

化学的酸素要求量 (COD) の測定

中和滴定 H^+ と OH^- の数が同じになれば終了

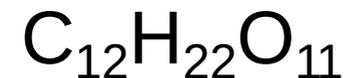
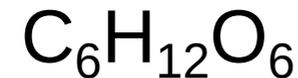
酸化還元滴定

酸化剤が奪う電子の数と、還元剤が供与する電子の数が同じになれば終了

酸化剤



還元剤



CODとは？

Chemical Oxygen Demand (化学的酸素要求量)
水質を評価する指標のひとつ

水中の栄養分が多いと、
酸素を消費する生物が繁殖



環境水の中に還元剤を投入し、反応に消費された還元剤を
酸素分子に換算したときの質量で表示する
水溶液 1 L (リットル) あたり、 O_2 を x mg (ミリグラム) 消費したとき、
CODは “x mg/L” または “x ppm (parts per million)” であると言う。

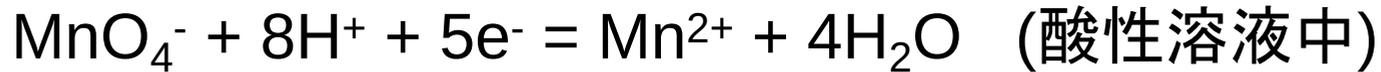
使用する還元剤

日本においては、酸化剤として $KMnO_4$ を使う
海外では $K_2Cr_2O_7$ を使う国も多い

過マンガン酸カリウム KMnO_4 による酸化反応

中核となる反応はマンガンイオンの還元 $\text{Mn}^{7+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

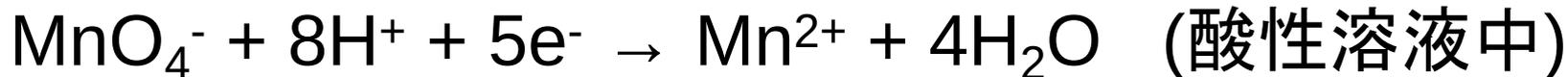
Mn^{7+} は、錯イオン MnO_4^- として存在



アルカリ／中性の場合、 $\text{Mn}^{7+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ で止まる。

蓚酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ による還元反応

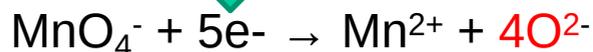




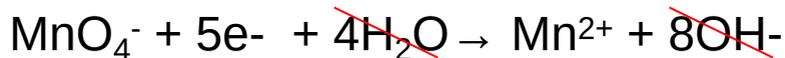
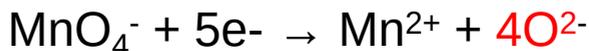
暗記する必要はありません



Mn^{7+} は、水溶液中では単独で存在し得ない
 Mn^{7+} は、錯イオン MnO_4^- として存在



O^{2-} は水溶液中では存在し得ない



もういっちょー、水の電離平衡を。





硫酸で酸性に保った溶液の中で進行する。硫酸は H^+ の供給源であり、反応の進行とともに消費される。



形式的に導出された式で、アルカリ／中性においては Mn^{7+} は4価までしか還元されないため、実際にはこの反応は起こらない。では、4価まで還元される実際の反応はどうか、というと....



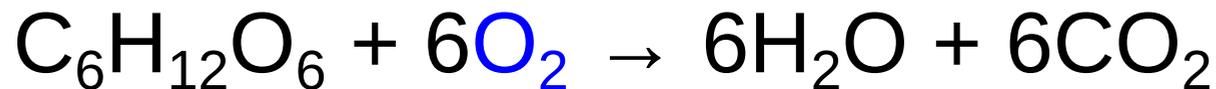
これはアルカリ／中性において実際に起こる反応であるが、
反応が遅い

KMnO₄による酸化反応



電子がいくつ関与するかが明確に判る式である。

ブドウ糖が酸素によって酸化される反応 (つまりブドウ糖は還元剤)



酸素分子の数で判る式である

ブドウ糖をKMnO₄で酸化する場合、どのような反応式になるか？

係数を合わせるのがちょっと面倒です。

MnO_4^- は、1 モルあたり電子5個を相手から奪う、
または**酸素分子5/4 個**を与える酸化剤である

ブドウ糖は、1 モルあたり電子24個を相手に与える、
または**酸素分子6個**を奪う還元剤である

物質が酸素分子をいくつ奪うか、を指標にすると解り易くなる。

→ 「酸素要求量」 “**O**xgen **D**emand : **OD**” という

→ 1 モルあたりの酸素要求量は

「モル酸素要求量」 “**M**ole **O**xgen **D**emand: **MOD**” という
(いずれも**一般用語ではなくこの講義だけの用語**)

酸化還元滴定の終点を予測するには、上記の”OD”や
”MOD”を用いると理解しやすくなる



本実験の特徴

ブドウ糖を還元剤として含む水溶液を、 KMnO_4 によって酸化させ、滴定する。 KMnO_4 自身が濃い紫色であるため、指示薬は不要。

ところが、ブドウ糖と KMnO_4 の反応は極めて緩慢である。これに加えて、 KMnO_4 は不安定であり、自己分解によって MnO_2 になる反応が進行する。→正確に滴定できない

KMnO_4 は生物(なまもの)

経時変化する

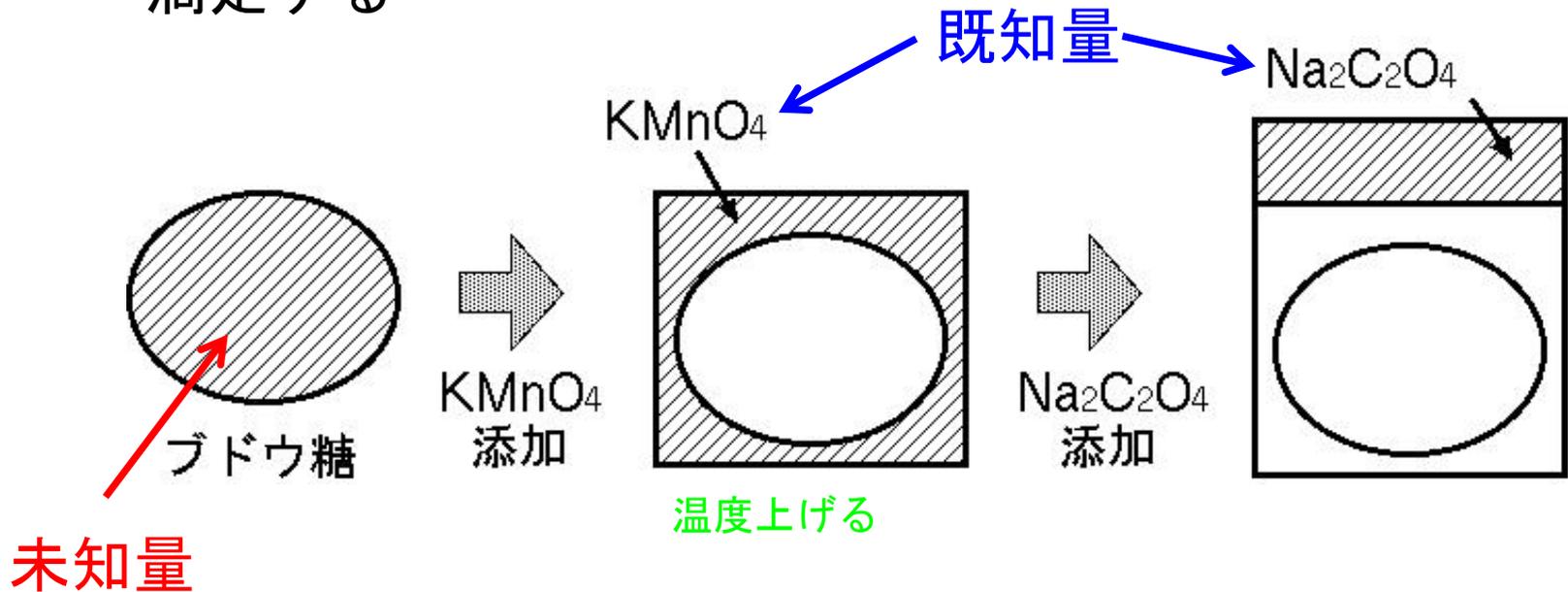


「逆滴定」を行うことが必要

逆滴定とは？

反応しにくいものを、反応し易いものに
置き換えて滴定する方法

今の場合、ブドウ糖は KMnO_4 と反応しにくい、
蔞酸ナトリウムは KMnO_4 と反応しやすい。そこで、
ブドウ糖を蔞酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ に置き換えて
滴定する



「ファクター」とは

本実験では、 $1/200\text{ M}$ の KMnO_4 水溶液および $1/80\text{ M}$ の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を用いる。

実際の実験では、試薬の重量を測定して純水に溶解させるが、**きっちり $1/200\text{ M}$ とかきっちり $1/80\text{ M}$ とか**いう液は

できるワケがない

なのであって、その実際の値が理想値からどれだけずれているか、比の値としてファクター f で表す

たとえば、 1 M の HCl 液を作りたかったとして、実際には $M=0.9402$ になってしまったとする。このとき、「ここで作製した 1 M の HCl 溶液のファクターは 0.9402 である。」という。

実験の内容

- 実験 1 先にも述べたとおり、 KMnO_4 は不安定なため、実験直前にシュウ酸ナトリウム水溶液を用いた「**標定**」を行う。「標定」とは、標準液として用いられる試薬の濃度を決定することである。
- 実験 2 与えられたシュウ酸ナトリウム水溶液を使い、 KMnO_4 による逆滴定によってブドウ糖液のCODを決定する。