

テーマ A 電位差滴定法によるリン酸の酸解離平衡の解析

B8TB3040 斉藤依緒

2020/06/14

1. 目的

今回の実験では、リン酸の酸解離反応について、ガラス電極 pH メーターを用いて pH の測定を行う。また、作図法、微分法、平均結合数を用いる方法、最小二乗法の四つの方法を用いて酸解離定数を計算し、多価の酸の酸解離平衡について理解を深める。

2. 原理

2.1 酸解離平衡について

一般的な一価の酸解離反応において、酸解離定数 pK_a は以下のように表される。

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$pK_a = -\log K_A$$

今回取り扱うリン酸は三価の酸であり、以下のように三段階の酸解離反応が起こる。

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad pK_{a1} = -\log \left(\frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \right) = 2.15$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad pK_{a2} = -\log \left(\frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 7.20$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad pK_{a3} = -\log \left(\frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \right) = 12.4$$

ここで示した pK_{an} は理論値であるが、相互に 4 以上離れているためそれぞれの反応を独立なものとして扱う。また、 pK_{an} 値は水溶液中でのプロトンの放出のしやすさを表すが、これは電離後のイオンが安定であるほど起こりやすい。ゆえに pK_{an} 値はイオン強度 I の関数となる。イオン強度は酸解離反応以外にも様々な要因で変化する値であるため、今回はこれを一定にするために支持塩として NaCl を少量加える。

2.2 滴定・滴定曲線について

滴定とは、化学分析で最も基本的な手法のひとつであり、試料に濃度既知の滴定剤を滴下し、反応に要した滴定剤の体積から試料溶液の濃度を測定する方法である。今回は pH メーターを用いた電位差測定により反応を観測するため、電位差滴定法とも呼ばれる。式 1 のような一般的な一価の酸 (HA) を一価の塩基 (BOH) で滴定するとき、以下の物質収支式 (式 7)・電荷収支式 (式 8) が成立する。

$$\begin{aligned}[A]^T &= [HA] + [A^-] \\ [H^+] + [B^+] &= [A^-] + [OH^-]\end{aligned}$$

また、水分子そのものも解離平衡を持ち、これを水の自己プロトリスという。

$$[H^+][OH^-] = Kw \quad pKw = 14$$

以上の式と適切な近似を用い、滴定剤である塩基の滴下量 V_B を横軸、pH を縦軸にプロットすると図のような滴定曲線が得られる。ここで、当量点 (A) とは滴定曲線の傾きが無限大になる点であり、この時滴定剤である塩基と試料中の酸は当量となる。半当量点 (B) においては酸のうち半量が中和され、解離した酸の濃度 $[A^-]$ と解離していない酸の濃度 $[HA]$ が等しくなる。よって、式 1 を約分することができ、反当量点の pH は試料の酸解離定数 K_A と一致する。リン酸に関しては多価の酸で一般的な滴定とは異なる点もあるため、後述する。

2.3 ガラス電極 pH メーターについて

ガラス電極 pH メーターはガラス電極・比較電極の二つの電極を持つ。ガラス電極は内部に pH 標準液が充填されており、試料溶液中の比較電極との電位差を測定することができる。pH 標準液は pH が既知であり、電位差と pH は酸～中性域では線形の関係にある。これを用いて pH を測定する。

3. 実験方法

3.1 実験器具

- ガラス電極 pH メーター
- ビュレット
- メスフラスコ (500 mL, 100 mL)

- ビーカー (500 m L, 300 m L)
- コニカルビーカー
- ホールピペット
- ロート
- 葉包紙
- マグネチックスターラー
- 撈拌子

3.2 試薬

- フタル酸水素カリウム ($KHC_8H_4O_4$, 分子量 204.22) : 0.4[g]
- 水酸化ナトリウム (NaOH, 分子量 40) : 2.2[g]
- 塩化ナトリウム (NaCl,) : 0.5844[g]
- リン酸 (H_3PO_4) : 0.1[mol/dm³] 溶液 15[m L]
- フェノールフタレイン
- 中性 pH 標準液 (25 °Cで pH6.86, リン酸塩水溶液)
- 酸性 pH 標準液 (25 °Cで pH4.01, フタル酸塩水溶液)

3.3 手順

実験は滴定剤の調整と評定、p H メーターの調整、滴定の三段階に分かれている。以下のフローチャートにそれぞれの手順を示す。

3.3.1 NaOH の調整

NaOH 水溶液調整の大まかな手順を図 1 のフローチャートに示す。

1. NaOH 2.2g をビーカーで直接秤量した。試薬の純度が 100 パーセントではなく、また NaOH は潮解性を持ち純度が落ちる可能性があるため、必要量の理論値である 2.0g よりも多くはかり取った。
2. 蒸留水を約 20 m L 加え、溶解させた。
3. 溶液を 500 m L メスフラスコに移した。この時、ビーカーに溶液が残らないよう、内部を蒸留水で洗浄し、洗浄した液もメスフラスコに加えた。
4. メスフラスコの標線まで蒸留水を加え、5 回ほど転倒混和しよく撈拌した。
5. 調整した溶液をポリエチレン瓶に移した。この時、瓶内壁に水滴などの不純物が付着している可能性があるため、調整した溶液で約 3 回共洗いをを行った。

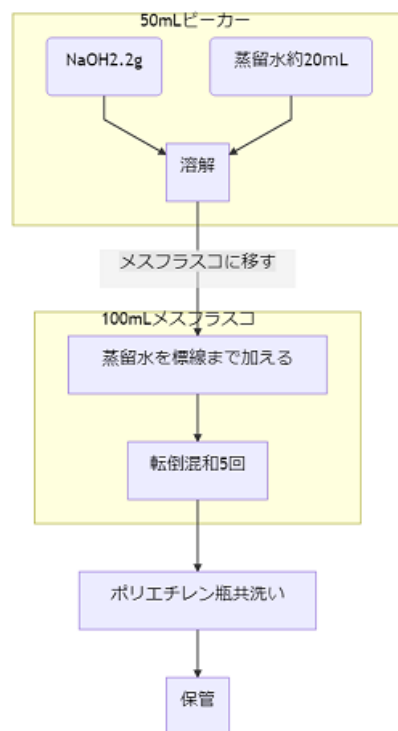


図1 NaOH 水溶液調整フローチャート

3.3.2 NaOH 水溶液の評定

調整した NaOH 水溶液の濃度を正確に知るため、フタル酸水素カリウムを用いて評定を行った。この操作は 5 回行い、4d 法を用いて統計的に NaOH 水溶液の濃度を測定した。

1. 評定剤であるフタル酸水素カリウムを 0.4[g] 精秤した。この時に秤量誤差が生じる可能性があるため、評定は 5 回行った。また、秤量したフタル酸水素カリウムをコニカルビーカーに移す際、薬包紙を蒸留水で洗浄し、洗浄液もコニカルビーカーに加えた。
2. 1 のコニカルビーカーに、液量が 30 mL となるまで蒸留水を加え、攪拌して溶解させた。
3. 攪拌した溶液に指示薬としてフェノールフタレインを 2,3 滴加え、試料とした。フェノールフタレイン自体も酸解離平衡をもつため、少量の添加にとどめた。
4. 調整した NaOH 溶液を少量ビュレットに充填し、内壁によく伝わせた。この共洗いの操作を合計三回行った。
5. 共洗いが終わったビュレットに NaOH 溶液を漏斗を用いて充填し、先端に残った空気を少量の溶液ごと抜いた。
6. ビュレットから少量ずつ NaOH 溶液を滴下し、滴定を行った。滴下後、溶液の色が淡赤色に変化したのが、攪拌すると無色に戻った。これを繰り返し、攪拌しても 10 秒間色が残るようになるまで NaOH 溶

液を滴下した。また、滴定中に NaOH が足りなくなったときは一度ビュレット中の溶液をすべて捨ててから再充填し、滴定を続けた。このとき、共洗いは行わなかった。

7. 以上の滴定操作を 5 回行った。

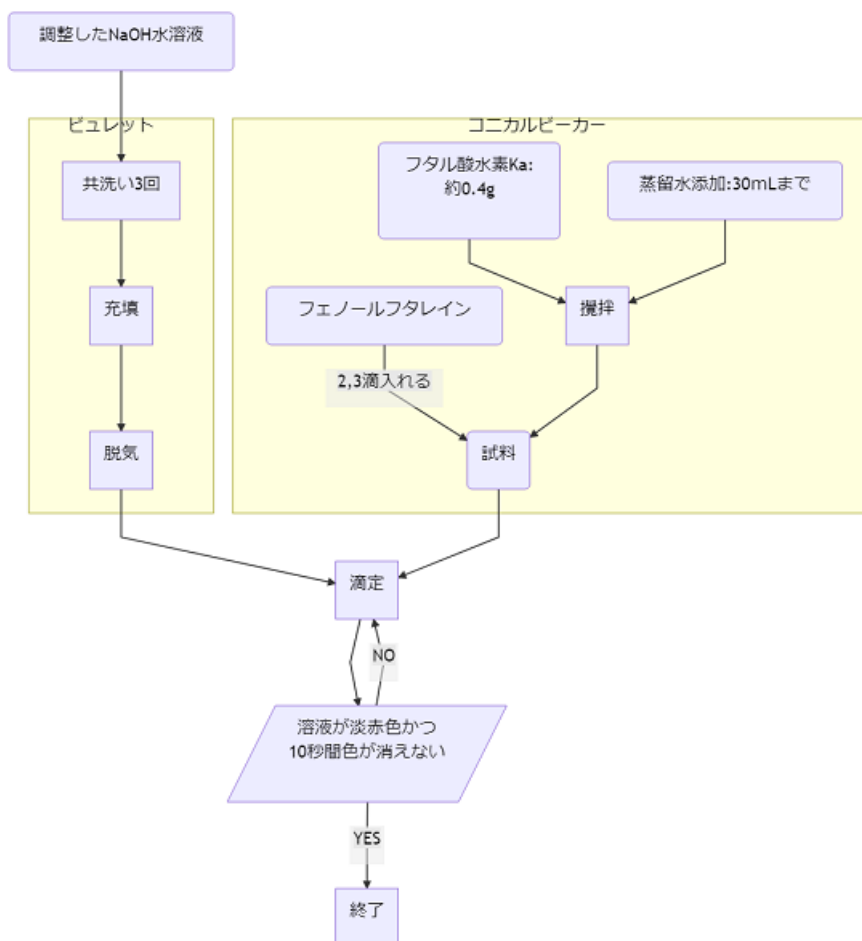


図2 NaOH 評定フローチャート

3.3.3. pH メーター校正

1. pH メーターの電源を入れ、ガラス電極を蒸留水で洗浄した。特に、液絡部をよく洗浄した。
2. 洗浄後、液絡部に残った蒸留水をふき取ったのち pH 標準液に浸し、測定した pH と中性標準溶液の pH が等しくなるようにダイヤルを調整した。
3. 同様に電極を洗浄した後に酸性標準溶液と pH が等しくなるようにダイヤルを調整し、酸性領域での校正を行った。
4. 最後に、再度電極を洗浄してから中性標準溶液に浸し、2 で調整した値を同じになるように再度調整を行った。

5. 4 と同様に酸性標準溶液を用いて再度校正を行った。2.3 の操作を合計三回繰り返した。

3.3.4 被滴定液の調整

この操作についてのフローチャートを図 3 に示す。

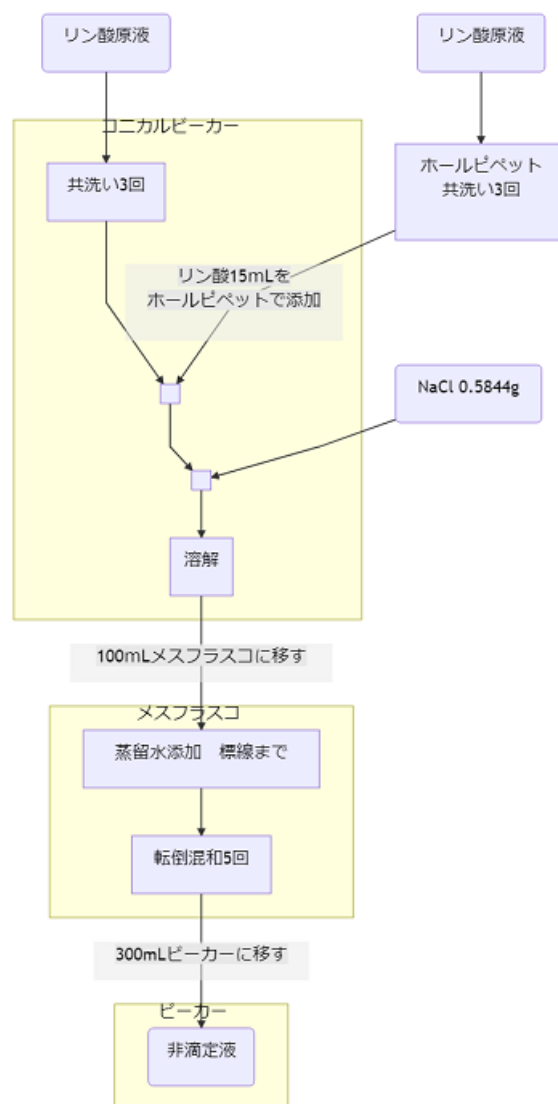


図 3 リン酸溶液調整フローチャート

1. 100mL コニカルビーカー・ホールピペットをリン酸の原液で洗浄した。この共洗いの操作は三回行った。
2. 1 で洗浄したコニカルビーカーに、洗浄したホールピペットをもちいてリン酸原液を 15 m L 移した。ホールピペットの先端についた液滴が誤差の原因となるため、これを落としてからビーカーに移した。また、最後にピペット内に残った液滴も、ピペットの球部を温めることで空気を膨張させ、完全に移した。

3. 支持塩である塩化ナトリウムを 0.5844[g] 秤量し、2 のコニカルビーカーに加えた。このとき、葉包紙に塩化ナトリウムが残らないよう、蒸留水で洗浄した。
4. 100mL メスフラスコに 3 のコニカルビーカーの内容物を移した。この際もコニカルビーカーの内壁を蒸留水で洗浄し、洗浄液もメスフラスコに加えた。
5. メスフラスコの標線まで蒸留水を足し、5 回ほど転倒混和して攪拌した。
6. 300 mL ビーカーに調整した溶液を移した。

3.3.5 リン酸の滴定

1. 3.3.4 のビーカーに攪拌子を入れ、マグネチックスターラーで攪拌を行った。また、滴定剤である NaOH を充填したビュレットをセットした。
2. NaOH を滴下しない状態の pH を測定した。
3. NaOH を滴下するごとに攪拌を止めて pH を測定し、また、ビュレットの目盛りを記録した。当量点付近では pH が急激に変化するため、注意深く滴定を行った。

4. 結果

今回は、得られたデータを作図法、微分法、平均結合数を用いる方法、最小二乗法を用いる方法の四つの方法で解析した。また、滴定曲線・一次微分曲線について図 1、当量点付近の一次微分曲線について図 2,3、nH-pH プロットについて図 4、最小二乗法にもちいたグラフを図 5,6 に示す。また、以下では滴定するリン酸の体積を V_0 、初期濃度を $C_{H_3PO_4}^0$ 、NaOH の滴下体積を v 、濃度を C_{NaOH}^0 とする。

4.1 NaOH 濃度決定

今回、NaOH 濃度を決定するためにフタル酸水素カリウムを用いて評定を 5 回行った。得られた結果を以下の表 1 に示す。

サンプル No.	フタル酸水素カリウム精秤値 [g]	NaOH の滴定量 [mL]	CNaOH[mol dm ⁻³]
1	0.3979	18.91	0.1030
2	0.4030	19.01	0.1038
3	0.4006	18.78	0.1045
4	0.3981	18.76	0.1039
5	0.4026	18.84	0.1046

以上の結果から、4d 法を用いて外れ値の棄却を行った。全サンプルの平均値を \bar{x} 、ある値を除いた平均値を \bar{x}_n とし、今回は外れ値をサンプル 1 と仮定した。すべての値の平均、サンプル 1 を除いた平均はそれぞれ

$$\bar{x} = 0.1040 \quad \bar{x}_1 = 0.1042$$

であった。 $x_n - \bar{x}_1$ の二乗平均を平均残差という。平均残差を d' とすると

$$d' = \frac{1}{4} \sum_{n=2,3,4,5} (x_n - \bar{x}_1)^2 = 0.0003435$$

外れ値の値 x_1 と外れ値の値を除いた平均 \bar{x}_1 の差が d' の四倍よりも大きいときに棄却可能である。今回は

$$4d' = 0.0013739, \quad x_1 - \bar{x}_1 = 0.0011673 \text{ で } 4d' > x_1 - \bar{x}_1$$

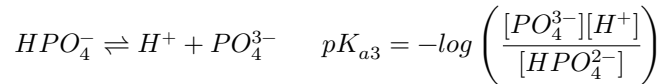
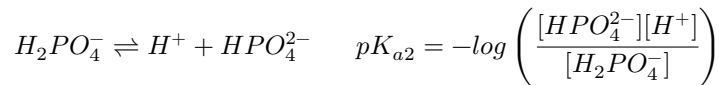
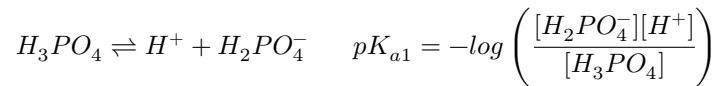
であるため棄却不可能である。よって、NaOH 水溶液濃度は

$$C_{NaOH} = 0.103968718 [\text{mol}/\text{dm}^3]$$

とした。

4.2 解析に必要な式の導出

今回の測定では、滴定するリン酸の体積 V_0 , 初期濃度 $C_{H_3PO_4}^0$, 水酸化 Na の滴下体積 v , 濃度を C_{NaOH}^0 , pH が測定可能な値である。ゆえに、当量点や平均結合数をこれらの既知の値で表さなくてはならない。ここでは、これらの式の導出を示す。2 節で述べたように、リン酸は以下の三段階の酸解離平衡をもつ。



ここで、 pK_{a1}, pK_{a2} について式を変形すると

$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \right)$$

二段階目では

$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right)$$

が成立する。ここで、物質収支式 (式 11) ・ 電荷収支式 (式 12) を用い各成分の濃度を既知の値で表す。 H^+ と OH^- については 2 節で述べたように独自の解離平衡を持つが、酸性域については OH^- , 中性においては両方を存在しないものとして近似する。

$$\begin{aligned} [H_3PO_4]^T &= [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \\ [Na^+] + [H^+] &= [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] \end{aligned}$$

また、各段階の反応を独立として扱うと、一段階目において式 11,12 は

$$\begin{aligned} [H_3PO_4]^T &= [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] \\ [Na^+] + [H^+] &= [H_2PO_4^-] \end{aligned}$$

と簡単化できる。これを 9 式に代入すると、一段階目の解離において pH, pK_{a1} の関係は

$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{C_{NaOH}^0 \cdot v + (V_0 + v) \cdot 10^{-pH}}{C_{H_3PO_4}^0 \cdot V_0 - C_{NaOH}^0 \cdot v} \right)$$

と既知の値のみで導出することができる。また、二段階目における式 11、12 は

$$\begin{aligned} [H_3PO_4]^T &= [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] \\ [Na^+] &= [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] \end{aligned}$$

と変形できる。したがって 10 式は以下の 10' 式で表すことができる。

$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{C_{NaOH}^0 \cdot v - C_{H_3PO_4}^0 \cdot V_0}{2C_{H_3PO_4}^0 \cdot V_0 - C_{NaOH}^0 \cdot v} \right)$$

平均結合数 n_H を以下の式 13 のように定義する。これは、溶液中のリン酸イオンが平均していくつのプロトンを持つかを表し、 $n_H = 1.5$ のときの pH が pK_{a2} 点となる。

$$n_H = \frac{3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]^T}$$

この式も式 11,12 を用いて既知の値で表すことができる。一段階目の解離では OH^- を無視して

$$n_H = \frac{3[H_3PO_4]^T - [Na^+] - [H^+]}{[H_3PO_4]^T} = 3 - \frac{C_{NaOH}^0 v + (V_0 + v) \cdot 10^{(-pH)}}{C_{H_3PO_4}^0 V_0}$$

二段階目では

$$n_H = \frac{3[H_3PO_4]^T - [Na^+] - [H^+] + [OH^-]}{[H_3PO_4]^T} = 3 - \frac{C_{NaOH}^0 v + (v + V_0) \cdot (10^{(-pH)} - 10^{-(14-pH)})}{C_{H_3PO_4}^0 V_0}$$

となる。式 14,15 の違いは OH^- の考慮の有無のみであり、p H から $[OH^-]$ は得られるため、今回は式 15 を用いて解析を行う。

4.3 作図法

作図法で用いた滴定曲線は末尾で示す。滴定曲線に傾き 1 の接線を引き、当量点を挟んだ接線の平行二等分線と滴定曲線の交点を p H ジャンプの中心とし、そこから各当量点を読み取った。また、求めた当量点から反当量点を求め、その時の p H を pK_{an} とした。+濃度求める

4.4 微分法

滴定曲線・一次微分曲線を図 1 に示す。また、一次微分曲線については各当量点付近の拡大図を図 2,3 を示す。

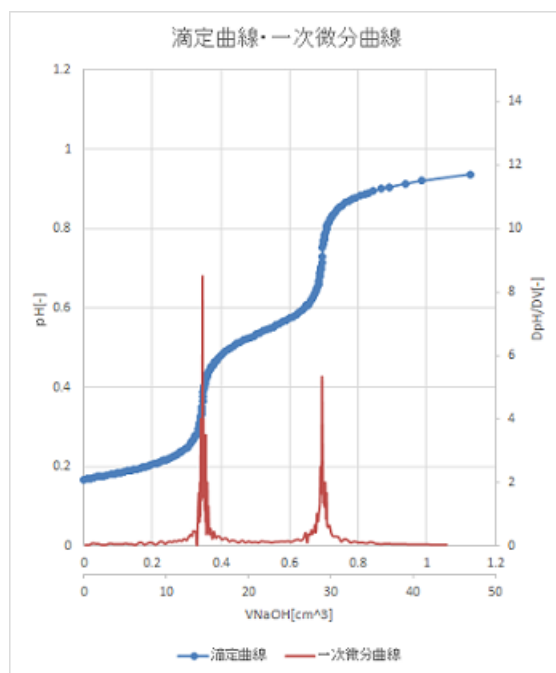
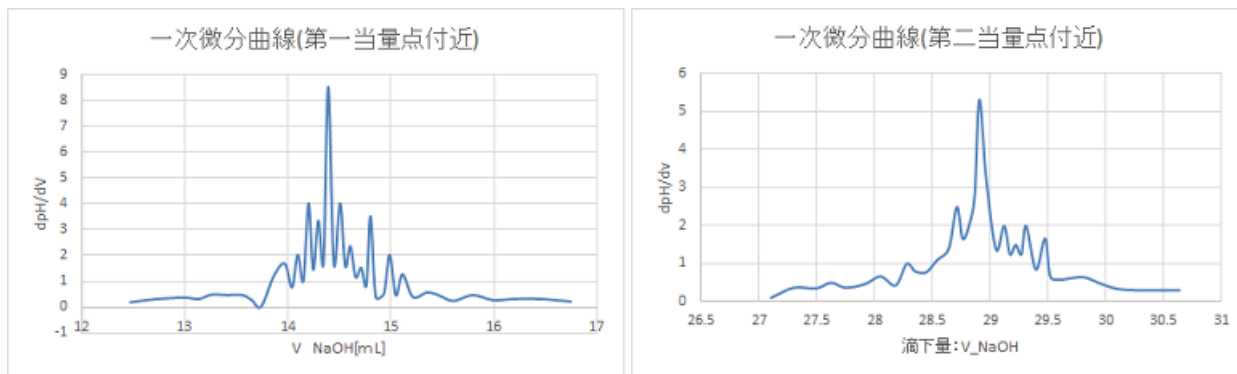


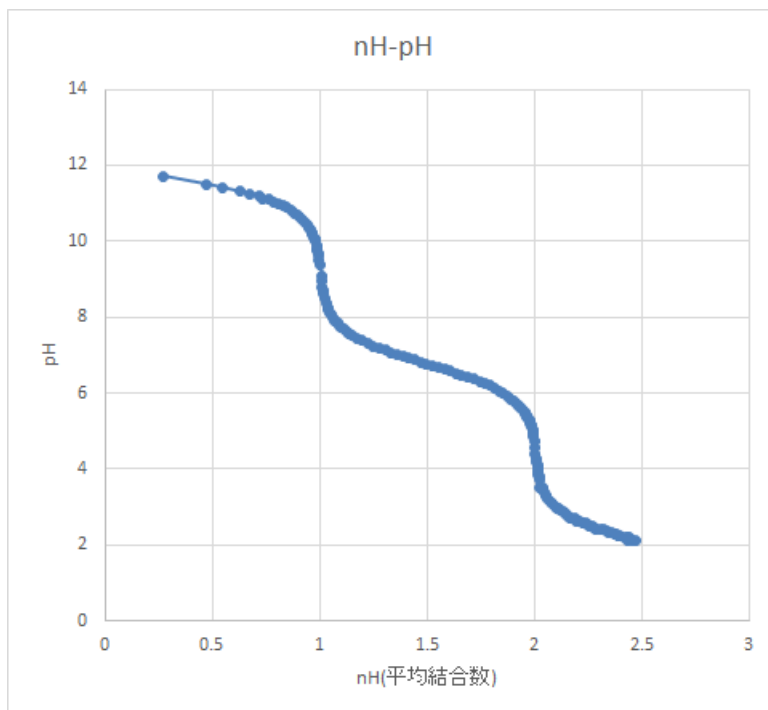
図 4 滴定曲線・一次微分曲線



当量点においてはpHが大きく上昇するpHジャンプがおり、理論上滴定曲線の傾きが無限大となる。そのため、今回は一次微分曲線が極大となる時の滴下量を当量点とする。

4.5 平均結合数を用いる方法

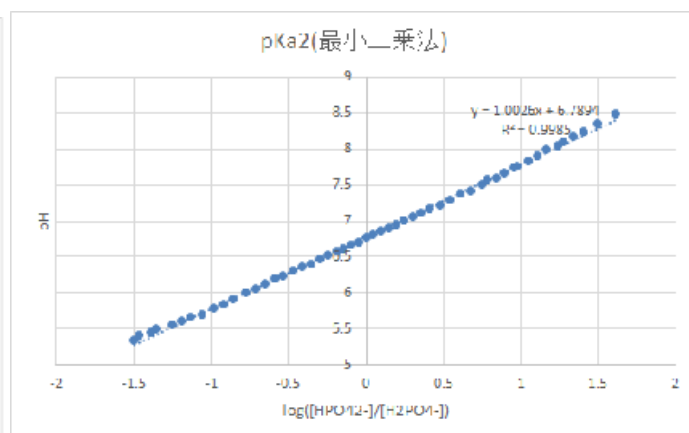
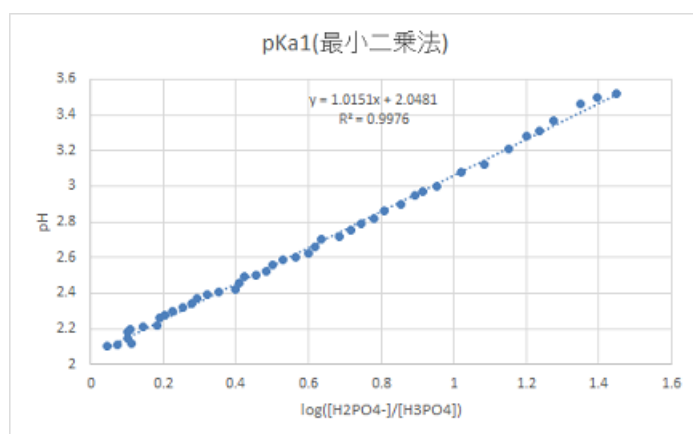
4.1 で述べたように、平均結合数 $nH=1.5$ のときのpHは pK_{a2} にあたる。以下、図4に nH -pHプロットを示す



4.4 最小二乗法

式9'、10' から、pHは常用対数 \log を含む項と比例していることがわかる。つまり、 \log 以下を横軸・pHを縦軸に取ったグラフは傾き1の直線になると考えられ、このときのpH軸切片が pK_{an} にあたる。以下、図5,6に第一当量点付近の $pH - \log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ プロット、, 第二当量点付近の $pH - \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ プロットをそれぞれ

れ示す。



4.5 まとめ

上記 4 つの分析から得られた値を以下の表に示す。

方法	第一当量点	第二当量点	pK_{a1}	pK_{a2}
作図法	14.4	28.7	2.49	6.74
微分法	14.39	28.9	-	-
平均結合数	-	-	-	6.69
最小二乗法	-	-	2.05	6.79

5. 考察

デバイー・ヒュッケルの活量補正 一段階目と二段階目が独立、OH⁻の無視第三当量点理論的な滴定曲線 (<—計算で求めたやつ) の産出、グラフ描画、実測値との比較