

リン酸の電離平衡について

広瀬鉄男*

この研究は、リン酸の水溶液中における電離平衡を、熱力学的な面から追求したものである。すなわち、電離の各段階における平衡定数、および中和のエンタルピー変化を半当量滴定法と熱化学的測定から求め、それらの値を基にして電離のエンタルピー変化および電離のエントロピー変化を算出したものである。そして、得られた結果を酸の水和という観点から、とくに電離におけるエントロピー効果を中心にして考察を加えている。

1 はじめに

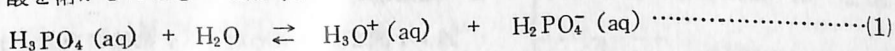
化学反応が自然に進行するか、進行しないかは、その反応の平衡定数の大きさによって決まる。換言すれば、反応におけるエンタルピー変化とエントロピー変化の符号と大きさによって決定されるといえる。化学反応の進行を、このように熱力学的な面からとらえようとする傾向は、最近の化学教育の方向でもある。こうした観点から、有機酸¹⁾²⁾やクロル置換酢酸³⁾の電離平衡、臭素酸銀の溶解平衡⁴⁾、あるいは銀アンモニウム錯塩⁵⁾の生成反応等、すでに多くの研究がなされている。

本研究はリン酸水溶液の電離平衡を取り上げ、半当量滴定法⁶⁾により平衡定数を、熱化学的測定からエンタルピー変化を求め、自由エネルギー変化とエントロピー変化を算出し、その結果をとおして、主にリン酸の電離とエントロピー変化について考察したものである。リン酸が多塩基酸であり、3段階に分れて電離するため、実験は必ずしも平易とは言えないが、今後実験方法を更に検討し、改良を加えれば高校生徒実験としても、取り上げることができるものと思われる。以下、研究の概略について報告する。

2 平衡定数の測定

(1) 原理

水溶液にリン酸を溶かしたときの電離(第1解離)は次の式で示すことができる。



平衡定数は

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \dots\dots\dots(2)$$

で与えられる。リン酸とその塩からなる緩衝溶液においては $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ は酸の濃度、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ は塩の濃度と見なすことができるから(2)式は

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{塩}]}{[\text{酸}]} \dots\dots\dots(3)$$

* 理科長期研修員(豊栄地区理科教育センター, 豊栄市立葛塚中学校)

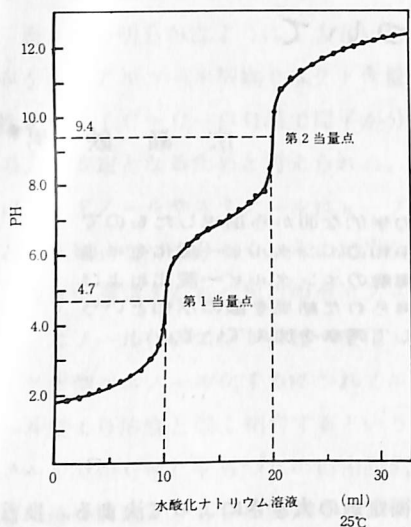


図1 リン酸の滴定曲線

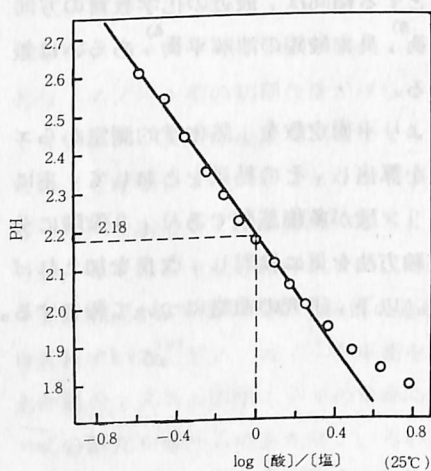


図2 第1解離の滴定曲線

と書き換えられる。(3)式の数値をとり変形すると

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+] + \log \frac{[\text{酸}]}{[\text{塩}]} \dots\dots\dots(4)$$

となる。 $-\log K_a = pK_a$, $-\log [H_3O^+] = pH$

であるから、(4)式は

$$pK_a = pH + \log \frac{[\text{酸}]}{[\text{塩}]} \dots\dots\dots(5)$$

となる。(5)式から明らかなように、 pK_a は $[\text{酸}]/[\text{塩}] = 1$ のときの pH である。したがって K_a はリン酸を強塩基で滴定していき、そのときの pH と $\log [\text{酸}]/[\text{塩}]$ の関係を示したグラフから算出することができる。

(2) 実験とデータの処理

0.05 Mのリン酸溶液100 mlをビーカーにとり、恒温槽で25°Cに保つ。この溶液にビュレットより0.5 Mの水酸化ナトリウム溶液を0.5 mlずつ滴下していき、そのつど溶液の pH を測定する。 pH と加えた水酸化ナトリウム溶液の量の関係をグラフに示し(図1)、その変曲線から第1当量点および第2当量点を決定する。(各当量点における pH は平均で第1当量点4.7、第2当量点9.4となった)。

つぎに pH に対して $\log [\text{酸}]/[\text{塩}]$ をプロットし、グラフから pK_a を算出する。なお、 $\log [\text{酸}]/[\text{塩}]$ 値の算出は第1解離では、第1当量点に達するまでに加えた水酸化ナトリウム溶液の量(第2解離では第1当量点に達した後、第2当量点に達するまでに加えた水酸化ナトリウム溶液の量)と途中各点で加えた水酸化ナトリウム溶液の量の比から求めればよい。

(3) 結果と考察

図1、図2より求めた pK_a の値は次のとおりである。第1解離 $pK_a = 2.18$ ($K_a = 6.7 \times 10^{-3}$)、第2解離 $pK_a = 6.87$ ($K_a = 1.4 \times 10^{-7}$)。

K_a の値はリン酸溶液と水酸化ナトリウム溶液の濃度によってかなり変化する(とくに第1解離でこの傾向が強い)が、上記濃度の組み合わせが最も文献値に近い K_a を与えるものと思われる。

半当量滴定法による K_a の測定は(5)式の近似性からいって、酸の電離度が無視できない程度の大きさであったり、水酸化ナトリウムを加える以前に既に酸根イオンが存在していたりする場合は、いずれも良い結果が得られない。図2では、こうした影響と思われる“ゆがみ”が生じている。また図1から明らかなように、滴定曲線は第1当量点、第2当量点で大きな pH の飛躍があるが、第3当量点にはそれがなく、したがって当量点を求めることはできない。この理由は第3解離の平衡定数が小さいためである

$$(K_a = 5 \times 10^{-13})^9$$

3 中和のエンタルピーの測定

(1) 装置

簡易熱量計としてスチロールブロックに 100 ml 用のスチロールカップをはめ込み、これにベックマン温度計とガラス製かく拌棒をさし込んだスチロール製のフタができる装置を自作して用いた (図 4)。

(2) 実験とデータの処理

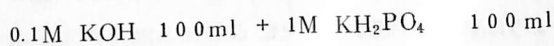
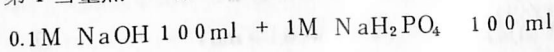
リン酸と水酸化ナトリウムとの反応

熱量計のカップに前日に調製しておいた 0.1 M の水酸化ナトリウム溶液を 100 ml とり、この液面に小型のシャーレを浮かべる。シャーレに同じく前日に調製しておいた 1 M のリン酸溶液 10 ml を静かに注ぎ入れ、フタをし、約 1 時間放置する。つぎに約 5 分間、30 秒毎に温度計の目盛りを記録する。その後、浮いているシャーレを溶液中に沈め、かく拌しながら、20 分間、30 秒毎に目盛りを記録する。温度計の読みに対して、時間をプロットしたグラフから中和による温度変化 Δt を外挿法によって求める (図 4)。なお第 2 当量点および第 3 当量点での Δt の測定には、おのおの 0.2 M および 0.3 M の水酸化ナトリウムを用いる。

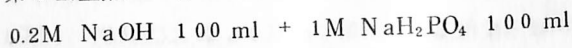
リン酸の酸性塩と水酸化ナトリウムとの反応

前実験で用いたリン酸溶液の代りにリン酸の酸性塩溶液を用いて実験をする。水酸化ナトリウム溶液との組み合わせは次のとおりである。実験方法は前実験と同じである。

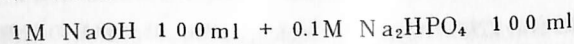
○ 第 1 当量点 ~ 第 2 当量点間の中和熱



○ 第 1 当量点 ~ 第 3 当量点間の中和熱



○ 第 2 降量点 ~ 第 3 当量点間の中和熱



(3) 結果

中和で生ずるエンタルピー変化は次式によって求めた。

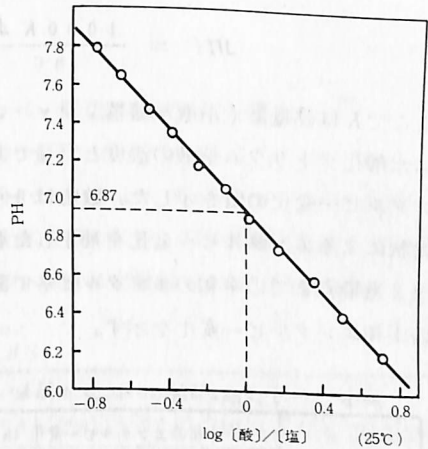


図 3 第 2 解離の滴定曲線

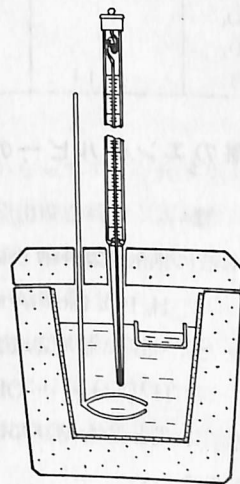


図 4 熱量計

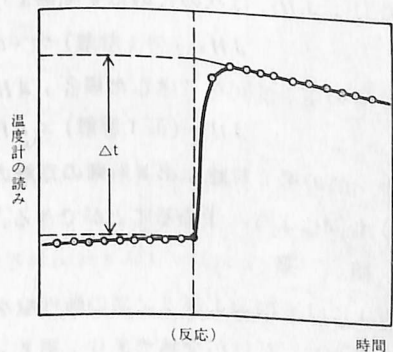


図 5 時間—温度曲線

$$\Delta H_v = \frac{1000 K \Delta t}{n v} \dots\dots\dots(6)$$

ここでKは熱量計(溶液, 容器, シャーレ, 温度計, かく拌棒等を含む)⁷⁾の熱容量であり, nおよびvは水酸化ナトリウム溶液の濃度と容量である。結果については, 表1に電離の各段階における中和のエンタルピー変化の値を示した。数値は3回測定した値の平均値であり, いずれも反応物および生成物の希釈によるエンタルピー変化を補正したものである。なお表でΔH_v(第2当量点)は第1当量点から第2当量点までの中和のエンタルピーであり, ΔH_v(第3当量点)は第2当量点から第3当量点までの中和エンタルピー変化を示す。

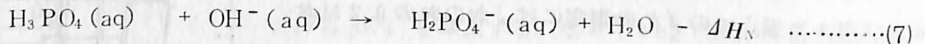
表1 リン酸の中和のエンタルピー変化と電離のエンタルピー変化

	中和のエンタルピー変化 (kcal/mol)			電離のエンタルピー変化 (kcal/mol)		
	ΔH _v (第1当量点)	ΔH _v (第2当量点)	ΔH _v (第3当量点)	ΔH _i (第1解離)	ΔH _i (第2解離)	ΔH _i (第3解離)
H ₃ PO ₄	15.17	11.57	8.42	-2.22	1.76	4.91
NaH ₂ PO ₄		11.78	9.16		1.55	4.17
KH ₂ PO ₄		11.30	9.30		2.03	4.03
Na ₂ HPO ₄			7.25			6.08
平均	15.17	11.55	8.53	-2.22	1.78	4.79

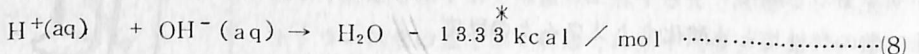
4 電離のエンタルピーの算出

(1) 原理

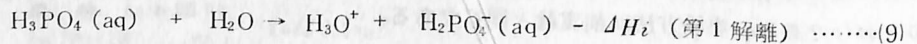
リン酸溶液に水酸化ナトリウム溶液を加え, 第1当量点まで反応させたときの化学式は



である。また, 強酸に強塩基を加えたときの化学式は



で示される。(7)式と(8)を結びつけるとリン酸の第1解離における電離のエンタルピーを次式により算出することができる。



となり, ΔH_i は次の式の示す関係より求めることができる。

$$\Delta H_i \text{ (第1解離)} = -\Delta H_v \text{ (第1当量点)} + 13.33 \text{ kcal/mol} \dots\dots\dots(10)$$

リン酸の電離度(α)を考慮した場合, ΔH_i は次のように補正される。

$$\Delta H_i \text{ (第1解離)} = \Delta H_i \text{ (第1解離)} / (1 - \alpha) \dots\dots\dots(11)$$

リン酸の第2解離, 第3解離の電離のエンタルピー変化 ΔH_i (第2解離), および ΔH_i (第3解離)も同じように求めることができる。

(2) 結果

表1にリン酸およびリン酸の酸性塩を用いたときの電離のエンタルピーを示した。第1解離の電離のエンタルピーだけが発熱であり, 第2, 第3解離とも吸熱反応を示している。

* 塩酸と水酸化ナトリウムの中和熱からの実験値(10°C)であり, 希釈熱を補正した数値である。

5 電離の自由エネルギーと電離のエントロピー

電離の標準自由エネルギー変化 ΔG_i は(12)式により, エントロピー変化は(13)式により算出した。⁸⁾

$$\Delta G_i = -2.3RT \log K_a \dots\dots\dots(12)$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i \dots\dots\dots(13)$$

結果については他の値とともに表2に示した。なお K_a の数値は第1解離, 第2解離とも 0.05 M のリン酸を用いて半当量法で求めた実験値 (10°C) であり, 第3解離は文献値 (25°C) である。

表2 リン酸の各解離における ΔG_i , ΔH_i および ΔS_i

	K_a	電離度 α (%)	ΔG_i (kcal/mol)	ΔH_i (kcal/mol)	ΔH_i (kcal/mol)	ΔS_i (cal/mol·deg)
第1解離	3.72×10^{-3}	1.75×10	3.15	-1.84	-2.22	-18.98
第2解離	8.13×10^{-8}	9.00×10^{-2}	9.18	1.74	1.78	-26.29
第3解離	5.00×10^{-13}	2.20×10^{-11}	15.93	4.79	4.79	-39.36

6 考 察

(1) リン酸の電離とエンタルピー変化, エントロピー変化

リン酸の電離式から予想されることは, 両イオンはクーロン力にさからってイオン化することから電離にはエネルギーが必要 ($\Delta H > 0$) であるし, 水素イオンが電気的自由度を得ることから系のエントロピーは増加する ($\Delta S > 0$) であろうということである。しかし, 第1解離では $\Delta H < 0$ であるし, また各段階の解離とも $\Delta S < 0$ である。この理由は極性をもつ水分子が陰陽両イオンと水和したことによるためと考えられる。すなわち, 第1解離の $\Delta H < 0$ は水和により放出されるエネルギーがイオン化のエネルギーよりも大きい (第2, 第3解離ではイオン化のエネルギーより, 水和のエネルギーが小さい) ための現象であり, $\Delta S < 0$ は水和によって両イオンの自由度が失われ, 結果として系に秩序性が現われたと考えれば説明がつく。

(2) 平衡定数とエントロピー変化

(12)式, (13)式を結びつけ変形するとつぎの式が得られる。

$$K_a = 10^{\Delta S/2.3R} \times 10^{-\Delta H/2.3RT} \dots\dots\dots(14)$$

この式に各解離における ΔS , ΔH を代入すると

$$\text{第1解離 } K_1 = 10^{-4.2} \times 10^{1.7} = 3.7 \times 10^{-3}$$

$$\text{第2解離 } K_2 = 10^{-5.5} \times 10^{-1.4} = 8 \times 10^{-8}$$

$$\text{第3解離 } K_3 = 10^{-5.6} \times 10^{-3.7} = 5 \times 10^{-13}$$

となる。このことから, 電離の平衡定数, つまり酸としての強さはエントロピー変化がエンタルピー変化よりも相対的に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

(3) 平衡定数の温度による変化とエンタルピー変化

狭い温度範囲では, 平衡定数と絶対温度との間には次の式が成立する。

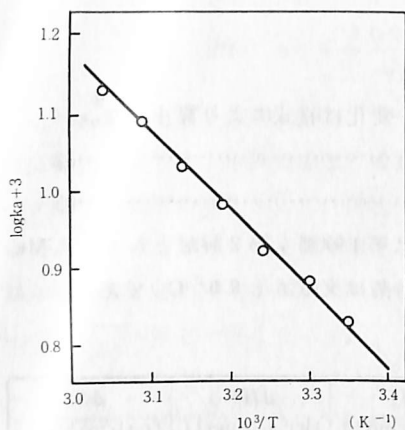


図6 温度変化と平衡定数の移動からエンタルピー-関係を求めるグラフ

$$\log K = -\frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) + C \dots\dots\dots(15)$$

この式を利用していろいろの温度(25°Cから55°Cまで5°Cきざみ)で半当量滴定法により平衡定数を求めてみた。

図5は第1解離における $\log K$ と $1/T$ の関係を示したグラフである。勾配より求めた結果は

$$\Delta H_1 \text{ (第1解離)} = 4.29 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_1 \text{ (第2解離)} = 1.27 \text{ kcal/mol}$$

となった。この方法で求めた ΔH_1 (第1解離)は熱化学的方法で求めたものと符号が逆である。この原因はpH電極によるためと思われるが明確ではない。また第2解離では、温度変化による平衡の移動がごくわずかであるため、正確な

ΔH_1 の(第2解離)算出は不可能である。

7 おわりに

この研究ではいくつかの問題点がある。例えば、リン酸では第1解離の電離度がかなり大きく、平衡定数を求めるためには、半当量滴定法にはよらず、伝導度法で決定したほうがよいと思われる。即ち、リン酸の第1解離における当量導電率および極限当量導電率から電離度を求め平衡定数を算出すべきもの考えられる。また、いろいろの温度における平衡定数を求めた ΔH_N は熱的測定から得られた値と、その符号が逆であること、あるいは ΔH_N の値が標準生成のエンタルピー⁹⁾から算出した値と大きな差がみられること等は、実験方法の面から、今後もう一度検討しなければならない事柄である。しかし実験結果は理論的に十分説明できるものである。この研究が高校化学における熱力学的実験において基礎資料となれば幸いである。

文 献

- 1) C. R. Allen, P. G. Wright: J. An. Chem. Educ, Vol, 41 (1964) 251
- 2) C. T. Mortimer: 結合と反応熱, 東京化学同人 (1969) 187-188
- 3) 逢坂勝也: 新潟県立理科教育センター研究集録, 第4集理科研究編(2) 43-48
- 4), 5) 本田良二: 昭和46年度北信越理化教育大会研究発表資料

H. L. Clever: J, Chem, Educ, 38 (1961) 471

- 6) A. R. Denaro: 基礎電気化学 東京同人(1970) 47-67, 162-164
- 7) 鮫島実三郎: 物理電気化学 裳華房 237-246
- 8) B. H. Mahan: やさしい化学熱力学 化学同人 95-100
- 9) 日本化学会: 化学便覧基礎編II 丸善 831, 1054

その他 パロー物理化学(上)(下)東京化学同人, H. Freiser: イオン平衡, 化学同人, 高校化学II 東京書籍など。