

問題 29. 硝酸アンモニウムと硝酸の伝導度滴定による濃度決定

電気伝導度滴定は滴定法の一つであり、反応物を滴下したときの反応溶液の電気伝導度を測定し続けることにより行われる。この滴定における当量点は、溶液が示す電気伝導度の変化により決定される。電気伝導度が明らかに大きく変化する現象は、溶液中で最も高い電気伝導性を示す水素イオンと水酸化物イオンの濃度変化に相当すると解釈されることが多い。この方法は着色している溶液や懸濁液に対して使用することができる。懸濁液では、色の変化を観察する指示薬法は行うことができない。電気伝導度測定は、終点を探すための方法として使用される。

硝酸アンモニウムは、アンモニアと硝酸の酸塩基反応により工業的に製造されている。電気伝導度滴定は、アンモニアとの反応が終わった後の溶液中に硝酸がどの程度残存しているかを調べるのに使うことができる。

本課題では、硝酸と硝酸アンモニウムとの混合物の電気伝導度滴定を行う。

試薬一覧 (Table of Chemicals)

化合物	状態	R-Ratings リスク評価	S-Provisions 安全規程
HNO ₃	水溶液, ~1 mol·L ⁻¹	24 25 34	23 26 36 37 39 45
NH ₃ (aq)	水溶液, ~1 mol·L ⁻¹	10 23 34 37 41 50	23 24 25 26 36 37 39 45
NaOH(aq)	水溶液, ~1 mol·L ⁻¹	35	26 37 39 45
NaCl	固体, 0.6 g	-	24/25

機器とガラス器具 (Equipment and Glassware)

- ・ 電気伝導計
- ・ 分析天秤(±0.0001 g)
- ・ ビュレット

- ・ホールピペット、10, 15 and 25 mL
- ・安全ピペッター
- ・マグネチック(磁石式)スターラー
- ・かくはん子(磁気回転子)
- ・メスフラスコ、100 mL (5 個)
- ・ガラスビーカー、100 mL

実験方法

a) アンモニア水と硝酸を、次の表に示されたとおりに **A**、**B**、**C** と記された三つのメスフラスコに入れなさい。脱イオン水を使って定容し、充分振り混ぜなさい。

溶液	1 mol·L ⁻¹ 硝酸の体積, mL	1 mol·L ⁻¹ アンモニア水の体積, mL
A	10	15
B	10	10
C	20	10

- b) 溶液 **A** 25 mL を、25 mL のホールピペットを使ってガラスビーカーに入れなさい。
- c) 試料溶液を標定済みの水酸化ナトリウム水溶液(約 1 M、正確な濃度が既知) 0.2 mL ずつ滴下して滴定しなさい。滴下のたびに、溶液を攪拌すること。電気伝導度が一定になったときの電気伝導度の値を記録しなさい。
- d) 試料溶液を、電気伝導度が上昇し始めるまで滴定しなさい。(直線を描くために、電気伝導度が上昇し始めてからさらに 0.2 mL ずつ 2 ~ 3 回水酸化ナトリウム水溶液を滴下すること)。
- e) b)から d)の手順を、溶液 **B**、**C** についても行いなさい。

f) メスフラスコ **D** と **E** それぞれに、硝酸 20 mL ずつ及びアンモニア水 10 mL ずつを測り取りなさい。**E** にはさらに 0.6 g の NaCl を加えて、**D** は蒸留水、**E** は脱イオン水で定容し、十分に振り混ぜなさい。

g) 溶液 **D** と **E** について、b) から d) の操作を行いなさい。

課題とデータ解析

1. 滴定溶液(標定済み水酸化ナトリウム水溶液)を滴下したときに起こる反応の化学反応式を書きなさい。

2. **A**~**E** 全ての滴定について、溶液の電気伝導度と滴定溶液の滴下量の関係を滴定曲線で示しなさい。滴定曲線中で、電気伝導度が大きく変化する点はそれぞれいくつつ現れるだろうか。滴定の結果がどのようなことに依存するかを説明しなさい。また、どの滴定曲線が実質的に同じものとなるか、理由とともに述べなさい。

3. 滴定曲線中で平坦になっている部分に直線を引きなさい。これらの直線が交わる点を見出して変曲点とし、その横軸の値を読み取りなさい。

4. これら変曲点を用いて、それぞれの場合において、硝酸と硝酸アンモニウムの濃度を計算しなさい。既知量の硝酸とアンモニア水を混合した場合と計算結果を比較しなさい。

5. 得られた結果を用いて、水酸化ナトリウムとアンモニアの混合溶液を塩酸で滴定したときの滴定曲線の形を予測しなさい。