

1 実験の目的

1.1 ガラス電極 pH 計の原理

ガラス電極 pH 計を用いて塩酸、酢酸の水酸化ナトリウムによる中和滴定における pH 滴定曲線を作る。これより当量点を求め、pH の酸の強弱によって異なることを理解する。

2 原理

ガラス電極 pH 計の原理は、先端のガラス網膜にある。ガラス網膜は内外の溶液の pH の差に応じて網電位を生じる。ガラス電極は内部に一定の pH の溶液と電極を有している。ガラス電極 pH メーターではガラス電極と比較電極の間の電位差を電子回路で増幅し、pH を目盛ったメーターで直読みするかたちになっている。比較電極にはカロメル電極、銀-塩化銀電極が用いられており、電位は一定になっている。2つを試料溶液に浸したとき、ガラス電極の外の H^+ の濃度を c_1 、ガラス電極内部の H^+ の濃度を c_2 とすると、 c_2 は一定であるため、生じる電位差 E は (1) で表すことができる。

$$E = A' + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = A - \frac{RT}{F} \ln c_1 \quad (1)$$

2.1 pH の計算方法

水酸化ナトリウム溶液で酢酸を滴定したときの pH と滴定量 V_B との関係から pH が計算できる。
 c_A を酢酸の初濃度、 V_A を酢酸の初体積、 c_B をアルカリの濃度、 V_B をアルカリの滴下量、 K_A を酢酸の電離定数、 K_h を塩の加水分解定数、 K_W を水のイオン積とする。

2.1.1 $V_B = 0$ のときの pH

弱酸の電離平衡を $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ と表す。酢酸の電離度を α とすると、

$$\begin{array}{ccc} HA & \rightleftharpoons & H^+ + A^- \\ c_A(1-\alpha) & & c_A\alpha \quad c_A\alpha \end{array}$$
$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C_A^2 \alpha^2}{c_A(1-\alpha)} \quad (2)$$

酢酸は弱酸であるので

$$\alpha \ll 1 \quad (3)$$

よって (2) は

$$K_A = C_A \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C_A}} \quad (4)$$

$$[H^+] = C_A \alpha = \sqrt{K_A C_A} \quad (5)$$

$$pH = -\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log C_A \quad (6)$$

酢酸の場合、 K_A は $1.75 \times 10^{-5} = 10^{-4.756}$ になる。

2.1.2 当量点前の pH

弱酸の電離平衡を $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ とすると,

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (7)$$

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (8)$$

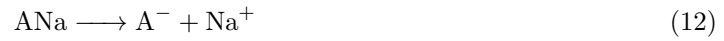
$$pH = -\log [\text{H}^+] = -\log K_A - \log \left(\frac{c_A V_A - c_B V_B}{V_A + V_B} \div \frac{c_B V_B}{V_A + V_B} \right) \quad (9)$$

$$= pK_A - \log \frac{c_A V_A - c_B V_B}{c_B + V_B} \quad (10)$$

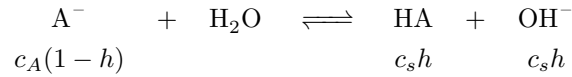
$$(11)$$

2.1.3 当量点での pH

当量点ではすべての酢酸は中和されているはずなので, 酢酸ナトリウムになる. A を CH_3COO とすると



当量点での塩の濃度を c_s における加水分解定数を h とおくと



$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[c_A(1-h)]} \quad (13)$$

$$K_h = \frac{c_s^2 h^2}{c_s(1-h)} = \frac{c_s h^2}{(1-h)} \quad (14)$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (15)$$

(13)(14)(15) より

$$K_h = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \frac{K_W}{[\text{H}^+]} = \frac{K_W}{K_A} \quad (16)$$

$h \neq 0$ より, (14) は $K_h = c_s h^2$ よって

$$h = \frac{K_h}{c_s} \quad (17)$$

(16)(17) より

$$[\text{OH}^-] = c_s h = \sqrt{K_h c_s} = \sqrt{\frac{K_h c_s}{K_A}} \quad (18)$$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\frac{1}{2} \log K_W + \frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log c_s \quad (19)$$

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log c_s \quad (20)$$

$$c_s = \frac{c_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{c_B V_B}{V_A + V_B} \quad (21)$$

3 実験

3.1 pH 計の較正

1. pH メーターのレンジ切り替えつまみを”pH”にする.
2. リン酸標準液の中にガラス電極を球部まで完全に浸し, 指針が安定したら,”ZERO ADJ”つまみで調整する
3. 電極を引き上げ, からのビーカーを電極の下に置き, 洗浄びんから蒸留水をふきつけ十分洗浄し, 短冊形のろ紙を軽く当て, 水滴を拭き取る.
4. フタル酸標準液を用い,”SPAN”つまみで調整する.
5. 手順 3 と同じ操作で洗浄する.
6. もう一度 2 5 の工程を行う.

3.2 塩酸の滴定

1. 0.1mol/L の水酸化ナトリウム溶液でビュレットを共洗いする
2. ビュレットに 0.1mol/L の水酸化ナトリウム溶液を十分に入れる
3. 0.1mol/L の塩酸を 10.0mL をホールピペットでビーカーに取る. このビーカーに蒸留水 90.0mL とメチルオレンジ溶液を数滴加える.
4. ビーカーをマグネティックスターラーに置き, ガラス電極と温度計を浸す.
5. 滴下する前の pH を記録する.
6. スターラーを回転させたまま, 水酸化ナトリウム溶液を滴下して, その時の pH 値と溶液の色の変化を観察して記録する.

3.3 酢酸の滴定

1. ビュレットに再度 0.1mol/L の水酸化ナトリウム溶液を十分に入れる
2. 0.1mol/L の酢酸を 10.0mL をホールピペットでビーカーに取る. このビーカーに蒸留水 90.0mL とフェノールフタレイン溶液を数滴加える.
3. ビーカーをマグネティックスターラーに置き, ガラス電極と温度計を浸す.
4. 滴下する前の pH を記録する.
5. スターラーを回転させたまま, 水酸化ナトリウム溶液を滴下して, その時の pH 値と溶液の色の変化を観察して記録する.

3.4 水道水/蒸留水の pH 測定

1. 十分に蒸留水で洗い 2 3 分後の値を測定する

4 結果

5 考察