

実験 3. 酸塩基解離定数と中和滴定

実験日 2002年12月4日

学籍番号 0244017

工学部 電子情報工学科

氏名 伊藤 友基

共同実験者 伊藤 雄馬

1. 目的

中和滴定を通して、溶液内化学平衡を考える。塩酸標準溶液による炭酸ナトリウム水溶液の pH 滴定を行い、第一当量点および第二当量点付近の微分曲線からそれぞれの当量点を求める。炭酸ナトリウム溶液の濃度と第二当量点の pH から、炭酸の酸解離定数 (K_{a1}) を求める。また、炭酸ナトリウム水溶液の pH から炭酸イオンの塩基解離定数 (K_{b1}) を求め、 K_a と K_b の関係について考察する。また、 H_2CO_3 の電離定数を求める。

2. 実験方法

[器具および薬品]

- ・ pH メーター 1 セット
- ・ ビュレット (25ml) 1
- ・ スターラー 1
- ・ 攪拌子 2
- ・ スタンド 1
- ・ ホールピペット (20ml) 2
- ・ ビーカー (300ml) 1
- ・ ビーカー (50ml) 2
- ・ トールビーカー (50ml) 1
- ・ pH 標準溶液 (pH=7, pH=4)
- ・ 0.2mol/l 塩酸標準溶液
- ・ 0.1mol/l 炭酸ナトリウム水溶液

[実験操作]

- (i) 50ml の通常のビーカーおよびトールビーカーを水道水で洗い、純水をビュレットの内壁を洗うように 3 回注ぎ、トールビーカーについては乾燥機で乾燥させた。
- (ii) pH 標準液 (pH=4、pH=7) を用いて pH メーターを調整した。
- (iii) 純水でビュレットの内壁を洗い、0.2mol 塩酸標準溶液でとも洗いした。これを 3 回繰り返した。純水で洗う際、実験者のどちらが滴定に向いているかを試した。また、塩酸を注いだ際には、空気がビュレットの先端に入っていないかよく注意した。
- (iv) 純水でピペットを洗い、炭酸ナトリウム溶液でとも洗いした 50ml ビーカーにとった炭酸ナトリウム溶液をピペットで吸取り、とも洗いを 3 回行った。とも洗いしたピペットで炭酸ナト

リウム溶液 20.00ml をピペットではかりとり、トールビーカーに入れた。

- (v) 第一当量点付近 (8.0ml) までは 1.0m ずつ、その後 11.0ml まで 0.1ml ずつ滴下した。また、第二当量点付近 (18.0ml) までは 1.0m ずつ、そこから 21.0ml まで 0.1ml ずつ滴下した。その際、pH、温度などのデータもと取り、グラフを書いた。

実験終了後

- (vi) トールビーカーは洗剤をつけて水道水で洗ったあと、純水でよくすすぎ、乾燥機で乾燥させて、デシケーター中に保存した。pH メーターは電極を純水でよく洗い、純水の入った 50 ml ビーカーに先端をつけ、電源を切った。その他のビーカーは水道水でよく洗い、純水ですすいだ後、器具箱にふせて保管した。ビュレットはビュレット台に立てたまま純水で洗浄し、ピペットは水道水と純水で洗浄し、両方とも pH 試験紙を用い中性であることを確認してもとのように保管した。

3. 結果

実験中に作成した滴定の測定データ、pH 曲線、当量点付近の微分曲線の 3 枚をして次ページから結果とする。

4. 報告事項

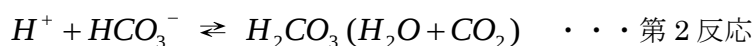
1) 結果の項を参照。

2) 微分曲線は結果の項参照。第一当量点、第二等量点での滴定量を手引きの通り、 V_1 、 V_2 (ml)とすると、

$$V_1 = \frac{9.1+9.2}{2} = 9.15 \quad V_2 = \frac{18.6+18.7}{2} = 18.65$$

となる。

3) $H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$ ・・・第1反応



第二反応で生成した炭酸は、水と二酸化炭素に分解する。実験中に発生した気泡はこの二酸化炭素である。

4) 炭酸ナトリウムの濃度を C_B とおくと、

$$1(\text{mol}) : 2(\text{mol}) = C_B (\text{mol/l}) \times \frac{20.00}{1000} (\text{l}) : (0.20 \times 1.003) (\text{mol/l}) \times \frac{18.65}{1000} (\text{l})$$

より、 $C_B = 9.35 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$ となる。

第一当量点ではなく第二当量点をこの計算に使う理由は、グラフにおける傾きが大きいところの方が当量点である場所を見つけやすいためその値が正確であるからである。また、や第二当量点と第一等量点の差を使わない理由は、最初の濃度は何よりも正確であるため最初から第二当量点までの量を使う方が正確だからだ。

5) 体積の加成性の成立と炭酸ナトリウムのすべてが反応して炭酸として溶液中に残っていると仮定する。第二等量点のトールビーカー内の体積は、

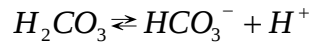
$$20.00 + V_2 = 20.00 + 18.65 = 38.65 (\text{ml})$$

である。炭酸の濃度を C_A とすると、

$$C_B \times \frac{20.00}{1000} = C_A \times \frac{38.65}{1000}$$

より、 $C_A = 4.84 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$ である。

6) 炭酸の第一段階の平衡式と、電離度 α 、初期濃度 C_A を用いて考えていく。



平衡前

C_A

平衡後

$C_A(1-\alpha) \quad C_A\alpha \quad C_A\alpha$

上記のように考えると、

$$[H_2CO_3] = C_A(1-\alpha)$$

$$[CO_3^{2-}] = [H^+] = C_A\alpha$$

となり、結果より第二当量点の pH は 3.895 である。pH から $[H^+]$ をもとめると、

$$[H^+] = 1.27 \times 10^{-4}$$

となる。 $[H^+] = C_A\alpha$ より、

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_A} = 2.63 \times 10^{-3}$$

という結果がでる。

7) 報告事項 6) より炭酸の第一酸解離定数炭酸は、

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

とあらわせる。また同じく報告事項 6) より

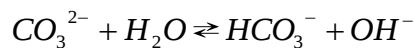
$$[H_2CO_3] = C_A(1-\alpha)$$

$$[CO_3^{2-}] = [H^+] = C_A\alpha$$

であり、これを代入すると、 $K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{(C_A\alpha)^2}{C_A(1-\alpha)} \cong C_A\alpha^2$ が求まる。

各数値を代入すると、 $K_{a1} = 3.35 \times 10^{-7}$

8) 炭酸イオンの加水分解平衡(第一段)は



である。

よって、第一塩基解離定数 K_{b1} は

$$K_{b1} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

と表せる。 $[H^+][OH^-] = K_w$, $[OH^-] = [HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}] = C_B$ を K_{b1} に代入すると、

$$K_{b1} = \frac{[OH^-]}{C_B - b} = \frac{\frac{K_w^2}{[H^+]^2}}{C_B} \text{ (mol/l)} \quad (\text{加水分解定数を } b \text{ とおいた})$$

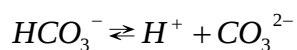
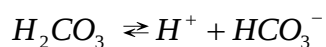
9) 滴定前の pH は 11.21 なので、このときの $[H^+]$ をもとめると、

$$[H^+] = 6.17 \times 10^{-12}$$

である。報告事項 8) で求めた K_{b1} にそれぞれの値を代入すると、

$$K_{b1} = \frac{(1.0 \times 10^{-14})^2}{\frac{(6.17 \times 10^{-12})^2}{9.35 \times 10^{-2}}} = 2.81 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

が求められた。



より、 $K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ がもとまり、 $K_{b1} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$ は報告事項 8) の通りである。

ここで、 K_{a2} と K_{b1} の積を計算すると、

$$K_{a2} \times K_{b1} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = [H^+][OH^-] = K_w \quad \dots \textcircled{1}$$

となり、 K_{a2} と K_{b1} の積は K_w と等しいことが証明された。

$$\textcircled{1} \text{より、} K_{a2} = \frac{K_w}{K_{b1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.81 \times 10^{-5}} = 3.6 \times 10^{-10} \text{ (mol/l)}$$

10) 文献値は実験 2 で平衡定数を調べたときに調べた化学便覧の値をつかう。文献値では

$$K_{a1} = 4.46 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

であった。実験結果からの値は、 $K_{a1} = 3.35 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$ であった。

文献値と実験値がずれていることを考察する。まずは、 K_{a1} を $C_A\alpha^2$ から求めたのだが、 C_A を求める際に、現実とは違い、体積の加成性の成立と炭酸ナトリウムのすべてが反応して炭酸として溶液中に残っていると仮定したことのずれがあるだろう。また、中和熱の発生もずれの起因といえる。

- 11) 今実験では学生実験といいながらも、ビュレットやビーカーなど器具を入念に洗うなど、細心の注意を払った。また、実験者の滴下の適性をはかってまで丁寧に滴下をした。このことからたとえ学生実験レベルだとしても、以上のように慎重にやらなければ結果はでないであろう。また、そうでないにしろ、細心の注意を払っていくことは実験結果を良くすることにつながることであったと認識した。

参考文献：化学便覧（日本化学会）