

### 3. 中和滴定

[目的] 中和滴定により，食酢の酸濃度を測定する。

[解説]

#### 1. 中和滴定の体積とモル濃度

中和反応は酸の  $\text{H}^+$  と塩基の  $\text{OH}^-$  とが結合して水が生成する反応である ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )。両者が同じ数ずつ反応し合った中和点付近では急激な水素イオン濃度の変化，すなわち pH の変化が見られる。したがって適当な指示薬を用いることにより，ほぼ正確に中和点をとらえることが可能である。酸 1 モルから  $\text{H}^+$  が  $n_a$  モル，塩基 1 モルから  $\text{OH}^-$  が  $n_b$  モル出るとすると，中和反応に関与した酸あるいは塩基の濃度を次式を用いて求めることができる。

$$M_a \times n_a \times V_a = M_b \times n_b \times V_b \quad (1)$$

ただし， $M_a$  は酸のモル濃度， $V_a$  は酸の体積 (ml) であり， $M_b$  は塩基のモル濃度， $V_b$  は塩基の体積 (ml) である。与えられた酸の濃度を滴定法によって決めるには，あらかじめ濃度を測定したアルカリ水溶液を用いればよい。アルカリ水溶液には，通常，水酸化ナトリウムを用いる。この溶液は空気中の炭酸ガスを吸収し，濃度変動する。したがって酸の滴定をおこなう直前にアルカリ濃度を決める必要があり，標準としてシュウ酸 ( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub> 溶液を使用する。

#### 2. 食酢の酸濃度

酢のびんのラベルには，例えば「酸濃度 5%」と表示されている。これは酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  としての，質量パーセント濃度である。

$$\text{質量パーセント濃度} = \frac{\text{溶質の質量 (g)}}{\text{溶液の質量 (g)}} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

酢酸水溶液の密度を  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) とすると，その溶液 1 l の質量は  $1000\rho$  (g) である。この酢酸のモル濃度を  $M_x$  とすると，1 l 中に含まれる酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (分子量 60.05) は  $60.05 \times M_x$  (g) であるので，質量パーセント濃度  $W_x$  は，次のように表すことができる。

$$W_x = \frac{60.05 \times M_x}{1000\rho} \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

表 1. 希酢酸の密度 (25°C)

質量%	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
4.0	1.0027
5.0	1.0041
6.0	1.0055

#### 3. 測定誤差

誤差とは真の値からのずれであり，大別すると系統誤差と統計誤差とがある。例えば中和滴定の際に，中和点の見極めが甘いと系統誤差 (ある決まった方向への数値のずれ) を引き起こす。滴定を 3 回繰り返した場合，そのばらつきが小さい程，統計誤差は小さい (データの再現性が良い) といえる。本実験ではシュウ酸と酢酸の中和滴定を行うが，それに用いる  $\text{NaOH}$  の濃度は共通であるため，希釈した後の酢酸のモル濃度を  $M_x$ ，実験 1 と実験 2 における  $\text{NaOH}$  の平均の滴定量を  $\bar{V}_{\text{NaOH}}(1)$ ， $\bar{V}_{\text{NaOH}}(2)$  とすると，次のように書ける。

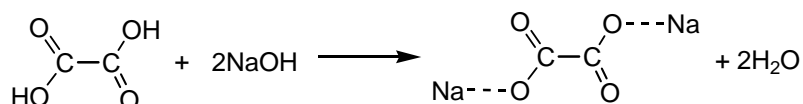
$$M_x = 0.0541 \times 2 \times \bar{V}_{\text{NaOH}}(2) / \bar{V}_{\text{NaOH}}(1) \quad (4)$$

これは，次のページの式(6)を(5)で辺々割ることにより，導くことができる。式(4)を見ると希釈後の酢酸モル濃度  $M_x$  の測定には，標準シュウ酸溶液のモル濃度 (0.0541) が元になっていることがわかる。

## [実験]

### 1. NaOH 水溶液の標定

与えられた NaOH 溶液を 25 ml ビュレットに入れる。<sup>1)</sup> 活栓部分に空気が残りやすいので注意する。一方、三角フラスコに 0.0541 M 標準シュウ酸溶液 (COOH)<sub>2</sub> をホールピペットで正確に 5 ml 入れ、さらに指示薬としてフェノールフタレイン液を 1~2 滴加える。ビュレット内の NaOH 溶液の液面の目盛を読み (目を液面の底部と同じ高さにし、最小目盛の 1/10 つまり 0.01 ml 単位まで読み) 記録しておく。三角フラスコ内の液を静かに振り混ぜながら、NaOH 溶液を滴下する。溶液全体が淡桃色に着色したときを中和点とする。直ちにビュレットの目盛を読み、使用した NaOH 溶液の体積を求める。

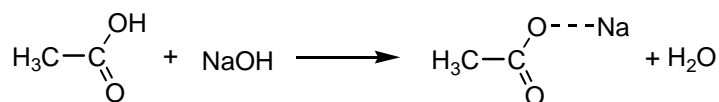


以上の操作を 3 回繰り返して行う (滴定量が 0.5 ml 以上異なるときは滴定を再度行い、信頼できるデータを 3 つ集める)。その平均値を NaOH 溶液の体積とし、式(1)により NaOH 溶液の濃度を求める。

$$\begin{aligned} \text{Acid} &= (\text{COOH})_2, & M_a &= 0.0541, & n_a &= 2, & V_a &= 5 \text{ (ml)} \\ \text{Base} &= \text{NaOH}, & M_{\text{NaOH}} & & n_b &= 1, & \text{滴定量の平均値 } \bar{V}_{\text{NaOH}}(1) & \text{(ml)} \\ & & 0.0541 \times 2 \times 5 &= M_{\text{NaOH}} \times 1 \times \bar{V}_{\text{NaOH}}(1) & & & (5) \end{aligned}$$

### 2. 食酢の酸濃度の測定

食酢を 5 ml ホールピペットで 2 回 (合計 10 ml)、100 ml メスフラスコに入れて 10 倍に希釈する。そのあとは先の操作と同様に、この希釈した食酢 5 ml を正確に三角フラスコに入れ、フェノールフタレイン液を 1~2 滴加えて滴定をおこなう。最後に加えた一滴で溶液全体が淡桃色に着色したときを中和点とし、3 回の平均値を求めて NaOH 溶液の体積とする。



食酢を純粋な酢酸と仮定して、モル濃度を式(1)から計算する。

$$\begin{aligned} \text{Acid} &= \text{CH}_3\text{COOH} \text{ (食酢の 10 倍希釈液)}, & M_x & & n_a &= 1, & V_a &= 5 \text{ (ml)} \\ \text{Base} &= \text{NaOH}, & M_{\text{NaOH}} & \text{(上で求めた値)}, & n_b &= 1, & \text{滴定量の平均値 } \bar{V}_{\text{NaOH}}(2) & \text{(ml)} \\ & & M_x \times 1 \times 5 &= M_{\text{NaOH}} \times 1 \times \bar{V}_{\text{NaOH}}(2) & & & (6) \end{aligned}$$

さらに式(3)を使って重量パーセント濃度に変換し、食酢のラベルに表示されている値と比較する。

## [課題]

1. フェノールフタレインは酸性側で無色、アルカリ性側で赤色を呈する。このような色の変化がなぜ起こるのか、説明しなさい。
2. ビュレットやホールピペットは共洗いが必要である。しかし、メスフラスコや滴定に使用する三角フラスコは共洗いしてはいけない。その理由を説明しなさい。

---

(1) 本実験で使用する NaOH は希薄 (約 0.1 M) ではあるが、腐食性なので保護メガネを必ずかけること。