

3. 中和滴定と可視吸収スペクトル

[目的] 中和反応の量的関係を学ぶ。また、中和滴定における酸塩基指示薬の使い方について考える。

[解説]

1. 中和滴定の体積とモル濃度

中和反応は酸の H^+ と塩基の OH^- とが結合して水が生成する反応である ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$)。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。中和反応に関与した酸あるいは塩基の一方の濃度がわかっているならば、次式から他方の濃度を求めることができる。

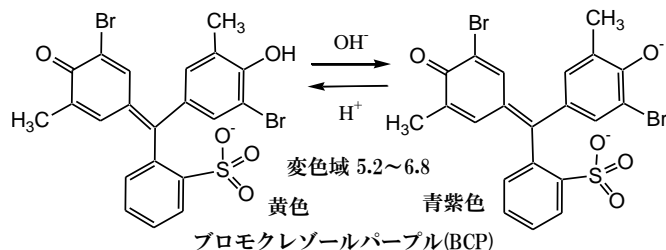
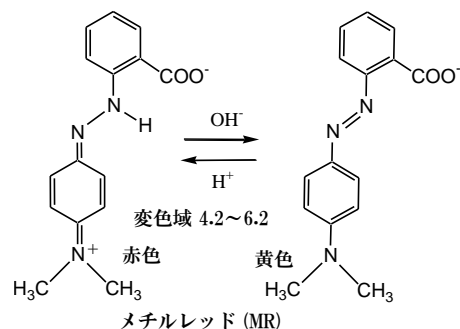
$$M_a \times n_a \times V_a = M_b \times n_b \times V_b \quad (1)$$

ただし、 M_a は酸(acid)のモル濃度、 n_a は酸 1 つから発生する H^+ の個数、 V_a は酸の体積 (ml) であり、 M_b は塩基(base)のモル濃度、 n_b は塩基 1 つから生じる OH^- の個数、 V_b は塩基の体積 (ml) である。

水酸化ナトリウム NaOH の固体は潮解性があり、質量を正確には測りにくい。またその水溶液は空気中の二酸化炭素を吸収するため、濃度が変動する。よって、机上試薬として 3 M NaOH と書かれていても、その濃度は大まかな目安にしかならない。アルカリ水溶液の濃度を滴定法によって調べるには、濃度が正確にわかっている酸の水溶液が必要となる。この点で、シュウ酸 $(COOH)_2$ は二水和物の結晶として安定に存在し、その質量を正確に測れるので、その水溶液を標準溶液として用いることができる。

2. 酸塩基指示薬の色の变化

酸塩基指示薬は pH (つまり H^+ の濃度) によって、色が変わる。色が連続的に変化する pH の範囲は、それぞれの指示薬ごとにきまっており、これを変色域という。例えば、メチルレッド (Methyl Red, MR) の変色域は 4.2~6.2 であり、これより酸性側では赤、塩基性側では黄色を呈する。これは、右図に示すような分子構造の変化が起こるためである。強い酸性溶液中では、アゾ基 ($-N=N-$) に H^+ が付加して、一方のベンゼン環がキノイド型構造 ($-\text{C}=\text{C}-$) となるため、より長波長の光を吸収する。



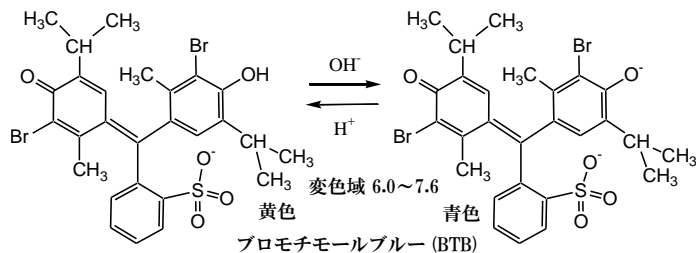
フェノールレッド (PR) の変色域は 6.8~8.4 であり、これより塩基性側では赤色である。酸性側では、酸素原子に H^+ が付加することでキノイド型構造の寄与が減るため、より短波長の光を吸収する。プロモクレゾールパープル (BCP) とプロモチモールブルー (BTB) も、PR と同類の

表 1. 酸塩基指示薬の変色域

指示薬 (およびその略号)	変色域 (pH) とその両側の色
メチルレッド (MR)	赤 4.2 ~ 6.2 黄
プロモクレゾールパープル (BCP)	黄 5.2 ~ 6.8 青紫
プロモチモールブルー (BTB)	黄 6.0 ~ 7.6 青
ニュートラルレッド (NR)	赤 6.8 ~ 8.0 黄
フェノールレッド (PR)	黄 6.8 ~ 8.4 赤
フェノールフタレイン(*)	無色 8.2 ~ 9.8 赤

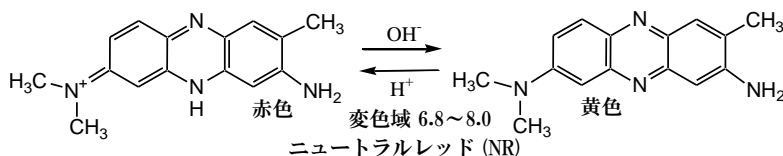
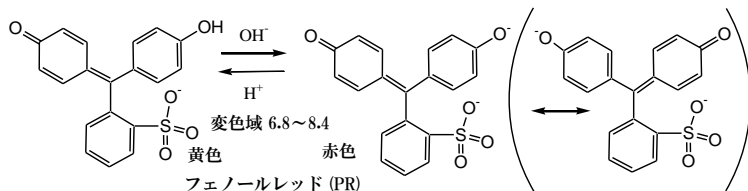
(*) 今回の実験では使用しない。

化合物である。ニュートラルレッド(NR)は酸性溶液中で複素環の窒素原子にH⁺が付加することで、キノイド型構造が生じるため、より長波長の光を吸収する。



3. 溶液の pH の調整

駒込ピペット (1 ml) を使って、1 ml が何滴になるか数えたところ、20 滴であったとすると、1 滴は約 1/20 ml であることがわかる。(あくまでも大まかに推定するための参考値である)。通常、水には空気中の CO₂ が溶けているため、中性 (pH=7) ではなく、pH=5.6 程度の弱酸性になっている。



水溶液 3 ml を試験管に入れ、それに 10⁻³M 塩酸 HCl を n 滴加えるとすると、水素イオン濃度は、(3 ml に対して追加した液の体積はほぼ無視できるので)、[H⁺] = 10⁻³ × n (1/20)/3 + 10^{-5.6}。このようにして計算した pH (= -log [H⁺]) の値を表 2 に示した。塩酸を 1 滴ずつ加えたときの、pH の変化は穏やかであることがわかる。同じ様にして、今度は水酸化ナトリウム NaOH を 1 滴ずつ加えたときの pH の推定値も計算して表 2 に示した。もし、初めの水溶液が pH=4 や 5 程度の酸性ときは、表 3 と 4 のようになると推定される。

表 2. 水溶液 (pH=5.6) 3 ml に HCl または NaOH を滴下したときの pH の推定値

追加液	1 滴	2 滴	3 滴	4 滴
10 ⁻³ M HCl	4.72	4.45	4.28	4.16
10 ⁻³ M NaOH	9.15	9.49	9.68	9.81
10 ⁻² M NaOH	10.2	10.5	10.7	10.8

表 3. 水溶液 (pH=5.0) 3 ml に NaOH を滴下したときの pH の推定値

追加液	1 滴	2 滴	3 滴	4 滴
10 ⁻³ M NaOH	8.82	9.37	9.60	9.75
10 ⁻² M NaOH	10.2	10.5	10.7	10.8

表 4. 水溶液 (pH=4.0) 3 ml に NaOH を滴下したときの pH の推定値

追加液	1 滴	2 滴	3 滴	4 滴
10 ⁻³ M NaOH	4.08	4.18	4.30	4.48
10 ⁻² M NaOH	9.82	10.4	10.6	10.8

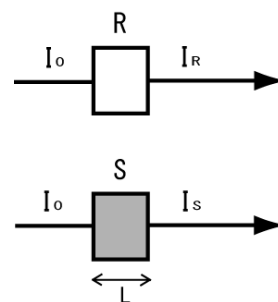
4. 可視吸収スペクトル

化合物の溶液が入ったセルに可視部の光 (波長範囲はおおよそ 400 から 800 nm) を通過させ、その波長による吸収の強弱を図示したものが、可視吸収スペクトルである。ただし、セルや溶媒による光の吸収の影響は別に測定しておき補正する。同じ強さ I₀ の単色光を、試料溶液を入れたセル (S) と溶媒だけ入れたセル (R) にそれぞれあてて、その透過光の強度 I_S と I_R との違いから、溶質による光の吸収の程度を知ることができる。これを吸光度 A で表す。

$A = \log_{10} (I_0/I)$ ただし、I は溶媒やセルによる吸収がないと仮定したときの、セル中の試料溶液を透過した光の強度である。I₀/I = I_R/I_S

また、モル吸光係数 ε は次式で定義される。ε = A/(cL)

ここで c は溶液のモル濃度であり、L は光路長である。本実験では L = 1 cm のセルを用いる。モル吸光係数 ε は濃度に依存せず、物質固有の定数とみなせる。つまり、吸光度 A は溶質の濃度 c と通過距離 L に比例する。これをランベルト・ベール (Lambert-Beer) の法則という。



吸光度の測定

[実験] 用意されている酸塩基指示薬（表 1）のうちいずれか 1 つを選び、以下の操作を行う。

1. 酸塩基指示薬の色変化

- ①指示薬（スペクトル測定用希釈液）を 3 ml ずつ 3 本の試験管に分け取る(これを A,B,C とする)。表 2~5 を参考にして、A と C の試験管にそれぞれ必要に応じて適切な濃度および量の塩酸 HCl（あるいは水酸化ナトリウム NaOH）を加えて攪拌し、A は変色域の酸性側、C は変色域の塩基性側になるようにする。¹⁾B は変色域の間になるように pH を調整し、先の 2 本とできるだけ違う色にする。
- ②試験管立てに左から順番に A, B, C の試験管を並べ、デジタルカメラで溶液の色を撮影する。²⁾
- ③ガラスセルに液 A, B, C をそれぞれ入れ、分光器（P.20）で可視吸収スペクトルを順に測定する。³⁾
- ④pH に伴う色の変化が、吸収スペクトル（特に吸収極大波長）にどのように現れているかを調べる。（可視光の波長と色の関係については P.60 参照）。

表 5. 指示薬溶液の pH の測定値*

指示薬	MR	BCP	BTB	NR	PR
pH	5.0	5.1	4.4	5.0	4.0

*濃度は NR だけ 4×10^{-4} M で、その他は 10^{-5} M.

色見本作成用、記入シート：

選んだ酸塩基指示薬 . 変色域 ~ .
 (色) (色)

	A	B	C
種別	変色域の酸性側	変色域の間	変色域の塩基性側
調整すべき pH の値	(以下)		(以上)
指示薬溶液 3 ml に滴下すべき HCl あるいは NaOH の濃度と量 (何滴か) の推定 ⁴⁾			

- 1) 指示薬液は原液のまま (HCl も NaOH も加えずに), 色見本の中の 1 つとして使用できる場合もある。びんに入っている原液の色から、それが変色域のどちら側にあるのかを、まず推定する必要がある。表 5 に、原液の pH を与えてあるが、滴びん中の溶液の pH が必ずしもそれと同じとは限らない。
- 2) 写真をとる際に溶液の色がよくわかるようにするため、試験管の下および背景に白い紙を置くとよい。まず、デジカメに SD カードが入っていることを確認し、撮影後に SD カードを取り出して、フotp リンターに差し込み、印刷する (1 グループ 1 枚)。
- 3) セルに溶液を入れるときは、7 分目位の高さまでにする。また、セルを手で持つときは、スリガラスの方を持つ。光が透過する面が濡れたり汚れていたら紙でふいてから、セルを分光器に入れる。指示薬溶液を入れたガラスセルは、スペクトル測定後、水道水で洗い蒸留水でゆすいでから戻すこと。
- 4) pH 調整用に、 10^{-3} M HCl, 10^{-3} M NaOH, 10^{-2} M NaOH の 3 本の滴びんが用意されている。表 2~4 を参考にして、目的の pH にするにはこれらのどれを使い、どの程度 (何滴) 入れればよいかおおまかに推定する。なお、これらの表に示された pH はあくまでも単純な推定値であり、実際は水溶液に HCl や NaOH を加えても、緩衝作用等によって pH の変化は推定したものよりも少なくなる。基本的には 10^{-3} M NaOH (あるいは HCl) を滴下して色変化をみながら pH を調整することになるが、もし、行き過ぎたら同じ濃度の HCl (あるいは NaOH) を加えることで戻すことができる。

2. NaOH 共通溶液の濃度測定

- ① 0.0500 M 標準シュウ酸溶液 (COOH)₂ を 25 ml ビュレット (7 ページ参照) に入れる。⁵⁾ 活栓部分に空気が残りやすいので注意する。
- ② 共通溶液として調製済みの NaOH (約 0.06 M) を、3 つの三角フラスコにホールピペット (6 ページ参照) で正確に 5 ml ずつ入れ、先に選択した指示薬 (滴定用の濃い液) を、1~2 滴加える。⁶⁾
- ③ ビュレット内のシュウ酸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、シュウ酸溶液を滴下する。溶液全体の色が変わったときを中和点とする。直ちにビュレットの目盛を読み、使用したシュウ酸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 (COOH)₂ 溶液の体積とし、NaOH 溶液の濃度を求める。

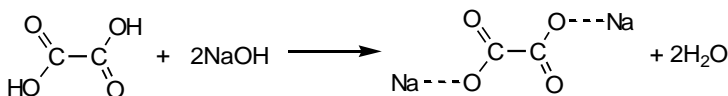
すなわち、

Acid=(COOH)₂ : $M_a = 0.0500$,

$n_a = 2$, 滴定量の平均値 \bar{V}_a (ml),

Base= NaOH : M_{NaOH} , $n_b = 1$, $V_b = 5$ (ml), を式(1)に代入すると次のようになる。

$$0.0500 \times 2 \times \bar{V}_a = M_{\text{NaOH}} \times 1 \times 5 \quad (2)$$



3. NaOH 机上試薬の濃度測定

各実験台に置いてある NaOH 机上試薬 (約 3 M) を、乾いた試験管に入れ、1 ml ホールピペットで測りとり、50 ml メスフラスコ (8 ページ参照) に入れて 50 倍に希釈する。⁷⁾ これで濃度は約 0.06 M となる。3 つの三角フラスコに、この希釈した NaOH 溶液をホールピペットで正確に 5 ml ずつ入れ、また選択した指示薬 (滴定用の濃い液) を 1~2 滴加える。先と同様に、シュウ酸標準溶液を用いて滴定を 3 回行い、その平均値から NaOH 希釈溶液の濃度を求める。そして、最終的に机上試薬の濃度を求める。

[課題]

1. ビュレットやホールピペットは、濡れている場合に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。
2. 今回の実験では使用しなかったが、フェノールフタレインを用いて NaOH 溶液をシュウ酸溶液で滴定すると、中和点付近でどのような色の変化が起こるだろうか。

5) 保護メガネを必ずかけること。

6) 指示薬は、スペクトル測定用 (うすい液) と滴定用 (濃い液) の 2 種類があるので間違わないこと。

7) よく振り混ぜて、均一な濃度の溶液にすること。