

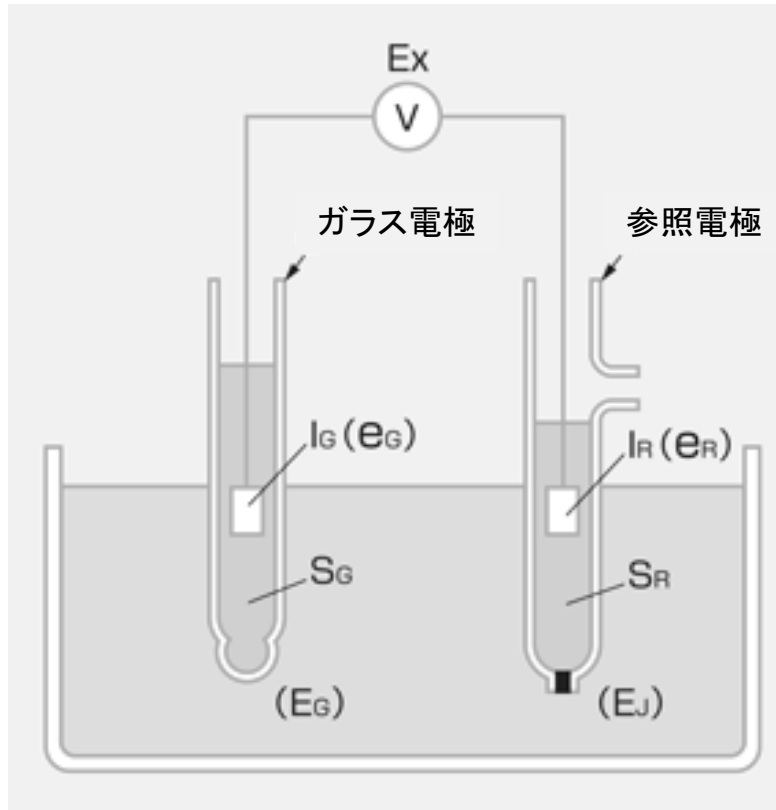
2018年度
分析化学実習2/B

【実験3】電位差測定法

【実験目標】

- ① ガラス電極の原理およびpHメーターの原理を理解
- ② pHメーターを用いての中和滴定の終点決定法を理解
- ③ 酸塩基平衡の強酸、弱酸の違いを理解
- ④ 解離定数の値と滴定曲線との関連を理解
- ⑤ 一塩基酸、多塩基酸の性質と滴定曲線との関連を理解
- ⑥ 解離定数の算出方法を理解

pH測定の実理



E_X : pH計に入力される起電力

E_G : ガラス膜での起電力

E_J : 液絡部での起電力

e_G : ガラス電極内極の起電力

Nernst の式

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_x$$

↓ ガラス薄膜内外に
発生する電位差 E_p

$$E_p = \frac{2.303RT}{F} \log(H_{out} - H_{in})$$

$$= \frac{2.303RT}{F} (\text{pH}_{in} - \text{pH}_{out})$$

↓ 25°Cの場合

$$E_p = 0.059 \times (\text{pH}_{in} - \text{pH}_{out})$$

pHが1 異なると約 59.16 mV の電位差が生じる

【実験3-1】

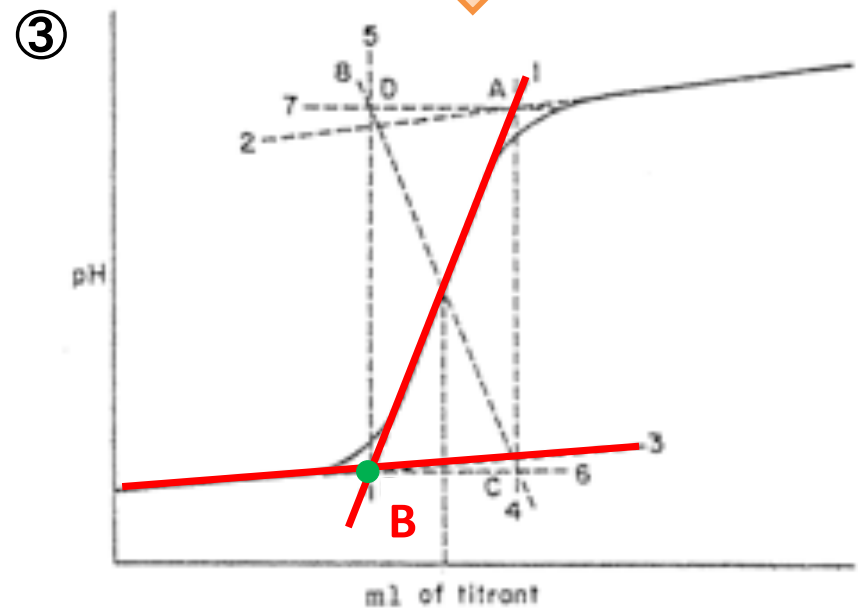
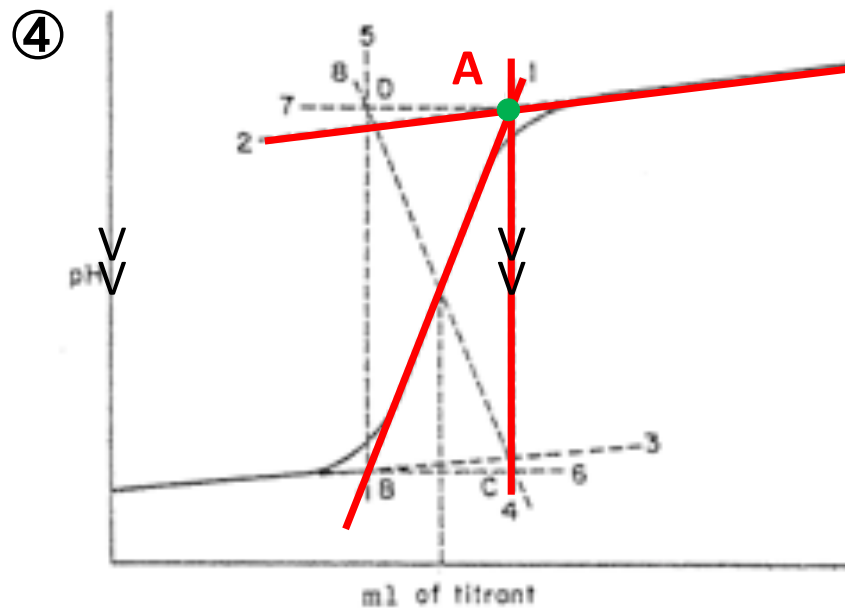
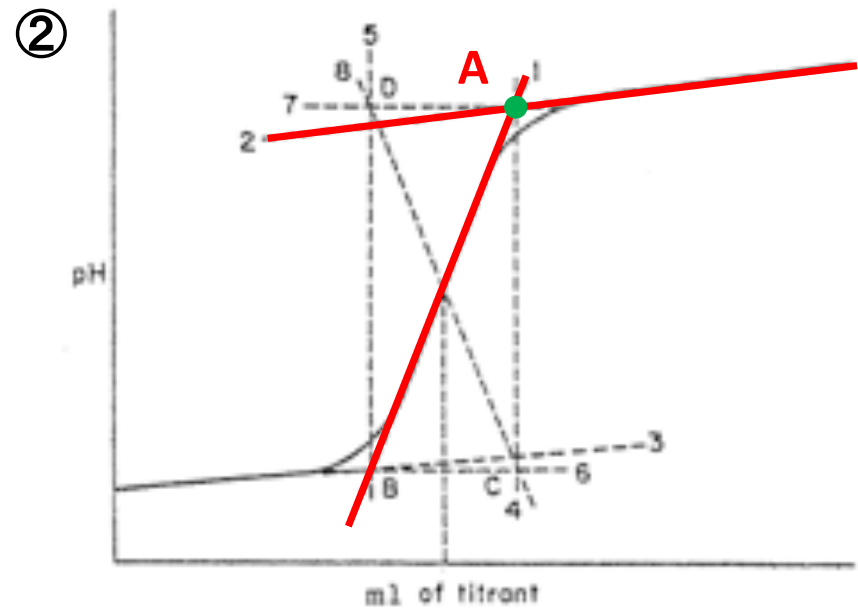
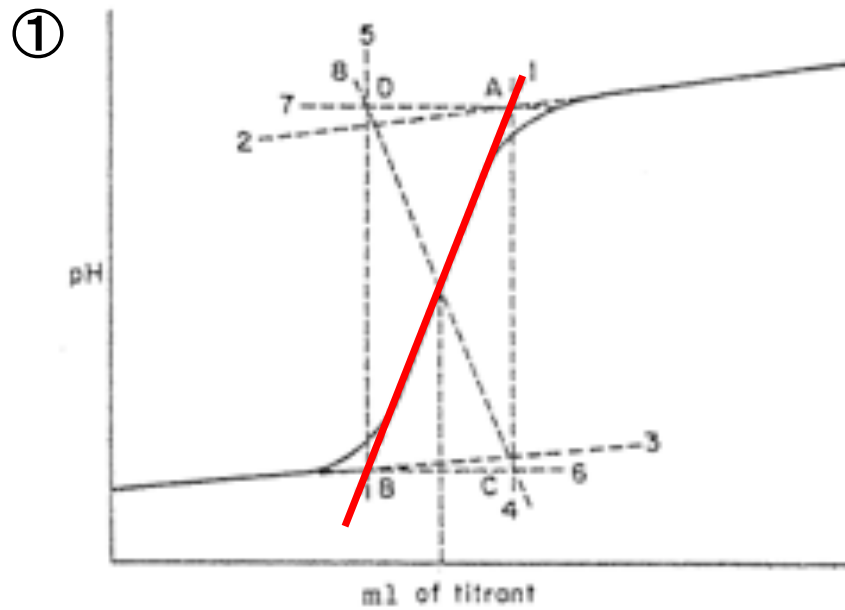
塩酸標準溶液による水酸化ナトリウム溶液の標定 例

0.1 M NaOH添加量 (mL)	pH測定値	溶液の色
0 mL (添加前)	忘れない！！	
+0.50 mL (計0.50 mL)		
+0.24 mL (計0.74 mL)		
+0.10 mL (計0.84 mL)		
:		

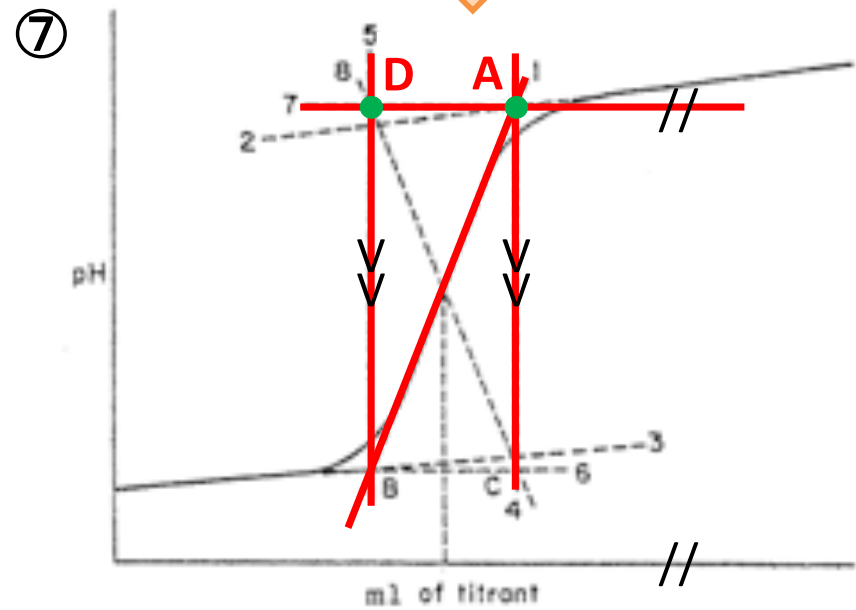
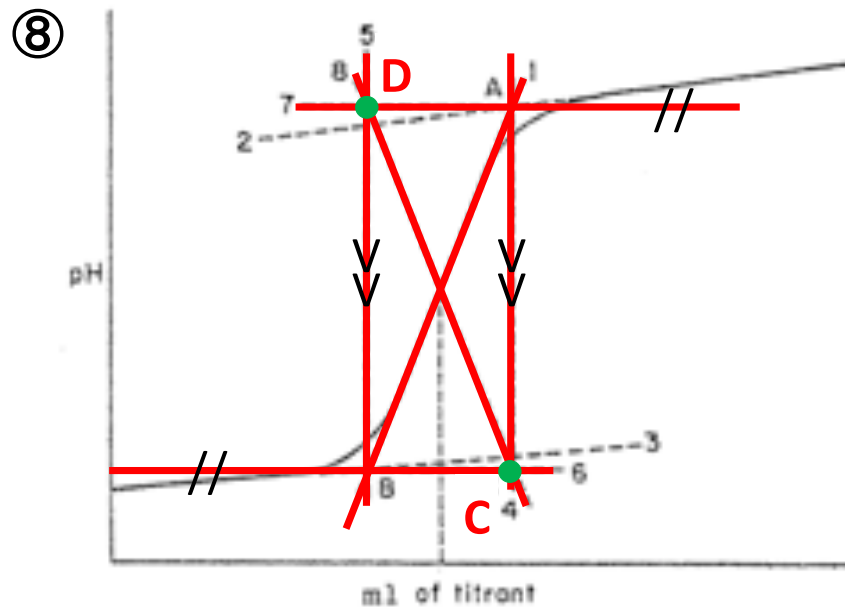
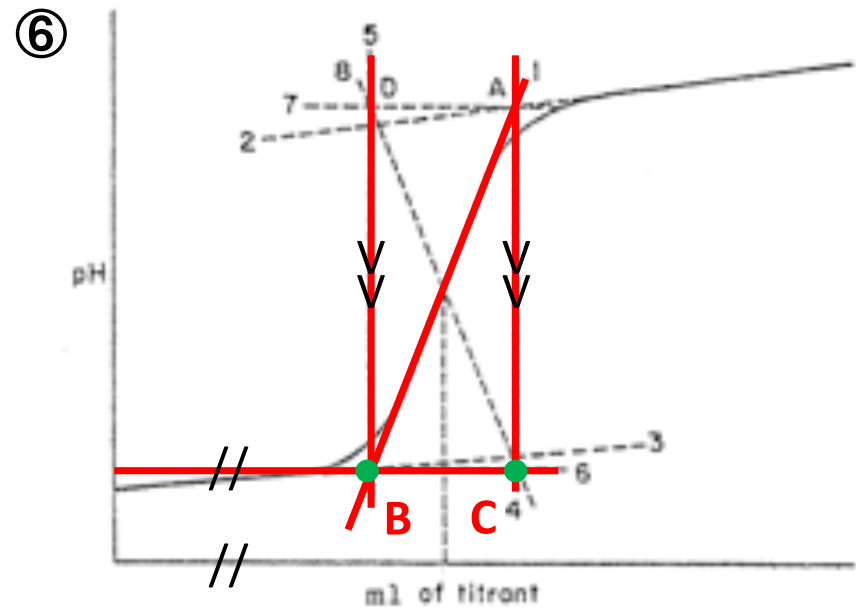
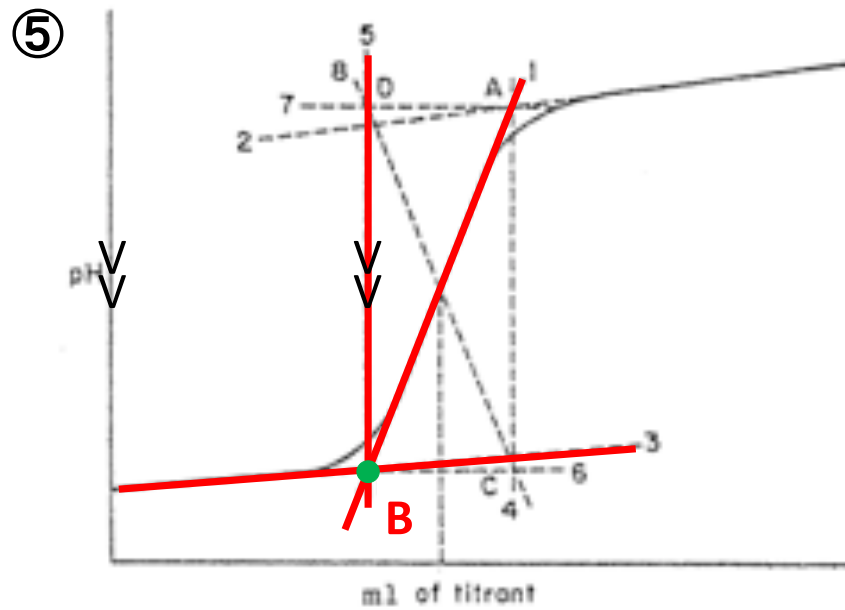
ファクターの求め方

$$\begin{aligned} & 0.1 \text{ M}_{[\text{HCl濃度}]} \times f_{(\text{HCl})} \times 10.00 \text{ mL}_{(\text{HCl容量})} \\ &= 0.1 \text{ M}_{[\text{NaOH濃度}]} \times f_{(\text{NaOH})} \times \underline{\text{終点までに消費された } 0.1 \text{ M NaOH量 (mL)}} \\ &\quad \rightarrow \text{作図法により求める} \end{aligned}$$

当量点(終点)の求め方



当量点(終点)の求め方



【実験3-2】

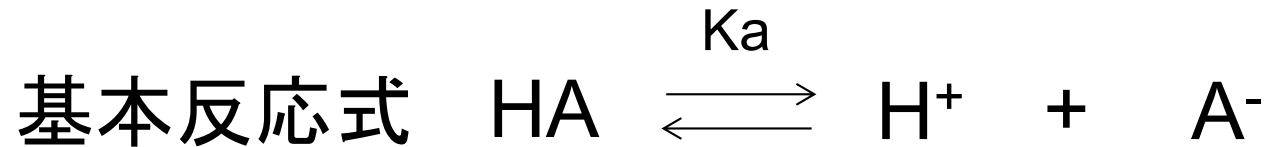
水酸化ナトリウム標準溶液による酢酸溶液の滴定

【酸・塩基平衡と解離定数】

溶液の種類		溶液中の状態	解離定数
強電解質	強酸・塩	ほぼイオンに解離 (イオン型)	$K_a > 1$ ($pK_a < 0$)
	強塩基・塩	ほぼイオンに解離 (イオン型)	$K_b > 1$ ($pK_b < 0$)
弱電解質	弱酸	一部のみ解離 (イオン型・分子型が混在)	$K_a < 1$ ($pK_a > 0$)
	弱塩基	一部のみ解離 (イオン型・分子型が混在)	$K_b < 1$ ($pK_b > 0$)

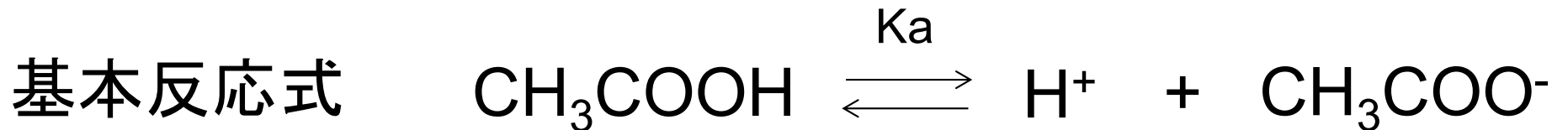
解離定数

- 弱酸性物質



解離定数(K_a)
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{イオン形}]}{[\text{分子形}]}$$

- 酢酸の例



解離定数(K_a)
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- pK_a とは、 K_a (解離定数)の逆数の常用対数をとったものであり、酸解離指数ともいう。

$$pK_a = -\log K_a$$

- 半当量点(中和が完結する量の半量を滴下した点)でのpHは、 $pH = pK_a$ が成り立つ。(→何故?)
したがって、半当量点でのpHが4.8の場合、 pK_a は4.8となる。

$$4.8 = -\log K_a$$

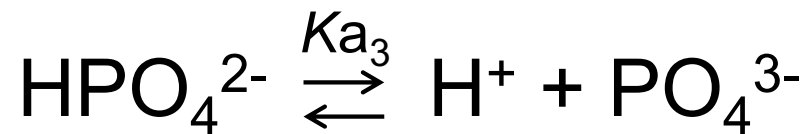
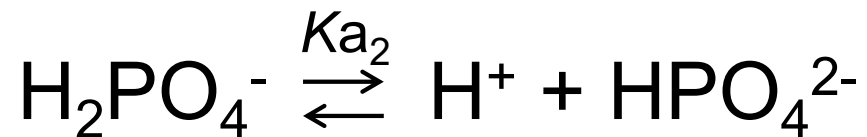
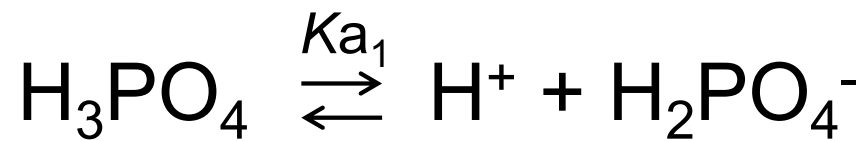
$$K_a = 10^{-4.80} \text{ mol/L}$$

$$K_a = 1.58 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

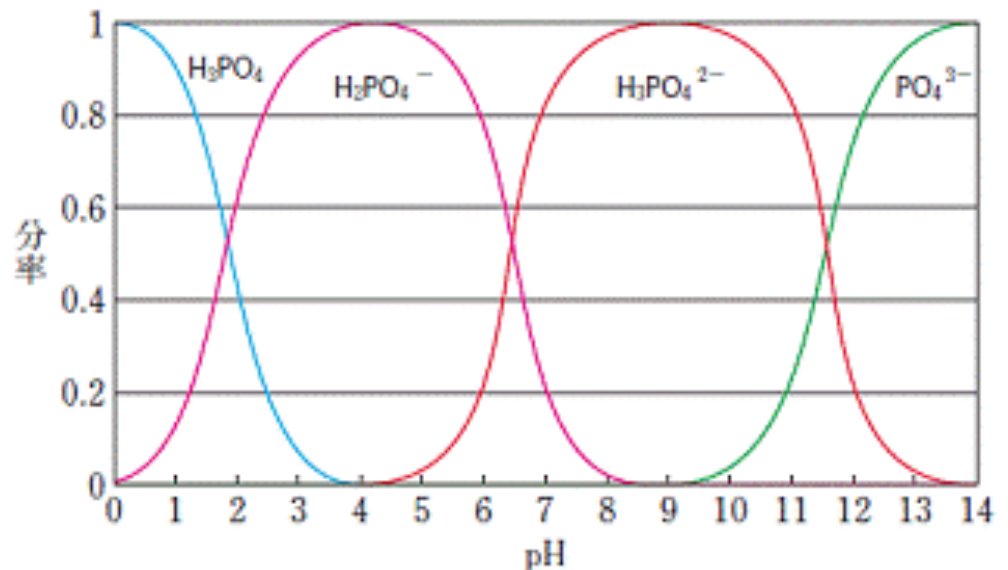
【実験3-3】

水酸化ナトリウム標準溶液によるリン酸溶液の滴定

- リン酸(多価酸)の反応式



リン酸分子・イオンの分率とpH



【実験3-3】

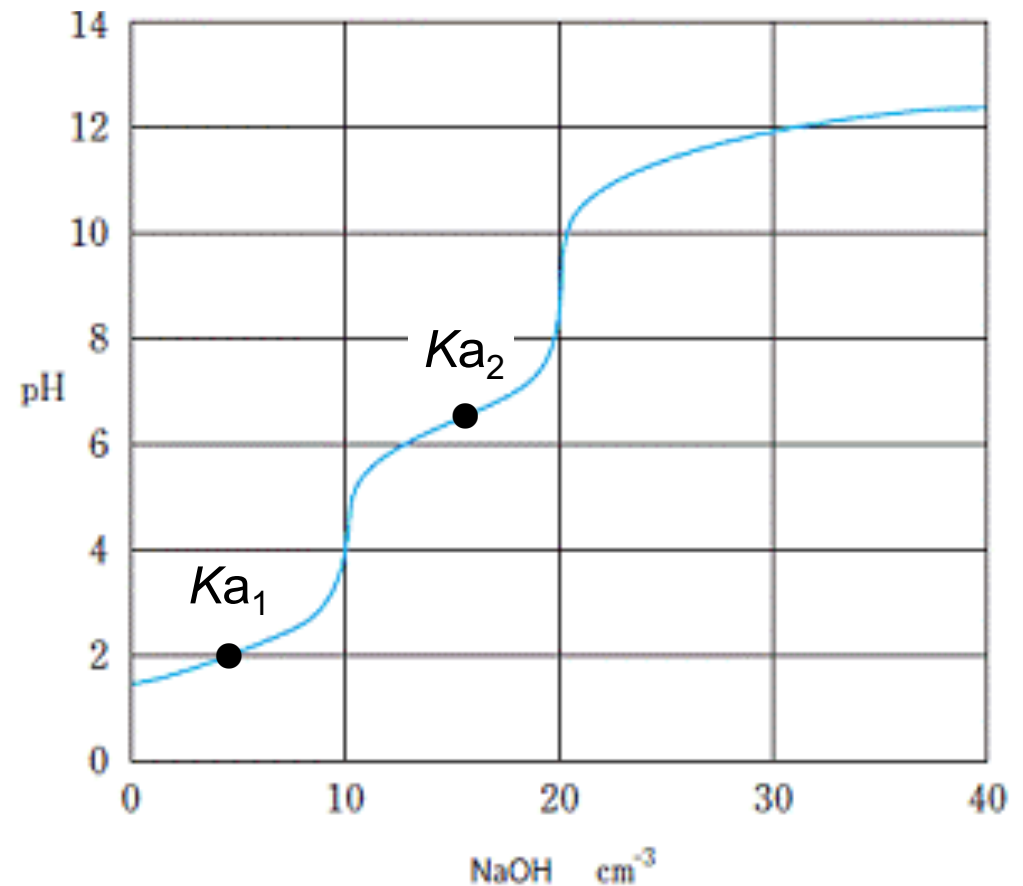
水酸化ナトリウム標準溶液によるリン酸溶液の滴定

- 解離定数

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \dots (1)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \dots (2)$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \dots (3)$$



【結果の整理：実験3-1】

- 0.1 M NaOH溶液の添加量とpHの測定値・溶液の色を表に整理する。
- 添加量を横軸に、pHの測定値を縦軸にとり、滴定曲線を作成する。
- 作図法により終点(当量点)までに消費された0.1 M NaOH溶液の量を求める。
- 0.1 M NaOH溶液のファクター(f_{NaOH})を求める。

【結果の整理：実験3-2】

- 0.1 M NaOH溶液の添加量とpHの測定値を表に整理する。
- 添加量を横軸に、pHの測定値を縦軸にとり、滴定曲線を作成する。
- 作図法により終点(当量点)までに消費された0.1 M NaOH溶液の量を求める。
- 0.1 M CH_3COOH 溶液のファクター($f_{\text{CH}_3\text{COOH}}$)を求める。
- 滴定曲線の半中和点でのpH値から酢酸の $\text{p}K_a$ を求める。

【結果の整理：実験3-3】

- 0.1 M NaOH溶液の添加量とpHの測定値を表に整理する。
- 添加量を横軸に、pHの測定値を縦軸にとり、滴定曲線を作成する。
- 作図法により第一終点および第二終点までに消費された0.1 M NaOH溶液の量を求める。
- 0.1 M H_3PO_4 溶液のファクター($f_{\text{H}_3\text{PO}_4}$)を、**それぞれ**求める。
- 滴定曲線からリン酸の $\text{pK}a_2$ を求める。
- **必要な補正を考慮して** $\text{pK}a_1$ を求める。

【余力がある場合】

- 任意の測定点から $\text{pK}a_3$ を求めなさい。

【参考資料その2】

Ka_3 の計算

生じた HPO_4^{2-} は次のように解離する。



Ka_3 は極めて小さいので間接法により求める。すなわち、まず第二終点Dから任意の過剰点Gまでに滴下したNaOH溶液の添加量から次式により $[\text{OH}^-]_{\text{D} \rightarrow \text{G}}$ を計算する。

→ f_{NaOH} : NaOH溶液のファクター

$$[\text{OH}^-]_{\text{D} \rightarrow \text{G}} = \frac{(\text{mL NaOH}_{\text{D} \rightarrow \text{G}}) \times (0.1 \underline{f_{\text{NaOH}}})}{(\text{mL 点Gでの} \underline{\text{被滴定液}} \text{の体積)} \dots (4)$$

→ ビーカー側の溶液の体積

【参考資料その2: 続き】

点GにおけるOH⁻の濃度[OH⁻]_Gは、点GのpH値から求まる。

式(4)で求めた[OH⁻]_{D→G}から、この[OH⁻]_Gを差し引いた値は、HPO₄²⁻をPO₄³⁻に変えるのに消費されている。

したがって、

$$[\text{PO}_4^{3-}]_G = [\text{OH}^-]_{D \rightarrow G} - [\text{OH}^-]_G \quad \cdots (5)$$

点Gにおける[HPO₄²⁻]_Gは、点Gにおける全リン酸濃度 (第一終点におけるNaOH溶液の量から計算できる) から点Gにおける[PO₄³⁻]_Gを引いた値である… (6)。

また、[H⁺]_Gは点GのpH値から求まる… (7) 。

これら[H⁺]_G、[HPO₄²⁻]_G、[PO₄³⁻]_G の値を式(3)に代入して Ka_3 を計算し、 pKa_3 を求める。

追加課題

- 実験3-1で使用した指示薬(BTB)の変色域を調べ、反応溶液の組合せ(強酸or弱酸/強塩基or弱塩基)・中和点等から、それぞれの場合での使用の妥当性を考察しなさい。

また、妥当でない場合は、最適な指示薬とその理由を述べなさい。

レポート作成における注意点

【レポートの構成】

- ・実験目的
- ・実験方法
- ・実験結果
- ・考察
- ・参考文献

左記項目を丁寧にまとめてください。特に、考察では必要な事項を抜かさず、論理的に述べてください。
また、根拠として参考文献をうまく用い、必ず使用箇所にNo.を明記してください。

【結果の記載事項】

- ・滴下量、pH、溶液の色をまとめた表
- ・滴定曲線(グラフ用紙に手書きでプロット)

*** 図中の作図法や半当量点におけるpHの読み取りなどで引いた線は消さずに残し、必要な説明や点(終点、半中和点など)を銘記すること!!**

- ・終点(当量点)までに消費された溶液量
- ・半当量点までに消費された溶液量
- ・各実験における溶液のファクター(計算式含む)
- ・解離定数(K_a と pK_a の値: 計算式含む)

*** 各結果は数値だけでなく、説明も述べて下さい。**

例

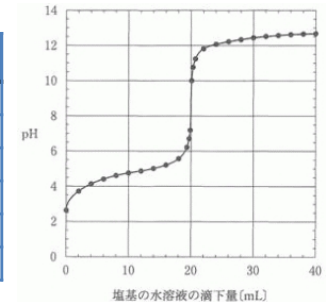
【実験3-x】

【実験結果】

結果の説明

例: ○○の結果は表1にまとめた。... また、pH-容量グラフより滴定曲線を作成した。...

表1: ○○○○○



例: 滴定曲線より終点までに消費した○○溶液は○mLであった。本結果より、○○溶液のファクターおよび酸解離定数を以下の通り算出した。

計算式1
計算式2

表2: ○○○○○

例: 上記計算より、○○溶液のファクターは○となった。

... 以上の結果を表2にまとめた。