

2.1. 氷点降下（4人1組）

2.1.1. 目的

溶質分子の種類ではなく、数によってのみ決まる希薄溶液の性質を**束一的性質**という。凝固点降下（あるいは融点降下）、沸点上昇、（不揮発性分子を含む）溶液の蒸気圧降下、浸透圧といった現象はいずれもこの束一的性質による。本実験では mannitol 水溶液の氷点降下を測定し、氷点降下度から mannitol の分子量を評価する。また、氷点降下度と浸透圧の関係についても考察する。

2.1.2. 材料および装置

【装置・器具】

氷点（融点）降下測定用装置 1式、デジタル温度計 1本、ビーカー 500 mL 容 3個

【試薬】

Mannitol（特級）、寒剤（工業塩）、水

2.1.3. 実験操作

- ① デジタル温度計と攪拌棒を試験管に設置する。氷水（水は少なめ）に工業塩を入れて、よくかき混ぜる（ $-15\sim-20^{\circ}\text{C}$ ）。
- ② 洗浄した後、よく乾燥させた試験管を用いて、水 20 g を 0.1 g まで精密にはかりとる (W [g])（用いる天秤の最大測定量を考慮すること！）。図 2-1-1 のように氷点降下測定用装置をセットし、寒剤を混ぜた氷でまわりから冷却する（場合によっては試料管を直接冷却液に浸しても良い）。試料液（水）をよく攪拌しつつ、精密温度計の読みを一定時間間隔（通常 30 秒程度；試料管を直接冷却液に浸した場合には 3~5 秒程度、特に冷却液の温度が -15°C 以下の場合には短い間隔で読みとる）で記録し、時間に対してプロットする。冷却とともに温度は徐々に下降し、さらに**過冷却**状態を経て氷点以下まで下降し、水が氷結し始めると、その後温度は再び急に上昇する。その後、水が全く氷結し終わるまで温度は一定となる。そこで、純水の氷点 (T_0) を図 2-1-2 にように作図して求める。凍結した試料を温浴中（湯浴は準備しておく）で暖めて溶かし、同じ液について再度測定を繰り返してその平均値を算出する。
- ③ 自動天秤で 0.9 g の mannitol を 0.1 mg まで精密にはかりとり、その重量を w_1 [g] とする。…薬包紙を用いる

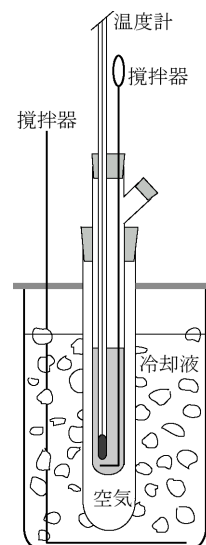


図 2-1-1 氷点降下測定装置

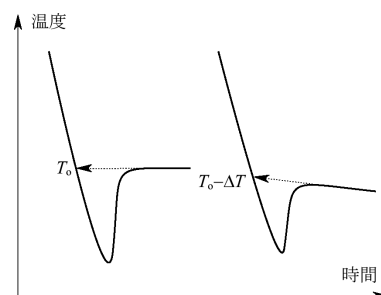


図 2-1-2 冷却曲線

- ④ w_1 [g] の mannitol を②の試料液に溶かしこみ, ②と同じ操作で, 氷点 (T_1) を求める. このとき, 溶け残りが
ないように気をつけること.
- ⑤ 再度 0.9 g の mannitol を 0.1mg まで精密にはかりとり (w_2 [g]), ④の溶液に追加し溶解させ, 同様に
して氷点 (T_2) を求める.
- ⑥ さらに 1.8 g の mannitol を 0.1mg まで精密にはかりとり (w_3 [g]), ⑤の溶液に追加し溶解させ, 同様に
して氷点 (T_3) を求める.
- $w_1, w_1 + w_2, w_1 + w_2 + w_3$ の mannitol を溶解させたときの氷点降下度: $\Delta T_1 \equiv T_1 - T_0, \Delta T_2 \equiv T_2 - T_0, \Delta T_3 \equiv T_3 - T_0$ を求める.

2.1.4. 結果の整理および考察

- ① 本実験で観測した水の凝固点降下と mannitol の分子量との関係を以下の指針にしたがって導け.

二つの相 (固相 s/液相 l) が共存するとき, 両相の水の化学ポテンシャル (μ_s, μ_l) は等しい. したがって, 圧力 (P) のもと, 純水の氷点 T_0 において, 固相及び純液相の化学ポテンシャル $\mu_s = \mu_s^\circ(T_0, P)$ 及び $\mu_l = \mu_l^\circ(T_0, P)$ は次のように関係づけられる.

$$\mu_s^\circ(T_0, P) = \mu_l^\circ(T_0, P) \quad (2.1.1)$$

一方, 重量 W (モル数 n_w) の純水に重量 w (モル数 n_1) の mannitol を溶かした場合, μ_l は次のようになる.

$$\mu_l = \mu_l^\circ(T_0, P) + RT_0 \ln X \quad (2.1.2)$$

ここで $X (X = n_w / (n_w + n_1))$ は水のもル分率である. この条件下では, 固相と液相は共存できなくなる. どのような変化が起こるか, その理由と共に述べよ.

温度が T_0 から $T_0 + \Delta T$ までわずかに変化し, 固相と溶液相が共存状態になったとき, 両相の水の化学ポテンシャルは次のように表される.

$$\mu_s = \mu_s^\circ(T_0 + \Delta T, P) = \mu_s^\circ(T_0, P) + (d\mu_s/dT) \Delta T = \mu_s^\circ(T_0, P) - s_s \Delta T \quad (2.1.3)$$

$$\mu_l = \mu_l^\circ(T_0 + \Delta T, P) + R(T_0 + \Delta T) \ln X = \mu_l^\circ(T_0, P) - s_l \Delta T + R(T_0 + \Delta T) \ln X \quad (2.1.4)$$

ここで s_s : 固相の水のモルエントロピー, s_l : 液相の水のモルエントロピーである. 両者の差: $\Delta s \equiv s_l - s_s$ は水の融解のエントロピーで $\Delta s > 0$ である. またこれは, 融解熱 (モルエンタルピー) Δh を用いれば次のように表される.

$$\Delta s = \Delta h / T_0 \quad (2.1.5)$$

一方, $\ln X$ は mannitol のモル分率 $X_1 (<< 1)$ を用いて, $\ln X = \ln(1 - X_1) \approx -X_1 \approx -n_1/n_w$ と近似できる.

以上の関係から mannitol の分子量 M を表す (7.1.6) 式を導け.

$$M = - \frac{kw}{W\Delta T} \quad (2.1.6)$$

また k の値を計算せよ. ただし $\Delta h = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする.

- ② $\Delta T_1, \Delta T_2$, 及び ΔT_3 について論じ, mannitol の分子量を求めよ.
- ③ この測定に使用した溶媒に, わずかの不純物が溶解していた場合, 上記の操作で評価した分子量はどのような誤差を受けるか考察せよ.
- ④ Mannitol が溶解している場合, 過冷却を経て水が氷結する際, 徐々に温度が下がる (図 7-1-2 右側参照).

この現象について考察せよ。

- ⑤ 氷点降下度と浸透圧との関係について以下の指針にしたがって考察せよ。純溶媒相の化学ポテンシャル $\mu_1(\text{I})$ 及び溶液相の溶媒の化学ポテンシャル $\mu_1(\text{II})$ は次のように表せる。

$$\mu_1(\text{I}) = \mu_1^\circ(T, P) \quad \mu_1(\text{II}) = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln X \quad (2.1.7)$$

ここで、溶媒(水)のみを通す隔膜をはさんで純溶媒相と溶液相が接した場合、どのような変化が起こるか。

温度一定で両相が平衡状態になるには、両相が異なる圧力の下に存在しなければならない。すなわち平衡状態の $\mu_1(\text{II})$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{II}) &= \mu_1^\circ(T, P + \Delta P) + RT \ln X \\ &= \mu_1^\circ(T, P) + (d\mu_1/dP) \Delta P + RT \ln X \\ &= \mu_1^\circ(T, P) + v \Delta P + RT \ln X \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

ここで v は水の部分モル体積 (18 cm^3) で、 ΔP を **浸透圧** とよぶ。以上の関係と①で行った考察と合わせて考え、 ΔT が 0.5°C であるような溶液の ΔP は何気圧になるか計算せよ。また、上の関係から浸透圧に関する **van't Hoff の式**: $\Delta P = CRT$ を導け。ただし C は溶質のモル濃度である。

補遺 化学ポテンシャル

1) 化学ポテンシャルと平衡

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln X \quad (X \text{ はモル分率または活量}); 2 \text{ 相系では } \mu^I = \mu^{II}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \bar{V}, \frac{\partial \mu}{\partial T} = -\bar{S} \quad \left(\mu \equiv \frac{\partial G}{\partial n} = \bar{H} - T \bar{S} = \bar{U} + P \bar{V} - T \bar{S} \right)$$

$$\text{or } d\mu = \bar{V} dP - \bar{S} dT$$

$$\therefore \mu(T + \Delta T, P + \Delta P) = \mu^\circ(T, P) + \bar{V} \Delta P - \bar{S} \Delta T + RT \ln X$$

a) 固体と液体

$$\text{solid:} \quad \mu^S(T) = \mu^{\circ S}(T)$$

$$\text{pure liquid:} \quad \mu^L(T) = \mu^{\circ L}(T) + RT \ln X = \mu^{\circ L}(T)$$

$$\text{At } T = T_m \text{ (melting point): } \mu^S(T_m) = \mu^L(T_m)$$

○ T_m より温度を上げると, 固体は溶ける!

$$\text{solid:} \quad \mu^S(T_m + \Delta T) = \mu^{\circ S}(T_m) - \bar{S}^S \Delta T$$

$$\text{pure liquid:} \quad \mu^L(T_m + \Delta T) = \mu^{\circ L}(T_m) - \bar{S}^L \Delta T$$

$$(\bar{S}^L - \bar{S}^S) \equiv \Delta \bar{S}_m = \frac{\Delta \bar{H}_m}{T} > 0, \Delta T > 0 \Rightarrow \mu^S(T_m + \Delta T) > \mu^L(T_m + \Delta T)$$

○ 圧力をかけると氷は融ける! (スケート)

$$\text{solid:} \quad \mu^S(P_0 + \Delta P) = \mu^{\circ S}(P_0) + \bar{V}^S \Delta P$$

$$\text{pure liquid:} \quad \mu^L(P_0 + \Delta P) = \mu^{\circ L}(P_0) + \bar{V}^L \Delta P$$

$$(\bar{V}^L - \bar{V}^S) \equiv \Delta \bar{V}_m < 0, \Delta P > 0 \Rightarrow \mu^S(P_0 + \Delta P) > \mu^L(P_0 + \Delta P)$$

b) 気体と液体

$$\text{gas:} \quad \mu^G(T_b) = \mu^{\circ G}(T_b)$$

$$\text{pure liquid:} \quad \mu^L(T_b) = \mu^{\circ L}(T_b) \quad T_b: \text{ boiling point}$$

○ T_b より温度を上げると, 液体は気化する!

$$\text{pure gas:} \quad \mu^G(T_b + \Delta T) = \mu^{\circ G}(T_b) - \bar{S}^G \Delta T$$

$$\text{pure liquid:} \quad \mu^L(T_b + \Delta T) = \mu^{\circ L}(T_b) - \bar{S}^L \Delta T$$

$$(\bar{S}^L - \bar{S}^G) \equiv \Delta \bar{S}_b = \frac{\Delta \bar{H}_b}{T} > 0, \Delta T > 0 \Rightarrow \mu^L(T_b + \Delta T) > \mu^G(T_b + \Delta T)$$

○ 圧力を上げると沸点も上がる! (圧力釜)

$$\text{gas:} \quad \mu^G(P_0 + \Delta P, T_b + \Delta T) = \mu^{\circ G}(P_0, T_b) + \bar{V}^G \Delta P - \bar{S}^G \Delta T$$

$$\text{pure liquid:} \quad \mu^L(P_0 + \Delta P, T_b + \Delta T) = \mu^{\circ L}(P_0, T_b) + \bar{V}^L \Delta P - \bar{S}^L \Delta T$$

$$(\bar{V}^G - \bar{V}^L) \equiv \Delta \bar{V}_b > 0, (\bar{S}^G - \bar{S}^L) \equiv \Delta \bar{S}_b > 0, \Delta P > 0 \Rightarrow \Delta T > 0 \text{ for } \mu^G = \mu^L$$

2) 凝固点降下: 純溶媒 A (モル分率: X) に溶質 B (モル分率: $Y = 1 - X$) を溶かすと...

$$\text{solid:} \quad \mu^S(T_m) = \mu^{\circ S}(T_m)$$

$$\text{solution:} \quad \mu^L(T_m) = \mu^{\circ L}(T_m) + RT \ln X = \mu^{\circ L}(T) \quad \text{固体は溶ける! (融雪剤)}$$

$$\therefore \mu^S(T_m) > \mu^L(T_m)$$

$P = \text{const.}$ の下で, $\therefore \mu^S = \mu^L$ となるには T_m が $T_m + \Delta T$ となる。

$$\text{solid:} \quad \mu^S(T_m + \Delta T) = \mu^{\circ S}(T_m) - \bar{S}^S \Delta T$$

$$\text{solution:} \quad \mu^L(T_m + \Delta T) = \mu^{\circ L}(T_m) - \bar{S}^L \Delta T + R(T_m + \Delta T) \ln X$$

$$\therefore (\bar{S}^L - \bar{S}^S) \Delta T \equiv \Delta \bar{S}_m \Delta T = R(T_m + \Delta T) \ln X$$

$$\Delta \bar{S}_m = \frac{\Delta \bar{H}_m}{T_m} > 0 \Rightarrow \Delta T < 0 \quad \text{凝固点降下}$$

$$\ln X = \frac{\Delta \bar{H}_m \Delta T}{RT_m^2 (T_m + \Delta T)} \cong \frac{\Delta \bar{H}_m \Delta T}{RT_m^2}$$

$$X = 1 - Y \left(Y = \frac{w^B M^A}{M^B w^A} \ll 1 \right), \ln(1 - Y) \cong -Y$$

$$\therefore \Delta T = - \frac{RT_m^2 w^B M^A}{(\Delta \bar{H}_m) M^B w^A} \quad \text{束一的性質}$$

3) 溶解度: A を溶質と考え, solid と liquid の平衡を考えても同じ取り扱い!

$$\ln X = \frac{\Delta \bar{H}_m \Delta T}{RT_0(T_0 + \Delta T)} = \frac{\Delta \bar{H}_m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0 + \Delta T} \right)$$

$$\Delta T > 0 \Rightarrow X \rightarrow \text{increase (when } \Delta \bar{H}_m > 0)$$

温度上昇とともに溶解度は増加する! (溶解度の温度変化)

4) 沸点上昇

純溶媒 A に B を溶かし, $P = \text{const.}$ の下で, $\mu^G = \mu^L$ となるには T_b が $T_b + \Delta T$ となる。

$$\text{pure gas: } \mu^G(T_b + \Delta T) = \mu^{\circ G}(T_b) - \bar{S}^G \Delta T$$

$$\text{liquid: } \mu^L(T_b + \Delta T) = \mu^{\circ L}(T_b) - \bar{S}^L \Delta T + R(T_b + \Delta T) \ln X$$

$$\therefore (\bar{S}^G - \bar{S}^L) \Delta T \equiv \Delta \bar{S}_b \Delta T = -R(T_b + \Delta T) \ln X$$

$$\Delta \bar{S}_b = \frac{\Delta \bar{H}_b}{T_b} > 0 \Rightarrow \Delta T > 0 \quad \text{束一的性質}$$

5) 純溶媒と溶液

$$\text{pure liquid: } \mu^L(P_0)$$

$$\text{solution: } \mu^{\text{Sol}}(P_0) = \mu^L(T_0, P_0) + RT \ln X \quad \therefore \mu^L(P_0) > \mu^{\text{Sol}}(P_0)$$

$X \rightarrow 1$ に近づくようになるまで, pure liquid から solution 側へ溶媒が移行する。

平衡化の別の方法として, $T = \text{const.}$ の下で, solution の P_0 を $P_0 + \Delta P$ とする。

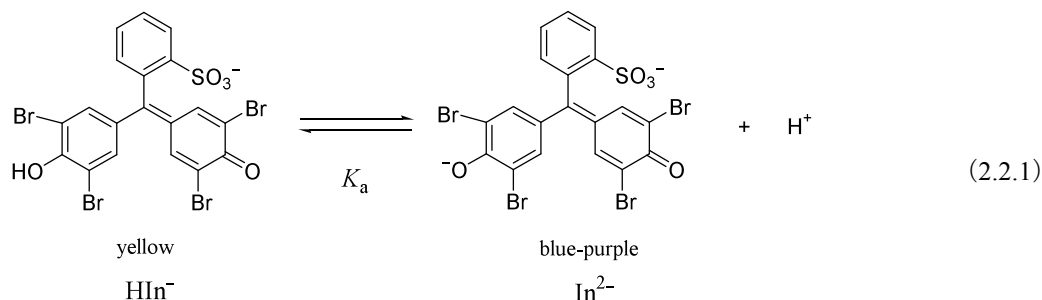
$$\mu^L(P_0) = \mu^{\text{Sol}}(P_0 + \Delta P) = \mu^L(P_0) + \bar{V}^L \Delta P + RT \ln X$$

$$\Delta P = -\frac{RT \ln X}{\bar{V}^L} \cong \frac{YRT}{\bar{V}^L} = CRT \quad \text{束一的性質}$$

2.2. 酸解離に伴う吸収スペクトル変化（4人1組）

2.2.1. 目的

酸塩基指示薬の pH による色の変化は、指示薬の酸解離によるモル吸光係数 ϵ の変化に起因する。例えば、bromophenol blue (BPB) は以下の酸解離平衡にあり、OH 基の解離によりその電子供与性が強まるため、吸収極大が長波長側にシフト(深色移動)し、その ϵ が増大(濃色効果)する。本実験では、BPB の可視吸収スペクトルの pH 変化から、その pK_a を評価し、**等吸収点 (isosbestic point)** の意味を理解することを目的とする。



2.2.2. 材料および装置

【装置・器具】

自記分光光度計 1台, 分光用ガラスセル 2個, pH メータ 1台, マグネティックスターラ 1台, 回転子 1個, メスフラスコ 100 mL 容 1個: 25 mL 容 10個, メスピペット 10 mL 容 1本, ホールピペット 5 mL 容 1本, ビーカー 100 mL 容 8個: 500 mL 容 2個, メスシリンダ 500 mL 容 2本: 50 mL 容 2本, 試薬瓶 100 mL 容 10個

【試薬】

BPB エタノール溶液(0.04g/100 mL), クエン酸, Na_2HPO_4 , HCl, pH 標準液(4, 7)

2.2.3. 実験操作

- ① BPB エタノール溶液(0.04%) 6.0 mL に水を加え、100.0 mL にする。
表 2-2-1 を参考に pH 3.0, 3.6, 4.0, 4.4, 4.8, 6.0, 及び 7.0 の McIlvaine 緩衝液をそれぞれ約 50 mL ずつ調製する。また、0.1 M HCl 水溶液を約 50 mL 調製する
- ③ ①で作成した BPB 溶液 5.0 mL を正確にはかり、0.1 M HCl 水溶液で正確に 25.0 mL にする。
- ④ ③の操作において、0.1 M HCl 水溶液の代わりに②で作成した緩衝液を用いて、それぞれ③と同様に BPB 溶液を調製する。

表 2-2-1 McIlvaine 緩衝液の調製法

pH	2.2	3.0	3.2	3.6	4.0	4.4	4.8	5.0	6.0	7.0
0.01 M クエン酸 (mL)	19.60	15.89	15.06	13.56	12.29	11.18	10.14	9.70	7.37	3.53
0.02 M Na_2HPO_4 (mL)	0.40	4.11	4.94	6.44	7.71	8.82	9.86	10.30	12.63	16.47

- ⑤ 分光光度計の D_2 および W ランプの切り替え波長を 350 nm に設定し、吸光度測定範囲を $0-1$ に設定する。③並びに④で調製した8種の BPB 溶液のそれぞれについて、分光光度計及び分光用ガラスセルを用い、 650 nm から 350 nm の吸収スペクトルを記録する。BPB 溶液の吸収スペクトル測定に際しては、その測定溶液でセルを共洗いしたのち、適当量の測定溶液をセルに移す。なお、対照液としては、純水を用いる(本来は用いた緩衝液を用いる)。
- ⑥ 吸収スペクトル測定後、③並びに④で調製した BPB 溶液の pH を測定し記録する。

2.2.4. 結果の整理および考察

- ① BPB は 0.1 M HCl 水溶液 ($\text{pH} \ll \text{p}K_a$; 溶液 a) 及び $\text{pH}7$ 緩衝液中 ($\text{pH} \gg \text{p}K_a$; 溶液 b) では、それぞれ全て HIn^- 型及び In^{2-} 型で存在すると考えられる。 In^{2-} 型の最長極大吸収波長付近の波長 (λ) における吸光度 (A_λ) を、溶液の pH に対してプロットせよ(図 2-2-1, 2-2-2)。また、BPB の a 及び b 溶液の吸光度をそれぞれ $A_{\lambda,a}$ 及び $A_{\lambda,b}$ とするとき、

$$\log\left(\frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]}\right) = \log\left\{\frac{(A_\lambda - A_{\lambda,a})}{(A_{\lambda,b} - A_\lambda)}\right\} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (2.2.2)$$

となることを示せ。この関係を基に $\log\left\{\frac{(A_\lambda - A_{\lambda,a})}{(A_{\lambda,b} - A_\lambda)}\right\}$ を pH に対してプロットし、そのプロットから $\text{p}K_a$ を求めよ(図 2-2-3)。

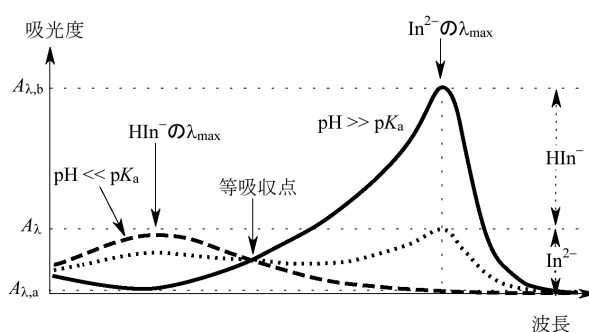


図 2-2-1 BPB の吸収スペクトル

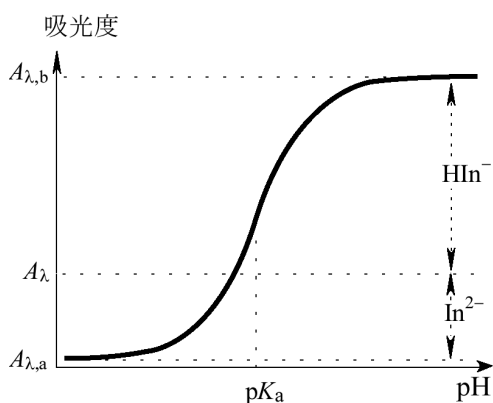


図 2-2-2 ある波長(λ)における吸光度の pH 変化

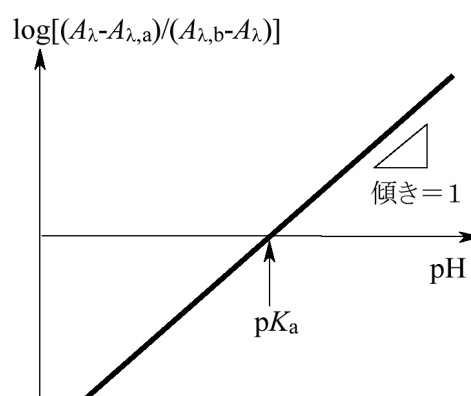


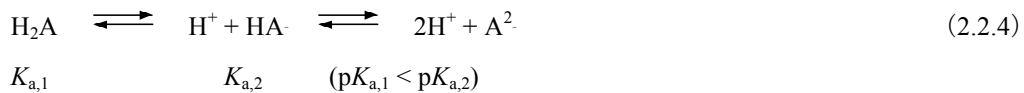
図 2-2-3 吸光度の pH 変化の解析

② BPB の a 及び b 溶液の交点(等吸収点)の波長を求めよ。また、この波長では他の pH における同濃度の BPB 溶液の吸収スペクトルもこの点を通ることを理論的に示し、このことを実験的に確認せよ。実験値が理論的予測と一致しなかった場合には、その理由を考え、それを基に①の $(A_i - A_{i,a}) / (A_{i,b} - A_i)$ 値を補正し再解析せよ。

③ 紫外-可視領域に吸収をもつ二塩基酸 H_2A が次のように同時に2つのプロトンが関与する1段階の酸解離平衡にあると仮定し(実際にはこのような現象はまれである)、この H_2A について本実験と同様の測定を行った場合、 $(A_i - A_{i,a}) / (A_{i,b} - A_i)$ vs. pH プロットはどのようなようになるか考察せよ。



④ H_2A が次のように連続する2段階の酸解離平衡にあると仮定した場合(多塩基酸においてこのような現象はよく見られる)、吸光度と pH の関係、および等吸収点について、(1) $pK_{a,1}$ と $pK_{a,2}$ が十分離れている場合と、(2) 近接している場合に分けて考察せよ。

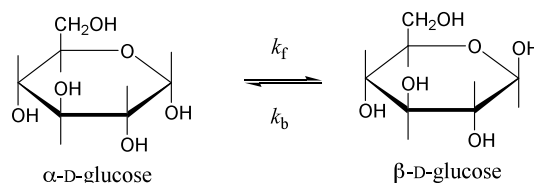


⑤ この実験で用いた光源は何か。また紫外線領域で用いる光源並びにセルはどのようなものか。またその理由を簡単に述べよ。

2.3. 一次反応速度 (8人1組)

2.3.1. 目的

Glucose は光学活性で、その α 型(あるいは β 型)を水に溶解すると右のような反応により平衡状態に移行する。このため溶液の旋光度が変化する(変旋光: mutarotation)。本実験ではこの変旋光を測定し、一次反応速度式に基づいてその反応を解析する。



2.3.2. 材料および装置

【装置・器具】

旋光計 1台, 旋光度測定セル(ガラスセル光路長 0.1 dm) 1個, 記録計 1台, pHメータ 1台, ホールピペット 10 mL 容 5本, ビーカー 100 mL 容 7個

【試薬】

α -D-glucose, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , pH標準液(4, 7)

2.3.3. 実験操作

- ① $0.2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ と $0.2 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ を混合して pH 7.8 の 0.2 M リン酸緩衝液を 100 mL 作成する。これを溶液Aとする。
- ② α -D-glucose 0.50 g を精密にはかりとる。
- ③ 旋光計の測定準備をし、記録計の感度を適切に設定する。
- ④ 旋光度測定セル(0.1 dm)に溶液Aを入れ(または何も入れずに)、ナトリウムのD線を測定波長として、旋光度を測定する。このときの記録計の読みをゼロレベルとする。また時間軸は“あそび”がないよう設定しておく。
- ⑤ 溶液Aを正確に 10.0 mL はかり、 100 mL 容ビーカーに入れる。これに②の α -D-glucoseを加えて、ガラス棒ですばやく攪拌・溶解し、同時に記録計の時間軸をスタートさせる。さらに、すばやくその溶液を旋光度測定セルに入れ、旋光角の経時変化を記録する。反応開始時刻($t = 0$)は、記録計をスタートさせた時とする。測定は旋光角の時間変化がほぼなくなる(平衡に達する)まで続ける。
- ⑥ 溶液Aを水で希釈して $0.05, 0.10, 0.15 \text{ M}$ とし、それぞれの希釈液 10.0 mL をとり、⑤と同様に旋光角の経時変化を記録する。

2.3.4. 結果の整理および考察

- ① $A \rightarrow B$ の非可逆な一次反応を考える。この場合の速度式は次式で表される。

$$\frac{d[A]_t}{dt} = -k[A]_t \quad (2.3.1)$$

ここで $[A]_t$ は反応開始後の時間 t における A の濃度で、 k は反応速度定数である。これを積分して初期条件 ($t = 0$ で $[A]_t = [A]_0$; $[A]_0$ は A の初濃度) を考慮すると、

$$\ln([A]_t/[A]_0) = -kt \quad (2.3.2)$$

となり、この反応の半減期 (τ) は $\tau = (1/k) \ln 2$ で与えられる。いま、何らかの手法で A 及び B の濃度に比例した t における物理量 P_t ($P_t = p_A[A]_t + p_B[B]_t$; p_A 及び p_B はそれぞれの比例係数) を観測したとすると、次の一次反応解析の基本式が得られることを示せ。

$$\ln \frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = kt \quad (2.3.3)$$

ただし、 $P_0 = p_A[A]_0 + p_B[B]_0$; $P_\infty = p_A[A]_\infty + p_B[B]_\infty$ ($[A]_0$, $[B]_0$ 及び $[A]_\infty$, $[B]_\infty$ は $t = 0$ 及び $t = \infty$ における A, B の濃度) である。さらに、ある時間 t における物理量 P_t とそこから一定時間 Δt 後の物理量 $P_{t+\Delta t}$ の間には次の関係があることを示せ。

$$\ln |P_t - P_{t+\Delta t}| = -kt + \text{const} \quad (2.3.4)$$

② A \rightleftharpoons B が可逆な一次反応である場合、その速度式は次式で表される。

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k_f[A]_t - k_b[B]_t \quad (2.3.5)$$

ここで k_f 及び k_b は正方向及び逆方向の反応速度定数である。初期条件: $t = 0$ で $[A]_t = [A]_0$, $[B]_t = 0$ の下で (2.3.5) 式を積分し、(2.3.6) 式を導け。

$$\ln \left\{ \frac{(k_f + k_b)[A]_t - k_b[A]_0}{k_f[A]_0} \right\} = -(k_f + k_b)t \quad (2.3.6)$$

- ③ k を緩衝塩濃度に対してプロットし、 k に対する緩衝塩濃度が及ぼす効果について考察せよ。
- ④ k と α_0 及び適当な t における α の値を用いて、(2.3.3) 式をもとに α ($t = \infty$ の α) を評価せよ。
- ⑤ 光学活性物質を含む溶液の旋光度 α は、光の波長、温度、濃度 (C)、溶媒の種類、光が通る液層の厚さ (l) によって変化する。相互の比較に便利な量として、温度 t °C、測定波長 λ (通常測定波長はナトリウムの D 線 (589.0 nm + 589.6 nm) を用いることが多く、その場合は D と表記する) における比旋光度 $[\alpha]_\lambda^t$ は次のように定義される。

$$[\alpha]_\lambda^t = 100\alpha / Cl \quad (2.3.7)$$


ここで、 C [g/100 cm³], l [dm] の単位を用いる。④で求めた α_0 及び α の値から α -D-glucose と α 体/ β 体平衡混合物の比旋光度 $[\alpha]_D^t$ を計算せよ。また、 β -D-glucose の $[\alpha]_D^{20}$ を +18.7° とするとき、平衡状態での $[\beta]/[\alpha]$ 比 ($= k_f/k_b$) = K (K : 平衡定数) を求めよ。これと k 値 ($= k_f + k_b$) から k_f と k_b を分離評価せよ。

他の緩衝塩濃度のデータについても、⑤と同様にして平衡定数 K を求め、 K が緩衝塩濃度にどのように依存するか明らかにする。③の結果と併せて緩衝塩の変旋光反応に及ぼす効果と役割について考察せよ。


補遺 1 旋光計データ取り込み法

AD 変換器 Wavethermo[®]用ソフトを所定のパソコンに install

設定 入力レンジ ラインチャンネル番号を指定し, ±1.0 V を選択
測定速度 1 s であることを確認
チャート速度 1 min/div を選択

データ読み込み開始 (glc に緩衝液を加えたとき) を指令 (左上の  ボタンをクリック)

電圧 vs. 時刻データが表示される (旋光計は 1°V^{-1} で出力されているので, 表示数値の単位は $^\circ$)

終了するときは, (左上の  ボタンをクリック)

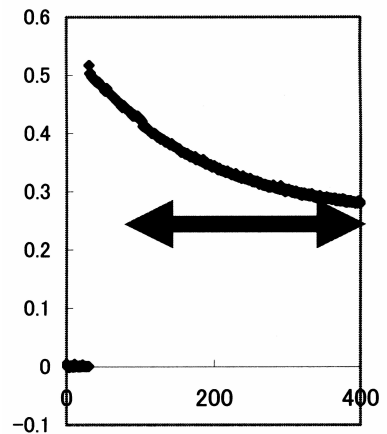
ファイルを CSV 形式で保存 (間引き 1/1, 全範囲)

補遺 2 Excel[®] Solver での非線形回帰法

csv ファイルを Excel[®] で開く. このデータには, A 列に時刻, B 列に実測旋光度 $[A]_t$ が入る.

A 列の右隣に, 列を挿入し, 反応開始からの時間 (秒) を書き入れる (実測値が C 列となる).

B, C 列を選択し, グラフを挿入する. (右図: 最初 30 s 程度, 縦軸の値が 0 であるが, これは, 緩衝液にグルコース粉末を溶かし, 攪拌している時間域である.



このグラフの赤矢印の範囲内で, 非線形最小自乗法にて反応速度解析を行う. 式(7.7.6)より

$$[A]_t = a + b \exp(-ct)$$
$$a = \frac{k_b[A]_0}{k_f + k_b} = [A]_\infty, b = \frac{k_f[A]_0}{k_f + k_b} = K[A]_\infty, c = (k_f + k_b)$$
$$\left([A]_0 = a + b, k_f = \frac{bc}{a + b}, k_b = \frac{ac}{a + b} \right)$$

以下, G2 セル= a , G3 セル= b , G4 セル= c とし, データは 2 行目から始まる場合を想定して説明する.
D2 セルに, 上記の解析式を下記のように入れる

$$= \$G\$2 + \$G\$3 * EXP(-\$G\$4 * B2)$$

また, E2 セルに, 実測値 (C 列) と計算値 (D 列) の差の二乗を計算させる.

$$=(C2-D2)^2$$

この二つのセルをドラッグし、データ数分、コピーする。

ここで、理論曲線をグラフ化する。

グラフのプロットエリアにカーソルを合わせ、右クリック
 元のデータ(選択)→系列(選択)→追加(選択)
 D列の計算値に相当するセルを指定
 OKをおす。

このとき、G2からG4の値を変えると、グラフ上の理論曲線が変化する。

空白セルに $\sum (Cn - Dn)^2$ を定義する(ここではG7セルに入れるものとする)。

このとき、データは、上の図の⊕内のデータに限るよう設定する。

ツール→ソルバー

目的セル	G7に指定
目標値	最小値を選択
変化させるセル	G2からG4をセル指定
実行	結果が表示される (G2からG4は、最適な数値に置き換わっている)

補遺 3

1) 非可逆 1 次反応 $A \rightarrow B$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (1)$$

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t=0}^{t=t} k dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad (2)$$

$$\text{at } t = t: P_t = p_A[A] + p_B[B] \quad (3)$$

$$\text{at } t = 0: P_0 = p_A[A]_0 + p_B[B]_0$$

$$\text{at } t = \infty: P_\infty = p_A[A]_\infty + p_B[B]_\infty$$

$$P_0 - P_\infty = p_A([A]_0 - [A]_\infty) + p_B([B]_0 - [B]_\infty) = (p_A - p_B)([A]_0 - [A]_\infty)$$

$$P_t - P_\infty = p_A([A] - [A]_\infty) + p_B([B] - [B]_\infty) = (p_A - p_B)([A] - [A]_\infty)$$

$$\ln\left(\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty}\right) = \ln\left(\frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty}\right) = \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \quad (\because [A]_\infty = 0) \quad (4)$$

P. あるいは P₀ が不明の場合はどうするか? Guggenheim plot $\Delta t \approx \tau \sim 2\tau$

$$\text{at } t = t + \Delta t: P_{t+\Delta t} = p_A [A]_{t+\Delta t} + p_B [B]_{t+\Delta t}$$

$$P_t - P_{t+\Delta t} = p_A ([A] - [A]_{t+\Delta t}) + p_B ([B] - [B]_{t+\Delta t}) = (p_A - p_B) ([A] - [A]_{t+\Delta t}) \quad (5)$$

$$[A] - [A]_{t+\Delta t} = [A]_0 [\exp(-kt) - \exp\{-k(t+\Delta t)\}] = [A]_0 \{1 - \exp(-k\Delta t)\} \exp(-kt)$$

$$\therefore \ln |P_t - P_{t+\Delta t}| = -kt + C \quad C = \ln \{p_A - p_B [A]_0 [1 - \exp(-kt)]\} \quad (6)$$

2) 可逆 1 次反応 $A \rightleftharpoons B$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f [A] + k_b [B] = -(k_f + k_b) [A] + k_b [A]_0 = -k [A] + k [A]_0 \quad (7)$$

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{k[A] - k_b [A]_0} = \int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{d(k[A] - k_b [A]_0)} \frac{d(k[A] - k_b [A]_0)}{k[A] - k_b [A]_0} = - \int_{t=0}^{t=t} k dt$$

$$\ln(k[A] - k_b [A]_0) - \ln(k_f [A]_0) = -kt \quad (8)$$

$$\text{at } t = \infty: \frac{d[A]}{dt} = -k_f [A]_\infty + k_b [B]_\infty = 0$$

$$\frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_f}{k_b} = K \quad \therefore [A]_\infty = \frac{k_b}{k} [A]_0 \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} \right) = \ln \left(\frac{k_f [A]_0}{k[A] - k_b [A]_0} \right) = kt = \ln \left(\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} \right) \quad (10)$$

$$\frac{k[A] - k_b [A]_0}{k_f [A]_0} - \frac{k[A]_{t+\Delta t} - k_b [A]_0}{k_f [A]_0} = \exp(-kt) - \exp\{-k(t+\Delta t)\}$$

$$[A] - [A]_{t+\Delta t} = \frac{k_f [A]_0}{k} \{1 - \exp(-k\Delta t)\} \exp(-kt)$$

$$\ln |P_t - P_{t+\Delta t}| = \ln \left\{ p_A - p_B \left([A] - [A]_{t+\Delta t} \right) \right\}$$

$$= -kt + \ln \left\{ p_A - p_B \left| \frac{k_f [A]_0}{k} \{1 - \exp(-k\Delta t)\} \right. \right\} \quad (11)$$

3) P_t および P_0 の評価

(4), (8) 式より

$$\ln \left(\frac{P_0 - P_\infty}{P_{t+\Delta t} - P_\infty} \right) - \ln \left(\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} \right) = \ln \left(\frac{P_t - P_\infty}{P_{t+\Delta t} - P_\infty} \right) = k\Delta t \quad (12)$$

$$\frac{P_t - P_\infty}{P_{t+\Delta t} - P_\infty} = \exp(k\Delta t)$$

$$P_\infty = \frac{P_t - P_{t+\Delta t} \exp(k\Delta t)}{1 - \exp(k\Delta t)} = (p_A - p_B) [A]_\infty + p_B [A]_0 \quad (13)$$

$$\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = \exp(kt)$$

$$P_0 = P_\infty + (P_t - P_\infty) \exp(kt) = p_A [A] \quad (14)$$

4) K , k_f , k_b の評価

$$P_\infty = (p_A - p_B) [A]_e + p_B [A]_b = p_A [A]_b + (p_B - p_A) [B]_e \quad (15)$$

$$P_0 = p_A [A]_b$$

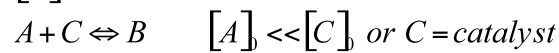
$$P_B = p_B [A]_b$$

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{P_0 - P_\infty}{P_\infty - P_B} = \frac{k_f}{k_b} \quad (16)$$

$$k = k_f + k_b = (1 + K) k_b \quad (17)$$

5) 擬一次反応

$$k = k' [C]$$



6) 旋光度

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{cl} \quad \therefore \alpha = \frac{[\alpha]_D cl}{100} \quad c = 10 \times 0.50 \left(\frac{g}{100mL} \right), l = 0.1 dm$$

2.4. 電解質溶液（4人1組）

2.4.1. 電気伝導率概説

電解質溶液は、その溶液中で解離したイオンの移動により電気伝導性を示す。この電解質溶液の電気伝導率 (L : 単位 S あるいは Ω^{-1}) は溶液抵抗 (R : Ω) の逆数であり、電極表面積 (A : cm^2) の電極間距離 (l : cm) を用いて次のように与えられる。

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{K} \quad (2.4.1)$$

ここで定数 κ を比伝導率 (S cm^{-1}) といい、伝導率測定セルに固有な値 $K (=l/A)$ をセル定数 (cm^{-1}) とよぶ。また単位電解質濃度あたりの比伝導率をモル伝導率 (Λ : $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$) といい、モル濃度 C を用いるとき次式で表される。

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C} = \frac{1000KL}{C} \quad (2.4.2)$$

電解質溶液の Λ は一般に電解質濃度が高くなるにつれて減少する。この原因としては、電解質濃度の増大に伴い、①イオン間の相互作用が著しくなることと、②電解質の解離度 α が減少すること、の2つのことが考えられる。強電解質においては①が、弱電解質では②が重要な要因となる。しかし、電解質は無限に希釈した極限では完全に解離した状態となり、またイオン間の相互作用は無視できるほど小さくなるので、強電解質、弱電解質を問わず、その Λ は電解質固有のある値をとることになる。この値を無限希釈モル伝導率といい Λ^∞ で表す。この極限における Λ は電解質を構成するイオン種の無限希釈モル伝導率 (λ : $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$) の和として(2.4.3)式のように表すことができる。表 2-4-1 に、いくつかのアニオンとカチオンについて λ を挙げてある。

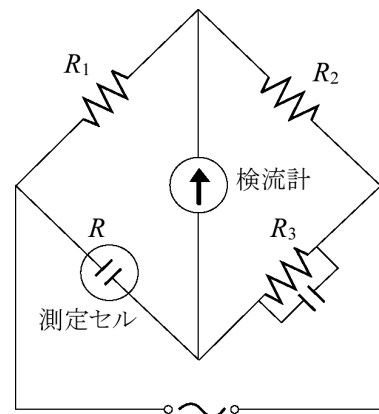
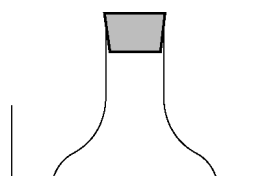


図 2-4-1 電気伝導率測定回路

$$\Lambda^\infty = \sum_j \lambda_j^\infty \quad (2.4.3)$$

表 2-4-1 イオンの無限希釈モル伝導率 (25°C)

Cation	$\lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Anion	$\lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	349.8	OH^-	198
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	CH_3COO^-	40.9



通常 L の測定には図 2-4-1 の Wheatstone ブリッジ型の回路 (Kohlrausch ブリッジ) を用いる。 R_1 、 R_2 及び R_3 は精密な可変抵抗である。測定中の電解反応による分極効果を防ぐために適当な交流波を用い、これを AC 間に与え、BD 間に電流が流れない (平衡点となる) ように可変抵抗を調節したとき、 $R = \frac{R_1 R_3}{R_2} = \frac{1}{L}$ となる。この場合、電極-溶液間の電気容量を考慮する必要があるため、通常 R_3 には適当な容量のコンデンサーを並列に接続し、平衡点が明瞭に得られるようにする。また、伝導率測定セルは通常図 2-4-2 のような表面に白金黒をつけた2つの白金電極を固定したビン型のものを使用する。このセルの K の測定には、通常 κ 既知の標準溶液として KCl 溶液を用いる。

2.4.2. 弱酸のモル電気伝導率測定

2.4.2.1. 目的

電気伝導率の基本的測定法を習熟し、弱酸のモル伝導率の濃度依存性からその解離定数を測定する。また、比伝導率、モル伝導率、無限希釈モル伝導率等の相互の関係について理解する。

2.4.2.2. 材料および装置

【装置・器具】

電気伝導率測定装置 1台、白金黒をつけた電気伝導率測定セル 1個、恒温槽 1台、ホールピペット 50 mL 容 7本、メスフラスコ 100 mL 容 6個:50 mL 容 1個

【試薬】

CH₃COOH, 0.010 M KCl 標準溶液

2.4.2.3. 実験操作

- ① 1/16, 1/32, 1/64, 1/128, 1/256, 1/512, 1/1024 M の CH₃COOH 溶液を 100mL ずつ調製する (1.2.3.3.節参照)。
- ② 0.010 M KCl 標準溶液を測定液とし、この測定液で伝導率測定セルをよく共洗いのち、電極が十分浸るまで測定液を入れる。これを温度 25.0 °C の恒温槽につけ温度平衡に達した後、セルを図 2-4-1 のように回路につなぎ、伝導率測定装置を用いてその抵抗 R を見積もる。さらに測定液を新しくして同じ操作を繰り返し厳密な R を決定する。この場合、閉回路にしてから R 測定までの電解時間を出来る限り短くする。(2.4.1)式を用いてこの R からセル定数 K を求める。ただし、0.01 M KCl 標準溶液の 25 °C における κ は 0.0014087 S cm⁻¹ である。
- ③ 次に濃度の高い CH₃COOH 溶液から順に、それぞれを測定液として②と同様に R を測定し、②で評価したセル定数 K を用いて、CH₃COOH 溶液のモル伝導率 Λ を決定せよ。

2.4.2.4. 結果の整理および考察

- ① 弱電解質溶液中でその電解質は解離度 α だけ解離しているが、無限希釈ではその全てが解離する ($\alpha = 1$)。したがって、ある濃度におけるモル伝導率 Λ は次式で表される。

$$\Lambda = \alpha\Lambda^\infty \quad (2.4.4)$$

いま弱電解質 AB が $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ と解離する場合, その解離定数 (K_d) は次のように表される.

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C \quad (2.4.5)$$

(2.4.4) 式及び (2.4.5) 式より K_d と Λ は次の関係にある.

$$K_d = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda^\infty (\Lambda^\infty - \Lambda)} \quad (2.4.6)$$

$$\Lambda C = K_d \Lambda^\infty{}^2 \left(\frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{\Lambda^\infty} \right) \quad (2.4.7)$$

低濃度の CH_3COOH 溶液の Λ をその濃度 C に対してプロットし, $C \rightarrow 0$ に外挿し Λ を評価すれば, (2.4.6) 式にしたがって K_d を評価できる. しかし, 極低濃度での Λ の測定は比較的困難で, 本実験では必ずしも Λ の評価に相応しい濃度ではない. そこで (2.4.7) 式にしたがって, 図 2-4-3 のように ΛC を $1/\Lambda$ に対してプロットし, K_d 及び Λ を評価せよ. またここで評価した値を文献の K_d 値 (1.76×10^{-5}), 及び表 2-4-1 の H^+ と CH_3COO^- の無限希釈モル伝導率 λ から (2.4.3) 式により計算した CH_3COOH の Λ と比較し, 考察せよ.

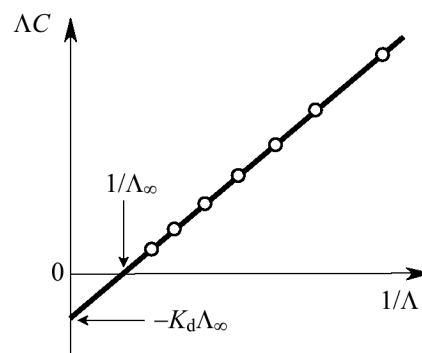


図 2-4-3 弱酸の Λ の濃度依存性の解析

② 表 2-4-1 の K^+ と Cl^- の無限希釈モル伝導率 λ から (2.4.2) 及び (2.4.3) 式を用いて評価される κ と, ここで用いた 0.01 M KCl 標準液の κ との差について考察せよ.

2.4.3. 伝導度滴定

2.4.3.1. 目的

電気伝導率計 (比伝導率計) を用いて, 強酸及び弱酸の強塩基による滴定を行い, その滴定曲線の物理化学的意味を理解するとともに, イオンのモル伝導率及び弱酸の解離定数の評価を行う.

2.4.3.2. 材料および装置

【装置・器具】

伝導率計 (堀場 ES-12) 1台, 滴定装置 (自動ビュレット) 1台, マグネティックスターラ 1台, マグネティック回転子 1個, 安全ピペッタ 1個, ホールピペット 25 mL 容 1本: 5mL 容 1本, メスフラスコ 200mL 容 2個: 100 mL 容 1個: 50 mL 容 7個

【試薬】

HCl, CH_3COOH , 0.1 M NaOH 標準溶液

2.4.3.3. 実験操作

- ① 0.1 M HCl 溶液を酸試料液とし、その 5.0 mL を 200 mL 容ビーカーに移し、水を加えて全体が正確に 100 mL になるようにする。
- ② 図 2-4-4 のように伝導率計、滴定装置、マグネティックスターをセットする(注:伝導率測定用電極は3本の線が測定液中に十分浸るように入れる)。自動ビュレットから 0.1 M NaOH を 0.5 mL ずつ加え、よく攪拌し、各平衡点の κ を読みとる。
- ③ κ を縦軸に、加えた 0.1 M NaOH 標準液量 (V_{NaOH} : mL) を横軸にプロットする(図 2-4-5 参照)。当量点前後の直線部分の交点を当量点とする。
- ④ 次に 0.1 M CH_3COOH 溶液を酸試料液として、①～③と同様に伝導度滴定を行う。

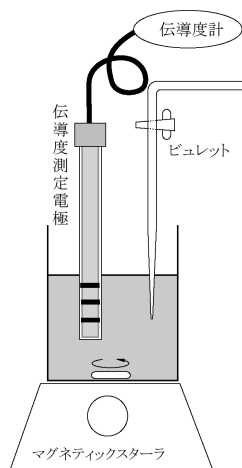


図 2-4-4 電気伝導度滴定装置

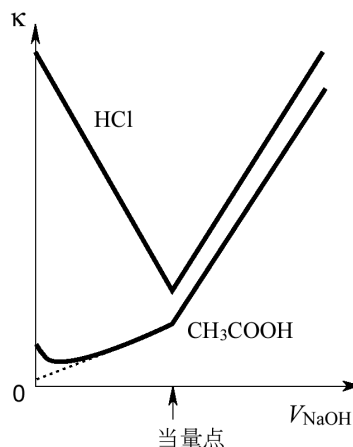


図 2-4-5 HCl および CH_3COOH の NaOH による伝導度滴定曲線

2.4.3.4. 結果の整理および考察

- ① 0.0025 M (= 0.1 M / 40) HCl 水溶液の 0.1 M NaOH による滴定において、溶存イオンは滴定前では H^+ と Cl^- 、当量点では Na^+ と Cl^- 、当量点以後は Na^+ 、 Cl^- と OH^- だけであると考えられる。これらの条件下で比伝導率 κ の実測値から、HCl, NaCl, NaOH のモル伝導率 Λ を求めよ。さらに、表 2-4-1 の H^+ の極限モル伝導率 λ を用いて、 Na^+ 、 OH^- 、 Cl^- のモル伝導率 λ を評価し、その λ を表 2-4-1 の λ と比較し、考察せよ。
- ② 0.0025 M CH_3COOH 水溶液の 0.1 M NaOH による伝導度滴定曲線を説明せよ。
- ③ ②の滴定曲線の当量点での伝導率の実測値から CH_3COONa のモル伝導率 $\Lambda(\text{CH}_3\text{COONa})$ を求める。この値と①で求めた HCl と NaCl のモル伝導率の値から、(2.4.8) 式を用いて解離度 $\alpha = 1$ の CH_3COOH のモル伝導率 $\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH})$ を評価する。

$$\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}; \alpha=1) = \Lambda(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda(\text{HCl}) - \Lambda(\text{NaCl}) \quad (2.4.8)$$

この $\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}; \alpha=1)$ の値と、滴定開始前の酢酸溶液のモル伝導率 $\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}; \alpha=\alpha)$ の値とから、(2.4.9) 式を用いて、この酢酸溶液(滴定開始前)の酢酸の解離度 α を求める。

$$\alpha = \Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}; \alpha=\alpha) / \Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}; \alpha=1) \quad (2.4.9)$$

この α 値から、(2.4.5) 式を用いて CH_3COOH の解離定数 K_d を評価する。この K_d 値と文献値 (1.76×10^{-5} M) とを比較し、その差について考察せよ。

- ④ CH_3COOH 水溶液の滴定曲線の当量点前の直線部分を $V_{\text{NaOH}} = 0$ へ外挿したとき、比伝導率 κ はどのような値となるか。この実験結果は何を意味するか考察せよ。

(再掲) 液体試薬

市販試薬が液体の場合、適当な濃度 C に調製する際、その試料のはかり方には、重量法と容量法の2通りがある。重量法では、市販液体の含量 P (w/w%)を考慮すれば、量りとの重量 W は次のように与えられる。

$$W = \frac{100 M_w C V}{P} \quad (M_w : \text{分子量}, V : \text{溶液の体積[L]}, C : \text{濃度[M]}) \quad (2.4.10)$$

一方、容量法では、液体の密度 d も考慮する必要があり、はかりとの体積 V_s は、

$$V_s = \frac{100 M_w C V}{P d} \quad (2.4.11)$$

となる。比較的よく使われる市販液体試薬の P と d の値を表 2-4-2 にまとめた。試薬によってはこれらの値が異なるものもあるので、表示ラベルに注意されたい。また、 P や d の精度は低いので、通常の溶液調製において、液体試薬の重量や体積を精密(あるいは正確)にはかる必要はなく、また、正確な体積に希釈する必要もない。ただし、溶液を標準液として用いる場合には、必ず適切な標定操作を行い、溶液のファクターを決定する必要がある。なお、硫酸を希釈する場合には、必ず水に硫酸を加えるようにする。

表 2-4-2 市販液体試料濃度表(15°C)

試薬名	化学式	(M_w)	d [g mL ⁻¹]	P [w/w %]	近似濃度[M]
塩酸	HCl	(36.47)	1.19	37	12
硝酸	HNO ₃	(63.02)	1.42	70	16
硫酸	H ₂ SO ₄	(98.08)	1.84	96	18
リン酸	H ₃ PO ₄	(98.00)	1.70	85	15
(氷)酢酸	CH ₃ COOH	(60.05)	1.06	96	17
アンモニア水	NH ₃	(17.03)	0.90	28	15
過塩素酸	HClO ₄	(100.47)	1.55	60	9
過酸化水素水	H ₂ O ₂	(34.01)	1	30	9

2.5. 酸化還元電位 (4人1組)

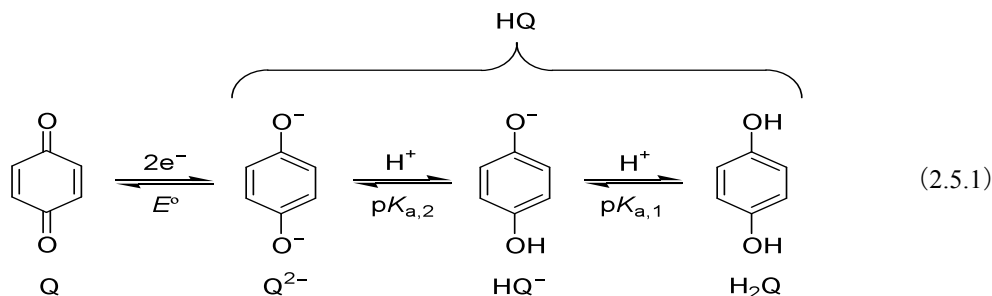
2.5.1. 概説

ガルバニ電池の可逆電圧は、電池系の電気化学平衡に関する量で、物理化学のみならず分析化学、生化学でも非常に重要な物理量である。ポテンシオメトリー (potentiometry) とは、この可逆電圧の最も理想的な、また汎用されている測定法である。この方法は、右下図のように、測定すべき電池に対して、外部可変電圧電源と検流計 G をつなぎ、系の電流がゼロになるように外部電圧を自動設定するものである。このとき、その電圧 E_p が電池の可逆電圧 E_{rev} に等しくなるので、 E_{rev} を正確に求めることができる。こうした外部電源と検流計機能を有するものを電位差計という。ポテンシオメトリーでは、測定の際、電池系を極力乱さないようにするため、高感度で内部抵抗の非常に高い電位差計が必要である。

2.5.2. キノン/ヒドロキノン酸化還元電位

2.5.2.1. 目的

キンヒドロンとは、キノン Q とヒドロキノン H₂Q の等モル混合体である。また、H₂Q は水溶液中で2段階の酸解離平衡にある。結局、キノンとヒドロキノンの酸化還元並びに酸塩基平衡は、以下のように書き表せる(以下、H₂Q, HQ⁻, Q²⁻ を総称して、HQ と表す)。



この Q/HQ 酸化還元対は、(ポテンシオメトリーの時間域で)白金電極と可逆応答する。したがって、白金電極をキンヒドロン溶液に挿入すれば可逆半電池となり、他の電位既知の可逆半電池と組み合わせれば、図 2-5-1 の原理で、Q/HQ の条件酸化還元電位 E° を測定できる。(キンヒドロン溶液は、Q と HQ の濃度が等しいので、両者の活量係数が等しいと考えれば、平衡電位から E° が容易に得られる。)

Q/HQ の酸化還元反応は(2.5.1)式に示すように、プロトン移動を伴うため、 E° は、pH だけの関数となる。この特性を応用したのがキンヒドロン電極による pH 測定法である。ここでは、このような酸化還元反応の酸化還元電位と pH の関係、ポテンシオメトリー等の酸化還元電位測定による酸化還元種の pK_a の測定への応用を理解する。

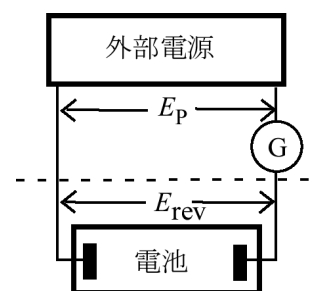


図 2-5-1 ポテンシオメトリーの原理図

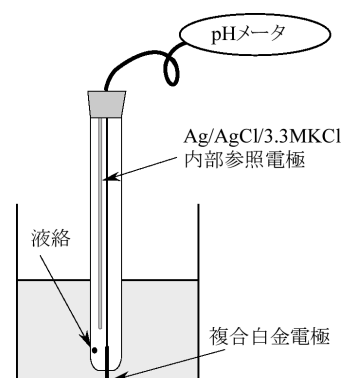
2.5.2.2. 材料および装置

【装置・器具】

pH メータ(電位差計)2 台、複合ガラス電極 1 本、複合白金電極 1 本、ビーカー 500 mL 容 2 個: 100 mL 容 6 個、メスシリンダ 100 mL 容 2 本、駒込ピペット 5 mL 容 1 本、マグネティックスターラ 1 台、回転子 1 個

【試薬】

クエン酸, Na₂HPO₄, キンヒドロン, pH 標準液(4, 7)



2.5.2.3. 実験操作

- ① 表 2-2-1 (2.2.3.節) にしたがって, McIlvain 緩衝液 (pH 2, 3, 4, 5, 6, 7) を作成する. 各溶液調製後, 実際の pH を pH メータで測定する.
- ② pH メータ (電位差計) の複合ガラス電極を複合白金電極に付け替え, 図 2-5-2 のような測定系を組む.
- ③ キンヒドロンのごく少量 (ごく少量で飽和溶液となる) を各緩衝液に溶解させ, マグネティックスターラで穏やかに攪拌しながら, 複合白金電極を用いて, 溶液電位を測定する (内部参照電極: Ag/AgCl/3.3 M KCl). このとき, HQ の空気酸化による影響を軽減するため, 溶解後すみやかに電位測定すること.

2.5.2.4. 結果の整理および考察

- ① $[HQ] = [H_2Q] + [HQ] + [Q^2]$ とするとき, Q/Q^2 及び Q/HQ の酸化還元系の Nernst 式は

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[Q^{2-}]}, \quad E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[HQ]} \quad (2.5.2)$$

で表される. ここで, E° は Q と Q^2 の標準酸化還元電位で, E° はその系の pH における条件酸化還元電位である. ここで, 本電位測定に及ぼす HQ の空気酸化の影響について考察せよ (注: HQ の空気酸化速度は pH が上昇すると大きくなるので, 本実験では, アルカリ側での測定は行わない).

- ② (2.5.1) 式の HQ の酸解離平衡を考慮した場合, (2.5.2) 式の E° は (2.5.3) 式に示す $[H^+]$ の関数として表されることを示せ.

$$E^\circ = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} \right) \quad (2.5.3)$$

また, (2.5.3) 式から $pH < pK_{a,1}$, $pK_{a,1} < pH < pK_{a,2}$ 及び $pK_{a,2} < pH$ の条件下での E° と pH の直線関係を予測し, 図 2-5-3 に示すように, それら3種の傾斜を有する屈折直線の交点の pH が $pK_{a,1}$ 及び $pK_{a,2}$ となることを示せ.

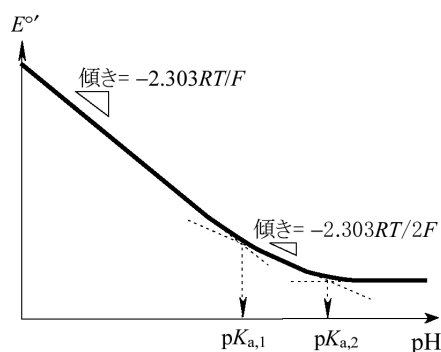


図 2-5-3 Q/HQ 酸化還元系の E° の pH 依存性

- ③ pH2~7における E° の実測値と pH との関係から, この領域での Q/HQ の2電子移動に伴うプロトン数を求めよ. ただし, $2.303RT/F = 59 \text{ mV} (25^\circ\text{C})$ とする.

- ④ (2.5.4)式の反応の平衡定数 K は(2.5.5)式で与えられることを示し、実験結果より評価した pH 7.0 での Q/HQ の $E^{\circ'}_{\text{Q/HQ}}$ を用いて pH 7.0 の K を求めよ。



$$K = \frac{[\text{NAD}^+][\text{H}_2\text{Q}]}{[\text{NADH}][\text{Q}]} = \exp\left\{\frac{2F}{RT} (E^{\circ'}_{\text{Q/HQ}} - E^{\circ'}_{\text{NAD}^+/\text{NADH}})\right\} \quad (2.5.5)$$

ただし NAD^+/NADH 酸化還元対の pH 7.0 における $E^{\circ'}_{\text{NAD}^+/\text{NADH}}$ は、標準水素電極 (NHE) を基準とする -0.320 V であり、 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.3 \text{ M KCl}$ の電位は 206 mV vs. NHE である。

2.5.3. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 酸化還元電位

2.5.3.1. 目的

2.5.2.節では、可逆電位を考える場合、酸化還元対を濃度で表現したが、このような熱力学的物理量は本来活量で定義されるものである。特にイオンの場合、そのイオン活量係数は溶液のイオン強度に大きく影響をうける。本実験では、電荷の大きいイオンが関与する酸化還元系を取り上げ、その可逆電位の測定を行う。また、可逆電位の意味を熱力学的に理解し、イオン活量のイオン強度依存性の重要性について考察する。

2.5.3.2. 材料および装置

【装置・器具】

pH メータ(電位差計) 1台, 複合白金電極 1本, ビーカ 50 mL 容 3個: 100 mL 容 2個, メスフラスコ 50 mL 容 3本: 100 mL 容 2本, ホールピペット 2 mL 容 2本: 10 mL 容 2本, 駒込ピペット 5 mL 容程度 2本

【試薬】

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [Mw ; 329.25], $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Mw ; 422.39]

2.5.3.3. 実験操作

- ① 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及び 10 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を各 100 mL 作製する ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ の濃度は精密に求めること)。この2種の溶液を、その体積比が、正確に、(a) 1:9, (b) 1:1, (c) 9:1 となる混合液を各々 50 mL 作製する。
- ② 混合液 (a), (b), (c) を 50 mL 容のビーカに入れ、2.5.2.3.節と同様に複合白金電極(内部参照電極: $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.3 \text{ M KCl}$) と pH メータ(電位差計) で溶液電位 (E) を測定する。

2.5.3.4. 結果の整理および考察

- ① $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 酸化還元系の Nernst 式はそれらの活量を用いて次式で与えられる。

$$E = E^\circ + (RT/F) \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) = E^\circ + (RT/F) \left\{ \ln(\gamma_{\text{ox}}/\gamma_{\text{red}}) + \ln(C_{\text{ox}}/C_{\text{red}}) \right\} \quad (2.5.6)$$

ここで a_j , γ_j , 及び C_j はそれぞれ j ($= \text{ox, red}$; $\text{ox} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{red} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) の活量, イオン活量係数, 及び濃度である. 図 2-5-4 に示すように, 実測の E を $\log(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$ に対してプロットし, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の E° 及び傾きに対して理論的考察をせよ. ただし, E° の文献値は 0.36 V vs. NHE (NHE については 2.5.2.4 節参照) とし, γ_{ox} と γ_{red} は次式の Debye-Hückel 式で見積もるものとする.

$$\log \gamma_j = -Az_j^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_j\sqrt{I}} \quad (2.5.7)$$

ここで z_j はイオン j の電荷数 (-3 あるいは -4), I は溶液のイオン強度 ($I = \sum z_i^2 C_i / 2$), a_j は j の有効イオン直径 (いまの場合 $4 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする), また A 及び B は溶媒と温度により決まる定数で, 水の場合 25°C で $A = 0.5085 \text{ M}^{-1/2}$, $B = 3.281 \times 10^9 \text{ M}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$ である.

- ② 実測の E を $\log(C_{\text{ox}}/C_{\text{red}})$ に対してプロットし (図 2-5-4 参照), 濃度比に対する Nernst 解析から得られる見かけの E° を求め,
- ① で求めた熱力学的な E° と比較せよ. このように実験的な濃度比に対する Nernst 解析から得られた見かけの E° が, 熱力学的な E° に近似できるのは, どのような場合か, あるいはどのような実験系を設定すれば, 見かけの E° が, 熱力学的な E° に近似できるか考察せよ.

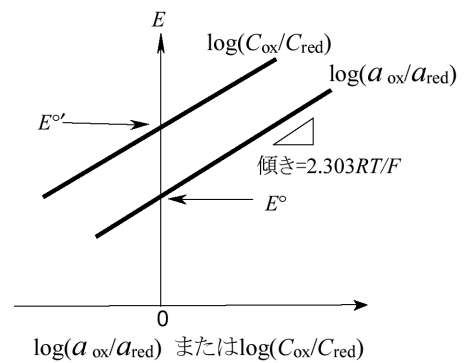


図 2-5-4 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 酸化還元系の Nernst 解析