

1. 目的および概要

この実験では、ガラス電極 pH 計を用いて塩酸および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。この滴定曲線より当量点を求め、当量点の pH が酸の強弱によって異なることを理解する。

テキストによると、使用するガラス電極 pH 計はガラス薄膜に内外の溶液の pH の差に応じた膜電位が生じることを利用しており、その膜電位を、電位の一定な比較電極の電位と比較することで検出し、内部の電子回路で増幅して、pH として直読できるようにしてあるらしい。よって、今回の実験では一切の計算を必要とせず pH を読み取ることができる。

2. 実験手順

(ア) 実験 1 pH 計の較正

pH 計の電源コードをコンセントに差し込み、レンジ切り替えつまみを pH にした。

ガラス電極をリン酸塩標準液に完全に浸し、指針が安定した後“ZERO ADJ”つまみで指針が 6.86 を指すようにした。

電極を引き上げて、蒸留水を吹きつけて洗った。短冊状に切った濾紙を使って水気をとった。

フタル酸標準液にガラス電極を浸して、指針が安定した後“SENS ADJ”つまみを回して指針が 4.01 を指すようにした。

同様の作業をもう一度繰り返し、pH 計が正しく較正されていることを確認した。

(イ) 実験 2 塩酸の滴定

① 調製および滴定の方法

ビーカー(250mL)に塩酸(0.1mol/L)をホールピペットで正確に 10mL 量りとった。

メスシリンダー(100mL)を用いて蒸留水を 90mL 加えた。

メチルオレンジを滴定指示薬として 2 滴加えた。

ビュレットに水酸化ナトリウム水溶液(0.1mol/L)を入れて、ビュレット台にセットした。

この状態からあるある程度の量の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して指示薬による呈色に変化するまでのおおよその水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を求めた。

先程と同様の手順でビーカー(250mL)に塩酸を準備した。ビュレットに水酸化ナトリウム水溶液を補充して本実験を開始した。

最初に、水酸化ナトリウム水溶液を滴下していない、塩酸だけが入っている状態の pH を測定した。その後は水酸化ナトリウム水溶液を滴下する度に溶液の pH を測定した。水酸化ナトリウム水溶液の滴下量はおおよそ次のとおりとした。また、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を先程求めたおおよその滴下量から 3mL 手前までは 0.5mL ずつ、1mL 手前までは 0.1mL ずつ、それ以降は 0.05mL ずつ、pH ジャンプの後は先程と逆の条件で滴下量を増やしながら測定した。また、測定と同時にその値を図 1 にプロットした。

② 測定結果

レポート末尾に、図 1 実験 2(塩酸の滴定)の結果として添付。

③ pH 指示薬の色調の変化

色調の確認に特別な操作はない。変化を感じるたびに実験ノートにメモを取った。

(ウ) 実験 3 酢酸の滴定

① 調製および滴定の方法

ビーカー(250mL)に酢酸(0.1mol/L)をホールピペットで正確に 10mL 量りとった。

メスシリンダー(100mL)で蒸留水 90mL を量りとり、そのビーカー(250mL)に加えた。

滴定指示薬として、フェノールフタレインを 2 滴加えた。

ビュレットに水酸化ナトリウム水溶液を入れてビュレット台にセットした。

この段階で予備測定として、ある程度の量を滴下して、指示薬の変色までに必要な水酸化ナトリウム水溶液のおおよその滴下量を調べた。

先程と同じように酢酸水溶液を調整し、ビュレットに水酸化ナトリウム水溶液を補充して本測定を開始した。

まず、酢酸だけが含まれている状態での pH を測定した。その後は水酸化ナトリウム水溶液を滴下するたびに溶液の pH を測定した。また、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量は大体次のようにした。先程調べたおおよその滴下量の 3mL 手前までは 0.5mL ずつ、pH が 5.5 になるまでは 0.3mL ずつ、その後は 2 滴ずつ。pH ジャンプが終わった後は、先程の滴下量の減らし方と逆の条件で滴下量を増やし、おおよその滴下量を 3mL 程度超えたところで滴定を終了した。また、測定と同時にその値を図 2 にプロットした。

② 測定結果

レポート末尾に、図 2 実験 3(酢酸の滴定)の結果として添付。

③ pH 指示薬の色調の変化

色調の確認に特別な操作はない。変化を感じるたびに実験ノートにメモを取った。

(エ) 実験 4 水道水および蒸留水の pH の測定

水道水 : pH = 8.28

蒸留水 : pH = 5.60

3. 結果および考察

(ア) 当量点の pH と水酸化ナトリウム溶液の滴下量

岩波 理化学辞典 第 3 版によると、当量点とは被滴定物質と当量的に等しい量の滴定試薬を含む標準液が添加された点をいうらしい。よって、被滴定物質である酸の水素イオンと滴定物質である塩基の水酸化物イオンが等しくなる点のことを言っている。よって、この定義から当量点を pH が 7.00 になった時と捉えることとした。

図 1 と図 2 からそれぞれ、実験 2 と実験 3 における当量点までに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量を求めると、その量は実験 2 では 6.69mL、実験 3 では 6.61mL となった。

両者の差は 0.08mL であり、後者は前者に対して -1.12% の値である。

用意されていた溶液の濃度は、塩酸が 0.1mol/L、酢酸が 0.1mol/L、水酸化ナトリウムが 0.1mol/L であるはずである。その濃度が全て正しいと仮定すると当量点までに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量は両者とも 10.00mL であるはずである。だが、両者とも 6.69mL と 6.61mL であった。両者の間に差がほとんどないことを考えると、塩酸と酢酸の濃度はほぼ等しいことがいえる。だが、塩酸や酢酸、水酸化ナトリウム水溶液などの濃度が 0.1mol/L であるかどうかは分からない。少なくとも水酸化ナトリウム水溶液か塩酸と酢酸のどちらかは 0.1mol/L から大きく外れた濃度であることが確かであると分かった。

さて、中和点を pH が 7.00 の点として考えたが、それでは弱酸と強塩基の滴定で中和点が塩基側に偏るといって高校時代によく言われていたことが成り立っていないことに気が付いた。そこで、次に当量点を滴定曲線の pH が急激に上昇している部分の中間点と捉えることとした。

この考え方でも、実験 2 における当量点は pH が 7.00 の点であるといえた。

次に実験 3 における当量点を考えたところ、pH が 7.91 の点が当量点であると考えられた。

2 つの考え方で違いが出たのが実験 3 の場合なので、必要な水酸化ナトリウム水溶液の量は後者だけを考える。

その量は 6.65mL とでた。実験 2 で必要な水酸化ナトリウム水溶液の量との差は -0.56% であつ

た。pH=7.00 を当量点と考えた時よりも明らかに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量の差が小さくなった。よって、当量点とは滴定曲線の pH ジャンプの部分の中間点を用いるのが妥当であろう。また、濃度に関する考察は先程行ったものとはほぼ一致するが、一応書いておく。

用意されていた溶液の濃度は、塩酸が 0.1mol/L、酢酸が 0.1mol/L、水酸化ナトリウムが 0.1mol/L であるはずである。その濃度が全て正しいと仮定すると当量点までに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量は両者とも 10.00mL であるはずである。だが、両者とも 6.69mL と 6.65mL であった。両者の間に差がほとんどないことを考えると、塩酸と酢酸の濃度はほぼ等しいことがいえる。だが、塩酸や酢酸、水酸化ナトリウム水溶液などの濃度が 0.1mol/L であるかどうかは分からない。少なくとも水酸化ナトリウム水溶液か塩酸と酢酸のどちらかは 0.1mol/L から大きく外れた濃度であることが確かであると分かった。

(イ) pH 指示薬の色調の変化と pH との関係

岩波 理化学辞典 第 3 版によると、メチルオレンジの変色域は pH 3.1~4.4、酸性色は赤、塩基性色は橙黄色である。また、フェノールフタレインの変色域は pH 6.4~8.2、酸性色は黄色、塩基性色は紫紅色である。

実験 2 での変色の観察結果を書く。滴定前は完全な赤色をしていたが、pH が 2.61 になったときに若干黄色味がかってみえた気がした。その後、pH が 3.89 になったときにもう少し強く黄色味がかかった気がした。更に 2 滴を滴下して pH が 5.11 となったときにはそのような感じがもう少し強く感じられ、最終的に pH が 8.95 を示した時には、完全に黄色に変色したと感じた。実際にその後にかんりの量を滴下したが、溶液はほとんど変色しなかった。

実験 3 での溶液の変色についての観察結果を書く。フェノールフタレインは酸性側では完全に無色なのではじめは色がついていなかった。その後は滴下すると一瞬だけ色がついて消えることが繰り返され続けた。そして、pH が 7.65 になったとき、溶液が薄く紫色に色付いて消えなくなり、次の 1 滴を加えるとその紫色が倍程度に濃くなった。その後滴下を続けていくと紫色がだんだんと濃くなり最終的には最初の色付きより 5 倍か 10 倍かというくらい濃い色になった。

(ウ) 実験 2 と実験 3 の滴定曲線の共通点と相違点とその理由

まず、実験 2 と実験 3 の滴定曲線の変化の特徴を述べてゆく。また、実際にプロットした滴定曲線はレポート末尾に図 1 と図 2 として添付してある。

実験 2 の滴定曲線では最初 pH が 1.99 で始まり、はじめのうちは pH があまり変わらず、6.5mL 辺りから pH が急激に上昇し始め、7.5mL 以降は pH の変化が鈍っている。最後は 12.40mL 滴下したときに pH が 11.93 にまで到達して滴下を終えた。

実験 3 の滴定曲線では最初の pH が 3.39 で始まり、その後はある程度の速度で pH が上昇し、6mL 滴下した辺りから pH ジャンプが確認されはじめ 7.1mL 滴下した辺りからは pH の上昇が鈍り、14.25mL 滴下したときに pH は 12.10 にまでなった。

pH が急速に上昇し始めてからの滴定曲線はほぼ共通である。だが、滴定開始から pH ジャンプが始まるまでの滴定曲線は互いに異なっている。

塩酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した方の滴定曲線は、pH が 7.0 を中心とした点对称の滴定曲線であるようにみえるが、酢酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した方の滴定曲線は、滴定前から pH が高い。また、最初の数滴の間にも pH がかなり変化し、変化が鈍ったかと思ったところで pH ジャンプに突入した。

この違いの理由だが、滴定するのに用いた水酸化ナトリウム水溶液が強塩基で一定なのに対して、塩酸が強酸で酢酸が弱酸であることが挙げられる。

弱酸である酢酸には塩基を投入しても pH が急激に変化しにくい緩衝溶液としての作用がある。

その作用の概要を解説する。まず、酢酸が弱酸で通常の溶液中では完全に電離しないということがある。 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ (1) ここに多少の塩基を加えても、 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (2) と反応して水となり、 H^+ が減少することで(1)の平衡が右に移動して H^+ が補充されて pH の値が大きく変化しないというわけである。

(エ) 実験 2 と実験 3 の出発点および当量点の pH の計算および実験との比較

ただし、塩酸、酢酸、水酸化ナトリウムの濃度は 0.100mol/L とする

まず、実験で測定して得たそれぞれの値を書き並べることにする。

3(ア)で 2 種類の当量点を考えてみたが、ここではより正確と思われる後者の考え方をを用いる。

実験 2 では、塩酸の初期 pH は 1.99 であった。また、当量点の pH は 7.00、それまでに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量は 6.69mL であった。

実験 3 では、酢酸の初期 pH は 3.39 であった。また、当量点の pH は 7.91、それまでに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量は 6.65mL であった。

さて、実験室に準備されていた塩酸と酢酸、水酸化ナトリウムの濃度は 0.100mol/L であるはずである。これを前提としてそれぞれの値の計算値を求める。

まず、塩酸の初期 pH を計算する。0.100mol/L の塩酸を 10mL 取り、それを 90mL の蒸留水で薄めている。また、ここでは蒸留水の pH が 5.60 であることは考えないものとする。この時水溶液中の水素イオン濃度は塩酸が強酸であるので電離度を 1 として、 $0.100 \times \frac{10}{10+90} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$ より 1.0×10^{-2} であり、その時の pH の値は $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ より 2.00 である。実験による

実測値が 1.99 であることを考えると誤差は-0.5%でありほぼ理論通りの値が出ているといえる。

次に当量点に達するまでに必要な水酸化ナトリウム水溶液の量を考える。

両者ともに 0.100mol/L であるはずであり、両者とも 1 価の酸と塩基であるので、 $0.100 \times 10 \times 1 = 0.100 \times x \times 1$ より、必要な水酸化ナトリウム水溶液の量は 10.00mL であるはずである。だが、実験 2 で実際に当量点までに必要だった水酸化ナトリウム水溶液の量は 6.69mL であった。その誤差は-33.1%である。塩酸の初期 pH は計算値とほぼ等しかつたので、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が実際は 0.100mol/L よりもかなり高くなっていたということが言える。この数値からは塩酸の濃度が実際に 0.100mol/L であったと仮定すると水酸化ナトリウム水溶液の実際の濃度は 0.149mol/L であったのではないかと考えられる。

さて、次は実験 3 における計算値を考える。

0.100mol/L の酢酸を 10mL とり、90mL の蒸留水で薄めているので、その濃度は次式より $0.100 \times \frac{10}{10+90} = 1.00 \times 10^{-2}$ である。弱酸なので電離度を考慮に入れることにすると、この濃度での酢酸の電離度は 0.0511 程度であるらしいので、水溶液中の水素イオン濃度は $1.00 \times 10^{-2} \times 0.0511 = 5.11 \times 10^{-4}$ となった。また、この計算では蒸留水の pH が 5.60 であることは無視するものとする。よって、その時の pH の値は $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(5.11 \times 10^{-4}) = 3.29$ となった。実験に寄って求めた酢酸の初期 pH は 3.39 である。その誤差は、-2.95%である。よって、この値もほぼ理論値通りであるといえよう。酢酸の電離度は温度によってことなるが、水温を記録するのを忘れていたため、調べて一番初めに出てきた値を用いた。次に pH が 7 になるまでに必要だった水酸化ナトリウム水溶液の量を考える。これも塩酸の時と同じく、溶液が与えられた濃度通りであったら、10.00mL であったはずである。だが、実際に滴下した水酸化ナトリウム水溶液の量は 6.65mL であった。酢酸の初期 pH の誤差が殆ど無かったことを考えると、やはり水酸化ナトリウムの濃度が高く 0.150mol/L 程度であったと考えられる。

(オ) 実験 4 で水道水および蒸留水の pH が 7 にならない理由

実験中に測定した水道水の pH は 8.28、蒸留水の pH は 5.60 であった。

これらの値が 7 にならない理由を考える。

まず、水道水の pH が 8.28 になった理由について考える。

水道水は塩素消毒されている。よって、添加された塩素が次式のように反応する。 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$ (1) $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$ (2) このようにして生じた H^+ が水道水に元々含まれている Ca^{2+} や Fe^{3+} などと反応してなにかしらの影響を及ぼしていたりするのではないだろうか。そもそも、水道法の法規制からして pH は 5.8 以上 8.6 以下であれば問題ないので法規制の範囲内の正当な数値であって、元々 pH が 7 となるような水道水は供給されていないことが最大の理由だろう。また、較正に使った溶液が測定用のガラス電極に巻きつけてあったビニールテープに付着していて蒸留水で洗い流して濾紙で拭きとって残ってしまっていて、何らかの影響を与えていた可能性がある。

次に、蒸留水の pH が 5.60 になった理由を考える。

先程と同様にビニールテープに付着した較正用の溶液の影響が同様に考えられる。

また、蒸留水は精製してから時間が経つと、空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸を生じ、pH が酸性側に傾くことがよく知られている。よって、pH が 5.60 になってしまったのは問題ではないと言える。

また、測定中に気がついたことだが、水道水と蒸留水の pH 測定の両方で pH メーターの針がかなりゆっくりとした速度で移動していたのが気になった。確かに動き続けているのだがあまりにも遅く止まる前に次の実験に進みたくなくなってしまいうほどだった。pH メーターの機構と何らかの関係があるのかもしれないがそのようなものは特定できなかった。

4. 感想・反省

実験作業に手間取ってしまったのは確かだった。予習をしている分些細な手順変更が予想外の手間を産んでしまった。

さて、色々気になることはあったが、pH メーターの電極に取り付けられたビニールテープはかなり上に張るべきではないだろうか。正直あの場所に貼られていると、誤差の原因をつくっていますと言わんばかりである。

また、ビュレット台のビュレットはさみがビュレットを抜けるほどに開かないのは問題だと思う。注意不足だったのは確かだが、そのせいでビュレットを割ってしまったと思った。まあ、開きが悪くなった程度で交換しては予算も足りなくなるような気もするが、そういった部分が準備には大切だと思った。

他には、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が高すぎるのではないかと、実験を開始するまでは当然 0.1mol/L に調製されていると信じていたので勢い良く 8mL 程度までは滴下して良いものだと思っていたら、6mL を過ぎたあたりで変色し非常に驚いた。適当とは言っていたもののあまりにも違いすぎるのではないかと。

実験レポートも書いていてなかなか良い案が思いつかず苦勞した。最後の実験レポートでもあるのももう少し完成度を高めたかったが、悩み続けても仕方が無いと思うのでここまでとする。