

半滴定法による酢酸の電離定数の測定
(Vernier 社の LabQuest 及び LoggerPro 利用)

2010 年 2 月 15 日

哲猫

酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する際の滴定曲線と当量点までに滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積を調べることで、酢酸の電離定数 K_a を測定することが可能となる。

ある濃度の酢酸水溶液を中和するのに必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積が V mL であるとする。ここで、水溶液に含まれる酢酸の半分だけ水酸化ナトリウム水溶液で中和した場合 (つまりは、水酸化ナトリウム水溶液を $\frac{V}{2}$ mL 加えた場合) の混合溶液の pH が分かったとすると、

$$\text{pH} = \text{p}K_a \quad (1)$$

の関係になるので、酢酸の電離定数を求めることができることになる。

何故、半分だけ中和したときの pH を求めると、(1) 式から酢酸の解離定数 K_a を求めることができるかと言えば、酢酸の半分だけが OH^- で中和されたときは、水溶液中に CH_3COOH と CH_3COO^- が殆ど同濃度になって存在するからである (CH_3COO^- が共存することで CH_3COOH の電離が抑制され、 CH_3COOH が共存することで CH_3COO^- の加水分解も抑制されるから、半分だけ中和したとき、水溶液中の CH_3COOH と CH_3COO^- が殆ど同濃度になるのである)。このとき酢酸は電離平衡状態にあるので、酢酸の電離平衡



に質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a \quad (2)$$

が導かれる。ここで、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ である訳だから

$$[\text{H}^+] = K_a$$

となるので、(1) 式が得られるのである。

ここで、(1) 式は、余り希薄でなければ任意の濃度の酢酸水溶液の水酸化ナトリウム水溶液による中和滴定について成り立つということも重要である。

そこで、今回は、約 1mol/L の酢酸水溶液に約 1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ滴下していった場合の pH を、Vernier 社の LabQuest を利用し、これに接続した pH センサを使って測定し、同時にフェノールフタレインの変色をもって終点までに滴下した水酸化ナトリウムの体積を測定することで、酢酸の電離定数 K_a を決定することを試みた。

コニカルピーカーに酢酸水溶液を 10mL とり、これに pH センサの先端が十分に浸かる程度 (約 40mL) の純水を加えて、ピュレットから約 1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ滴下して行った場合の混合水溶液の pH を測定した結果、Fig.1 の通りとなった (2010 年 2 月 13 日、S 学院高 2 の Y 君の班の実験結果:室温 20)。

Y 君の班の実験では、フェノールフタレインの変色から中和の当量点は水酸化ナトリウム水溶液を 10.77mL 加えた点であったことが分かった。従って、酢酸水溶液を半分だけ中和するのに要する水酸化ナトリウム水溶液の体積は 5.39mL になる。測定データを LoggerPro に読み込ませて、データ解析の Interpolate(補間) 機能を利用すると、グラフより当量点の半分だけ加えたときの混合水溶液の pH を推定することが可能となる。この機能を利用してデータを解析した結果、当量点の半分だけ水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときの pH は 4.80 になることが分かった。従って、(1) 式から、

$$K_a = 10^{-4.80} \text{ mol/L} = 1.58 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

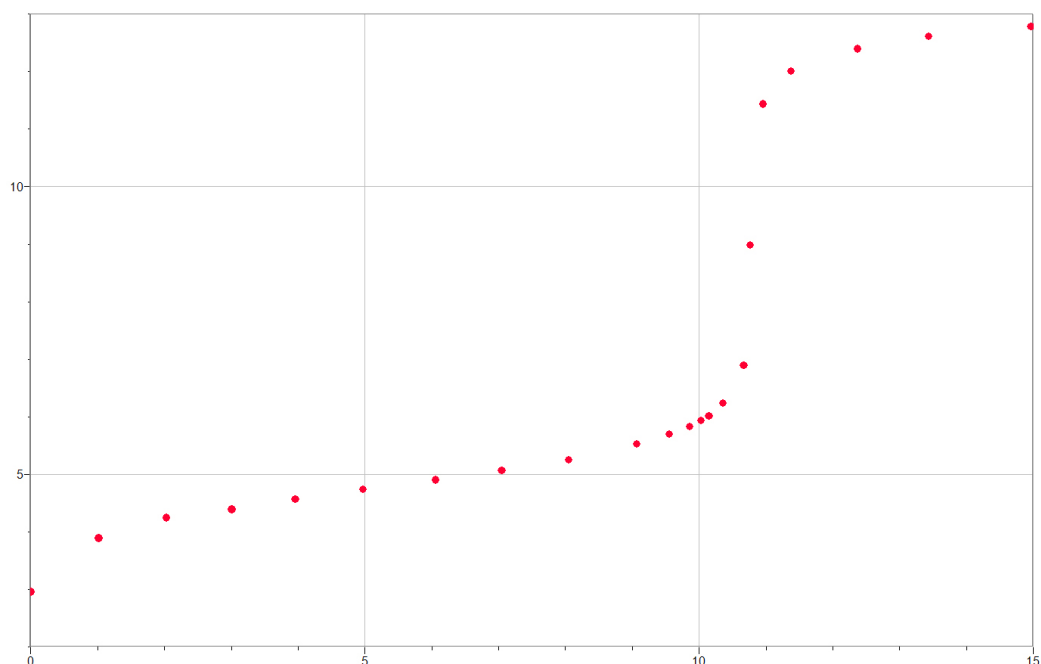
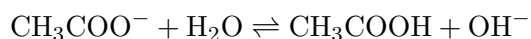


Fig. 1: 滴定結果 (縦軸=pH、横軸=滴下した NaOHaq の体積 [mL])

となる。酢酸の電離定数の文献値は、 2.69×10^{-5} mol/L であるから、この実験では、そこそこの結果が得られたと言えるであろう。

尚、中和点 (約 1.67×10^{-1} mol/L の酢酸ナトリウム水溶液) の pH が理論上いくつになるかであるが、中和点では 1 価の弱塩基である酢酸ナトリウム水溶液になっているのであるが、酢酸の電離平衡が成り立っているとすると (酢酸イオンの加水分解で酢酸分子も生成し、水溶液中には酢酸イオンと酢酸分子が共存しているので電離平衡が成り立っているとできるのである)、(2) 式が成り立ち、且つ加水分解



が僅かに起こっているとできるので、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ 及び $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.67 \times 10^{-1}$ mol/L (加水分解が僅かしか起こらないので、水溶液中では酢酸イオンとして溶けているのが大部分である)、

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2} \times 1.67 \times 10^{-1} (\text{mol/L}) = 1.58 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

となる。これを解くと、 $[\text{H}^+] = 9.72 \times 10^{-10}$ mol/L が得られる。よって、中和点での pH は 9.01 となる。

尚、測定で得られた滴定曲線のグラフをデータ解析し、LoggerPro の Interpolate (補間) 機能を利用して、pH が 9.01 になるときの水酸化ナトリウムの滴下量を逆に推定した結果、Y 君の班が測定した値 (フェノールフタレインの変色をもって終点とした) 10.77 mL と一致した。