

実験問題 P6: 平衡定数の決定

pH 指示薬は酸や塩基の比色滴定にしばしば用いられる。指示薬を選ぶ際、当量点の pH に近い pK_a を持つ指示薬を選ぶことが重要である。したがって滴定に用いる酸や塩基の正確な pK_a を知ることは非常に重要である。

幸運にも pH 指示薬は非常に高いモル吸光係数(通常, $\epsilon > 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$)を持つ。紫外可視分光法はそれらの定数の決定によく用いられる。



様々な pH 指示薬

TheChimist から引用した写真, CC BY-SA 3.0 license に基づく (Wikipedia の“Potentiel hydrogène”の記事)

本問題の目標は紫外可視分光測定を用いてブロモフェノールブルー (BPB) の pK_a を決定することである。

化学物質

ブロモフェノールブルー(BPB)		
0.2 M 塩酸と 1 M 酢酸の混合溶液 (HCl/CH ₃ COOH 混合溶液)		H290
1 M 酢酸ナトリウム溶液		
95% エタノール	可燃性	H225-H319; P210-P233-P280-P303 + P361 + P353-P337 + P313-P370 + P378
脱イオン水		

ガラス器具と装置

電子天秤(最小目盛り 0.1 mg) 1 個
250 mL 栓付きメスフラスコ 2 個
100 mL 栓付きメスフラスコ 1 個
5 mL ホールピペット 1 個
10 mL メスピペット 2 個
秤量皿 1 個
スパチュラ 1 個
100 mL ビーカー(溶液を移し替えるために用いる) 複数個
分光光度計(590 nm に較正されたもの) 1 台
紫外可視分光光度計用プラスチック製光学セル($l = 1.0 \text{ cm}$) 1 個
試験管立て 1 個

15 mL 試験管 7 個
 2-3 mL プラスチック製パストゥールピペット 7 個
 安全ピペッター 1 個
 pH-プローブ付き pH メーター (酸性領域で較正されたもの) 1 個

手順

1. ブロモフェノールブルーを約 0.100 g 秤量し, 95%エタノールを用いて 100 mL メスフラスコに移す。95%エタノールにブロモフェノールブルーを溶かし, さらに 95%エタノールを標線まで加え、溶液を均一にする。この溶液を $S_{0,BPB}$ とする。
2. ホールピペットを用い, 5.00 mL の $S_{0,BPB}$ を 250 mL のメスフラスコに移す。与えられた塩酸と酢酸の混合溶液をメスフラスコの標線まで加え, 溶液を均一にする。この溶液を $S_{A,BPB}$ とする。
3. ホールピペットを用い, 5.00 mL の $S_{0,BPB}$ を 250 mL のメスフラスコに移す。与えられた 1 M 酢酸ナトリウム溶液をメスフラスコの標線まで加え, 溶液を均一にする。この溶液を $S_{B,BPB}$ とする。
4. 次の表の各列に記載されている体積に従い, 溶液を試験管に調製する。 $S_{A,BPB}$ と $S_{B,BPB}$ を移し替えるためにメスピペットを用いよ。

試験管 #	1	2	3	4	5	6	7
$S_{A,BPB}$	0.0 mL	5.0 mL	6.0 mL	7.0 mL	8.0 mL	8.5 mL	10.0 mL
$S_{B,BPB}$	10.0 mL	5.0 mL	4.0 mL	3.0 mL	2.0 mL	1.5 mL	0.0 mL
pH							
590 nm での 吸光度 A							

5. pH メーターを用いて各試験管の溶液の pH を記録する。
6. 各溶液(1 to 7)の 590 nm での吸光度 A を記録する。

分析

7. BPB の分析濃度が全ての試験管の溶液で等しい理由を説明せよ。この濃度を c_{BPB} とする。
8. 吸光度 A を pH に対してプロットせよ。

9. グラフを用い, 適切な仮説を立てることで BPB の酸性形 HInd と塩基性形(BPB の共役塩基)Ind⁻ のモル吸光係数 ϵ_{HInd} および ϵ_{Ind^-} の c_{BPB} との関係をそれぞれ求めよ。
10. 溶液の吸光度 A を ϵ_{HInd} , ϵ_{Ind^-} , c_{BPB} そしてモル濃度 $[\text{HInd}]$ と $[\text{Ind}^-]$ の関数として導出せよ。
11. ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式を用い, $\text{pH} = \text{pK}_a$ での吸光度 A の式を導け。
12. $A = f(\text{pH})$ のグラフを用い, BPB の pK_a の値を決定せよ。

注意

本大会では次のスキルを要求されない:
pH-メーターを使うスキル