

# 平成 25 年度 分析化学学生実験 電位差滴定法 実験指針

## はじめに

WWW の黎明期、某大学物理学科の学生が作ったと言われる「シュレディンガー音頭」なるものが一部のコミュニティで流行した。その冒頭では「♪世の中全て波だらけ～」と歌われていた。なるほど、物理学者には世界はそう見えるのかもしれない。では化学者にとってはどうだろうか？——その答えはこれから各自に見つけていってもらおうとして、「世の中全て平衡だらけ」というのも一つだろう。化学反応に限らない。生物の個体数から株価や相場など、数的定常状態にあるものは、平衡に達しているとも言える。

さて世の中の現象のうちで、分子レベルに着眼し、式を作ったり物理量を測定したりして何とかその挙動を予測したいと常々考えているのが我々化学者である。分析化学実験(電位差滴定法)ではその中で、溶液内平衡について取り扱う。pH の概念や測定法、酸解離定数の決定法などは全ての化学における基礎であるので、大学で化学を専攻するからにはしっかりと習得して欲しい。

今回の実験では、酢酸、 $\beta$ -アラニン、およびクエン酸の酸解離定数を決定してもらおう。特に酢酸の酸解離定数は分光光度法でも使うので、十分な精度のある値を見積もって欲しい。テキストは、まず第一章と第二章に実験と解析を概説した。その基礎となる理論については第三章に述べようと思ったが、スペースの都合上、副読形式としたので別途ダウンロードされたい。実験を行う前にその原理を把握しておくことは実験をうまく遂行するためには当然のことであるが、最低限、第二章には目を通し、うまく解析するためにはどのような点に気をつけながらデータを得ればよいのかを把握してから実験に臨むこと。もちろん、その後レポートを書くに当たってそれ以降も読んで理解しなければいけないわけだから、それならば実験前に読んでおく方が効率が良いことは言うまでもない。

錯体物性化学 越山 友美 <koshi@chem.kyushu-univ.jp>

## 第一章：実験

実験を始める前に、一連の操作を頭の中で一度シミュレートするコト——それが例年、手早く効率の良い班と、いつまでもぐずぐず残っているうえに失敗する班との差となって表れる。教える側からは一目瞭然なのだ！

滴定、溶液調整に当たっては、今どの量が精確に分かっていて、どの量が正確でなくても良く、どの量を決めようとしているのか、常に頭に入れておくこと。

### 実験 1. 酸の標準溶液の調整と濃度の決定

#### ■ 概要

濃塩酸から  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の塩酸の標準溶液を調整する。この溶液の一部をを、炭酸水素ナトリウムを用いて評定する。指示薬としてブロモクレゾールグリーン—メチルレッド混合指示薬 (以下 pH 指示薬) を用いる。残りは以降の溶液の調整に用いる。

#### ■ 用いる試薬

- ・濃塩酸 (35%, 比重 1.2)
- ・炭酸水素ナトリウム
- ・pH 指示薬

#### ■ 調整すべき試薬

- ・塩酸標準溶液  $250 \text{ cm}^3$  ( $\text{HCl}: 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

#### ■ 操作

1. メスピペットを用い、水を加えたビーカーに規定量の濃塩酸を分取する。
2. メスフラスコに移し、定容する。この溶液を塩酸の標準溶液として用いる。
3. 塩酸の標準溶液をビュレットに注ぐ。先端に気泡がないことを確認すること。ビュレットが垂直であることを確認すること。
4. 約  $0.1 \text{ g}$  の炭酸水素ナトリウムを電子天秤で粗秤した後、秤量瓶に移し、直示天秤で精秤する。
5. 秤量瓶に水を加えて溶解させ、全量を注意深く三角フラスコに移す。
6. 三角フラスコに水を加え、 $20 \text{ cm}^3 \sim 30 \text{ cm}^3$  にした後、pH 指示薬を 3~4 滴加え、緑色であることを確認する。水が多すぎると終点が鈍る。
7. 攪拌子を入れ、静かに回転させる。液が飛び散るとその分が誤差の原因となるので注意すること。
8. ビュレットの先をビーカーの口の中に入れ、滴定を開始する。ただし先

#### 考察のヒント

・なぜ水酸化ナトリウムでなく塩酸を標準溶液としたのか？

#### 注意！！

濃塩酸は揮発性があるので、操作は必ずドラフト内で行い、安全ピペッターおよび防護眼鏡を用いること。

#### ワンポイント

有効数字が 1 桁下がるので、 $0.1 \text{ g}$  未満にならないように、逆に多すぎると、塩酸の標準溶液を消費しすぎるので注意！

#### 注意！！

軍手は燃えやすいので、軍手をしたまま直火で加熱しないこと。必ず金網上で加熱する。

端は液と接しないようにすること。液が跳ねないように気を付ける。

9. 溶液の色が薄くなってきたらバーナーで加熱し、液中の炭酸ガスを脱気する。
10. 炭酸ガスが抜けると溶液は塩基性に戻る。炭酸ガスを全て排斥してなお無色となる、またはピンク色から戻らなくなる点を終点とする。終点付近では半滴ずつ滴下する技術を培おう。
11. 滴定データから塩酸の標準溶液の濃度を計算する。値を 3 個以上用いて計算した標準偏差が 0.5 % 以内になるまで滴定を行う。

#### ■ 実験ノート(予習)

##### • 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液調整

濃塩酸の濃度	_____	mol dm <sup>-3</sup>
塩酸標準溶液の、今回の実験で必要となる量	_____	cm <sup>3</sup>
塩酸標準溶液 250 cm <sup>3</sup> に必要な濃 HCl の体積	_____	cm <sup>3</sup>

##### • 滴定

滴定の際に起こっている化学反応式

\_\_\_\_\_

炭酸水素ナトリウムの式量 \_\_\_\_\_

滴定を 5 回行う(2 回失敗する)のに必要な標準溶液の体積

\_\_\_\_\_

cm<sup>3</sup>

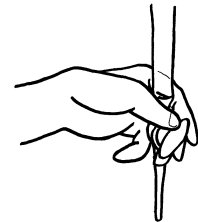
#### ワンポイント

加熱した時の気泡の出かたで、脱気が足りたのか、沸騰を始めたのか見極めよう。

#### ワンポイント

4~10 の操作は繰り返すことになる。班内で手分けして、実験をスムーズに進行させよう。

#### ビュレットの持ち方



必ず栓を押し込みながらひねる。両手を使っても良い。

## 実験 2. 酢酸の酸解離定数の決定

#### ■ 概要

酢酸の酸解離定数を電位差滴定法により決定する。滴定剤には水酸化ナトリウムを用いる。ガラス電極はグラン法を用いて校正する。

#### ■ 用いる試薬

- 塩酸標準溶液 (HCl: 0.1 mol dm<sup>-3</sup>)
- 水酸化ナトリウム溶液 (2N)
- 酢酸ナトリウム結晶
- 塩化ナトリウム結晶

#### ■ 調整すべき試薬

- 溶液(A); 電極校正用の濃度既知の塩酸溶液 50 cm<sup>3</sup>  
(HCl: 0.02 mol dm<sup>-3</sup> + NaCl: 0.08 mol dm<sup>-3</sup>)
- 溶液(B); 支持電解質溶液 100 cm<sup>3</sup> (NaCl: 0.1 mol dm<sup>-3</sup>)
- 溶液(C); 滴定剤 250 cm<sup>3</sup> (NaOH: 0.02 mol dm<sup>-3</sup> + NaCl: 0.08 mol dm<sup>-3</sup>)
- 溶液(D); 酢酸試料溶液 50 cm<sup>3</sup>

#### 考察のヒント

溶液(B)は何のために作るのか? 塩化ナトリウム濃度を微妙に変えているのは何故か?

(酢酸:  $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$  + 遊離酸濃度:  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  + NaCl:  $0.08 \text{ mol dm}^{-3}$ )

■ 操作

1. 滴定剤 (溶液 C) をビュレットに注ぐ。先端に気泡がないことを確認すること。ビュレットが垂直であることを確認すること。

グランプロット

2. 濃度既知の塩酸 (溶液 A)  $10 \text{ cm}^3$  と支持電解質溶液 (溶液 B)  $25 \text{ cm}^3$  をよく乾燥した  $200 \text{ cm}^3$  ビーカーに加える。
3. 攪拌子を入れ、静かに回転させる。液が飛び散るとその分が誤差の原因となるので注意すること。
4. 電極を入れ、電位差表示 (mV 表示) に切り替え、電位を読む。
5. ビュレットの先端を液面にわずかに浸す。(液面に届かない場合は先端になるべく液滴が残らないよう滴定すること)
6. 滴定剤を  $1 \text{ cm}^3$  ずつ中和する (電位が急激に減少する) まで加える。各滴定点において加えた体積  $x$  と電位  $E$  を読み、方眼紙に  $(V_0 + x)10^{E/59.16}$  をプロットする。(グランプロット)
7. プロットから滴定剤の濃度、および電極の標準電極電位を決定する。

電位差滴定

8. グランプロットの後のビーカーに、酢酸試料溶液 (溶液 D)  $10 \text{ cm}^3$  を加える。
9. 滴定剤を  $1 \text{ cm}^3$  ずつ中和するまで加える。各滴定点において加えた体積と電位を読み、方眼紙に  $n_H$  をプロットする。酢酸は水素結合部位が 1ヶ所しかないので、 $n_H$  は 1 で始まり 0 で終わるはずである。

■ 実験ノート (予習)

・電極校正用の濃度既知の塩酸溶液  $50 \text{ cm}^3$  (溶液 A)

HCl  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ ...塩酸標準溶液の所要量 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$

NaCl  $0.08 \text{ mol dm}^{-3}$ ...塩化ナトリウムの必要量 \_\_\_\_\_ g

・支持電解質溶液  $100 \text{ cm}^3$  (溶液 B)

NaCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ...塩化ナトリウムの必要量 \_\_\_\_\_ g

・滴定剤  $250 \text{ cm}^3$  (溶液 C)

2M NaOH 溶液の濃度 \_\_\_\_\_  $\text{mol dm}^{-3}$

NaOH  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ ...10% NaOH 溶液の必要量 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$

NaCl  $0.08 \text{ mol dm}^{-3}$ ...塩化ナトリウムの必要量 \_\_\_\_\_ g

・酢酸試料溶液  $50 \text{ cm}^3$  (溶液 D)

酢酸ナトリウムの分子量 \_\_\_\_\_

酢酸ナトリウム  $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ ...必要量 \_\_\_\_\_ g

HCl  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ ...塩酸標準溶液の所要量 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$

NaCl  $0.08 \text{ mol dm}^{-3}$ ...塩化ナトリウムの必要量 \_\_\_\_\_ g

・グランプロットで加えるべき滴定剤の体積 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$

ワンポイント

加える体積は正確でなくても良い。しかしプロットするためには加えた体積を精確に知る必要がある。

ワンポイント

$V_0$  は初期体積 ( $35 \text{ cm}^3$ ) である。

ワンポイント

一度滴定を始めたら電極は溶液から引き上げないように注意すること。ガラス薄膜が乾燥すると標準電極電位が変化する場合がある。

・滴定開始後、終了までに加えるべき滴定剤の体積 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$

実験2と3は、選択でよい。時間があれば、両方の実験を行って構わない。予備実験のデータを提供するので、実験を行わなかった方はこのデータを解析すること。

### 実験3. クエン酸の酸解離定数の決定

#### ■ 概要

クエン酸の水溶液中における酸解離定数を電位差滴定法により決定する。操作は酢酸の場合と同じである。グラン法によって電極を校正したのち、クエン酸を加えて滴定を行う。

#### ■ 用いる試薬

- ・塩酸標準溶液 ( $\text{HCl}$ :  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- ・クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物
- ・塩化ナトリウム結晶

#### ■ 調整すべき試薬

- ・溶液(E); クエン酸試料溶液  $50 \text{ cm}^3$   
(citric acid:  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  +  $\text{HCl}$ :  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  +  $\text{NaCl}$ :  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ )

#### ■ 操作

1. 濃度既知の塩酸(溶液 A)  $10 \text{ cm}^3$ と支持電解質溶液(溶液 B)  $25 \text{ cm}^3$ を、よく乾燥した  $200 \text{ cm}^3$ ビーカーに加え、グランプロットを行う。
2. グランプロットから電極の標準電極電位、滴定剤の濃度を決定する。
3. グランプロットの後のビーカーに、試料溶液(溶液 E)  $10 \text{ cm}^3$ を加える。
4. 滴定剤を  $1 \text{ cm}^3$  ずつ中和するまで加える。各滴定点において加えた体積と電位を読み、方眼紙に  $n_{\text{H}}$ をプロットする。

グラン法、 $n_{\text{H}}$  共に、実験中に実際に方眼紙にプロットすること。実験が失敗していた場合にすぐに分かるので、その日のうちにやりなおしができる。

#### ■ 実験ノート(予習)

##### ・クエン酸試料溶液 $50 \text{ cm}^3$ (溶液 E)

クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物の分子量	_____
クエン酸 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ …必要量	_____ g
$\text{HCl}$ $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ …塩酸標準溶液の所要量	_____ $\text{cm}^3$
$\text{NaCl}$ $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ …塩化ナトリウムの必要量	_____ g

#### ワンポイント

既に君たちは、一言「グランプロットを行う」と言っただけで一連の操作を行えるようになってはいるはずだ。これができる化学者は世の中そう多くないぞ！

#### 考察のヒント

- ・なぜ滴定剤である水酸化ナトリウム溶液の濃度を滴定のたびに決定しなければいけないのか？
- ・なぜ電極の校正を滴定のたびに行わなければならないのか？

- ・グランプロットで加えるべき滴定剤の体積 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$
- ・滴定開始後、終了までに加えるべき滴定剤の体積 \_\_\_\_\_  $\text{cm}^3$

### 実験4. βアラニンの酸解離定数の決定

#### ■概要

β-アラニンの酸解離定数を電位差滴定法により決定する. 操作は酢酸の場合と同じである. グラン法によって終点を決定したのち、電極の  $E_0$  を求め、β-アラニンを加えて滴定を行う.

#### ■用いる試薬

- ・塩酸標準溶液 ( $\text{HCl}: 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- ・β-アラニン結晶粉末
- ・塩化ナトリウム結晶

#### ■調整すべき試薬

- ・溶液(F); β-アラニン試料溶液  $50 \text{ cm}^3$   
(β-alanine:  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  +  $\text{HCl}: 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  +  $\text{NaCl}: 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ )

#### ■操作

1. 濃度既知の塩酸(溶液 A)  $10 \text{ cm}^3$  と支持電解質溶液(溶液 B)  $25 \text{ cm}^3$  を、よく乾燥した  $200 \text{ cm}^3$  ビーカーに加え、グランプロットを行う. 溶液は、中和に要した量の倍量を加える.
  2. グランプロットから滴定剤の濃度、電極の標準電極電位、および水の自己解離定数を決定する.
  3. グランプロットの後のビーカーに、試料溶液(溶液 F)  $10 \text{ cm}^3$  を加える.
  4. 滴定剤を  $1 \text{ cm}^3$  づつ中和するまで加える. さらにこれに要した量の倍量を加える. 各滴定点において加えた体積と電位を読み、方眼紙に  $n_{\text{H}}$  をプロットする.
- グラン法、 $n_{\text{H}}$  共に、実験中に実際に方眼紙にプロットすること.

#### 考察のヒント

βアラニンは必須アミノ酸であるαアラニンの異性体であり、官能基の位置が異なる. これが酸解離平衡にどう影響しているのだろうか?

#### ■実験ノート(予習)

- ・β-アラニン試料溶液  $50 \text{ cm}^3$  (溶液 F)
 

βアラニンの分子量	_____
β-alanine $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ …必要量	_____ $\text{g}$
$\text{HCl} 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ …塩酸標準溶液の所要量	_____ $\text{cm}^3$
$\text{NaCl} 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ …塩化ナトリウムの必要量	_____ $\text{g}$
・グランプロットで加えるべき滴定剤の体積	_____ $\text{cm}^3$
・滴定開始後、終了までに加えるべき滴定剤の体積	_____ $\text{cm}^3$
実験全体における塩酸標準溶液の使用量	_____ $\text{cm}^3$

## 第二章：解析

この章では、実験の解析に必要な数式を最小限解説している。式変形が多く出てくるが、高校レベルの難しくないものなので、各自一度は自身でトライすること。特に脳みそがさび付いている人は特にリハビリだと思って！

### 2-1. グランプロット

ガラス電極の起電力は、25°Cでは以下の式で表される。

$$E = E_0 + 59.16 \log[\text{H}^+] \quad (2-1-1)$$

$E_0$  は標準電極電位といい、電極固有の値である。標準酸化還元電位  $E^\circ$  とは区別している。種々の条件に敏感であるので、測定中は水素イオン濃度以外の外界の条件をできるだけ同じに保つのが良い。ここで  $[\text{H}^+]$  は遊離の水素イオン濃度を指す。例えば  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の酢酸溶液中で、解離して水素イオンを発生するのは一部である。解離せずに酢酸分子とくっついたままの水素イオンには応答しない。

さて電位を測定して溶液中の水素イオン濃度を測定するわけであるが、 $E_0$  が分からないことには水素イオン濃度に換算することはできない。この  $E_0$  を求める作業が、電極の校正である。原理的に言えば、ある濃度既知の溶液(緩衝溶液など)を用いて電位を測定すれば  $E_0$  が逆算できる。pH 単位で 1 程度の精度でよいならばこれで十分だが、 $E_0$  がそんなに大きく変動することは少ない。もう少し精度を上げるためには、2 種類の溶液を用いる。2 点校正法と呼ばれ、多くの場合これで事足りる。しかし今回はよりシビアな精度が求められる。そこで、校正になるべく多くの点を取り、最小二乗法を用いて  $E_0$  を決定する。グランプロットは、ガラス電極の校正と用いる滴定剤の濃度の決定を同時に行うことができる簡便でかつ正確な方法である。

グランプ法といっても、特別なことをしているわけではない。ただの中和滴定といっても良い。ところが、プロットのしかたを工夫してうまく直線にすることで、 $E_0$  と滴定剤の濃度を求めやすくしている。まず、濃度  $C_{\text{HCl}}$  が既知の塩酸を  $V_0$  だけビーカーに用意する。これに、濃度  $C_{\text{NaOH}}$  が未知である滴定剤(水酸化ナトリウム溶液)を加える。滴定剤を  $x \text{ cm}^3$  加えたとき、溶液中の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = (C_{\text{HCl}} V_0 - C_{\text{NaOH}} x) / (V_0 + x) \quad (2-1-2)$$

である。ガラス電極の電位  $E$  は、

$$E = E_0 + 59.16 \log \frac{C_{\text{HCl}} V_0 - C_{\text{NaOH}} x}{V_0 + x} \quad (2-1-3)$$

となるであろう。これを变形すると、

$$\boxed{(V_0 + x) 10^{E/59.16}} = -(10^{E_0/59.16} C_{\text{NaOH}}) \boxed{x} + 10^{E_0/59.16} C_{\text{HCl}} V_0 \quad (2-1-4)$$

#### ワンポイント

「遊離の」とは、解離していることを指し、「実効濃度」と言っても良いが、この言葉は厳密には正しくない。

#### ワンポイント

測定対象の pH 範囲が広い場合は、3 種類の緩衝溶液を用いた 3 点校正法を用いる場合もある。(3 点校正法をサポートしていない電極もある)

#### ワンポイント

$C_{\text{HCl}}$  と  $V_0$  は(A)の濃度と体積、(B)の体積から計算しなければならない。

#### ワンポイント

指数関数と対数の変換は良く出てくるので、慣れておくように。

が得られる。すなわち、この左辺を、加えた滴定剤の体積  $x$  に対してプロットすると、直線になる、ハズである。ならなければ、何かがおかしいので実験はやり直した。

式(2-1-4)のミソは、傾きと切片に定数項しか含んでいないことだ。したがって、うまくプロットが直線に落ち着けば、直線  $y = ax + b$  と比較し、

$$a = 10^{E_0/59.16} C_{\text{NaOH}} \quad (2-1-5)$$

$$b = 10^{E_0/59.16} C_{\text{HCl}} V_0 \quad (2-1-6)$$

となり、これを变形すると

$$E_0 = 59.16 \log(b/C_{\text{HCl}} V_0) \quad (2-1-7)$$

$$C_{\text{NaOH}} = -a C_{\text{HCl}} V_0 / b \quad (2-1-8)$$

が得られる。プロットを直線にのせたことで、その傾きと切片から未知であった  $E_0$  と  $C_{\text{NaOH}}$  が得られるのである。ちなみに、 $x$  切片 ( $y = 0$  として解く) は

$$x = C_{\text{HCl}} V_0 / C_{\text{NaOH}} \quad (2-1-9)$$

であり、これはつまり滴定の終点である。 $C_{\text{NaOH}}$  を決定するという事は、滴定の終点を決定しているだけである。グラン法の利点は、実験するときには滴定の終点ギリギリで実際に滴下量を読み取らなくても、直線の外挿からそれが得られることである。

## 2-2. 酢酸の $n_H$

$\beta$ アラニンに塩酸を加えると、水素イオンが結合する。酢酸を簡単に HL として書くと、以下の平衡が進行する。



しかし全ての水素イオンが結合するわけではない。水素イオンの濃度を薄くしていくと徐々に平衡は左に進み、十分な水素イオンの存在下では平衡は右に偏る。今回の実験ではこの状態から開始し、水酸化ナトリウムを加えることによって水素イオン濃度を減らしていつている。

ここで、溶液中において酢酸 1 分子あたりに結合している水素イオンの数を  $n_H$  と定義する。

$$n_H = [\text{HL}^+] / C_{\text{HL}} \quad (2-2-2)$$

この値は、ガラス電極で遊離の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を測定することによって得られる。以下で導出しよう。まず、 $C_L$  は解離したものもしてないものもひっくるめた酢酸の全濃度であり、

$$C_L = [\text{L}] + [\text{HL}^+] \quad (2-2-3)$$

である。ある滴定点において、 $C_L$  は実験条件から分かっている。水素イオンの全濃度  $C_H$  も現在の塩酸と水酸化ナトリウムの量から分かっている、

$$C_H = C_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}} + C_{\text{HL}} = [\text{H}^+] + [\text{HL}^+] \quad (2-2-4)$$

### ワンポイント

グラン法では、式(2-1-4)をプロットして直線が得られればいいわけだから、正確な中和点を知る必要がないし、きっちり 1ml づつ滴下する必要もない。ただし、 $x$  切片を求めるわけだから、終点付近で少し細かく滴定した方がよい。

### ワンポイント

L は配位子 (ligand) の頭文字である。弱酸のほとんどは金属イオンに配位できるので、水素イオン授受分子を L または HL を用いて表すことが多い。

### ワンポイント

$n_H$  は本来ならば物質質量 (モル数) で記述すべき量であるが、溶液内反応において物質質量はほとんどの場合濃度をもって代用できる。



である。酢酸ナトリウムでなく酢酸を用いる場合は、その濃度  $C_{HL}$  も全水素イオン濃度に加算される。式(2-2-3)と(2-2-4)はマスバランス (mass balance) 式と呼ばれる。これらの式を組み合わせると、

$$n_H = (C_H - [H^+])/C_L \quad (2-2-5)$$

が得られる。すなわち、 $C_H$  も  $C_L$  も既知なので、 $[H^+]$  を測定することによって  $n_H$  が得られるのである。最初に過剰な酸を加えているので、低い pH で  $n_H$  は 1 から始まり、滴定が進むにつれ 0 となることを確かめよう。

$C_H$  も  $C_L$  も滴定点ごとに変わるので計算が面倒だ。関数電卓、ポケコン、ノートパソコンの類があると便利である。 $C_H$ 、 $C_L$  は以下の式から得られる。

$$C_H = \frac{C_{HCl}^{(A)}V^{(A)} - C_{NaOH}^{(C)}V_{titr}^{Gran} + C_{HCl}^{(D)}V^{(D)} - C_{NaOH}^{(C)}x}{V^{(A)} + V^{(B)} + V_{titr}^{Gran} + V^{(D)} + x}$$

$$C_L = \frac{C_{HL}^{(D)}V^{(D)}}{V^{(A)} + V^{(B)} + V_{titr}^{Gran} + V^{(D)} + x}$$

ただし、 $C_{HCl}^{(A)}$ : A溶液のHCl濃度、 $C_{NaOH}^{(C)}$ : 滴定剤 (C溶液) のNaOH濃度、 $C_{HCl}^{(D)}$ 、 $C_{HL}^{(D)}$ : D溶液中のHClおよび酢酸の濃度、 $V^{(A)}$ 、 $V^{(B)}$ : グラン法において最初に加えたA溶液およびB溶液の体積、 $V_{titr}^{Gran}$ : グラン法において加えた滴定剤の体積、 $V^{(D)}$ : グラン法の後に加えたD溶液の体積

### ワンポイント

ここまで事前に読んだ諸兄は計算機の類を実験室に持ち込むであろう。ただし破損には注意して欲しい。電子機器は酸や電解質溶液に弱い。

## 2-3. 酸解離定数の決定

式(2-2-1)がどれくらい進むかを教えてくれるのが酸解離定数であり、以下の式で定義される。

$$Ka = [H^+][L]/[HL^+] \quad (2-3-1)$$

$$pKa = -\log([H^+][L]/[HL^+]) \quad (2-3-2)$$

もし  $pKa$  が分かっているならば、ある pH における  $n_H$  が計算できる。まずこの式から、

$$[HL^+] = [H^+][L]/Ka \quad (2-3-3)$$

が導き出される。式(2-2-5)を書き直すと

$$n_H = [HL^+]/([L] + [HL^+]) \quad (2-3-4)$$

であるから、これに式(2-3-3)を代入すると

$$n_H = ([H^+]/Ka)/(1 + [H^+]/Ka) \quad (2-3-5)$$

この式には、 $C_H$ 、 $C_L$  が一切含まれていないことに気付いただろうか。すなわち、 $n_H$  は pH のみに依存し、加えた酢酸の濃度に依らないのである。

ただしこの式から  $n_H$  を計算するには、 $pKa$  を知っておかなければならない。一方で、実験からは pH vs.  $n_H$  のプロットが完成している。そこで、まず適当な  $pKa$  を仮定して、これを用いて pH から  $n_H$  を計算する。これを  $n_{H,calc}$  とする。そして、 $n_H$  と  $n_{H,calc}$  を比較し、実験値を最も良く再現するよう

### ワンポイント

$pKa$  の p は power、a は acid である。また一般に p は対数の負をとる操作を表す。

$pH = -\log[H^+]$ 、 $pKa = -\log Ka$  である。

### ワンポイント

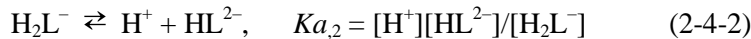
先にも述べたが、 $pH = -\log[H^+]$  と定義する。もちろん、 $[H^+] = 10^{-pH}$  であり、計算機上では  $[H^+] = \exp(-pH \times \ln 10)$  である。

な  $pK_a$  を見つける. ここで再び最小二乗法のお出ました. おのおのの滴定点において  $(n_H - n_{H,calc})^2$  を計算し、その全滴定点における和  $U = \Sigma(n_H - n_{H,calc})^2$  を最小にするような  $pK_a$  を見つける. Excel の「ソルバー」機能を使うと簡単だろう.

なお、「適当な」 $pK_a$  の初期値として耳寄りな情報がある. それは、 $pH = pK_a$  のときに  $n_H = 0.5$  となる、というものだ. すなわち  $pK_a$  とは、半分の  $\beta$  アラニンがプロトンと結合するときの  $pH$  ということだ. これは  $[L]=[HL^+]$  において式(2-3-3)を解くとすぐに出る.  $pK_a$  が大きいということは解離しにくくなる、ということも覚えておこう.

## 2-4. クエン酸の酸解離定数

クエン酸でも、基本的に  $\beta$  アラニンと同様にして酸解離定数を決定することができる. クエン酸の場合は初めから3つの水素イオンを持っており、3段階に解離することに注意しよう. クエン酸を  $H_3L$  として表すと、解離平衡と酸解離定数は、



の各々3つで表される.  $n_H$  の定義は、

$$n_H = ([HL^{2-}] + 2[H_2L^-] + 3[H_3L])/C_L \quad (2-4-4)$$

である.  $[H_2L^-]$ 、 $[H_3L]$  に係る係数に注意しよう. マスバランス式は、

$$\begin{aligned} C_H &= 3C_L + C_{HCl} - C_{NaOH} \\ &= [H^+] + [HL^{2-}] + 2[H_2L^-] + 3[H_3L] \end{aligned} \quad (2-4-5)$$

$$C_L = [L^{3-}] + [HL^{2-}] + [H_2L^-] + [H_3L] \quad (2-4-6)$$

こちらは、水素イオンの全濃度にクエン酸の3倍量を加えることに注意. そうすると結局  $n_H$  は、酢酸のときと同じように

$$n_H = (C_H - [H^+])/C_L \quad (2-4-7)$$

と得られる. 水溶液中の遊離でない水素イオンは全てクエン酸に結合しているわけで、それをクエン酸の全濃度で割ると平均結合数が出るのは当然といえば当然である.

一方、 $n_{H,calc}$  はどうなるか. こちらは式がやや面倒になるが、変形は簡単なので各自で試みて欲しい. 酢酸と同様に式中に  $C_H$ 、 $C_L$  が含まれず、 $pH$  のみに依存する式が得られるはずだ. 平衡が混在しているので  $pK_a$  の初期値は分かりにくいだが、ひとまずは  $n_H = 0.5, 1.5, 2.5$  となる  $pH$  をそれぞれ  $pK_{a,3}$ 、 $pK_{a,2}$ 、 $pK_{a,1}$  とすると良いだろう. そのあと、 $U = \Sigma(n_H - n_{H,calc})^2$  を最小にするような各  $pK_a$  の値を決定する.

### ワンポイント

$\beta$  アラニンと違い、中性のクエン酸は  $H_3L$ 、全解離すると3価の陰イオン  $L^{3-}$  で表す.

### 考察のヒント

えっ、 $\beta$  アラニンも解離し得る水素イオンを持っているって？これはどう扱えば良いのだろうか.

### ■宿題

クエン酸の  $n_{H,calc}$  は宿題とすることにしよう. 脳ミン錆付き君も Let's Challenge !!

## 2-5. $\beta$ -アラニンの酸解離定数

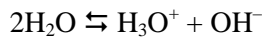
$\beta$ -アラニンは2つの解離基を持つため、2段階解離を示す。したがって、マスバランス式は2-2-3式・2-2-4式の代わりに、

$$C_H = 2[H_2L^+] + [HL] \quad (2-4-8)$$

$$C_L = [H_2L^+] + [HL] + [L^-] \quad (2-4-9)$$

となることが明らかであろう。

また、解離基のうちの1つはアミノ基であり、塩基性溶液中で酸解離平衡を示す。塩基性溶液中で考えなければならないのは、水の自己解離平衡である。水溶液中でふんだんにある水は、常に



の平衡を保っている。この平衡の平衡定数

$$K_W = [H_3O^+][OH^-]$$

は、**自己解離定数**、または**水のイオン積**と呼ばれ、一定である。水の自己解離を考慮に入れたマスバランス式は、

$$\begin{aligned} C_H &= [H^+] - [OH^-] + 2[H_2L^+] + [HL] \\ &= [H^+] - K_W/[H^+] + 2[H_2L^+] + [HL] \end{aligned} \quad (2-4-10)$$

である。2-4-7式と合わせて、 $n_H$ は、

$$n_H = (C_H - [H^+] + K_W/[H^+])/C_L \quad (2-4-11)$$

となり、水の自己解離に由来する項が増えた。水の自己解離は酸性領域でも起こっているので、実際には2-2-5式は誤りであり、この式を使うべきである。一方、 $n_H$ を与える式は、配位子側のマスバランス式(2-2-4および2-4-9)に依存しないことにも注目したい。

アルカリ側のグランプロットはほぼ0となったであろう。これは式を見れば当然である。塩基側のグランプロットは、縦軸に $(V_0 + x)10^{-E/59.16}$ をプロットする。式変形は宿題とするが、塩基側のプロットの傾き  $a_2$  および切片  $b_2$  は、

$$a_2 = \frac{10^{-E_0/59.16} C_{NaOH}}{K_W}, \quad b_2 = -\frac{10^{-E_0/59.16} C_{HCl} V_0}{K_W} \quad (2-4-12)$$

となる(各自、計算してみよ)。各々から  $K_W$  を計算し、どちらが正しいような値であるか、その理由と共に示せ。

### ワンポイント

$H_3O^+$ はオキシニウムイオンといって、通常「水素イオン」と呼んでいるものの正体である。水和されたプロトンと言っても良いし、プロトン化した水と言っても良い。プロトンが遊離で存在しているわけではないことに注意しよう。

### ワンポイント

$K_W$  は 25°C では約  $10^{-14}$  である。したがって、中性条件では  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  であり、 $pH = 7$  となる。 $K_W$  は  $OH^-$  濃度と  $pH$  を関係付ける重要な値だ。

第三章は副読形式としました。別途ダウンロードしてください。

## 第四章：レポートの書き方

最後にレポートの書き方について少し注意点を述べたい。実験を行っただけでそれを誰かに伝えなければ、それは自己満足も同然である。今後化学に携わる上で、膨大な量の文章を書くことになるから、その訓練だと思って執筆すること。理系にきたから文章は書かなくていいと思ったら大間違いなのだ。

それから、今回はβアラニンとクエン酸の酸解離定数を決定してもらったが、ハッキリ言ってこれらの分子の酸解離定数は既に決定され報告されている。学生実験だから既知の物質を扱うのは仕方ないが、それがためにモチベーションをどこに持っていけば良いか分からず、レポートが中途半端になってしまう原因の一つとなっているのではないだろうか。そこで、「いずれの分子についても報告例が少なく信頼に値するデータがない」という前提で実験に臨み、かつレポートを書いて欲しい。実際、もう少しレアな分子になってくると、報告されている値に信頼性がなかったり、同じ条件で測定された報告例がなかったりして、自分達で決定し直す場合もよくある。

レポート(論文)の構成は概ね以下の通りである。

### 1. 表題、著者、共著者(共同実験者)

この論文で伝えたいことを書く。電位差滴定について述べたいのであればそういうタイトルでも良いが、電位差滴定法はあくまで酸解離定数を知るための手段であって目的ではないことも忘れてはいけない。

### 2. 要旨、概要

この論文の全体像をまとめる。実験内容、得られた結果や新たな発見などを簡潔に。

### 3. 緒言、序論、イントロダクション

実験の背景、目的などを記す。

### 4. 実験、結果、考察

まとめても切り離しても良い。図や表には番号を振り、極力文中に挿入すること。別ページにしてあると、本文と照らしながら読みにくい。図1にひな形を示したので参考にすること。

レポートは、客観的、定量的を旨とすること。「値がおかしい」とか「だいたい一致した」といった主観的、定性的な表現は避ける。文献値と一致しない場合はその原因を考察する。随所に示した考察のヒントも参考に。感想も必要ない。過去形と現在形も正しく使い分ける。なにより、正しい日本語を心がける。主語と述語に一貫性があるか？常に気をつけておかないとなかなかできるようにならない。

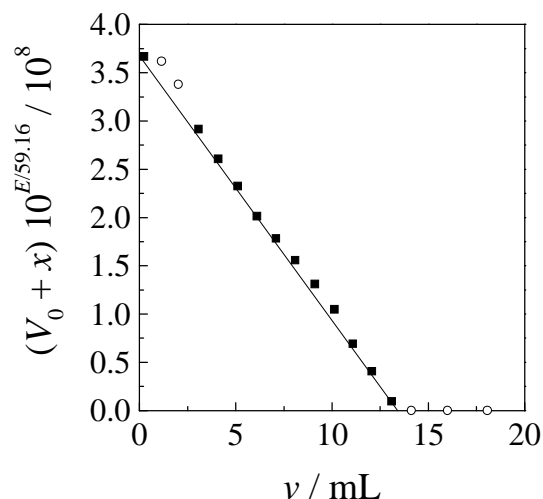


図1 図のひな形

タイトルとキャプションは図の下に。実験値は点で、理論線は実線で(実験値の補間は意味がない)。軸の単位も忘れずに。目盛りは内側に。視覚的に表現するために図にしているわけだから、見やすいように工夫すること——薄い色のプロットはよくない、Excelで標準のグレーの背景も必要ない。凡例は見やすい位置に。

あまりに見難いグラフは、読者(今回は採点者ね)に喧嘩を売ってんのか?とさえ思わせる。

### ワンポイント

自分で行った実験は過去形、そこから導かれる普遍的な事実は現在形。