

中和滴定分析法から考察できる現象

阿 部 竜*・丸 山 耕 一・佐 藤 恒 之
佐 藤 勇 介**・伊 藤 恵

Phenomenon considered from a Neutralization titration analysis

Ryo ABE*, Koh-ichi MARUYAMA, Tsuneyuki SATO, Yusuke SATO** and Megumi ITO

(平成24年12月12日受理)

Neutralization analysis was performed by both the simulation and the experiment. They were performed by using a simulator, Model ChemLab, and a data logger (SPARK science learning system), respectively. This theme was introduced as one of inorganic chemistry experiments. The digital date of pH and temperature was observed during a neutralization reaction. The date in which the concentration's factor and heat radiation of solution were revised supplies the similar results to a simulation. It is effective that an experiment and analytical date are predicted by a simulation. Furthermore, we took the natural phenomenon accompanying a titration experiment to consideration. Fusion of empirical science and computer science is latent in this experiment theme.

Keywords : Neutralization reaction, simulation, digital data, Model ChemLab, SPARK, computer science

1. はじめに

秋田高専の物質工学科では、低学年における基礎実験的な位置づけで、物質工学基礎、分析化学実験、有機化学実験、無機化学実験、生物化学実験等の実験・実習が設定されている。この中で、分析化学実験と無機化学実験では、定量分析実験の課題が準備されている。中でも、酸とアルカリの中和反応を原理とした中和滴定分析法は、複数の課題で繰り返しとりあげられている。^[1]

中和滴定分析は、通常アルカリ性溶液中にビュレットから酸性溶液を滴下し、混合溶液の指示薬による色の変化から当量点を求める方法である。溶液のpHに対して指示薬の変色域があるため、当量点を色から見極めるという修練が要される。

近年、化学機器分析においても、デジタル収集したデータを解析する手法が、身近になってきた。ハンディタイプの端末にアナログデータを入力するだけで、デジタルデータが自動的に収集できる。この方

法を中和滴定分析法に適用すると、pHと温度の収集により、指示薬による変域の判断をする必要がなくなるため、データの精度の向上も期待できる。

本科2年生の分析化学実験において修練した定量滴定の実験技術を、3年生の無機化学実験では、デジタル収集という観点で眺めなおすことは、学生の創造力を芽生えさせる可能性がある。また、実験計画を企画する力を養えるように、シミュレータを併用させた。中和反応は、水素イオン濃度と中和熱の概念があれば、実験結果は予測できる。本科3年生であれば、当量点でのpH変化や温度変化をあらかじめ予測できる。しかしながら、その過程を予測するためにも、シミュレータの併用が有効である。

本報では、シミュレーションによる思考実験と、これとできるだけ同じ条件での中和滴定実験を行い、pHと温度のデジタルデータを解析することで得られる現象を明らかにする。また、シミュレーション結果と実験結果を比較し、これに付随する自然現象について議論する。

* 秋田高専専攻科生

** 秋田高専元学生

2. 学生実験の課題内容

2.1 シミュレーション

科学実験シミュレータ ChemLab (Model Science software 製) を用いた。本ソフトウェアは、アメリカの高等教育機関で用いられており、基礎科学分野の様々な実験課題がすでに組み込まれている。内容は三部構成になっており；

1. Introduction：実験の概要と基礎概念が述べられている。
2. Procedure：記載された内容通りに、コンピュータの画面上で、実験器具の配置や実験条件を設定する。
3. Observations：2. で得られたデータをもとに、実験結果の考察のアシストをしてくれる。

無機化学実験に導入した課題では、“中和熱 (Heat of Naturalization)” という既製のプログラムを選択した。図 1 に示したように、2. で、タスクバーより実験器具を選択し、画面上に表示させる。次に、器具を選択すると、溶液種とその液量を設定できる。この直後に一定速度で滴下が開始され、図 1 中に示したような pH & 温度 vs. 滴下量の図を描き始める。結果をデジタルデータとして取り出すこともできる。

既存のプログラムでは、3. において、中和熱 (反応エンタルピー) を計算することを主目的にしている。なお、実験器具を組みあわせてオリジナルの実験プログラムや考察内容を製作することも可能である。

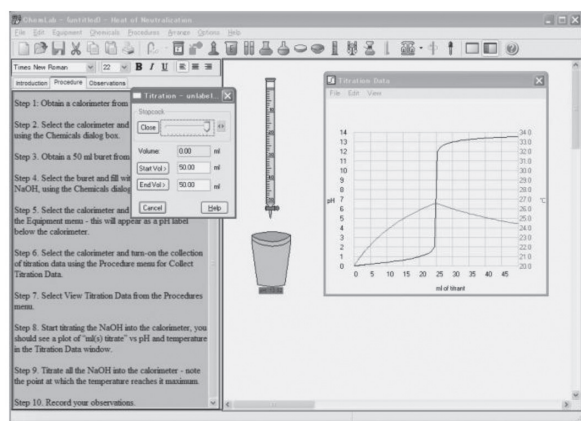


図 1 シミュレータ ChemLab の PC 画面。ビーカとビュレットを用いた中和滴定のシミュレーション。実験器具と実験条件を設定すると、実験過程がグラフに描画される。

2.2 実験配置図

シミュレーション結果を再現するための実験を企画した。通常の中和滴定実験では、指示薬による溶液の変色から当量点を得るが、本実験では、pH と温度を測定する。このために、室温を一定 (25 ℃) とし、試料槽 (ビーカ) の断熱効果を高めること、溶液を攪拌することを考慮した。100 ml ビーカの周囲を、発砲スチロール材で被覆することで、断熱効果を高めた。また、マグネティックスターラによって攪拌子を回転させることで溶液中の pH と温度を均一化した。実際には、水温が室温と等しくなるまで溶液を十分に攪拌したあとにビーカの断熱処理を施した。

1.0 N の塩酸 (HCl) 溶液 25 ml をビーカに入れ、1.0 N 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 50 ml をビュレットから滴下する。ビーカ中に、pH センサと温度センサを固定し、アナログ信号をデータロガー (SPARK PS-2008A, PASCO scientific 製) に入力した。ビュレットからの滴下は、コックの開閉を一定状態に保持する方法とし、学生実験では、ビュレットの目盛りを目視で読む方法から滴下量を決定した。また、ビーカ溶液中にフェノールフタレインを少量加え、当量点の視覚による確認も同時に行った。

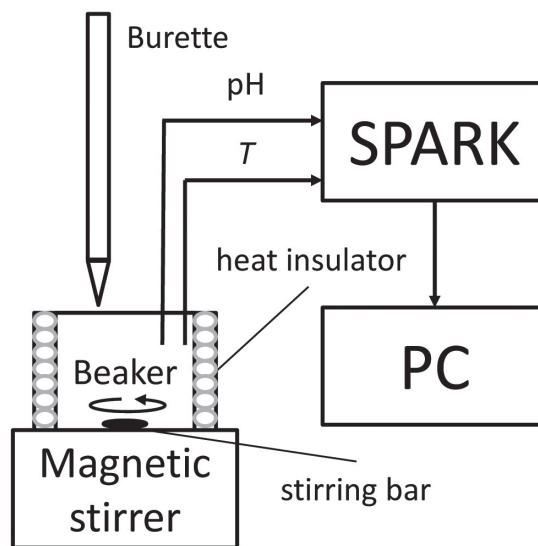


図 2 中和滴定の実験配置図。ビュレットとビーカに加え、発砲スチロール材による断熱処理と、溶液の攪拌機構を装備した。pH と温度のセンサからの信号を SPARK 端末 (+PC) でデジタル収集した。

2.3 結果と考察

シミュレーションで得られた pH と温度の理論値と、実験で収集したデジタルデータから得られるブ

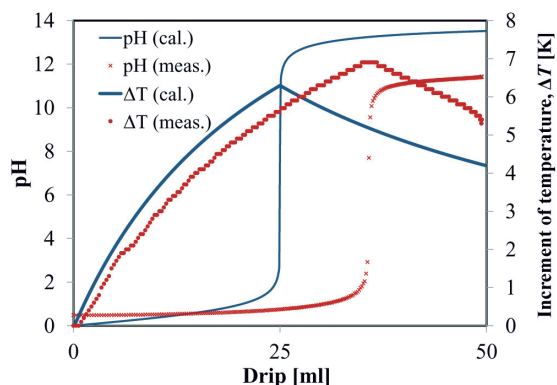


図3 pH値と温度変化の計算値と実験値の比較図。実験値は補正する前の測定したままのデータである。

ロファイルを図3に示す。実験で得られたpH曲線と温度曲線を見比べると、等量点と思われる点で、pHが最も急峻に変化し、温度が最大となる。しかしながら、NaOH溶液の滴下量が予測値（25 ml）から大きくずれることがある。また、当量点での温度増加が、理論値よりも大きくなることもある。これらは、HCl溶液とNaOH溶液のそれぞれのファクタ（ f ）に起因すると考えられる。学生実験では、この点を定性的にイメージさせた上で、当量点が理論値と実験値で一致するように、図3の横軸を便宜的に補正させた。（この補正の定量的な処理法、温度の補正法は後述する。）

シミュレータの“Introduction”では、中和反応の熱力学的な解析方法が導入されている。その概要を記す。本滴定の中和反応は、



であり、中和反応は一般的には発熱反応である。ピーカ中の閉鎖系での反応過程では、熱力学第1法則によると、

$$\Delta U = Q - W \quad \cdots (2)$$

である。ここで、 ΔU は反応前と反応後の内部エネルギー変化、 Q と W はそれぞれ、反応過程で系に加えられた熱、系が外界に対してした仕事である。

通常の化学反応は、1 atmの大気下で行われる。定圧反応では、熱量 Q は、エンタルピー H を用いて表すことができる。

$$Q = \Delta H \quad \cdots (3)$$

である。ここで、

$$\Delta H = \Delta H (\text{生成物系}) - \Delta H (\text{原料系}) \quad \cdots (4)$$

とすればよい。また、発熱量 Q は、水溶液の質量 m

[kg]と、水溶液の熱容量は水のそれとし、 c ($=4.184$ [J/(kg K)]), 温度変化 ΔT にて表すことができ、

$$Q = \Delta H = mc\Delta T \quad \cdots (5)$$

である。中和熱 ΔH_{neut} は、式(5)を用いて求めた熱量 Q を中和に要する物質質量（モル数） n で割ることにより、

$$\Delta H_{\text{neut}} = Q/n \text{ [J/mol]} \quad \cdots (6)$$

により求める。

シミュレータの“Observation”では、この原理を用いた中和熱を考察させている。当量点での水溶液の密度は、 $\sigma = 1.038$ [g/cm³]を用いるように指示されている。シミュレート結果を用いて、理論値は、

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{neut}} &= \frac{(25 + 25) \times 1.038 \times 4.184 \times (26.35 - 20.00)}{1 \times (25/1000)} \\ &= 55.16 \text{ [kJ/mol]} \quad \cdots (7) \end{aligned}$$

と、算出される。実際の実験値を用いても、これに近い値が算出される。

2.4 本課題の学生実験導入の意義

化学実験の中和滴定分析法を題材として、実験前にシミュレーションすることによる学生の実験操作および実験結果の解釈への影響と、実験過程のデータをデジタル収集することによる効果は、以下のようになる。

実験過程をあらかじめシミュレータ上でイメージ・予測できるため、円滑な実験操作が期待できる。また、実験過程において、実験が成功しているのか失敗しているのかの判断材料がある場合に、効率的な実験をすることができる。

得られた実験データを理論値と比較するためのグラフ描画法を工夫する技能を身につけることができる。本実験のように実験過程のデジタルデータが存在すると、当量点だけのデータに比べ、情報量が豊富である。このため、実験値と理論値のずれの大きさを、実験の成功/失敗の理由とするだけではなく、原因解明や実験配置や実験法の改善の考案に接続させることができる。

基礎化学、物理化学等の講義で修得する、熱化学、エンタルピーの概念を、講義に先行しての実験課題ではあるが、pHの概念とも合わせて、知識を実験から修得することができる。

3. 中和滴定分析実験に付随する現象

本実験は、高専の本科3年生を対象にした課題である。より高学年の学生実験に導入した場合には、より詳細な考察が可能となると予測する。本節ではこの観点での内容を列挙する。

3.1 ビーカの断熱処理の効果

本実験では、図2に示したように、被滴定溶液が入ったビーカの側面と下底を発泡材によって覆う方法で、簡易的に断熱処理を施した。比較のために、ビーカを裸で室温（25℃）に静置した場合を検討した。ビーカ中に27.2℃に加熱した蒸留水50 mlを300 rpmの回転速度で攪拌しながら、水温を測定した。その結果を、図4に示す。室温よりも高い水温は、ビーカの上底面や、断熱処理をしていない場合は、ビーカの側面と下底面とから、熱伝導することで水温は下降するというモデルで考える。ニュートンの冷却の法則を考えると、蒸留水の熱量 Q と温度 T の関係は、熱伝達に関与する領域の面積を S とすると、

$$-\frac{dQ}{dt} = aS(T - T_{r.t.}) \quad \cdots (8)$$

と表せる。ここで a は熱伝達率、 $T_{r.t.}$ は室温である。また、水の熱容量を c とすれば、

$$\frac{dQ}{dt} = c \frac{dT}{dt} \quad \cdots (9)$$

である。式(8)と式(9)より、水温 T の時間依存性は、

$$T(t) = (T_0 - T_r) \exp(-aSt/c) + T_r \quad \cdots (10)$$

である。式(10)を用いて、実験値をフィッティングした曲線を図4中に示した。また式(10)を用い

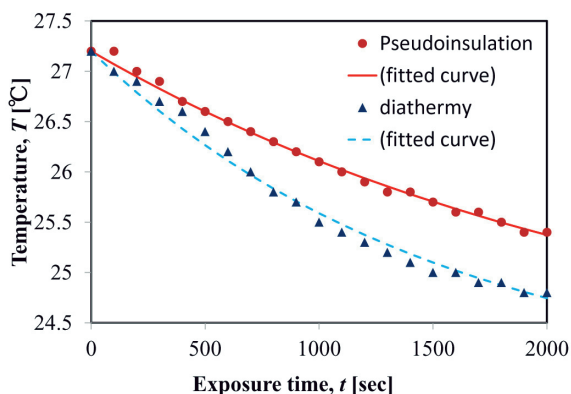


図4 ビーカ中の50 mlの蒸留水の温度変化。ビーカの断熱処理の有無を比較した。各々の実験値を式(10)よりフィッティングした。

て計算した aS/c の値は、断熱処理ありの場合 3.9×10^{-4} [1/s]、なしの場合 6.5×10^{-4} [1/s] である。このことから、今回用いた簡易的な断熱処理によって、熱伝達率をおおよそ60 %まで低減できることがわかった。

3.2 ビュレットからの溶液の滴下速度

本実験では、ビュレット内の溶液の滴下速度を適度にするために、栓の開閉状態を固定する方法とした。ビュレットに50 mlの目盛りまで蒸留水を入れた場合の、時間に対する滴下量を図5に示す。滴下量は時間に対して単調増加するが一定速度にはならなかった。この現象を考察する。

ビュレットの管の内径の断面積を S_1 、滴下口の断面積を S_2 、管の液面の位置を h （目盛りに対応する位置として定義される量）とすると、連続の式より、

$$S_1 \times (-dh) = S_2 \times v_p \times dt \quad \cdots (11)$$

である。ここで、 v_p は管内の流速である。ベルヌーイの定理より、重力加速度 g を用いて、

$$gh = v_p^2 / 2 \quad \cdots (12)$$

が成り立つ。式(11)と式(12)を用いると、

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{S_2}{S_1} \times \sqrt{2gh} \quad \cdots (13)$$

となる。ここで、 $V = S_1 h$ が滴下量であると考えることができるので、式(13)は、

$$-\frac{dV}{dt} = S_2 \times \sqrt{\frac{2g}{S_1}} \times \sqrt{V} \quad \cdots (14)$$

と書き換えられる。ここで、時刻0から t までの間に滴下量が0から V_t に変化したとすると、このときビュレットの目盛りは V_m から $V_m - V_t$ に変化する。式

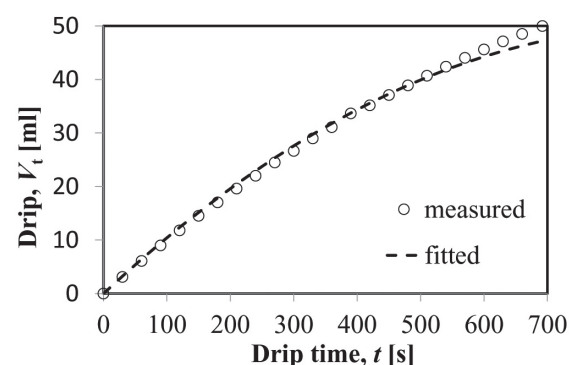


図5 ビュレットからの蒸留水の滴下量Vs.時間図。式(15)を用いて、実験値をフィッティングした曲線を合わせて示す。

(14) をこの範囲で積分することで,

$$\sqrt{V_m - V_t} - \sqrt{V_m} = S_2 \times \sqrt{\frac{2g}{S_1}} \times t \quad \cdots (15)$$

が得られる。式(15)を用いて、滴定量をフィッティングした結果を図5にあわせて示した。ここで、 $V_m = 50$ ml, $S_1 = \pi (1.19/2)^2$ cm²とした。このとき、 $S_2/S_1 \approx 33$ %であった。また、滴下が進行するにつれて、実測値と予測値の差が大きくなる。これは、ビュレットの先端の滴下口近傍の形状が流速に影響するためと考える。

3.3 水酸化ナトリウム滴下量の補正

シミュレーションでは、滴定溶液と被滴定溶液ともに、正確に1.0 Nの溶液として計算している。しかし、実験では両溶液ともに、目標の濃度からずれる。通常の滴定実験を行うように、標準試料により、各液のファクタ (f) を既知とした。

今回行った実験は、厳密には、HCl溶液 x_a ml, N_a 規定 (ファクタ f_a) と NaOH 溶液 x_b ml, N_b 規定 (ファクタ f_b) の中和反応である。したがって、当量点までに、中和反応に関与したナトリウムイオンと塩化物イオンの物質量は、

$$N_a f_a \times x_a / 1000 = N_b f_b \times x_b / 1000 \quad \cdots (16)$$

である。理論値と実験値を比較するためには、ファクタの影響を考慮する必要があることがわかる。このためには、 $f_a x_a = 25$ ml となるように HCl 溶液を準備して、 $f_b x_b = 25$ ml となるように NaOH の滴下量を補正することで、理論値との比較が可能となる。この方法で補正した滴下量を用いて表現した実験結果をシミュレーション結果と比較したものを、図6に示す。実験では、既知の $f_a (=1.333)$ と $f_b (=1.131)$ から式(16)を用いて滴定量を補正した

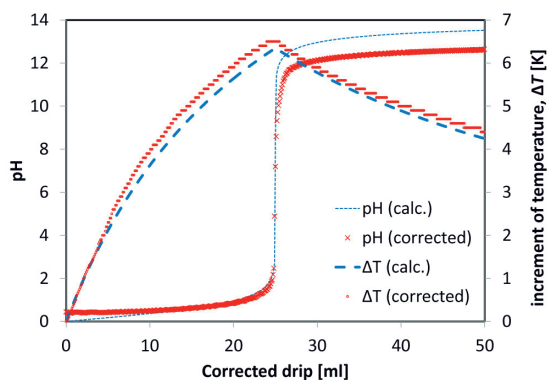


図6 滴下量(実験値)の補正值を用いたpH曲線と温度曲線の理論値との比較。

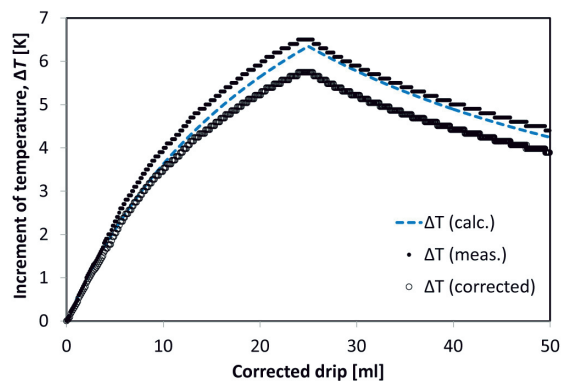


図7 補正した温度曲線。温度の各データを、中和反応に関わったイオンの物質量と溶液の容積とから、中和熱を補正する方法とした。

ところ、ほぼ25mlで当量点となった。pHの値が低い時と高い時で、理論値と一致しないのは、使用したpHセンサの測定可能範囲に依存する可能性がある。温度変化は、理論値に比べ大きくなる傾向がある。これは、温度変化が補正された滴下量から算出されているためである。データの各点までに、中和反応に関わったイオンの物質量と溶液の容積とから、中和熱を補正する必要がある。この方法で、温度増加分を算出した値を、理論値と補正前の実験値と比較した曲線を図7に示す。補正後の温度増加分は、滴定開始の直後は、理論値とほぼ等しいが、滴定の過程で時間が経過するほど、理論値よりも小さな値が得られた。これは、図4で示したように、本実験では、ピーカ内外とで、完全に断熱処理が施されていないことと、定性的には一致する結果である。

3.4 実験課題の拡大計画

本課題で用いたシミュレータ ChemLab には、高等学校レベルの基礎化学実験から、大学教養レベルの実験課題が豊富に含まれており、実験課題の操作と組み合わせることで、化学概念と化学実験操作を相補的に修得することができる。種々の実験器具と実験操作がパーツとして準備されており、画面上でこれらのパーツを組み合わせるだけで、新規実験を企画し、そのシミュレーション結果を簡単に得ることができる。

現時点では、滴下する溶液の量は、目視により測定する方法としている。滴下量を重量から換算する方法や、液滴のドロップカウンターを使用する方法で、データの自動収集が可能となる。また、SPARK システムには、各種電極センサがオプションで存在する。このため、導電率滴定などの導入が期待できる。

最先端の物質・材料研究において、材料のマクロな組織のみならず、物質のミクロな領域での分子・原子設計の分野でも、実験研究と計算機科学が融合化している。3節で挙げたような現象を解明する手続きは、このような背景が潜在する学生のための基礎実験課題としての提案と位置づけられればよいと考える。

4. まとめ

秋田高専物質工学科3年生対象の無機化学実験の課題として、酸と塩基の中和反応のシミュレーションと滴定実験の内容の導入を検討した。学生実験では、シミュレーションの基本技能を修得し、中和反応におけるpHと温度のデジタルデータ収集の技能と解析技術とを修得させる内容とした。より高度な

内容として、シミュレーションと実験結果を比較するという観点で、滴定分析に付随する現象の考察を行った上で、滴定溶液と被滴定溶液のファクタを考慮した実験結果の定量的な解析法を考察した。最先端分野の技術者に必要と思われる、実験科学と計算機科学の融合が潜在する教材開発を行った。

5. 参考文献

[1] 平成24年度無機化学実験テキスト

6. 謝辞

本報告に記載した実験課題の導入は、本校の平成24年度創造教育支援の補助金を活用して行った。ここに記して、感謝の意を表する。