1 テーマ:多価酸≥1価塩基滴定曲線の形状と酸塩基滴定に関する用語の考察

2

3 全著者名:西野 光太郎¹,小泉 勇樹¹,吉村 季織²,山口 悟¹

4

- 5 全著者の所属と所属先住所:
- 6 1.茨城県立水戸第一高等学校、〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1
- 7 2.東京農工大学農学府大学院連合農学研究科, 〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

8

- 9 責任著者名:山口 悟
- 10 責任著者電子メールアドレス: ymgtstr@outlook.jp
- 11 責任著者の電話番号:029-224-2254
- 12 責任著者のFAX番号:029-225-5694
- 13 責任著者の現在の勤務先と勤務先住所:
- 14 茨城県立水戸第一高等学校、〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1

15

- 16 本文の総ページ数 (1ページ目を含む): 11ページ
- 17 本文の総語数 (1ページ目を含む): 9591 字
- 18 図表ファイルの数: 6個
- 19 図表ファイルの内訳:
- 20 図1, 図2, 図3, 図4, 表1, 表2

21

- 23 要旨:酸⇄塩基の中和滴定は高校化学の教科書や資料集,大学入試でも取り扱われるほど重
- 24 要な単元である。"1 価酸→1 価塩基"やその逆の"1 価酸←1 価塩基", そして"多価酸←1 価塩
- 25 基"の中和滴定曲線は明らかにされ、教科書や資料集に記載があるが、"多価酸→1 価塩基"
- 26 の中和滴定曲線は記載されていない。"多価酸←1 価塩基"の中和滴定において, 第 1, 第 2
- 27 中和点など、用語自体の定義が曖昧である。本報では文献調査、実験、コンピュータシミュ
- 28 レーションから, "多価酸→1 価塩基"の外形を明らかにし, 酸⇒塩基中和滴定に関する適切
- 29 な用語を検討した。
- 30 分野:化学 キーワード:酸塩基滴定,シュウ酸,リン酸,中和の当量点,塩の当量点

32 はじめに

- 33 高校で用いられている化学基礎の教科書(出版社: 啓林館, 実教出版, 数研出版, 第一学
- 34 習社,東京書籍)や資料(出版社:実教出版,数研出版,第一学習社,東京書籍,浜島書店)
- 35 において、各社ごとに表現は少し異なるが、酸と塩基が反応し互いにその性質を打ち消しあ
- 36 い、塩と水が生成する反応は中和と定義されている。
- 37 塩酸や酢酸のような 1 価の酸を、水酸化ナトリウムやアンモニアのような 1 価の塩基に
- 38 滴下する中和滴定曲線や、その逆の1価の塩基を、1価の酸に滴下する中和滴定曲線は、高
- 39 校で用いられている全ての教科書や資料に掲載されている。また、水酸化ナトリウムのよう
- 40 な1価の塩基を,シュウ酸やリン酸のような多価の酸に滴下する中和滴定曲線は浜島書店が
- 41 出版している資料に掲載がある。しかしながら、その逆の多価の酸を、1 価の塩基に滴下す
- 42 る中和滴定曲線は実験的にその形状が明らかになっておらず, 高校で用いられている教科書
- 43 や資料にも、その掲載はない。
- 44 化学基礎で学習する中和滴定と滴定曲線の単元において、中和滴定とは濃度が正確にわか
- 45 っている標準溶液を用いて、濃度不明の酸や塩基の溶液の濃度を求める実験操作と説明され
- 46 ている。一方,参考文献 1)には,濃度が未知の酸(塩基)の濃度を決める際には,その溶液
- 47 に濃度が既知の塩基(酸)を加えていくと未知の酸(塩基)の濃度を決められると書かれて
- 48 いる。さらに、滴定操作としては、濃度が既知の塩基(酸)の溶液に濃度が未知の酸(塩基)

- 49 を徐々に加えてもよいと書かれている。したがって、化学基礎の教科書や資料には、このよ
- 50 うな濃度が既知と未知の溶液を逆にしてもよいという中和滴定の操作に関する基本的な部
- 51 分の説明が欠けている。濃度が既知の塩基(酸)を、濃度が未知の酸(塩基)に滴下すると
- 52 いう滴定操作が当たり前のものであると生徒が理解してしまうことで、その操作を逆にする
- 53 のは間違いであるという認識を持つ恐れがあると考えられる。それを踏まえ、高校の教科書
- 54 や資料に掲載のない中和滴定曲線の形状を実験及び理論の両方から明らかにし、それに関係
- 55 する用語が適当であるのかを再調査・再検討する必要があると考えられる。
- 56 そこで本研究では、文献調査と実験及びコンピュータシミュレーションから、高校の教科
- 57 書や資料に掲載されていない"多価酸→1価塩基"の滴定曲線を明らかにし、中和滴定に関す
- 58 る適当な用語を調査・検討することを目的とした。

60 材料と方法

61 1. 試薬

59

64

70

- 62 シュウ酸・二水和物 H₂C₂O₄・2H₂O(関東化学, 鹿 1 級), リン酸 H₃PO₄(関東化学, 鹿 1 級),
- 63 水酸化ナトリウム NaOH(関東化学, 鹿 1 級)

65 2. 器具

- 66 100 mL コニカルビーカー, 2 mL 駒込ピペット, スターラー(YAMATO, MD200), スター
- 67 ラーチップ, スタンド, 電子天秤(SHIMADZU, EB-330H), pH メーター(PH-201, Lutron), ビ
- 68 ーカー(100 mL, 50 mL), ビュレット, ホールピペット(1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL), 10 mL
- 69 メスシリンダー, 100 mL メスフラスコ,薬さじ,漏斗

71 3. 操作

- 72 煮沸した蒸留水を用い、シュウ酸、リン酸、水酸化ナトリウムの 0.10 mol/L 水溶液、それ
- 73 ぞれ"H₂C₂O₄", "H₃PO₄", "NaOH"を調製した。
- 74 ビュレットに、滴下する水溶液(滴定溶液)を入れ、100 mL コニカルビーカーに滴下さ

- 75 れる水溶液(被滴定溶液)を 20 mL 入れた。多価酸→1 価塩基の組み合わせで中和滴定を行
- 76 い, 中和滴定曲線を作成した。本報では, 中和滴定の表現方法として, シュウ酸水溶液"H₂C₂O₄"
- 77 を、水酸化ナトリウム水溶液"NaOH"に滴下する場合は、"H₂C₂O₄→NaOH"と表現し、NaOH
- 78 を、 $H_2C_2O_4$ に滴下する場合は、" $H_2C_2O_4 \leftarrow NaOH$ "と表現した。実験は室温で行った。

- 80 4. Microsoft Excel ソルバーによるコンピュータシミュレーション
- 81 実験から得られた中和滴定曲線のコンピュータシミュレーションは, Microsoft Excel ソル
- 82 バーを用いて行った²⁾。その際,式(1)において酸解離定数" K_{an} " (n=1, 2, 3 で,それぞれー
- 83 段階目,二段階目,三段階目の解離を示す)を変数とし,実験で得られた酸塩基滴定曲線を
- 84 フィッティングした $^{1)}$ 。得られた K_{an} の実験値より式(2)から式(5)を用い、酸から電離した 3
- 85 価のイオン, 2 価の酸性イオン, 1 価の酸性イオン, 多価酸の分率を算出した $^{1)}$ 。
- 86 ここで、 V_t と V_a はそれぞれ滴定溶液と被滴定溶液の体積、 C_t と C_a はそれぞれ滴定溶液と
- 87 被滴定溶液の濃度, α_0 , α_1 , α_2 , α_3 は, それぞれ酸から電離した 3 価のイオン, 2 価の酸
- 88 性イオン,1価の酸性イオン,多価酸の分率である。

89
$$V_t = \frac{\{(\alpha_2 + 2\alpha_1 + 3\alpha_0)C_a - ([H^+] - [OH^-])\}}{C_t + ([H^+] - [OH^-])} V_a \qquad \cdots (1)$$

90
$$\alpha_0 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a1} + [H^+]K_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \cdots (2)$$

91
$$\alpha_1 = \frac{[H^+]K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a1} + [H^+]K_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \cdots (3)$$

92
$$\alpha_2 = \frac{[H^+]^2 K_{a1}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \cdots (4)$$

93
$$\alpha_3 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \cdots (5)$$

94

95

結果と考察

- 96 酸・塩基の定義や中和滴定は、高校の教科書、資料だけでなく専門書 1),3),4)においても、
- 97 アレニウスの定義やブレンステッド・ロウリーの定義の歴史的な背景から説明されている。

98 本研究では、高校で使用される全ての教科書と資料及び、分析化学の専門書と論文(英文

99 も含む)を対象として文献調査を行った。文献調査の結果を結果と考察1に、実験調査の結

100 果を結果と考察2に示した。

101

103

105

106

107

108

110

111

102 1. 文献調査

a. 中和滴定と酸塩基滴定

104 高校で用いられている教科書や資料において、酸と塩基による滴定は「中和滴定」という

用語のみが使用されている。一方,参考文献 1)において,それは「酸塩基滴定」という用語

で表現されている。また、滴定操作ということで、酸化剤と還元剤という単元もあるが、そ

の滴定に関しては高校で用いられている全ての教科書と資料, 専門書 ¹⁾でも「酸化還元滴定」

という名称で統一されている。したがって、滴定が汎用性のある用語として使用できるのな

109 らば、酸・塩基でも酸化剤・還元剤でも滴定操作を行う際の表現として、酸・塩基であれば

「酸塩基滴定」、酸化剤・還元剤であれば「酸化還元滴定」という表記が一般的であると考

える。そこで、本報では結果と考察2以降、中和滴定を酸塩基滴定と表記した。

112

113

b. 中和と中性

- 114 参考文献 1), 3), 4)において,ブレンステッド説の 2 つの重要な原則というものがある。
- 115 1 つ目は"酸が強くなるほどその共役塩基は弱くなる,また逆に塩基が強くなるほどその共
- 116 役酸は弱くなる"である。2つ目は"すべての陽子(プロトン, H⁺)移動反応は、弱い酸およ
- 117 び弱い塩基を主としてつくるような方向へ進む"である。したがって、中和と中性における
- 118 pH の違いは中和反応により"生成した塩"(実際には塩は析出していない)が関与するため,
- 119 中和と中性は関係がない。

120

121

c. 強酸と強塩基の中和

- 122 強酸(例えば塩酸"HCI")と強塩基(例えば水酸化ナトリウム"NaOH")は電離度が非常に
- 123 大きく,式(6)と式(7)のように,水溶液中ではほぼ完全に電離している。HClと NaOHの中

124 和によりできる正塩の塩化ナトリウム"NaCl"はほぼ完全に電離し、Na⁺と Cl⁻になっている。

125 したがって、酸と塩基から生じるそれぞれ、H⁺と OH⁻の数は等しくなるため中和した水溶

126 液は中性であり pH は 7 の値を示す。

127

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad \cdots (6)$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \cdots (7)$$

128

129

133

134

136

137

d. 弱酸と強塩基の中和

130 弱酸(例えば酢酸"CH₃COOH")と強塩基(例えば NaOH)との中和により正塩の酢酸ナ

131 トリウム"CH₃COONa"が生成する。生成した CH₃COONa は電離し、酢酸イオン"CH₃COO"

132 とナトリウムイオン"Na⁺"となっている。さらに CH₃COOH の共役の塩基 CH₃COO⁻は強塩

基のため加水分解(塩が水と反応し、その塩を構成する酸や塩基に分解すること)し、負の

常用対数を取った酸解離定数"pKa"に従い,式(8)の平衡が左側に大きく偏っている。一方,

135 強塩基である NaOH の共役の酸 Na $^+$ は弱酸のため式(9)に示したように、ほぼ完全に電離した

ままである。弱酸と強塩基の中和において、式(8)により生成した CH₃COO⁻の加水分解が起

こった結果, H^+ よりも OH^- の数が多くなるため, その水溶液の pH は 7 よりも大きな値をと

138 る。

139

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \cdots (8)$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \qquad \cdots (9)$$

140

141

143

144

e. 強酸と弱塩基の中和

142 強酸 (例えば HCl) と弱塩基 (例えばアンモニア水" NH_3+H_2O ") との中和により生成する

正塩の塩化アンモニウム"NH₄CI"は、水溶液中で、アンモニウムイオン"NH₄⁺"と塩化物イオ

ン"CI-"に電離している。CI-は共役の弱塩基のため式(10)に示したように平衡は右側に傾い

145 たままで、ほぼ完全に電離したままである。一方、弱塩基である NH₃+H₂O から生じる共役

- 146 の酸 NH_4 は負の常用対数を取った塩基解離定数" pK_b "に従い式(11)に示したように、平衡は
- 147 左側に大きく偏っている。 NH_4 は強い共役の酸のためプロトン H を放出し加水分解により、
- 148 元の弱塩基 NH_3+H_2O を生じる。その結果として、強酸と弱塩基の中和において、 H^+ よりも
- 149 OH⁻の数が少なくなるため、中和した水溶液のpHは7よりも小さな値をとる。

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad \cdots (10)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \cdots (11)$$

151

- 152 **f.** 弱酸と弱塩基の中和
- 153 弱酸(例えば CH_3COOH)と弱塩基(例えば NH_3+H_2O)との中和反応により正塩の酢酸
- 154 アンモニウム"CH₃COONH₄"が生じる。水溶液中において CH₃COONH₄ は電離し、CH₃COO
- 155 と NH₄⁺のイオンで存在している。それらは、弱酸 CH₃COOH と弱塩基 NH₃+H₂O の共役の塩
- 156 基と酸であるため、それぞれ pK_a と pK_b に従い加水分解を起こす。 CH_3COOH と NH_3+H_2O
- 157 の電離の式を式(12)と(13)に示した。
- 式(12)により生成した, CH_3COOH の共役の強塩基 CH_3COO^- は加水分解し,式(12)は平衡
- 159 が左側に大きく偏っている。式(13)により生成した、弱塩基である NH3+H2O から生じる共
- 160 役の強酸 NH_4 ⁺はプロトン H⁺を放出し式(13)の平衡は左側に大きく偏っており、元の弱塩基
- 161 NH_3+H_2O を生じる。弱酸と弱塩基の pK_a と pK_b の値が等しいならば、pH 7 で中和点が現れ
- 162 る。弱酸と弱塩基の pK_a と pK_b の値が等しい値でなければ、中和した水溶液は pH 7 とはな
- 163 らない。

164

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \cdots (12)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \cdots (13)$$

- 166 g. 当量点と中和点
- 167 高校で用いられている化学基礎の教科書や資料において、中和滴定曲線の pH が急激に変

168 化する変曲点は"中和点"と表現される。例えば、H₂C₂O₄←NaOH 滴定の場合、2 つの中和点

169 が現れる。最初の中和点である"第 1 中和点"では"酸性塩"のシュウ酸水素ナトリウム

170 NaHC₂O₄が生成し,2番目の中和点である"第2中和点"では完全な中和が起こり,"正塩"の

171 シュウ酸ナトリウム $Na_2C_2O_4$ が生成する。しかしながら、"中和点"という表現では、その

172 点で起こる反応が"完全な中和反応"なのか"酸性塩の生成反応"なのかを明確に判断するこ

173 とができない。一方、参考文献 1)、3)では、酸塩基滴定において、酸の物質量と塩基の物質

174 量が等しくなる点である"当量点"という用語が用いられている。参考文献 5)では、高校で学

175 習する中和点は"Equivalence Point", "当量点"と記載されている。正塩であっても酸性塩であ

っても酸と塩基が決まった物質量の割合で反応したとき塩が生成する。したがって、中和点

177 ではなく、"当量点"という用語を使用することが、一般的であり適当な表現であると考える。

178 そこで、本報では結果と考察2以降、中和点を当量点と表記した。

180 2. 実験調査

176

179

181 **a. 多価酸←1 価塩基**

- 182 図 1(a)は,滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH 水溶液を,被滴定溶液に 0.10 mol/L の H₂C₂O₄
- 183 水溶液 20 mL を用いた、H₂C₂O₄←NaOH 滴定曲線を示している。この滴定曲線は参考文献
- 184 1), 5), そして浜島書店の資料に掲載されたものと同様に2つの当量点を持つ形状の滴定曲
- 185 線であった。図 1(a)の滴定曲線をコンピュータシミュレーションで再現して得られた pK_a の
- 186 実験値と参考文献 1)に記載されている文献値を表 1 に示した。
- 187 表 1 にある pKa の文献値と実験値からそれぞれ、酸塩基滴定曲線(文献値)と酸塩基滴定
- 188 曲線(実験値)を作成し、その 2 つの酸塩基滴定曲線の違いを決定係数 R^2 値で評価したと
- 189 ころ, $R^2 = 0.99$ となり, 高校の実験室で行ったことを考慮しても十分に信頼できる実験であ
- 190 ることが示された。
- 191 図 1(b)は滴定溶液 NaOH の滴下にともなう, C₂O₄²⁻, HC₂O₄⁻, H₂C₂O₄の分率の変化を表
- 192 している。その結果から、第1当量点である 20 mL では式(14)に示した酸性塩のシュウ酸水
- 193 素ナトリウム "NaHC₂O₄"の生成反応が起こり, 第 2 当量点である 40 mL では式(15)に示し

194 た中和(正塩が生成)でありシュウ酸ナトリウム" $Na_2C_2O_4$ "の生成反応が起こることがわか

195 った。また、図 1(b)から、第 1 当量点では、わずかであるが $Na_2C_2O_4$ と $H_2C_2O_4$ が存在する

196 こともわかった。

197

 $H_2C_2O_4 + NaOH \Rightarrow NaHC_2O_4 + H_2O \cdots (14)$

 $NaHC_2O_4 + NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O \cdots (15)$

198

- 199 図 2(a)は、滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH 水溶液を、被滴定溶液に 0.10 mol/L の H₃PO₄
- 200 水溶液 20 mL を用いた, H₃PO₄←NaOH 滴定曲線を示している。この滴定曲線は参考文献 1),
- 201 5), そして浜島書店の資料に掲載されたものと同じような形状を持ち、確認できる当量点は
- 202 2つで、理論的には3つの当量点が存在する。図 2(a)の滴定曲線をコンピュータシミュレー
- 203 ションで再現して得られた pK_a の実験値と参考文献 1)に記載されている文献値を表 2 に示し
- 204 た。
- 205 $H_2C_2O_4\leftarrow NaOH$ 滴定と同じように、表 2 にある pK_aの文献値と実験値からそれぞれ、酸塩
- 206 基滴定曲線(文献値)と酸塩基滴定曲線(実験値)を作成し、その2つの酸塩基滴定曲線の
- 207 違いを R^2 値で評価したところ、 $R^2 = 0.98$ となり、 $H_3PO_4 \leftarrow NaOH$ 滴定においても十分に信頼
- 208 できる実験であることが示された。
- 209 図 2(b)は滴定溶液 NaOH の滴下にともなう, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, H₃PO₄の分率の変
- 210 化を表している。その結果から、図 2(a)において、第1当量点である 20 mL では式(16)で示
- 211 した酸性塩のリン酸二水素ナトリウム"NaH₂PO₄"の生成反応, 第2当量点である 40 mL では
- 212 式(17)で示した酸性塩のリン酸水素二ナトリウム" Na_2HPO_4 "の生成反応,そして確認するこ
- 213 とはできないが理論上の当量点であり第3当量点である60 mLでは式(18)に示した中和(正
- 214 塩が生成)でありリン酸ナトリウム"Na₃PO₄"の生成反応が起こることがわかった。また,
- 215 図 2(b)から, 第 3 当量点では Na₂HPO₄ と Na₃PO₄ が 1:1 で共存していることがわかった。

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O \cdots (16)$$

 $NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \cdots (17)$ $Na_2HPO_4 + NaOH \rightleftharpoons Na_3PO_4 + H_2O \cdots (18)$

217

218 ここで, 図 1(a)と図 2(a)におけるそれぞれの当量点は 20 mL の NaOH を滴下するごとに現

219 れている。これら2つの酸塩基滴定曲線から、使用する水溶液の濃度が等しいとき、滴定溶

220 液の体積を V_t ,被滴定溶液の体積を V_a とすると、pHの低いほうからx番目の当量点には新

221 たに、式(19)のような比例の関係式が成り立つことがわかった。

222

$$V_{\rm t} = V_{\rm a} x \cdots (19)$$

223

224

227

229

b. 多価酸→1 価塩基

225 図 3(a)は、滴定溶液に 0.10 mol/L の H₂C₂O₄ 水溶液を、被滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH

226 水溶液 20 mL を用いた, H₂C₂O₄→NaOH 滴定曲線を示している。図 3(a)に示したように, 2

つの当量点が出現することがわかった。さらに図 3(a)は図 1(a)の滴定曲線をちょうど縦軸で

228 反転したような滴定曲線になっていた。図 3(a)の滴定曲線をコンピュータシミュレーション

で再現して得られた pK。の実験値と参考文献 1)に記載されている文献値を表 1 に示した。結

230 果と考察 2.a と同じように, 表 1 の pK_a の文献値と実験値からそれぞれ, 酸塩基滴定曲線 (文

231 献値)と酸塩基滴定曲線(実験値)を作成し、その 2 つの酸塩基滴定曲線の違いを R²値で

232 評価したところ, $R^2 = 0.95$ となり, 高校の実験室で行ったことを考慮しても十分に信頼でき

233 る実験であることが示された。したがって、今回新たに作成できた $H_2C_2O_4 \rightarrow NaOH$ 滴定曲

234 線は十分信頼できるものであることがわかった。

235 図 3(b)は滴定溶液 H₂C₂O₄の滴下にともなう, C₂O₄²⁻, HC₂O₄⁻, H₂C₂O₄の分率の変化を表

236 している。その結果,図 3(a)の第1当量点である10 mL では式(20)で表現される中和(正塩

237 が生成)であり Na₂C₂O₄ の生成反応が起こり、第2当量点である20 mL では式(21)で表現

238 される酸性塩の NaHC₂O₄ の生成反応が起こることがわかった。これら 2 つの当量点では,

239 結果と考察 2.a で示した式(14), (15)の逆の式(20)と式(21)の反応が起こると考えられる。

$$\frac{1}{2}H_{2}C_{2}O_{4} + NaOH \rightarrow \frac{1}{2}Na_{2}C_{2}O_{4} + H_{2}O \cdots (20)$$

$$\frac{1}{2}H_{2}C_{2}O_{4} + \frac{1}{2}Na_{2}C_{2}O_{4} \rightleftharpoons NaHC_{2}O_{4} \cdots (21)$$

- 240 図 4(a)は, 滴定溶液に 0.10 mol/L の H₃PO₄ 水溶液を, 被滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH 水
- 241 溶液 20 mL を用いた, H₃PO₄→NaOH 滴定曲線を示している。H₂C₂O₄→NaOH 滴定曲線と同
- 242 じように図 4(a)は図 2(a)の滴定曲線をちょうど縦軸で反転したような形の滴定曲線になるこ
- 243 とがわかった。図 4(a)の滴定曲線をコンピュータシミュレーションで再現して得られた pK_a
- 244 の実験値と参考文献 1)に記載されている文献値を表 2 に示した。結果と考察 2.a と同じよう
- 245 に、表2のpKaの文献値と実験値からそれぞれ、酸塩基滴定曲線(文献値)と酸塩基滴定曲
- 246 線 (実験値) を作成し、その 2 つの酸塩基滴定曲線の違いを R^2 値で評価したところ、 $R^2 = 0.93$
- 247 となり、高校の実験室で行ったことを考慮しても十分に信頼できる実験であることが示され
- 248 た。したがって、今回新たに作成できた $H_3PO_4 \rightarrow NaOH$ 滴定曲線は十分信頼できるものであ
- 249 ることがわかった。
- 250 図 4(b)は滴定溶液 H₃PO₄の滴下にともなう, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, H₃PO₄の分率の変
- 251 化を表している。その結果から、図 4(a)では確認できないが、第1当量点である 6.7 mL で
- 252 は式(22)の中和(正塩が生成)であり Na₃PO₄の生成反応,第2当量点である10 mL では式
- 253 (23)の酸性塩の Na₂HPO₄の生成反応, 第3当量点である 20 mL では式(24)の酸性塩の NaH₂PO₄
- 254 の生成反応が起こることがわかった。これら3つの当量点では、結果と考察2.aで示した式
- 255 (16), (17), (18)の反応の逆になる式(22), (23), (24)の反応が起こると考えられる。

$$\frac{1}{3}$$
H₃PO₄ + NaOH $\rightleftharpoons \frac{1}{3}$ Na₃PO₄ + H₂O ··· (22)

$$\frac{1}{6}$$
H₃PO₄ + $\frac{1}{3}$ Na₃PO₄ $\rightarrow \frac{1}{2}$ Na₂HPO₄ ··· (23)

$$\frac{1}{2}$$
H₃PO₄ + $\frac{1}{2}$ Na₂HPO₄ \rightarrow NaH₂PO₄ ... (24)

- 256 ここで、図 3(a)におけるそれぞれの 2 つの当量点は 10 mL の H₂C₂O₄ を滴下するごとに現
- 257 れている。さらに、図 4(a)において、第3当量点は6.7 mL、第2当量点は10 mL、第1当量
- 258 点は 20 mL で、H₃PO₄ を滴下するごとに現れている。図 3(a)と図 4(a)から、使用する水溶液

259 の濃度が等しいとき、滴定溶液の体積を $V_{\rm t}$ 、被滴定溶液の体積を $V_{\rm a}$ とすると、pH の低いほ

260 うからx番目の当量点には新たに、式(25)のような反比例の関係式が成り立つことがわかっ

261 た。

$$V_{\rm t} = \frac{V_{\rm a}}{x} \cdots (25)$$

262

263

3. 酸塩基滴定における表現方法の考察

264 アレニウスの定義によると、酸と塩基は水溶液中においてそれぞれ、H⁺と OH⁻を生じる 物質とされている。中和は、酸と塩基がその性質を相互に打ち消し合う化学過程のことであ 265ると説明されている ⁶⁾。したがって中和とは、酸と塩基からそれぞれ H⁺と OH⁻が生じなく 266 267なるまでの反応過程であると考えられる。参考文献 6)において、中和滴定(酸塩基滴定)に おける、酸と塩基を当量加えた点を「中和点」といい、「当量点」ともいうと説明されてい 268る。参考文献 7)でも「中和点」は酸に塩基を、または塩基に酸を加えていく過程において、 269 両者の当量数が等しくなる点をいうと説明されている。「中和点」は中和滴定における「当 270量点」の意味で使われることが多く見られる。したがって、1 価酸 (H⁺を 1 個放出する酸で、 271272例えば HCl) と 1 価塩基 (OH-を 1 個放出する塩基で、例えば NaOH) の中和滴定(酸塩基 滴定)において、中和点は1つしかないため「中和点」という表現は正確である。参考文献 2736)では、「当量点」の説明として、滴定において、試料液(被滴定溶液;titrate)に対して、 274 これと正確に当量の標準液(滴定液;titrant)が添加された点と書かれている。参考文献 7) 275では、容量分析において被滴定物質と当量の滴定試薬が添加された点をいい、中和滴定の場 276合には中和点ともよばれると書かれている。したがって、1 価酸≤1 価塩基の酸塩基滴定で 277は「中和点」も「当量点」も同じ用語として取り扱うことができる。 278

279 啓林館,実教出版,数研出版,第一学習社及び東京書籍が出版している教科書と,実教出 280 版,数研出版,第一学習社,東京書籍及び浜島書店が出版している資料において,中和滴定 281 の応用として酸と塩基性塩水溶液の滴定 HCl→Na₂CO₃ が掲載されている。その滴定曲線に 282 ある「第1中和点」と「第2中和点」はそれぞれ,式(26)と式(27)の反応の当量点である。

 $Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + NaHCO_3 \qquad \cdots (26)$

 $NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \cdots (27)$

284

- 285 これらの 2 つの反応はブレンステッド・ロウリーの定義(酸は H^{\dagger} を放出し,塩基は H^{\dagger} を
- 286 受け取る物質である)に従えば、中和反応であると考えられる。しかしながら、式(27)の反
- 287 応の当量点を中和点とするなら、「第1中和点」は式(26)にある反応の当量点ではあるが、
- 288 中和点ではない。そのため、中和反応が完結する点を示す「中和点」という表現は、適当で
- 289 はないと考えられる。
- 290 また、アレニウスの定義に従う酸塩基滴定である H₂C₂O₄←NaOH 滴定において、式(15)
- 291 にある反応の当量点である「第2中和点」は、1価酸→1価塩基滴定でいう「中和点」であ
- 292 ると理解できる。一方,式(14)にある反応の当量点である「第1中和点」は NaHC₂O₄が生成
- 293 する反応の当量点であり、中和点ではない。したがって、多価酸≤1価塩基滴定において、
- 294 複数の当量点を、第1、第2などと「中和点」を組み合わせた用語で表すことも不適当であ
- 295 ると考えられる。
- 296 2 価酸←1 価塩基滴定において、当量点の現れる順番に「第1当量点」や「第2当量点」
- 297 と表現してもそれらの点で起こっている化学反応と関連がないため、その表現だけでは説明
- 298 ができない。その逆の滴定である 2 価酸→1 価塩基滴定では、2 価酸←1 価塩基滴定におけ
- 299 る「第2当量点」が先に現れ、その後に「第1当量点」が現れている。もし、2価酸→1価
- 300 塩基滴定曲線において、当量点の現れる順に「第1当量点」、「第2当量点」とした場合、2
- 301 価酸←1 価塩基滴定曲線における「第2当量点」での反応が「第1当量点」で起こるため、
- 302 反応と関連のない「第1,第2当量点」という表現では、生徒の混乱を招くと考えられる。
- 303 起こっている反応が同じであるにも関わらず, 当量点が現れる順番で第1や第2と表現する
- 304 のは適当ではないと考えられる。

305

306 結論

- 307 本研究から、教科書や資料に記載のない多価酸→1 価塩基滴定曲線の形状を、実験的に新
- 308 たに明らかにできた。
- 309 酸塩基滴定曲線における"中和点"という表現は、酸塩基滴定曲線上の"酸性塩の生成する
- 310 反応"なのか"完全な中和であり正塩が生成する中和反応"であるのかを区別することができ
- 311 ない。また、第1中和点や第2中和点のような、中和点が現れる順番に基づいて定義された
- 312 表現では、本実験で行ったような多価酸→1 価塩基滴定曲線において第2中和点が先で、第
- 313 1 中和点が後に現れてしまう。
- 314 したがって、高校化学基礎の中和滴定や滴定曲線の単元において、第1中和点や第2中和
- 315 点を、当量点を用いた表現法である"中和の当量点"や"塩の当量点(NaHCO3の当量点や
- 316 NaH₂PO₄の当量点など)"と表現することが適当であると考える。
- 317 さらに、多価酸→1 価塩基の滴定曲線のコンピュータシミュレーションによる評価から、使
- 318 用する水溶液の濃度が等しいとき、滴定溶液の体積 y、被滴定溶液の体積 n、pH の低いほう
- 319 からx番目の当量点の関係は、多価酸 \leftarrow 1 価塩基滴定においては、y = nxの比例の式、多価
- 320 酸 \rightarrow 1 価塩基滴定においては、 $y = \frac{n}{r}$ の反比例の式で一般化されることがわかった。
- 322 引用文献

324

327

329

- 323 1) 岡田哲男, 垣内隆, 前田耕治(2012)分析化学の基礎, 化学同人.
- 325 2) 吉村季織, 岡崎正規, 中川直哉 (2001) Microsoft Excel ソルバーによる酸解離定数およ
- 326 び濃度の決定, J. Chem. Software, 7(4): 191-196.
- 328 3) 水町邦彦(2003) 化学サポートシリーズ 酸と塩基, 裳華堂.
- 330 4) バンダーワーフ (2005) モダン・ケミストリー 酸と塩基, 共立出版.

- 5) Robert de Levie (2006) Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations, Oxford Chemistry Primers.
- 333
- 334 6) 大木道則,大沢利明,田中元治,千原秀昭(1989) 化学大辞典,株式会社東京化学同人.
- 335
- 336 7) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤文隆, 久保亮五(1999) 岩波理化学辞
- 337 典 第 5 版,株式会社岩波書店.

339 図および表の説明

340

- 341 図 1 (a)H₂C₂O₄←NaOH 滴定曲線と(b)H₂C₂O₄←NaOH 滴定における滴下量と C₂O₄^{2−},
- 342 HC₂O₄一, H₂C₂O₄の分率の変化

343

- 344 図 2 (a)H₃PO₄←NaOH 滴定曲線と(b)H₃PO₄←NaOH 滴定における滴下量と PO₄^{3−}, HPO₄^{2−},
- 345 H₂PO₄⁻, H₃PO₄の分率の変化

346

- 347 図 3 (a)H₂C₂O₄→NaOH 滴定曲線と(b)H₂C₂O₄→NaOH 滴定における滴下量と C₂O₄²⁻,
- 348 $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$ の分率の変化

349

- 350 図 4 (a)H₃PO₄→NaOH 滴定曲線と(b)H₃PO₄→NaOH 滴定における滴下量と PO₄³⁻, HPO₄²⁻,
- 351 H₂PO₄一, H₃PO₄の分率の変化

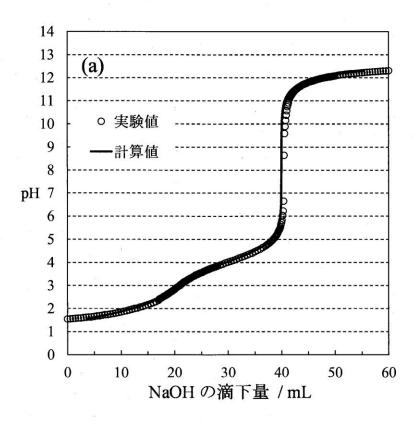
352

353 表 1 pK_aの文献値と得られた H₂C₂O₄←NaOH と H₂C₂O₄→NaOH の実験値

354

355 表 2 pK_aの文献値と得られた H₃PO₄←NaOH と H₃PO₄→NaOH の実験値

356



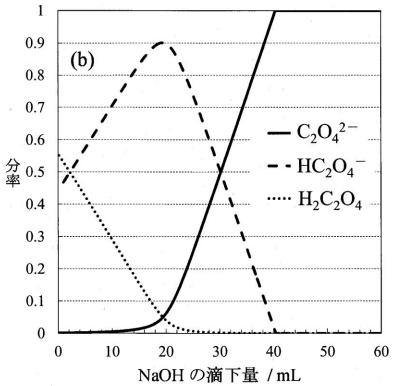
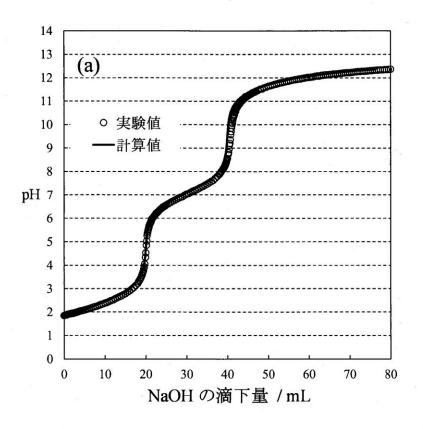


図 1



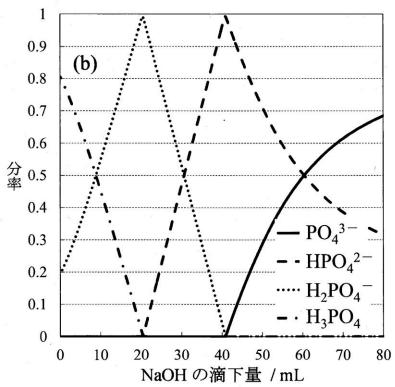
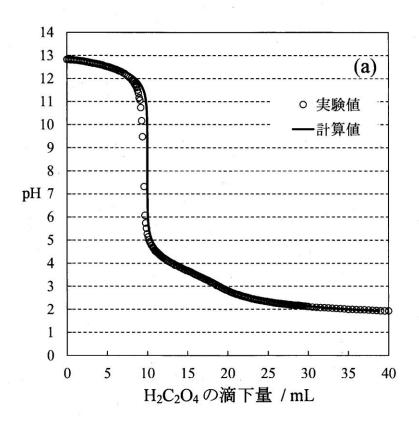


図 2



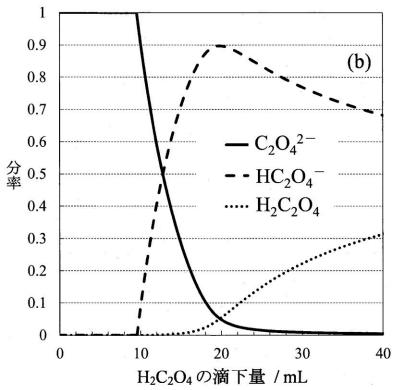
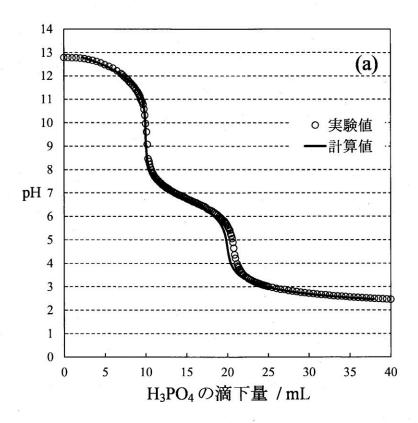


図 3



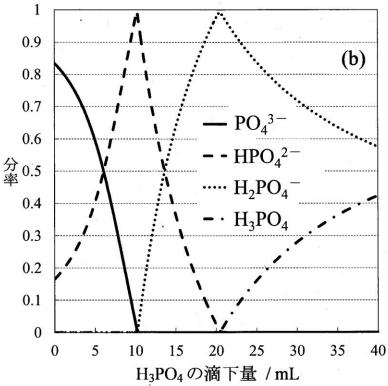


図 4

表 1 pK_aの文献値と得られた H₂C₂O₄←NaOH と H₂C₂O₄→NaOH の実験値

$H_2C_2O_4$	文献值	$H_2C_2O_4 \leftarrow NaOH$	$H_2C_2O_4 \rightarrow NaOH$
pK_{a1}	1.27	1.51	1.58
pK_{a2}	4.27	4.03	4.07

表 2 pK_a の文献値と得られた H_3PO_4 \leftarrow NaOH と H_3PO_4 \rightarrow NaOH の実験値

H_3PO_4	文献值	H₃PO₄←NaOH	H₃PO₄→NaOH
pK_{a1}	2.15	2.36	2.32
pK_{a2}	7.20	7.10	7.02
pK_{a3}	12.35	12.03	12.22