 0.9998)$$

となる。

3.2. 塩酸と酢酸の滴定終点

3.1.で求めた直線の交点①-②, ②-③より,塩酸及び酢酸の濃度を算出した。

表 1 塩酸と酢酸の滴定終点

試料溶液	終点		濃度 /mol dm ⁻³
	滴下量/mL	伝導率/mS cm ⁻¹	
塩酸	8.78	0.967	0.0878 ¹⁾
酢酸	10.40	1.06	0.1040 ¹⁾

1) 有効数字については 4.1. 誤差を参照されたい。

濃度 M の算出方法について記述する。NaOH の滴下量を l /mL, ある溶質 i のモル濃度を M_i /M とすると, 試料溶液は 10 mL 加えたので, 式(1)のように計算できる。

$$M_i = \frac{l}{1000} \times M_{\text{NaOH}} \div \left(\frac{10}{1000} \right) \quad (1)$$

4. 考察

4.1. 誤差・試料溶液の濃度の有効数字

NaOH を滴下する際に用いたビュレット 25 mL (最小目盛 0.10 mL) は, 体積許容誤差 ± 0.05 mL である^[1.1.]。したがって, 温度変化が無いと仮定すると, 誤差は以下のように計算できる。

表 2 濃度誤差・有効数字

試料溶液	ビュレット	終点 滴下量/mL	濃度 /mol dm ⁻³	絶対誤差 /M	相対誤差 /%
	機器誤差/mL				
塩酸	+0.05	8.83	0.0883	5.0×10^{-4}	0.57
	-0.05	8.73	0.0873	-5.0×10^{-4}	-0.57
酢酸	+0.05	10.45	0.1045	5.0×10^{-4}	0.48
	-0.05	10.35	0.1035	-5.0×10^{-4}	-0.48

したがって, 試料溶液の濃度の有効数字は小数点第 4 位である。

さらに相対誤差を比較すると, 酢酸のモル濃度 M のほうが塩酸のそれよりも低いことが分かる。これは, NaOH 滴下量 l /mL の比に影響している。滴下量が増えるほど, 誤差の値は相対的に小さなものとなってくる。これは, 相対誤差の比 $\propto 1/\text{NaOH 滴下量}$ となっていることから, 確かに正しいとわかる。表 3 に相対誤差の比 $\propto 1/\text{NaOH 滴下量}$ の関係を示す。

表 3 相対誤差の比 $\propto 1/\text{NaOH 滴下量}$ の関係

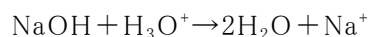
相対誤差の比	$1/\text{NaOH 滴下量}$
$\frac{0.57}{0.26} = 2.19$	$\frac{19.18}{8.78} = 2.19$

4.2. 測定グラフ(図1)の変移について

測定グラフは, 3つの直線部分, そしてそれらの交点に 2つの変曲点を持つ。この間, 溶液中は, どのようにになっているのか考察したい。

4.2.1. 直線部分①

直線部分①を見ると、このグラフ中でも特に伝導率の変化量が大きいことがわかる。この系内には、強酸である塩酸由来の H_3O^+ イオンが比較的多く存在するために、酢酸由来のプロトンは放出されにくくなっており、塩酸由来の H_3O^+ と滴下された NaOH が反応し、以下の反応が起きた。



テキストの表1を参考にすると、 H_3O^+ が Na^+ に置き換わることで、誘電率は $1/7$ にまで低下する。このため、急激な低下が起きた (NaOH 滴下による体積の上昇で濃度が低下したことも、相対的には小さいが一因となっている。)

4.2.2. ①-②の変曲点付近

①-②の変曲点付近では、強酸性溶液中で解離することができなかつた酢酸がプロトンを放出しだし、塩酸由来の H_3O^+ と酢酸由来の H_3O^+ が共存した状態となっている。このため、酢酸由来の H_3O^+ が NaOH を滴下すればするほど生成し、 OH^- より H_3O^+ の方が 1.8 倍も誘電率が大きいため、ここからは誘電率が上昇しだした。

4.2.3. 直線部分②

直線部分②において、①-②の変曲点付近の誘電率上昇が塩酸の完全な滴定により加速され、やがて一定となって酢酸由来の H_3O^+ が無くなるまで一定の割合で上昇していくのである。

4.2.4. 変曲点②-③

変曲点②-③において、変曲点①-②と比較すると急激に傾きが変わっているのが観察できる(図2)。これは、酢酸由来の H_3O^+ が無くなり始めても、ここから解離する他の競合酸分子が存在しないからである。よって、滴下した NaOH 由来の OH^- により完全に中和されると、傾きは急激に変化する。

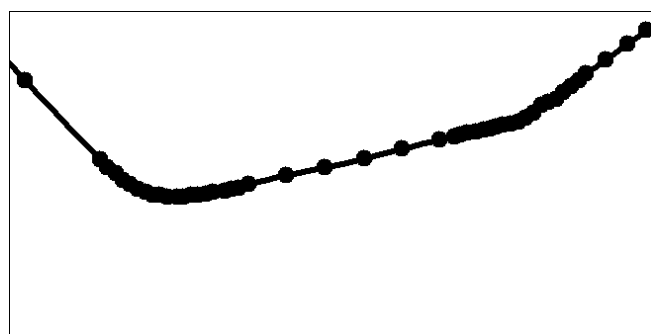


図2 図1の変曲点付近の拡大図

4.2.5. 直線部分③

NaOH をさらに滴下していくと、この系内で変化するのは Na^+ と OH^- のみであるが、初期から Na^+ は単調に増加しているため、実際には酸と中和しなくなり遊離するようになった OH^- がこの直線部分③の傾きを与えている。

5. 伝導率計の動作原理及び装置の構造

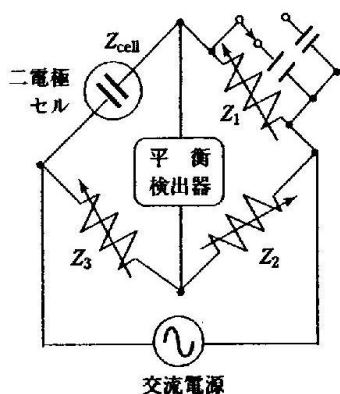


図 3 装置の構造

5.1. 装置の構造

今回の電気伝導率測定では、交流抵抗測定法で用いられる電気伝導率測定装置(図 3)を用いている。

図 3 中の簡易型二電極セルは、電極-溶液界面の抵抗を小さくするために、通常、微粉末状の白金を電着した白金黒付き白金電極が用いられる。

5.2. 動作原理

溶液の電気伝導がオームの法則に従い、電気伝導度 G は、抵抗の逆数であることから、

$$G = \frac{1}{R} = k \frac{A}{d} \quad (k: \text{比例定数}, A: \text{電極の表面積}, d: \text{電極間の距離}) \quad (2)$$

図 3 のように、交流ブリッジの両端に交流電圧を印加し、ブリッジが平衡になるように各抵抗を変化させる。このとき、セルのインピーダンス Z_{cell} は、

$$Z_{\text{cell}} = Z_1 \times \frac{Z_3}{Z_2} \quad (3)$$

とできる。また、交流時において溶液の抵抗 R_{cell} は、

$$R_{\text{cell}} = Z_{\text{cell}} \quad (4)$$

となる。よって(2)-(4)式より電気伝導度 G は、

$$G = \frac{Z_2}{Z_1 \times Z_3} \quad (5)$$

となって求めることができる。このような原理から電気伝導度を測定している^[2.1.]。

6. 参考文献

[1.] 分析化学実験

1999, 第1版, 梅沢善夫著, 東京化学同人

[1.1.] p 26

[2.] 機器分析の事典

2005, 第1版, 朝倉邦造 著, 日本分析化学会

[2.1.] p 86

II. 電位滴定 過マンガン酸塩を用いるモール氏塩の電位滴定

1. 目的

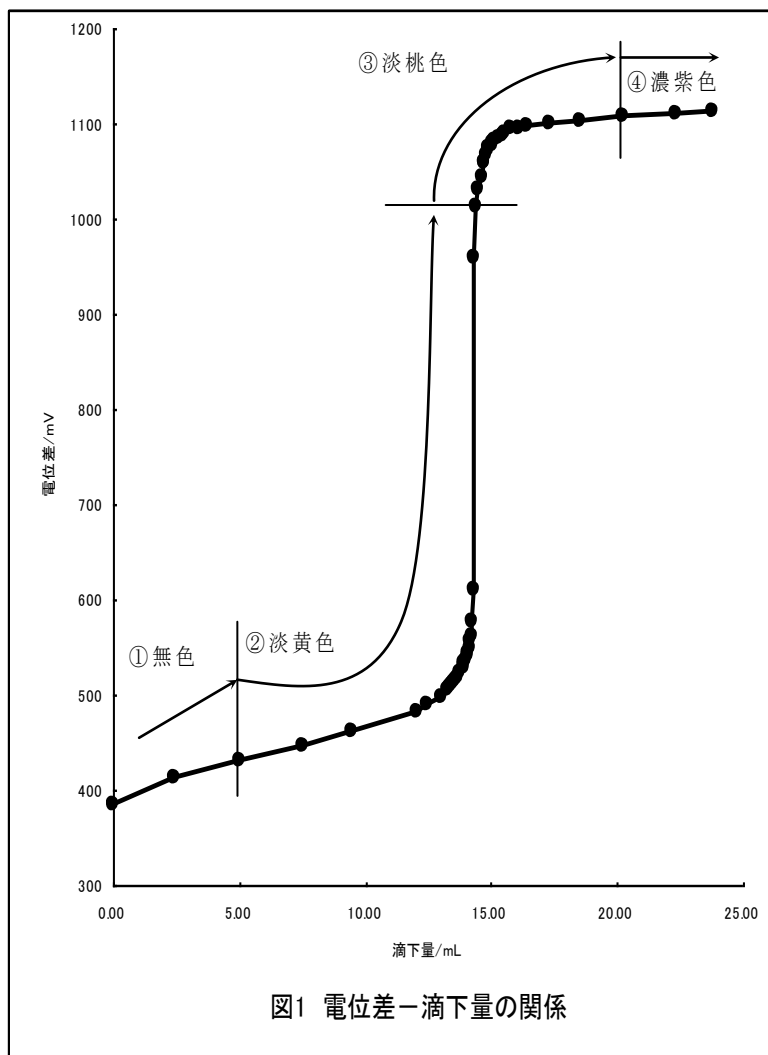
酸化還元滴定の考え方と電位滴定の原理を理解すること。ならびに、電位差計の原理と取り扱いを習得すること。

2. 操作

- ① 濃度未知の試料溶液(硫酸鉄(II)アンモニウム試料溶液)15 mL をホールピペットで、3 M 硫酸 10 mL を駒込ピペットでとり、蒸留水 100 mL を加え試料溶液を作成した。
- ② 電位差計:PT-02(京都電子工業)、飽和カロメル標準電極、白金指示電極を用いて、過マンガン酸カリウム標準溶液 0.01998 M をビュレットから滴下し試料溶液を滴定した。測定1回目は、1-2 mL ずつ滴下し、およその滴定点を見極めた。
- ③ 2 回目の測定は、1 回目に溶液色が分かりにくかったため、白の厚紙を敷いて測定を行った。

3. 結果

3.1. 電極間電位差と試料滴下量の関係



測定 2 回目の電極間電位差と試料滴下量の関係とその溶液色の変化を表 1 に示す。また、②-④については、矢印の進む方向に溶液が濃くなっていくのが観察された。

特に、②については、電位差ジャンプをしてからの溶液色(900-1000 mV の一点)は、視認できづらかったため、淡黄色としている。

3.2. 結果の整理

電位差ジャンプの傾きが最も大きくなるように 2 点を取り、その平均から当量点を求め、その 2 点から求められる直線式に当量点を代入しその時の電位差を求めた。

さらに、この当量点 l /mL の値と式(1)より試料濃度 M_i /M を求めた。

$$M_i = \frac{l}{1000} \times M_{\text{KMnO}_4} \div \left(\frac{15}{1000} \right) \times 5 \quad (1)$$

表 1 試料の当量点とその時の電位差

当量点/mL	電位差/mV	濃度/M
14.31	785	0.0953 ¹⁾

1) 有効数字については 4.1. 誤差を参照されたい。

4. 考察

4.1. 誤差・試料溶液の濃度の有効数字

標準溶液を滴下する際に用いたビュレット 25 mL (最小目盛 0.10 mL) は、体積許容誤差 ± 0.05 mL である^[1.1.]。したがって、誤差は以下のように計算できる。

表 2 濃度誤差・有効数字

ビュレット 機器誤差/mL	終点 滴下量/mL	濃度 /mol dm ⁻³	絶対誤差 /M	相対誤差 /%
+0.05	14.36	0.0956	3.3E-04	0.35
-0.05	14.26	0.0949	-3.3E-04	-0.35

したがって、有効数字は小数点以下第 4 位までとした。

4.2. 溶液色の変化

4.2.1. ①無色

この系内には、まだほとんど標準溶液を加えていないことから、ほとんどの鉄イオンが Fe²⁺ の状態で存在していると考えられる。溶液の色が無色となったのは、Fe²⁺ は元々淡緑色であり、これを希釈させ測定しているために溶液色が分かりにくくなったと考えられる。

4.2.2. ②淡黄色

滴定がある程度進んで、溶液色が黄色みを帯びたのは、Fe³⁺ (黄褐色) が生じ始めたからである。しかし、希釈しているのものでそれほど濃い色は観測されない。当量点では、Fe³⁺ の黄褐色が相対的に濃いため、Mn²⁺ の淡い桃色が観測されなかったと考えられる。

4.2.3. ③淡桃色

Fe²⁺ がすべて Fe³⁺ に酸化されると、MnO⁴⁻ が還元され生じた Mn²⁺ (淡桃色) も存在すると考えられるが、当量点でも観測されなかったことから、この淡桃色は標準溶液が酸化還元反応により消費されなくなって遊離した MnO⁴⁻ の赤紫色に由来すると考えられる。これは、観測され始めたのが当量点をわずかに越えたところである点からも説明できる。

4.2.4. ④濃紫色

どこからが濃紫色と分かったのではなく、正確には淡桃色が次第に濃くなっただけであるため、 MnO_4^- の濃度が上昇したことによるものである。これは、グラフの傾きが、電位差ジャンプの前と後で減少していることから説明できる。これは、電位差ジャンプの前では、酸化還元反応が起こることにより酸化体が増加し、Nernst の式の $\log([\text{Ox}]/[\text{Red}])$ の項が増加し電位差を上昇させるが、電位差ジャンプの後では反応は起こっていないため、ここまでの電位差は生じない。

5. 電位差計の装置の構造及び動作原理

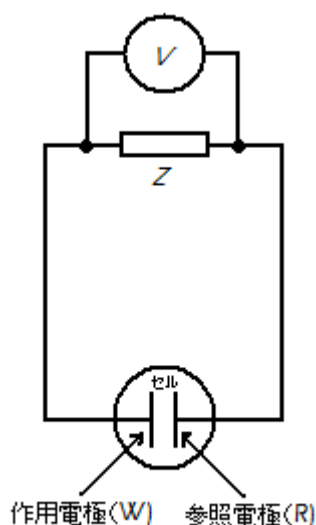


図 2 電位差計の構造

5.1. 装置の構造

今回の実験で用いたのは一对の電極、即ち参照電極(R)と作用電極(W)を回路につないだ試料溶液に浸した図 2^[1.1.]のような装置である。本実験で使用した電極は R にカロメル電極、W には白金電極を用いている。

5.1.1. 電流をほとんど流さないようにする工夫

まず、セル間に電流 i が流れないように Z は抵抗値が大きいものを使用し、その抵抗の電位差を電圧計が測定する。そもそも作用電極は分極性の電極が適しており、またそれを使用しているため、このような微小電流でも十分な電位差を生じさせることができる。

5.2. 動作原理

R や W, 試料溶液の 3 種より電池を作成し、その起電力を測定して、R に対する W の電位差を測定している。

しかし、セルの起電力により試料溶液に電流が流れた場合、溶液内に電位降下が生じたり、電極反応が生じたりして正確な電位差を得ることができない。

5.2.1. 電位降下について

電位降下量を E_{down} , 溶液の抵抗を R とすると、オームの法則 $E=RI$ から、電極間に生じた電流 I により RI 分の電位降下が生じることとなる。したがって、セル間の正確な電位差を測定できなくなる。

5.2.2. 電極反応について

具体的には、溶液中に存在する Fe^{2+} は MnO_4^- と還元反応をすべき化学種であると共に、非常に酸化されやすい還元体である。したがって、簡単に電流が流れることができるような回路では、作用電極(アノード)との反応が比較的起こりやすくなることで、 Fe^{2+} がアノードに電子を渡し、酸化反応が起こり、ここで電子のロスが生じ、正確な測定が妨害される。

5.2.3. 電流を全く流さなかった場合

電流が流れることは測定に悪影響を及ぼすことが考えられた。ここで、電流を全く流さなかった場合を考える。 $I=0$ A のときの電極 W-R 間電位 E は $E=RI$ より $E=0$ V となって測定でき

なくなる。したがって、電流が全く流れないのも不適切であるとわかる。

5.2.4. 結論

そこで、測定回路に可変抵抗 (Z) を配置し、試料溶液に電位降下が無視できるほど小さく、電極反応も極力抑えられるように、微小電流を流すようにしている。

試料溶液中の電極 W-R 間電位差を測定することにより目的の電位差を求めている^[1.2.]。

6. 課題

6.1. 当量点における電極電位の理論値の計算

テキストと同様に

$$\text{mmol Fe}^{2+} = x \text{ mmol}$$

とすると、 x は Fe^{3+} より十分大であるため、

$$\text{mmol Fe}^{3+} = 0.0953 \times 15 - x \approx 1.43 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Mn}^{2+} = 1/5 \times 1.43 - 1/5 \times x \approx 0.286 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol MnO}_4^- = 1/5x$$

となる。

H^+ は初め、 $3 \text{ M} \times 2 \text{ 価} \times 10 \text{ mL} = 60 \text{ mmol}$ 存在していた。また、テキストの化学式より、

$$1.429 \times \frac{8}{5} = 2.29 \text{ mmol}$$

だけ反応により消費されたため、溶液中に残っているプロトンの濃度は、

$$[\text{H}^+] = \frac{60 - 2.29}{15 + 100 + 10 + 14.31} = 0.414 \text{ M} \quad (2)$$

である。

また、テキストより、

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8} = K_{\text{eq}} = 5.0 \times 10^{62} \quad (3)$$

が成り立つ。

式(2), (3)より、

$$\frac{(0.2858) (1.429)^5}{(0.2x) (x)^5 (0.4143)^8} = 5.0 \times 10^{62}$$

$$x = 1.636 \times 10^{-10} \text{ mmol} \quad (3)$$

(3)を Nernst の式に代入すると、

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{1.636 \times 10^{-10}}{1.429} = \underline{1.36 \text{ V}}$$

6.2. 測定値との比較

今回使用した標準電極は飽和カロメル電極(SCE)であるため、水素電極(SHE)から補正を行うと、理論値は、

$$1.36 - 0.241^{[2.1]} = 1.12 \text{ V}$$

となる。

しかし、この補正を行っても測定値 (0.785 V) に近くならない。これには以下の理由が挙げられる。

1. 電位差ジャンプの測定点を選択する際、pH ジャンプが大きい範囲と直線の傾きが最も大きい範囲という理由のみで選択し、変色を考慮しなかった。
2. 加えた硫酸の濃度の正確性
3. 希釈するために加えた蒸留水の正確性
4. 測定中の水温の変化による影響

1. について、溶液色の変化を優先し選択した場合、図 1 より、1 V 程度の値であるとわかる。したがって、数 mL の変化で大きくジャンプしている曲線から当量点を選択するのは非常に難しいため、誤差が生じやすい。また、2. 及び3. については、これにより水素イオン濃度が変わってしまい、誤差が生じるためである。4. について、Nernst の式は 25°C で使用したが、マグネチックスターラーは熱をもっていた。これによる誤差を危惧したためである。

7. 参考文献

[1.] 電気化学測定法の基礎

2003, 初版, Donald T. Sawyer, Andrzej Sobkowiak, Julian L. Roberts, Jr. 著, 丸善

[1.1.] p 84, [1.2.] p83-90

[2.] 電気移動の化学-電気化学入門

2007, 初版, 渡辺正 著, 日本化学会

[2.1] p 35