

弱酸の滴定曲線における始点付近のくぼみの考察

中 川 邦 明

On Dip near Starting Point in Titration Curve of Weak Acid

Kuniaki NAKAGAWA

2016 年 11 月 18 日受理

抄 録

弱酸の中和滴定の始点付近に現われる局所的な pH の上昇部分は他の平坦な部分に対してくぼみのように見え、強酸の滴定曲線と比べて特徴的である。このくぼみについて、筆者がこれまで進めてきた pH-濃度対数図法を活用して考察し、当量点における pH の跳躍と同じものが形を変えて現れたものであることを明らかにした。

Abstract

Dips, or steep parts, which appear near starting points in titration curves of weak acids were examined based on the pH-logarithmic concentration diagram which had been developed by the author. The dips were concluded to be essentially the same as the pH-jumps at the equivalence points.

キーワード：弱酸の中和滴定曲線、initial point cliff、pH の跳躍、pH-濃度対数図法、電離平衡

1. はじめに

本学部理科専攻3年生に対する実験科目である化学実験において、塩酸および酢酸の水酸化ナトリウムによる中和滴定曲線を測定・比較する実験を行ってきた。塩酸の場合、滴定開始後当量点近くまでは、pH は大きく変動することもなくほぼ平坦に推移していくのに対し、酢酸の場合は滴定の始点付近に狭いながら勾配が急な部分が現われ、当量点に至る平坦な部分に対してくぼんで見える (図1(a)の①)。

近年、Smith ら¹⁾は滴下アルカリの体積の軸に加えて、濃度の軸を加えた2次元の滴定曲面を描き、その形を分類・命名した。その中で、弱酸の滴定曲線の始点付近に現れる上述のくぼみあるいは急勾配部分を“initial point cliff”と名づけた。しかしながら、それについての詳細な検討はなかった。

筆者はかつて、酸塩基の電離平衡系について、横軸に pH、縦軸に溶存化学種の濃

度の対数をとったグラフ（以下、pH－濃度対数図という）をもとに、それぞれの条件下での pH を見通し良く求める手順²⁾を開発した（以下、既報Ⅰという）。その手法を基礎に弱酸－強塩基系のイオン平衡について、pH の近似式を具体的に求め³⁾（既報Ⅱ）、さらにそれらの式をもとに始点付近、当量点付近の急勾配部分と、中間の比較的平坦な領域での傾きを論じた⁴⁾（既報Ⅲ）。本研究では、再び pH－濃度対数図を活用して、複数の視点から中和滴定曲線の始点付近のくぼみについて考察していく。なお従前と同じく、濃度＝活量 とする。

2. 既報Ⅱの概要

まず本報での考察の基礎となる既報Ⅱの概要を簡単にまとめておく。電離定数 K_a ($\text{p}K_a = -\log_{10}\left(\frac{K_a}{\text{mol L}^{-1}}\right)$) の一塩基弱酸 HA を物質濃度 C 、強塩基 MOH を物質濃度 C' 含む系の $[\text{H}^+]$ は、既報Ⅱ p.253 (6)式

$$[\text{H}^+] + C' - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a C}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (1)$$

で与えられる。ここで K_w は水のイオン積である。また、(1)式の右辺は $[\text{A}^-]$ 即ち酸 HA の共軛塩基 A^- の濃度にほかならない。pH－濃度対数図法²⁾とは、横軸に pH、縦軸に(1)式の左右各辺の対数をとったグラフを描き、その交点から $[\text{H}^+]$ を求めようとするものである。

(1)式は分母を払うと $[\text{H}^+]$ について 3 次の方程式となるため、厳密解をあらわな式の形で書くことはできない。既報Ⅱでは、(1)式の左右各辺の対数グラフの一部を直線で近似し、 $[\text{H}^+]$ について 2 次以下の方程式に帰着させ、場合分けして近似解の式を導いた³⁾。ここで物質濃度 C_A 、体積 v_A の酸 HA の水溶液に、物質濃度 C_B 、体積 v_B の塩基 MOH の水溶液を滴下混合した溶液には、酸 HA として濃度 $C = \frac{v_A}{v_A + v_B} C_A$ 、塩基 MOH として濃度 $C' = \frac{v_B}{v_A + v_B} C_B$ がそれぞれ含まれる。これにより C_A 、 C_B 、 v_A を一定とし、 v_B を変えて C と C' を求め、Ⅱで得た近似公式から $[\text{H}^+]$ を計算すると中和滴定曲線が描ける^{3,4)}。

3. 中和滴定曲線と pH－濃度対数図

以上によって描いた中和滴定曲線の概形は、滴定始点、半当量点、当量点、半過当量点、の 4 点により特徴づけられる。ここで、滴定始点では $v_B = 0$ 、当量点では $C = C'$ 、即ち $C_A v_A = C_B v_B$ 、より $v_B = \frac{C_A}{C_B} v_A$ である。さらに半当量点と半過当量点はそれぞれ、 $v_B = \frac{C_A}{2C_B} v_A$ 、 $v_B = \frac{3C_A}{2C_B} v_A$ となる。これらの各点における pH－濃

度対数図について以下に考察しよう。

3.1 酢酸－強塩基系

酢酸 ($pK_a = 4.76$)－強塩基系での滴定曲線と上記4点における pH－濃度対数図を図1に示す。4つの pH－濃度対数図(b)～(e)のすべてにおいて、実線で示した(1)式の右辺の対数グラフは同じ概形で、滴定の進行に伴い少しずつ下降していく。一方、破線で示した左辺の対数グラフは、図(b)の滴定始点と、それ以外の図(c)～(e)とで、概形が大きく異なる。後者は3つとも同じ概形のまま滴定の進行に伴って少しずつ上昇していき、実線との交点で与えられる pH が変化し、それが(a)の滴定曲線と対応している。当量点③での図(d)は、実線と破線がどちらもほぼ水平となっている領域で交わり、少量の滴下で交点即ち pH が大きく変わる。これら図(c)～(e)に対し、滴定始点での図(b)では、破線の概形が大きく異なり、図(b)がどのように、図(c)～(e)の概形につながるかを明らかにすることが、滴定曲線の始点付近に現われる急勾配部分の解明に役立つと予想される。

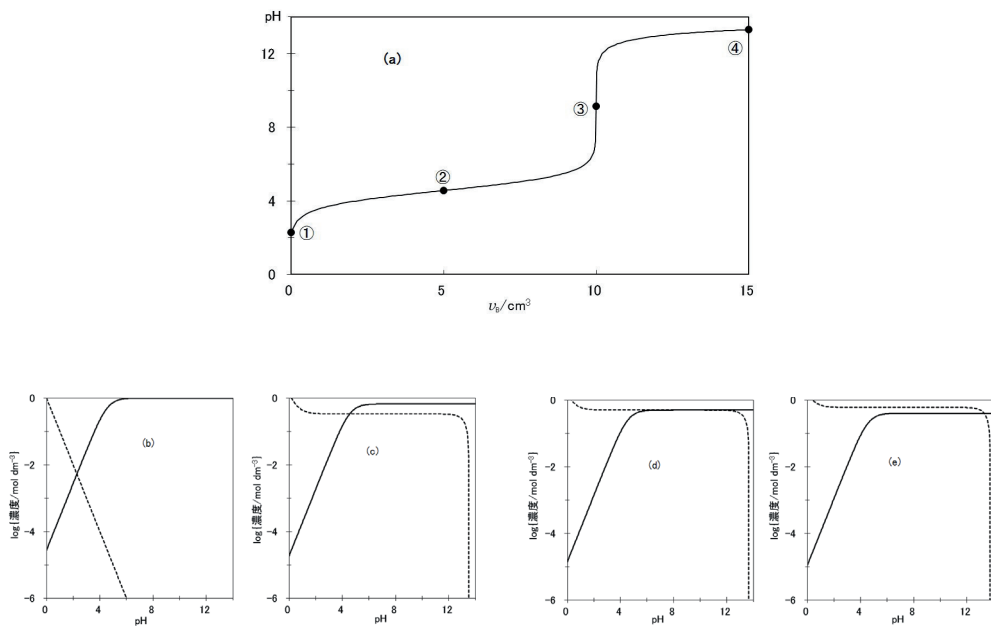


図1 酢酸 ($pK_a = 4.76$, $C_A = 0.1 \text{ mol/L}$, $v_A = 10 \text{ cm}^3$) の強塩基 (MOH , $C_B = 0.1 \text{ mol/L}$) による滴定

(a) 滴定曲線：図中の①～④は、順に滴定始点、半当量点、当量点、半過等量点を示す。
 (b)～(e) 順に滴定始点①、半当量点②、当量点③、半過等量点④における pH－濃度対数図：実線は(1)式右辺、破線は同左辺の対数グラフを示す。各図の交点の pH が、(a)の①～④の pH に対応している。

その考察のために、当該の滴定始点①付近を拡大した滴定曲線と、始点とその近傍の5点の pH-濃度対数図を、系の濃度を変えて図2に示す。この5点の範囲では(1)式の右辺の対数の変化は小さいため、図(b)-(d)には両端の0 cm³と1.0 cm³におけるものだけを、それぞれ実線と破線で描いた。間の3点はこの2つの線の間で狭い範囲内にあるので、図上で滴定の進行に伴う左辺と右辺の交点の移動（即ち pH の変化）の概要を読み取るのに支障ない。

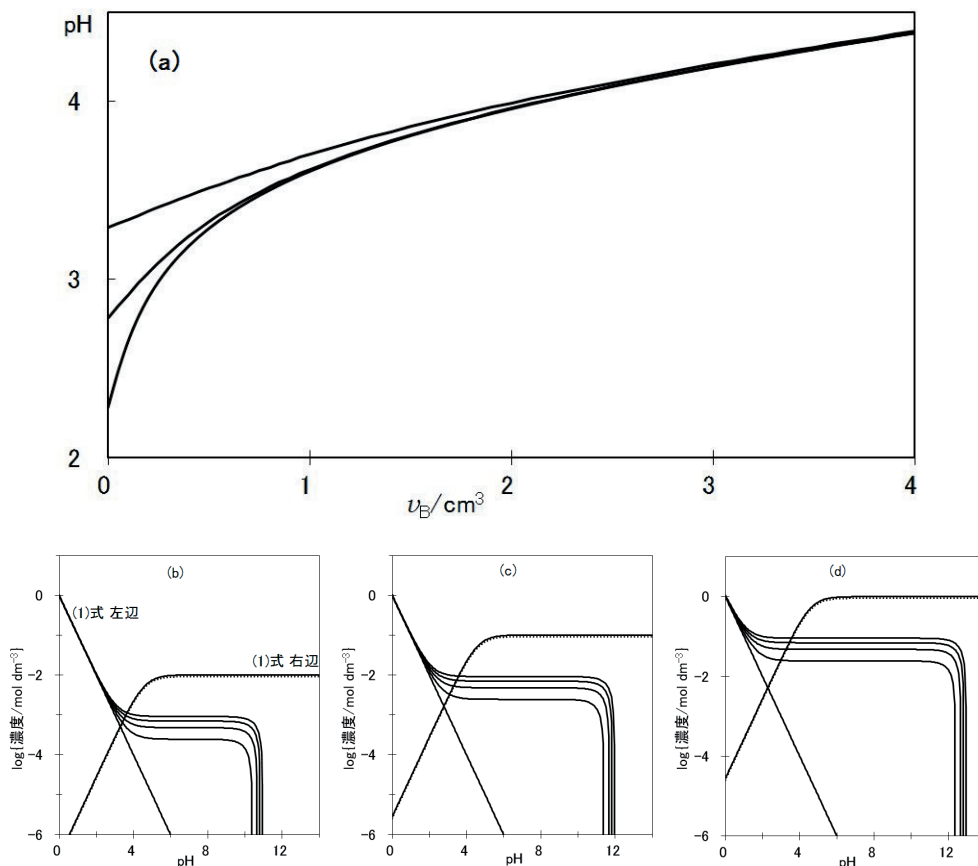


図2 滴定始点付近における酢酸-強塩基滴定曲線と pH-濃度対数図の濃度効果 ($v_A = 10 \text{ cm}^3$)
 (a) $v_B = 0 \sim 4 \text{ cm}^3$ の範囲の滴定曲線：上から $C_A = C_B = 0.01 \text{ mol/L}$, 0.1 mol/L , 1 mol/L
 (b)~(d) 順に $C_A = C_B = 0.01 \text{ mol/L}$, 0.1 mol/L , 1 mol/L の pH-濃度対数図：(1)式右辺については、実線が 0 cm^3 、破線が 1.0 cm^3 におけるもの。左辺については、右下に向かって直線的に下がっていくものが $v_B = 0 \text{ cm}^3$ 、分岐する4本は下から順にそれぞれ 0.25 cm^3 、 0.50 cm^3 、 0.75 cm^3 、 1.0 cm^3 におけるもの。

以上より、始点付近のくぼみあるいは急勾配部分が顕著になるのは、(1)式の左辺の対数グラフが負の傾きの直線的下降から分岐する屈曲部分（既報Ⅱ p.255 図2の

分類では ii の領域) において(1)式右辺の対数グラフと交差する図(d)のような場合であることが分った。

3.2 pK_a の影響

上記(1)の酢酸についての考察を拡張、 pK_a を変えて考察したものが図 3 である。(a) で pK_a を変えて滴定曲線の変化を見ると、 $-\infty$ の極限である強酸では始点付近は完全に平坦であるが、 pK_a が大きく、酸が弱くなるにつれて次第に始点付近にくぼみが現われ、その勾配が急になってくる。対して当量点付近の pH ジャンプは小さくなっていき、 $pK_a = 10$ で殆ど消滅する。始点付近に再び目を転ずると、さらに pK_a が大

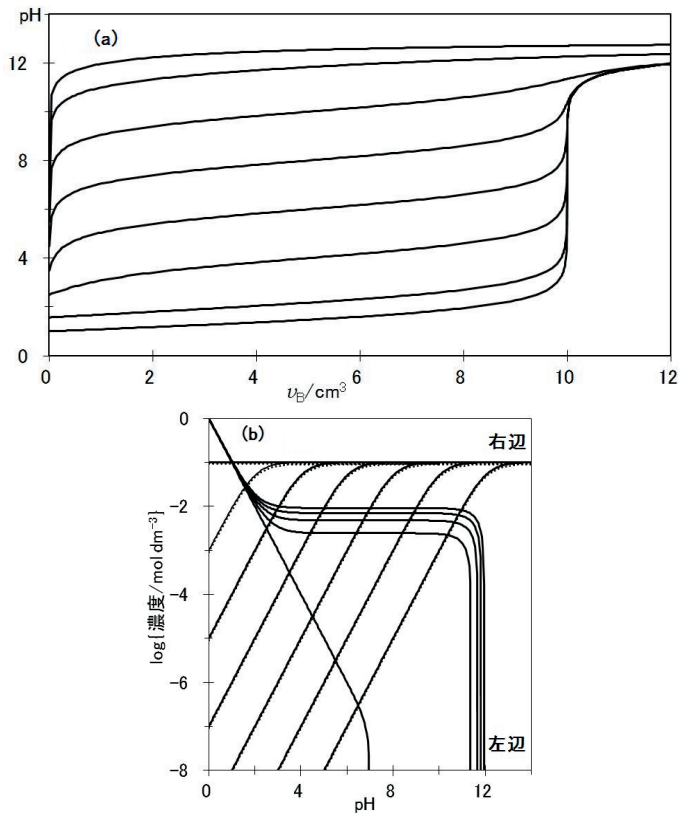


図 3 滴定始点付近における酸 ($C_A = 0.1 \text{ mol/L}$, $v_A = 10 \text{ cm}^3$) - 強塩基 ($C_B = 0.1 \text{ mol/L}$) 滴定曲線と pH-濃度対数図の pK_a 効果

(a) 滴定曲線：一番下が強酸、一番上が非電離極限、間は下から順に $pK_a = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ におけるもの。

(b) pH-濃度対数図：(1)式右辺については、常に一定で水平の直線が強酸、左下に分岐していく 6 本は上から順に $pK_a = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ におけるもの。それぞれ実線が $v_B = 0 \text{ cm}^3$ 、破線が $v_B = 1.0 \text{ cm}^3$ におけるもの。左辺については pK_a には依存せず、図 2 (b)~(d) と同様に、右下に向かって直線的に下がっていくものが $v_B = 0 \text{ cm}^3$ 、分岐する 4 本は下から順にそれぞれ 0.25 cm^3 、 0.50 cm^3 、 0.75 cm^3 、 1.0 cm^3 におけるもの。

きくなって、 $pK_a \rightarrow +\infty$ の非電解質極限では、純水に塩基を滴下していくこと、あるいは塩酸-水酸化ナトリウムの滴定曲線の当量点（中性）以降、即ち当量点付近での pH ジャンプの後半に相当し、極めて急な勾配になっていく。

この経緯を (b) に示した滴定始点付近での pH-濃度対数図で見よう。(1)式左辺には pK_a が含まれていないので、すべての pK_a について共通で、図 2(c)と同様に、 $v_B = 0 \text{ cm}^3, 0.25 \text{ cm}^3, 0.50 \text{ cm}^3, 0.75 \text{ cm}^3, 1.0 \text{ cm}^3$ におけるものを示した。右辺については、強酸の水平線から pK_a に応じたところで分岐した一連のグラフを示してある。両端の 0 cm^3 と 1.0 cm^3 だけを近接する実線と破線で描いたことも図 2(c)と同様である。 $pK_a \rightarrow +\infty$ の非電解質極限では、(1)式右辺は 0 となり、対数図を描くことができない。従って、非電解質極限の解は、他の pK_a の場合のような交点ではなく、(1)式左辺の対数グラフが下方にほぼ鉛直に下降して行った極限に図上では相当する。

滴定始点付近の急勾配部分は、図 3(b)の pH-濃度対数図で見ると、(1)式左辺の対数グラフが v_B が 0 からわずかに増加するだけで $v_B = 0 \text{ cm}^3$ のグラフから大きく離れることに対応している。これが pK_a を大きくした非電解質極限で、上述の(a)における当量点付近の pH ジャンプの後半部分にそのまま移行していくことが明らかになった。

4. 滴定始点付近のくぼみと当量点付近との急勾配部分の類似性

以上より、滴定始点付近のくぼみあるいは急勾配部分と当量点付近の急勾配部分とが相互に類似したものであることが明らかになってきた。本節では別の 2 つの視点からも、やはり両者の類似性が浮かび上がってくることを示す。

4.1 滴定始点と当量点の $[H^+]$ の近似式の類似性

まず、滴定始点に相当する弱酸 HA 水溶液の $[H^+]$ に関する近似式、(既報 II p.256 表 1 の III-i)

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} \quad (2)$$

と、その強塩基 MOH との中和における当量点の $[H^+]$ の近似式 (II p.258 (15)式)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C}} \quad (3)$$

の類似性について考えよう。

(3)式は、塩 MA 水溶液が化学反応式



によって加水分解して示す pH の式と見ることもできる。この共軛塩基 A^- の電離定数 K_b は、

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} [H^+][OH^-] = \frac{K_w}{K_a} \quad (5)$$

と、表わされるので、(2)式との類推で

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C} \quad (6)$$

よって

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = K_w \sqrt{\frac{K_a}{K_w C}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C}} \quad (7)$$

となり(3)式が導かれ、(2)、(3)両式の繋がりが示され、このことから滴定始点と当量点の類似性が示唆される。

4.2 滴定曲線の始点より左への形式的延長

滴定始点が、当量点に相応し、始点の急勾配部分が当量点の pH ジャンプの右半分に相応していると考え、通常の滴定では現れない、始点より「左側」、即ち「負の滴下体積」部分に滴定曲線を延長するとどうなるのか、という問いが湧いてくる。この発想をさらに進めると、塩基を加えることが滴定曲線の横軸の正、即ち右向きに進むことならば、逆に酸を加えることが「負の滴下」即ち左向きに進むことに相当するのではないかという着想に達する。言い換えれば、滴定開始の状態にさらに酸を加えることによって、始点の「左側」を見ることができると考えられる。

これまでの HA を濃度 C 、MOH を濃度 C' に加えて、一塩基強酸 HX を濃度 C'' 含む系について既報 I と同様に考えると、

$$[\text{H}^+] + C' - C'' - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a C}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (8)$$

を得る。(8)式は(1)式の C' を $C' - C''$ で置き換えただけであるので、既報 II で求めた近似式 (p.258(16)式および p.257(12), (13)式) に上記置き換えをした次の 2 式を導くことができる。従って酸性側では

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-(K_a + C' - C'') + \sqrt{(K_a + C' - C'')^2 + 4K_a(C + C'' - C')}}{2} \\ &= \frac{2K_a(C + C'' - C')}{K_a + C' - C'' + \sqrt{(K_a + C' - C'')^2 + 4K_a(C + C'' - C')}} \end{aligned} \quad (9)$$

アルカリ性側では、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_a(C + C'' - C') + K_w + \sqrt{(K_a C + K_a C'' - K_a C' + K_w)^2 + 4K_a K_w (C' - C'')}}{2C'} \\ &= \frac{2K_a K_w}{K_a(C' - C'' - C) - K_w + \sqrt{(K_a C + K_a C'' - K_a C' + K_w)^2 + 4K_a K_w (C' - C'')}} \end{aligned} \quad (10)$$

となる。

濃度 C_A 、体積 v_A の酸 HA と、濃度 C_X 、体積 v_X の酸 HX の混合溶液に、濃度 C_B 、

体積 v_B の MOH 溶液を滴下混合した溶液には、酸 HA として濃度 $C = \frac{v_A}{v_A + v_X + v_B} C_A$ 、酸 HX として濃度 $C'' = \frac{v_X}{v_A + v_X + v_B} C_X$ 、塩基 MOH として濃度 $C' = \frac{v_B}{v_A + v_X + v_B} C_B$ がそれぞれ含まれる。従って、 C_A 、 C_X 、 C_B 、 v_A 、 v_X 、を一定として v_B を変えていったときに、 C 、 C' 、 C'' を求め、(9)、(10)より $[H^+]$ を計算して中和滴定曲線を描くことができる。

酢酸に半量の強酸 HX を加えた系の強塩基による中和滴定曲線を図 4 (a)に示す。図の $v_B = 0 \sim 5 \text{ cm}^3$ の範囲が上記の「負の部分」に相当し、 $v_B = 5 \text{ cm}^3$ の点が、図 1 (a) の酢酸-強塩基滴定曲線の始点にあたる。始点付近の急勾配部分の左側が加わって、通常の弱酸の滴定曲線の当量点と同じように見える。

「始」点 $v_B = 5 \text{ cm}^3$ の「前」後を詳細に検討するために、 $v_B = 4.5 \text{ cm}^3$ 、 4.75 cm^3 、 5 cm^3 、 5.25 cm^3 、 5.5 cm^3 についての pH-濃度対数図を図 4 (b)に示した。「始」点の「前」後で(8)式左辺の対数グラフが急激に変化し、それが pH の変化に繋がる様子が明らかとなった。

3.1で、当量点での pH ジャンプを、pH-濃度対数図が図 1 (d)のように水平に近い 2つの線が交差していることから説明した。今回の $v_B = 5 \text{ cm}^3$ 付近での図 4 (b)のような交差のパターンとは異なって見える。図 4 (b)は、(8)式の左辺と右辺をそれぞれ対数図に描いて交点を求めたが、(8)式の一部の項を移項した

$$[H^+] + C' - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{K_a C}{K_a + [H^+]} = C'' \quad (11)$$

の左辺と右辺の対数図を描くと図 4 (c)のようになり、図 1 (d)に類似した水平に近い線同士の交差パターンとすることができる。逆に、図 1 (d)で(1)式を用いて描いた当量点付近を、(1)式の一部の項を移項した

$$[H^+] + C' - \frac{K_a C}{K_a + [H^+]} = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (12)$$

を用いて左右両辺の対数図を描くと、図 5 のようになり、(12)式左辺が特定の v_B の値を境に大きくパターンを変えるグラフとなり、図 4 (b)と類似したものとなる。このように、交差のパターンは対数図の描き方によって変わり、始点付近の急勾配部分も当量点付近の pH ジャンプも、互いによく類似したものであることが分る。

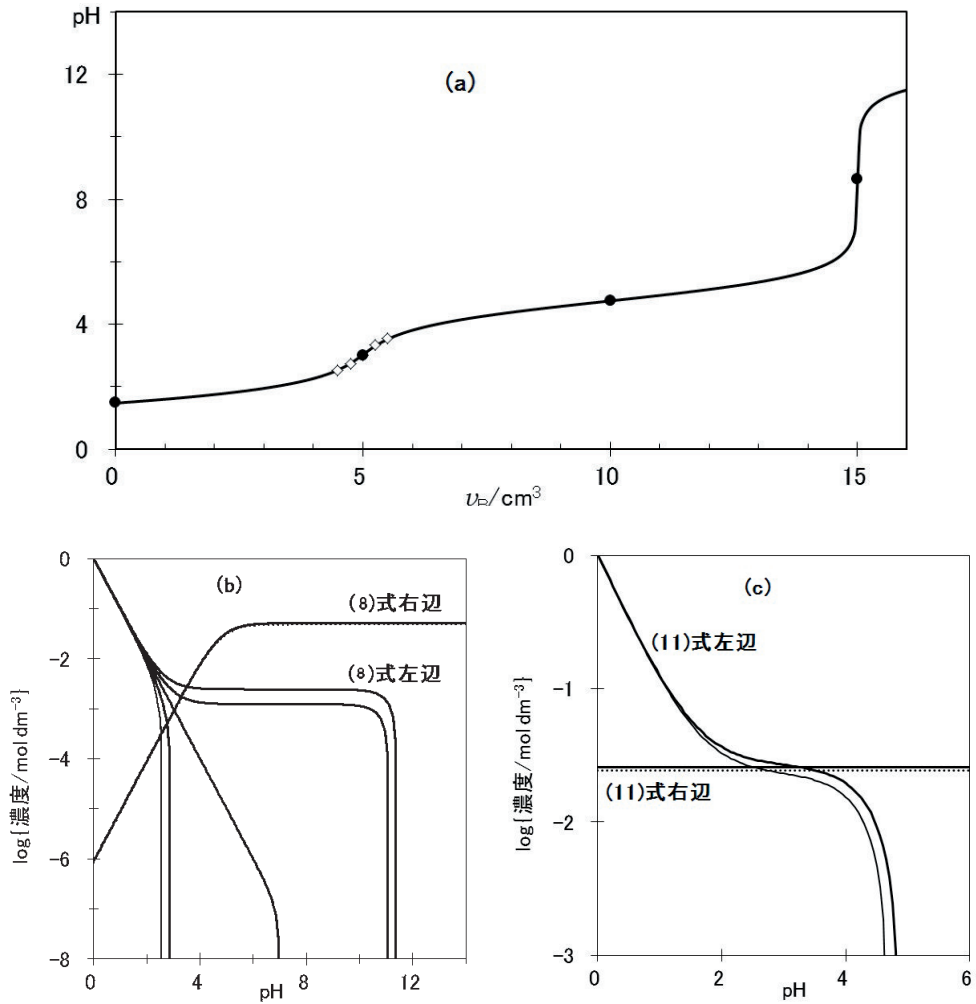


図4 酢酸 ($C_A = 0.1 \text{ mol/L}$, $v_A = 10 \text{ cm}^3$) 強酸 (HX , $C_X = 0.1 \text{ mol/L}$, $v_X = 5 \text{ cm}^3$) 混合液の強塩基 (MOH , $C_B = 0.1 \text{ mol/L}$) による滴定

(a) 滴定曲線：図に黒丸でマークしたのは、 $v_B = 0 \text{ cm}^3$ 、 5 cm^3 、 10 cm^3 、 15 cm^3 の各点。白抜きでマークしたのは、 $v_B = 4.90 \text{ cm}^3$ 、 4.95 cm^3 、 5.00 cm^3 、 5.05 cm^3 、 5.10 cm^3 の各点。

(b) pH-濃度対数図：(8)式右辺は、実線が $v_B = 4.90 \text{ cm}^3$ 、破線が $v_B = 5.10 \text{ cm}^3$ におけるもの。左辺については左から順にそれぞれ $v_B = 4.90 \text{ cm}^3$ 、 4.95 cm^3 、 5.00 cm^3 、 5.05 cm^3 、 5.10 cm^3 におけるもの。

(c) (11)式の左右両辺の対数図をとって描いた pH-濃度対数図：(11)式右辺は、実線が $v_B = 4.90 \text{ cm}^3$ 、破線が $v_B = 5.10 \text{ cm}^3$ におけるもの。左辺については近接した2本の左が $v_B = 4.90 \text{ cm}^3$ 、左が 5.10 cm^3 におけるもの。

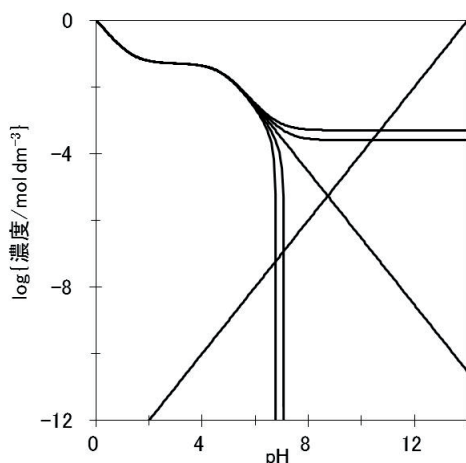


図5 酢酸 ($pK_a = 4.76$, $C_A = 0.1 \text{ mol/L}$, $v_A = 10 \text{ cm}^3$) の強塩基 (MOH , $C_B = 0.1 \text{ mol/L}$) による滴定の当量点での、(12)式による pH-濃度対数図：(12)式左辺の対数グラフは v_B の値によって $\text{pH} > 6$ で 5 本に分岐し、鉛直下に向かう 2 本の左が $v_B = 4.90 \text{ cm}^3$ 、右が $v_B = 4.95 \text{ cm}^3$ 、右下に向かう直線が $v_B = 5.00 \text{ cm}^3$ 、水平右に向かうもの 2 本の下が $v_B = 5.05 \text{ cm}^3$ 、上が $v_B = 5.10 \text{ cm}^3$ にそれぞれおけるもの。右辺については C 、 C' 、従って v_B には依存せず、右上に向かって直線的に上がっていく 1 本のみ。

5. まとめ

以上で、滴定始点付近に現れるくぼみあるいは急勾配部分も当量点付近の pH ジャンプも、同じものが形を変えて現れたものであることが明らかになった。では、そこに共通するものは何か、最後に言及しておきたい。

化学の立場からは、急勾配部分で特定の化学反応が急激に進むことを想像しがちである。確かに当量点の前後での滴定曲線の大きな勾配は水素イオンから水酸化物イオンへの交代を反映している。しかしながら、 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ という反応は、滴下されたアルカリの量に応じて一様に進むだけで、特に強酸強塩基の中和で明らかのように、水素イオン濃度も $[\text{H}^+] = C - C'$ という式に従って直線的に変化するに過ぎない。対数をとって pH を求める際に、 $C - C'$ の値が小さくなるとともに対数の特性に従って単に勾配が大きくなるものと理解できる。

図3(a)でも見たように、 pK_a によっては、当量点においても pH の跳躍が小さくなり、さらには消滅してしまう場合もある。この場合、跳躍の大きさは半当量点と半過当量点に代表される当量点前後の pH の差によるものと見なすことができる。

最後に、筆者がこれまで進めてきた pH-濃度対数図法が今回の考察の指針として有効であったことを再度指摘し、一般的、大局的な見方を獲得することが、様々な複雑で個別的な現象の解明に際して、道に迷うことなく進むことができるということを、

学生諸君に伝える一例ともなるものであることに言及して擱筆したい。

引用文献

- 1) G.C.Smith, M.M.Hossain, and P.MacCarthy, *J.Chem.Educ.*, **2014**, *91*, 225–231.
- 2) K.Nakagawa, *J.Chem.Educ.*, **1990**, *67*, 673–676 既報Ⅰ.
- 3) 中川邦明, 常葉学園大学研究紀要 教育学部 **2004**, *24*, 251–266 既報Ⅱ.
- 4) 中川邦明, 常葉学園大学研究紀要 教育学部 **2006**, *26*, 145–165 既報Ⅲ.

