

1. 目的

調製した水酸化ナトリウム水溶液のファクター f_{NaOH} を求める。また、酢酸の中和滴定により正確な酢酸の濃度と電離定数 K_A を求める。

2. 実験原理

2.1 電離平衡

酸 HA は(1)式のように電離し、平衡に達する。また電離定数（または酸解離定数） K_A を(2)式で定義する。また K_A を用いて pK_A を(3)式で定義する。



$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} pK_A &= -\log K_A \\ &= pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \end{aligned} \quad (3)$$

半中和点において $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ であり、 $pK_A = pH$ が成り立つ。故に半中和点での pH を測定することで電離定数 K_A を算出できる。半中和点は滴定曲線、または示差曲線から求める。(1) 滴定曲線を用いる場合、曲線に傾き $\frac{\pi}{4}$ の接線を 2 本引き、これと等距離な曲線上の点を終点とする。(2) 滴定曲線がなだらかな場合、示差曲線のピークを半中和点とすることにより正確に終点を求められる。これらの方で求めた終点の横座標が中和当量 v_e であり、横座標 $\frac{v_e}{2}$ での pH が pK_A と一致し、これを用いて K_A を算出する。

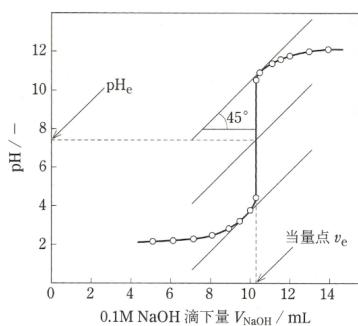


図 1 滴定曲線の例

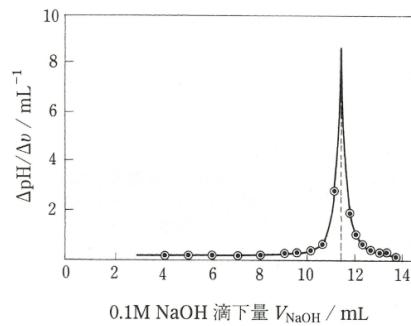


図 2 示差曲線の例

3. 実験方法

3.1 使用試薬

実験には以下の試薬を用いた。

表 1 使用試薬

名称	濃度
特級 NaOH	粒状
酢酸溶液	1M
HCl 標準溶液 ($f=1.003$)	0.1M
標準 pH 液 (pH7)	-
標準 pH 液 (pH4)	-
フェノールフタレイン溶液 (pp 溶液)	-
メチルオレンジ溶液 (MO 溶液)	-

3.2 実験操作

3.2.1 溶液の調製

- 特級 NaOH 2.04g を手早く計量し, メスシリンダーではかり取った水 500 mL と混ぜ, 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を調整した。これはポリ試薬瓶に保存した。
- 1M 酢酸溶液をホールピペットで 10 mL はかり取り, 200 mL メスフラスコに移し, 標線まで水を加え 0.05M 酢酸水溶液を調整した。これはポリ試薬瓶に保存した。

3.2.2 pH メーターの校正

pH4, pH7 標準溶液をそれぞれ標準溶液用ビーカーに適量注いだ。その後 pH メーターの電極を洗浄し, CAL キーを押して校正モードにした。電極を pH7 標準溶液に浸けてから, START キーを押し校正した。電極を洗浄した後同様の手順で pH4 標準溶液を用いて校正した。

3.2.3 水酸化ナトリウムのファクター決定

3.2.1 で調製した 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液でビュレットを共洗いし, 漏斗を用いて水酸化ナトリウム水溶液を注いだ。0.1M HCl 標準溶液をホールピペットで 10 mL はかり取り, 300 mL ビーカーに入れ, 水を約 90mL 加え全体を約 100 mL とした。また, 塩酸に pp 溶液を 2,3 滴加えておく。

上記の 300 mL ビーカーをスターラーに設置し, pH メーターの電極を入れ滴定を開始した。最初

の 9 mL は 1 mL ずつ, その後 0.1 mL ずつ滴下し, 滴下量 12.09 mL 以降から再び 1 mL ずつ滴下した. 水酸化ナトリウムを滴下するごとに pH と滴下量を記録した.

3.2.4 酢酸の滴定

3.2.1 で調製した 0.05M 醋酸水溶液をホールピペットで 20 mL はかり取り, 300 mL ピーカーに入れ, 水を約 80 mL 加え全体を約 100 mL とした. また, MO 溶液、pp 溶液をそれぞれ 2,3 滴加えておく.

上記の酢酸水溶液に対して 3.2.3 と同様に滴定を行った. 最初の 9 mL は 1 mL, その後 10.92 mL まで 0.1 mL, その後再び 1 mL ずつ滴下した. 3.2.3 と同様に pH と滴下量を記録した.

4. 実験結果

4.1 実験 3 の結果

図 3 の滴定曲線より読み取った中和当量は 11.00 mL, pH は 6.80 だった. 塩酸標準溶液のファクターが 1.003 なので, NaOH 試薬のファクター f_{NaOH} は以下の式で求まる.

$$f_{NaOH} = \frac{0.1 \times 10.0 \times 1.003}{0.1 \times 11.0} \\ = 9.12 \times 10^{-1}$$

一方で図 4 の示差曲線より読み取った中和当量は 10.03 mL, このときの pH は 4.90 だった. よって $f_{NaOH} = 1.00$ だった.

表 2 実験 3 の結果

	f_{NaOH}
滴定曲線	9.12×10^{-1}
示差曲線	1.00

4.2 実験 4 の結果

ここでは f_{NaOH} は滴定曲線から算出したものを用いる. 滴定曲線より読み取った中和当量 v_e は 10.39 mL であり, v_e での pH は 8.10, $\frac{v_e}{2}$ での pH は 4.53 だった. このことから, K_A は以下の式で求まる.

$$K_A = 10^{-pK_A} \\ = 10^{-4.53} \\ = 2.95 \times 10^{-5}$$

また、最初に用意されていた酢酸の正確な濃度 $C_{\text{酢酸}}$ は以下の式で求まる。

$$C_{\text{酢酸}} = \frac{0.1 \times f_{NaOH} \times 10.39}{20.0} \times 20 \\ = 0.947M$$

一方で示差曲線より読み取った中和当量 v_e は 10.43 mL であり、 v_e での pH は 8.13, $\frac{v_e}{2}$ での pH は 4.54 だった。故にこの場合の結果は以下のとおりである。

$$K_A = 2.88 \times 10^{-5} \\ C_{\text{酢酸}} = 0.951M$$

表 3 実験 4 の結果

	K_A	$C_{\text{酢酸}} / M$
滴定曲線	2.95×10^{-5}	0.947
示差曲線	2.88×10^{-5}	0.951

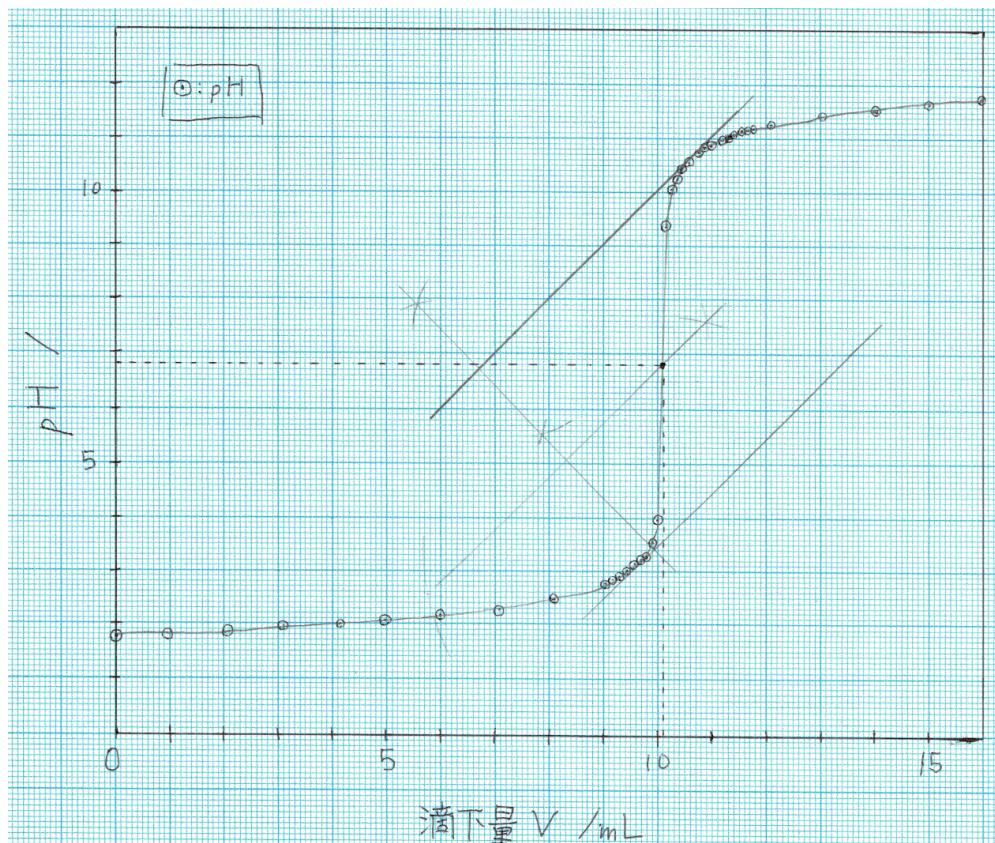


図 3 HCl の $NaOH$ による滴定曲線

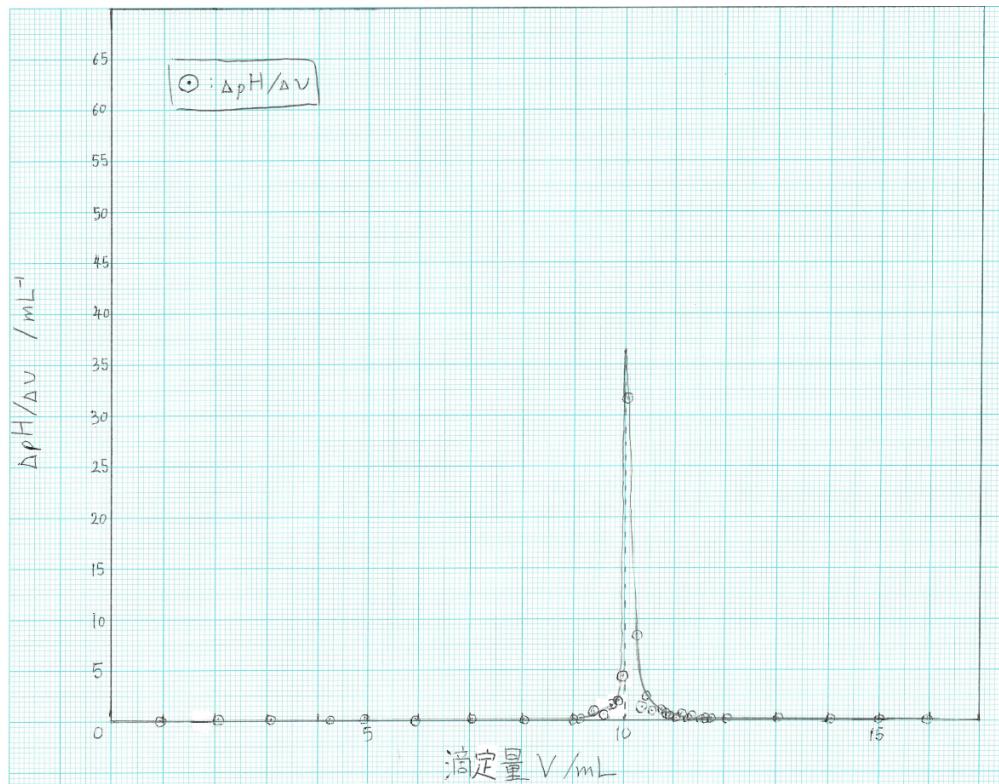


図 4 HCl の $NaOH$ による滴定の示差曲線

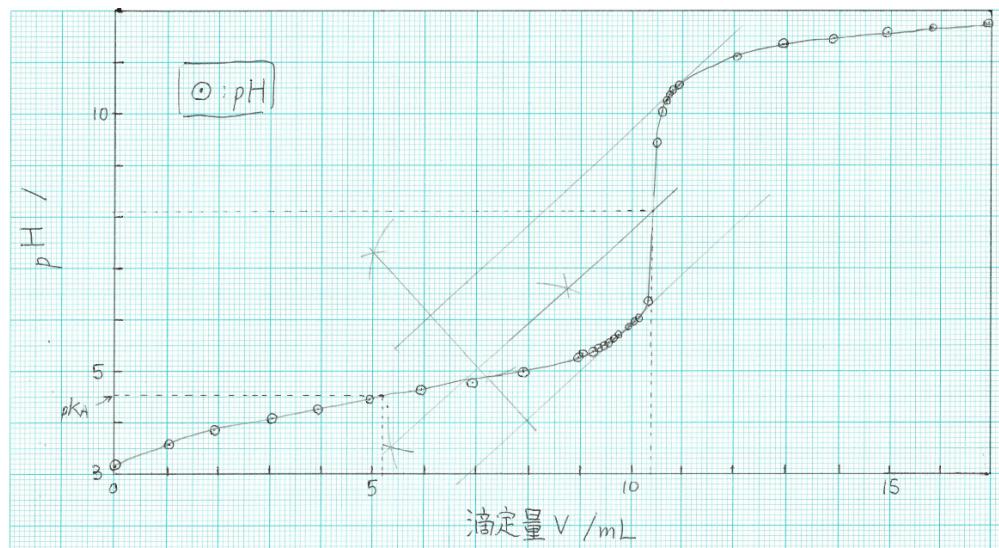


図 5 CH_3COOH の $NaOH$ による滴定曲線

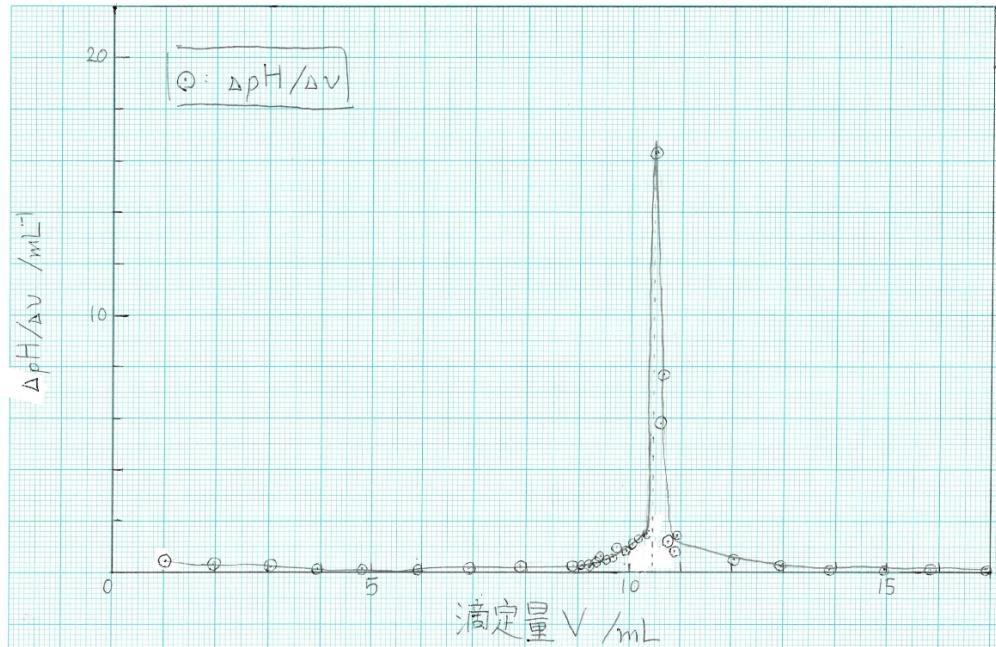


図 6 CH_3COOH の $NaOH$ による滴定の示差曲線

5. 考察

5.1 課題 3

両方の実験を通して、実験の後半では映像が目盛りを上から覗き込む形になっており、これによつて後半の滴下量データが正のバイアスを持っている可能性がある。

5.1.1 実験 3 について

表 4 に滴定曲線、示差曲線から求めた中和当量、 f_{NaOH} 、pH を示す。

表 4 実験 3 における各手法の比較

	中和当量 / mL	f_{NaOH}	pH
滴定曲線	11.00	9.12×10^{-1}	6.8
示差曲線	10.03	1.00	4.9

手法によって中和当量は 10%， f_{NaOH} は 8% 程度の相対誤差が出ている。また当量点付近のため中和当量の僅かな差でも pH には大きな差が生じている。塩酸、水酸化ナトリウムは強酸、強塩基であり、pH の変化は非常に急激である。故に実験 3 において示差曲線を用いるのは不適切であり、滴定曲線を用いたデータがより真に近いと考えられる。実際に滴定曲線により得た当量点のほうが pH7 に近く、より真の当量点に近いと考えられる。

5.1.2 実験 4について

表 5 に滴定曲線、示差曲線から求めた中和当量、 K_A 、pH を示す。

表 5 実験 4における各手法の比較

	中和当量/mL	K_A	pH
滴定曲線	10.39	2.95×10^{-5}	8.10
示差曲線	10.43	2.88×10^{-5}	8.13

手法によって中和当量は 0.4%, 2% 程度の相対誤差が出ている。酢酸、水酸化ナトリウムは弱酸、強塩基であり、実験 3 に比べて pH の変化は緩やかになる。したがって実験 3 に比べて手法間での誤差は小さくなり、pH もほぼ同じ値を示したと考えられる。一方で図 6 を見れば明らかなように、示差曲線のピーク付近はデータ数が少なく、数式によるフィットやサンプル数を増やすことで更に精度を高められると考えられる。

しかし、実験で得られた値は文献値 [3] と大きく異なっている。pH メーターの示す温度は実験中 21°C 程度だったが、一般に温度が下がれば電離定数は減少するため結果と矛盾する。この原因は 5.3 課題 2 で言及するように pH メーターの測定値に原因があると考える。

5.2 課題 1

図 7 にフェノールフタイン溶液の構造の変化を示す。

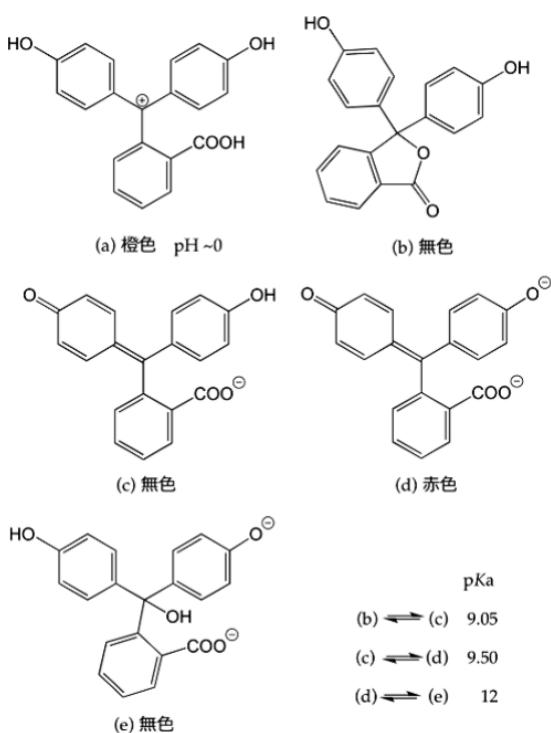


図 7 フェノールフタレインの pH による構造の変化 [1]

フェノールフタレイン溶液は pH が一定以上になるとヒドロキシ基の水素が離脱し、また塩基により環状エステル（ラクトン環）が加水分解される。これによりフェノールフタレインは π 共役系分子になる。 π 共役系分子では HOMO - LUMO 間のエネルギーギャップが小さく、吸収・放射スペクトルが可視光領域に収まるため呈色する。^[2] 一方で図 8 の左の分子はヒドロキシ基が存在せず、pH の変化により水素が離脱しないため、構造が変化せず、試薬としては使えないと思われる。また、右の分子はラクトン環が存在せず、図 9 のように安定な極限構造式を描けないためフェノールフタレインのような安定した π 共役系分子になれず、発色しないと考えられる。

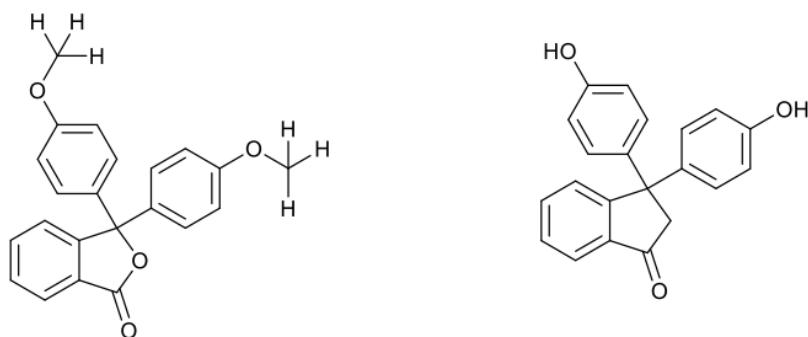


図 8 課題の分子 [3]

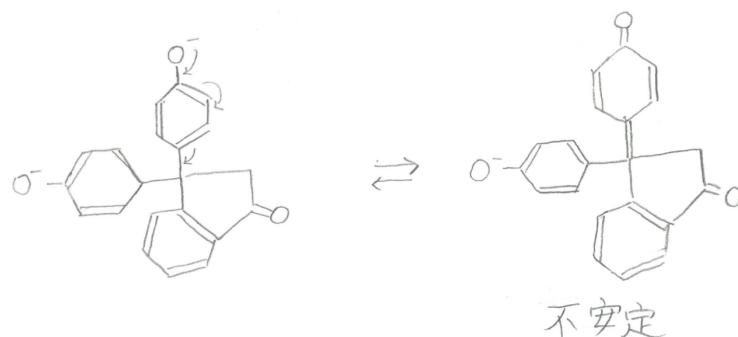


図 9 極限構造式は描けない

5.3 課題 2

酢酸水溶液が平衡状態にあるとき、水の電離を無視して解離度を α 、初期濃度を c として以下が成り立つ。

よって以下が成り立つ。

$$K_A = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} \quad (4)$$

$[CH_3COOH]$	\rightleftharpoons	$[H^+]$	$+$	$[CH_3COO^-]$
c		0		0
$c(1 - \alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$

ここで $[H^+] = 10^{-pH}$ なので pH と酢酸水溶液の初期濃度から K_{A_B} を求められる。初期濃度は実験 4 で滴定曲線、示差曲線から得られた物の平均値 $\frac{0.947 + 0.951}{2 \times 20} = 4.75 \times 10^{-2} M$ を用いる。最初の pH は 3.14 なので、

$$K_{A_B} = \frac{(10^{-3.14})^2}{4.75 \times 10^{-2} - 10^{-3.14}} \\ = 1.12 \times 10^{-5}$$

この式で用いられている測定値は $C_{\text{酢酸}}$ 、pH のみであり、このどちらか、あるいは両方に誤差があると考えられる。仮に pH メータの値にバイアスが掛かっていたとして、 $C_{\text{酢酸}}$ は f_{NaOH} を含め pH に依存せず当量点での滴下量のみから求められた。故に $C_{\text{酢酸}}$ の値が狂っているとは考えにくく、必然的に誤差要因は pH メーターにあると考えられる。

6. 結論

文献値との値の誤差は存在したものの、 f_{NaOH} 、酢酸の濃度、電離定数 K_A を求めることができた。また、試薬の呈色の原理について理解を深められた。

参考文献

- [1] Shigeki HIRAMATSU. 「化学」の授業で色の変化を見る。化学と教育, Vol. 65, No. 8, pp. 396–399, 2017.
- [2] Atsuya Muranaka. 有機化合物の構造と色。化学と教育, Vol. 65, No. 5, pp. 246–249, 2017.
- [3] 慶應義塾大学理工学部. 理工学基礎実験, pp. 116–124. 学術図書出版社, 2020.