

酸塩基滴定に関する用語の考察

山口 悟

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

1 緒言

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、第一学習社、東京書籍）や化学の資料（出版社：実教出版、数研出版、第一学習社、東京書籍、浜島書店）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い、塩と水が生成する反応は中和と定義されている。

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価の塩基に滴下する“1価酸→1価塩基”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“1価酸←1価塩基”中和滴定曲線は、高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“多価酸←1価塩基”滴定曲線は浜島書店が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価の塩基に滴下する“多価酸→1価塩基”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や資料にもその掲載はない。

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ている。一方、文献(1)には、濃度が未知の酸（塩基）の濃度を求める際には、その溶液に濃度が既知の塩基（酸）を加えていくと未知の酸（塩基）の濃度を定められると書かれている。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）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のは間違いであるという認識を持つ恐れがある。したがって、高校の教科書や資料に掲載が無く実験的に明らかにされていない“多価酸→1価塩基”滴定曲線の形状を明らかにすることは中和滴定曲線を取り扱う上で重要であると考えられる。さらに、全ての中和滴定曲線が明らかになっていないにも関わらず、中和滴定に関する用語を現行通りに使用して良いのかどうか疑問である。

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、中和滴定に関する適当な用語を調査・検討することを目的とした。

本研究は、本校の化学部員である高校生が主体となって行った研究である。高校生が研究活動に取り組み、高校生の視点から教科書や資料をどのように捉えているのかを報告する。さらに、本研究より得られた結果から、教科書や資料に対する高校生目線の改善点についても報告する。

2 材料と方法

(1) 試薬

シュウ酸・二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学 鹿 1 級)、リン酸 H_3PO_4 (関東化学 鹿 1 級)、水酸化ナトリウム NaOH (関東化学 鹿 1 級)

(2) 器具

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 メスシリンダー、100 mL メスフラスコ、葉さじ、漏斗

(3) 操作

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、それぞれ“ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ”、“ H_3PO_4 ”、“ NaOH ”を調製した。

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滴定を行い、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“ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ”を水酸化ナトリウム水溶液“ NaOH ”に滴下する場合は、“ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ ”と表現し、 NaOH を、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ に滴下する場合は、“ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$ ”と表現した。実験は室温で行った。

(4) Microsoft Excel ソルバーによるコンピュータシミュレーション

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_{a_n} ”(n = 1、2、3で、それぞれ一段階目、二段階目、三段階目の解離を示す)を変数とし、実験で得られた中和滴定曲線をフィッティングした⁽²⁾。得られた K_{a_n} の実験値より式(2)から式(5)を用い、酸から電離した3 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⁾。

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 価の酸性イオン、1 価の酸性イオン、多価酸の分率である。

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

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

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

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

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

3 結果と考察

酸塩基の定義や中和滴定は、高校の教科書や資料だけでなく文献(1)、(3)、(4)においても、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。

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を対象として文献調査を行った。文献調査の結果を **3.(1)**に、実験調査の結果を **3.(2)**に示した。

(1) 文献調査

a 中和滴定と酸塩基滴定

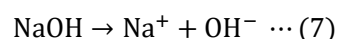
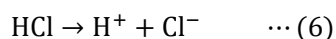
高校で用いられている教科書や資料において、酸と塩基による滴定は「中和滴定」という用語のみが使用されている。一方、文献(1)において、それは「酸塩基滴定」という用語で表現されている。また、滴定操作ということで、高校の化学基礎において酸化剤と還元剤という単元もあるが、その滴定に関しては高校で用いられている全ての教科書と資料、専門書⁽¹⁾でも「酸化還元滴定」という名称で統一されている。したがって、滴定が汎用性のある用語として使用できるのならば、“酸・塩基”でも“酸化剤・還元剤”でも滴定操作を行う際の表現として、酸・塩基であれば“酸塩基滴定”、酸化剤・還元剤であれば“酸化還元滴定”という表記が一般的であると考えられる。そこで、本報では **3.(2)**以降、中和滴定を酸塩基滴定と表記した。

b 中和と中性

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。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 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、中和と中性の pH は等しくはならない。

c 強酸と強塩基の中和

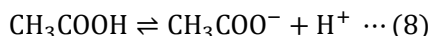
強酸（例えば塩酸“ HCl ”）と強塩基（例えば水酸化ナトリウム“ $NaOH$ ”）は電離度が非常に大きく、式(6)と式(7)のように、水溶液中ではほぼ完全に電離している。 HCl と $NaOH$ の中和によりできる正塩の塩化ナトリウム“ $NaCl$ ”はほぼ完全に電離し、 Na^+ と Cl^- になっている。したがって、酸と塩基から生じるそれぞれ、 H^+ と OH^- の数は等しくなるため中和した水溶液は中性であり pH は7の値を示す。



d 弱酸と強塩基の中和

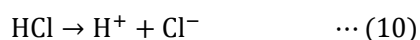
弱酸（例えば酢酸“ CH_3COOH ”）と強塩基（例えば $NaOH$ ）との中和により正塩の酢酸ナトリウム“ CH_3COONa ”が生成する。生成した CH_3COONa は電離し、酢酸イオン“ CH_3COO^- ”とナトリウムイオン“ Na^+ ”となっている。さらに CH_3COOH の共役の塩基 CH_3COO^- は強塩基

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“ pK_a ”に従い、式(8)の平衡が左側に大きく偏っている。一方、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 CH_3COO^- 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る。



e 強酸と弱塩基の中和

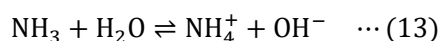
強酸（例えば HCl）と弱塩基（例えばアンモニア水“ NH_3+H_2O ”）との中和により生成する正塩の塩化アンモニウム“ NH_4Cl ”は、水溶液中で、アンモニウムイオン“ NH_4^+ ”と塩化物イオン“ Cl^- ”に電離している。 Cl^- は共役の弱塩基のため式(10)に示したように平衡は右側に傾いたままで、ほぼ完全に電離したままである。一方、弱塩基である NH_3+H_2O から生じる共役の酸 NH_4^+ は負の常用対数を取った塩基解離定数“ pK_b ”に従い式(11)に示したように、平衡は左側に大きく偏っている。 NH_4^+ は強い共役の酸のためプロトン H^+ を放出し加水分解により、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 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。



f 弱酸と弱塩基の中和

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アンモニウム“ CH_3COONH_4 ”が生じる。水溶液中において CH_3COONH_4 は電離し、 CH_3COO^- と NH_4^+ のイオンで存在している。それらは、弱酸 CH_3COOH と弱塩基 NH_3+H_2O の共役の塩基と酸であるため、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 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 NH_3+H_2O から生じる共役の強酸 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 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 とはならない。



g 当量点と中和点

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 が急激に変化する

る変曲点は「中和点」と表現される。例えば、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$ 滴定の場合、2つの中和点が現れる。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 NaHC_2O_4 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”のシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が生成する。しかしながら、「中和点」という表現では、その点で起こる反応が“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とができない。一方、文献(1)、(3)では、酸塩基滴定において、酸の物質質量と塩基の物質質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。文献(5)では、高校で学習する中和点は“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。そこで、本報では **3.(2)**以降、中和点を当量点と表記した。

(2) 実験調査

a 多価酸←1価塩基

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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液 20 mL を用いた、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$ 滴定曲線を示している。この滴定曲線は文献(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 $\text{p}K_a$ の実験値と文献(1)に記載されている文献値を表1に示した。

表1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$ 滴定と $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ 滴定における $\text{p}K_a$ の文献値と実験値

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	文献値	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$
$\text{p}K_{a1}$	1.27	1.51	1.58
$\text{p}K_{a2}$	4.27	4.03	4.07

表1にある $\text{p}K_a$ 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ることが示された。

図1(b)は滴定溶液 NaOH の滴下にともなう、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の分率の変化を表している。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素ナトリウム “ NaHC_2O_4 ” の生成反応が起こり、第2当量点である 40 mL では式(15)に示した中和（正塩が生成）でありシュウ酸ナトリウム “ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ” の生成反応が起こることがわかった。また、図1(b)から、第1当量点では、わずかであるが $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が存在することもわかった。

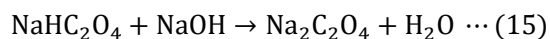


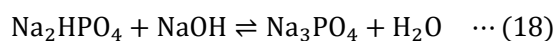
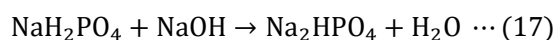
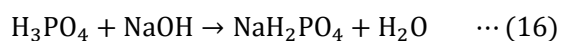
図 2(a)は、滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH 水溶液を、被滴定溶液に 0.10 mol/L の H₃PO₄ 水溶液 20 mL を用いた、H₃PO₄←NaOH 滴定曲線を示している。この滴定曲線は文献(1)、(5)、そして浜島書店の資料に掲載されたものと同じような形状を持ち、確認できる当量点は 2 つで、理論的には 3 つの当量点が存在する。図 2(a)の滴定曲線をコンピュータシミュレーションで再現して得られた p*K*_a の実験値と文献(1)に記載されている文献値を表 2 に示した。

表 2 H₃PO₄←NaOH 滴定と H₃PO₄→NaOH 滴定における p*K*_a の文献値と実験値

H ₃ PO ₄	文献値	H ₃ PO ₄ ←NaOH	H ₃ PO ₄ →NaOH
p <i>K</i> _{a1}	2.15	2.36	2.32
p <i>K</i> _{a2}	7.20	7.10	7.02
p <i>K</i> _{a3}	12.35	12.03	12.22

H₂C₂O₄←NaOH 滴定と同じように、表 2 にある p*K*_a 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 = 0.98 となり、H₃PO₄←NaOH 滴定においても十分に信頼できる実験であることが示された。

図 2(b)は滴定溶液 NaOH の滴下にもなう、PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻、H₃PO₄ の分率の変化を表している。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 では式(17)で示した酸性塩のリン酸水素二ナトリウム“Na₂HPO₄”の生成反応、そして確認するこ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、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。



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。

$$V_t = V_a x \quad \dots (19)$$

b 多価酸→1価塩基

図 3(a)は、滴定溶液に 0.10 mol/L の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液を、被滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH 水溶液 20 mL を用いた、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ 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 $\text{p}K_a$ の実験値と文献(1)に記載されている文献値を表 1 に示した。**3.(2).a** と同じように、表 1 の $\text{p}K_a$ 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、 $R^2 = 0.95$ 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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ 滴定曲線は十分信頼できるものであることがわかった。

図 3(b)は滴定溶液 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の滴下にともなう、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の分率の変化を表している。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（正塩が生成）であり $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の生成反応が起こり、第2当量点である 20 mL では式(21)で表現される酸性塩の NaHC_2O_4 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、**3.(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。

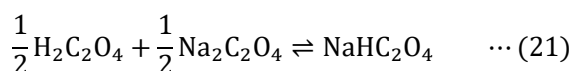
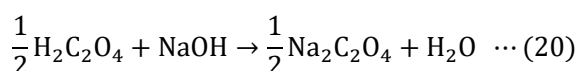
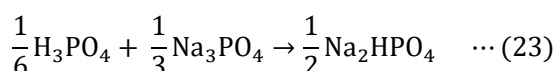
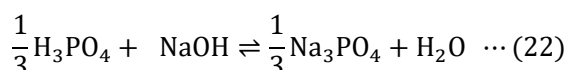
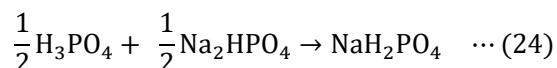


図 4(a)は、滴定溶液に 0.10 mol/L の H_3PO_4 水溶液を、被滴定溶液に 0.10 mol/L の NaOH 水溶液 20 mL を用いた、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ 滴定曲線を示している。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NaOH}$ 滴定曲線と同じように図 4(a)は図 2(a)の滴定曲線をちょうど縦軸で反転したような形の滴定曲線になることがわかった。図 4(a)の滴定曲線をコンピュータシミュレーションで再現して得られた $\text{p}K_a$ の実験値と文献(1)に記載されている文献値を表 2 に示した。**3.(2).a** と同じように、表 2 の $\text{p}K_a$ 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、 $R^2 = 0.93$ 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た。したがって、今回新たに作成できた $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ 滴定曲線は十分信頼できるものであることがわかった。

図 4(b)は滴定溶液 H_3PO_4 の滴下にともなう、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4 の分率の変化を表している。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 では式(22)の中和（正塩が生成）であり Na_3PO_4 の生成反応、第2当量点である 10 mL では式(23)の酸性塩の Na_2HPO_4 の生成反応、第3当量点である 20 mL では式(24)の酸性塩の NaH_2PO_4 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、**3.(2).a** で示した式(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。





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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を滴下するごとに現れている。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当量点は 20 mL で、 H_3PO_4 を滴下するごとに現れている。図 3(a)と図 4(a)から、使用する水溶液の濃度が等しいとき、滴定溶液の体積を 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た。

$$V_t = \frac{V_a}{x} \quad \dots (25)$$

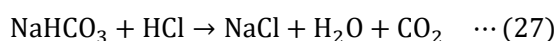
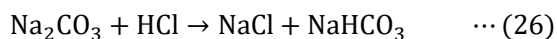
(3) 酸塩基滴定における用語の提案

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^- が生じなくなるまでの反応過程であると考えられる。

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る。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、両者の当量数が等しくなる点と説明されている。「中和点」は酸塩基滴定における「当量点」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）と1価塩基（ OH^- を1個放出する塩基）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。

「当量点」の説明として文献(6)では、滴定における試料液（被滴定溶液；titrate）に対し、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。文献(7)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。

高校化学の教科書と資料には、中和滴定の応用として酸と塩基性塩水溶液の滴定“ $\text{HCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ ”が掲載されている。その滴定曲線にある「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。



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^+ を放出し、塩基は H^+ を受け取る物質である）に従えば、中和反応である。しかしながら、式(27)の反応の当量点を中和点とするならば、教科書や資料に書かれており式(26)で表現される「第1中和点」は、式(26)の反応の当量点ではあるが、「中和点」ではない。変曲点があるからといい中和反応が完結する点を示す「中和点」という表現は、適当ではない。

アレニウスの定義に従う酸塩基滴定である $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$ 滴定において、「第2中和点」と表

現される式(15)の反応の当量点は、1価酸 \rightleftharpoons 1価塩基滴定でいう「中和点」である。一方、式(14)にある反応の当量点である「第1中和点」は NaHC_2O_4 が生成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 \rightleftharpoons 1価塩基滴定において、複数の当量点を、「第1」や「第2」などと「中和点」を組み合わせた用語で表すだけでは、その点での化学反応を表現できない。

多価酸 \leftarrow 1価塩基において、当量点の現れる順番に「第1当量点」や「第2当量点」に変更しても、上述したようにそれらの当量点で起こっている化学反応と関連がない。そもそも、その逆の滴定である多価酸 \rightarrow 1価塩基滴定では、多価酸 \leftarrow 1価塩基滴定における「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、多価酸 \rightarrow 1価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、多価酸 \leftarrow 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」で起こってしまう。反応と関連のない「第1」や「第2」という表現を用いた場合、生徒に混乱を招くと考えられる。したがって、起こっている反応が同じであるにも関わらず、当量点の現れる順番で「第1」や「第2」などと表現するのも適当ではない。

以上のように、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“酸性塩の生成する反応の当量点”なのか“完全な中和であり正塩が生成する中和反応の当量点”であるのかを区別することができない。また、「第1中和点」や「第2中和点」のような、変曲点(中和点)が現れる順番に基づいて定義された表現では、本実験で行ったような多価酸 \rightarrow 1価塩基滴定曲線において「第2中和点」が先で、「第1中和点」が後に現れてしまう。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中和点」を、当量点とその点で起こっている反応を表す“中和の当量点”や“塩の当量点(NaHCO_3 の当量点や NaH_2PO_4 の当量点など)”と表現することが適当であると考えられる。

4 結言

本研究は、高校生が主体となって行ったものである。高校生が使っている教科書や資料に疑問を持ち、それらに足りない点を明らかにした。そして、酸塩基滴定実験を行い、その実験結果を評価するために文献調査した。その過程で、実験だけでなく理論的評価の必要性を学び、高校生自身で大学の先生にアポイントメントを取りディスカッションした。得られた情報から、明らかに高校での学習を超えた理論を主体的に学び、さらに研究を進めていった。

結果及び考察の部分は、教員である私のみで導き出したものではなく、私が高校生と幾度もディスカッションする中で、導き出された結果である。高校生自身が化学を学習するために用いる教科書や資料を評価した結果である。授業をする上で、私たちが当たり前に取り扱ってきたものは高校生にとっては初めて学ぶものである。高校生が初めて学習する内容において、ちょっとだけ足りない部分に、新たに実験を加えることで、新たな発見があった。したがって、高校の教科書や資料で取り扱っている内容もその研究領域の専門の人たちによる再評価が必要であるのかもしれない。教育の実践方法の研究も大切であるが、実際に私たち教師や高校生が使っている教科書や資料について再評価する研究の必要性を、高校生が教えてくれたのかもしれない。

【参考文献】

- (1) 岡田哲男・垣内隆・前田耕治, 2012, 『分析化学の基礎』, 化学同人.
- (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び濃度の決定」, 『J. Chem. Software』, 7(4), p.191-196.
- (3) 水町邦彦, 2003, 『化学サポートシリーズ 酸と塩基』, 裳華堂.
- (4) バンダーワフ, 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.
- (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.
- (7) 長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋・岩村 秀・佐藤文隆・久保亮五, 1999, 『岩波理化学辞典 第5版』, 株式会社岩波書店.

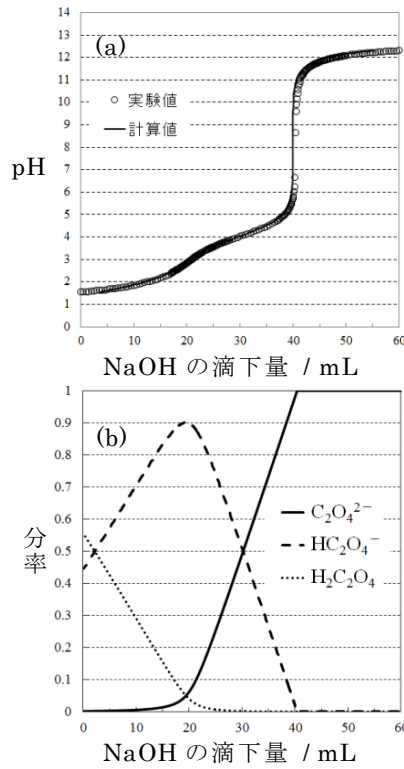


図 1 (a) $H_2C_2O_4 \leftarrow NaOH$ 滴定曲線と (b) $H_2C_2O_4 \leftarrow NaOH$ 滴定における滴下量と $C_2O_4^{2-}$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 $H_2C_2O_4$ の分率の変化

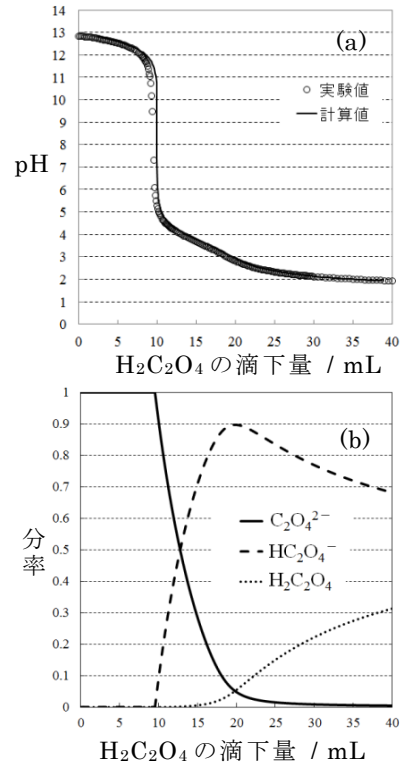


図 3 (a) $H_2C_2O_4 \rightarrow NaOH$ 滴定曲線と (b) $H_2C_2O_4 \rightarrow NaOH$ 滴定における滴下量と $C_2O_4^{2-}$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 $H_2C_2O_4$ の分率の変化

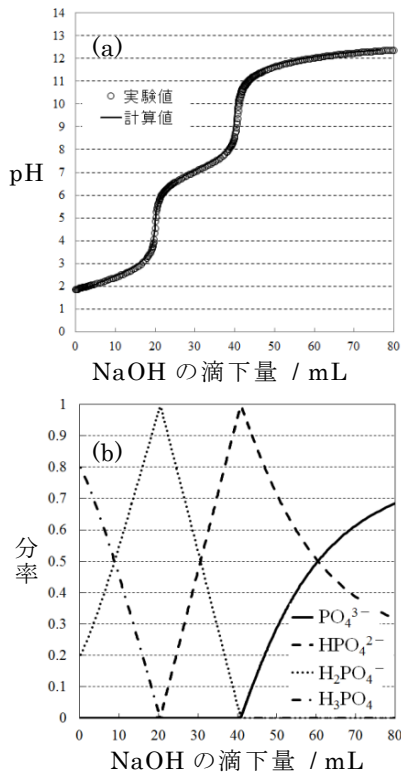


図 2 (a) $H_3PO_4 \leftarrow NaOH$ 滴定曲線と (b) $H_3PO_4 \leftarrow NaOH$ 滴定における滴下量と PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 H_3PO_4 の分率の変化

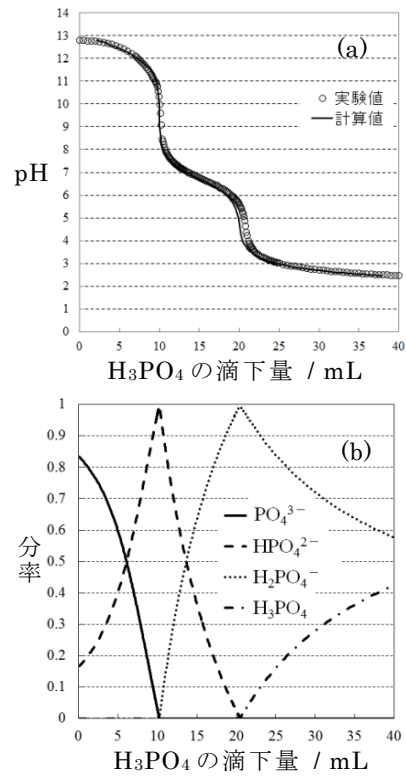


図 4 (a) $H_3PO_4 \rightarrow NaOH$ 滴定曲線と (b) $H_3PO_4 \rightarrow NaOH$ 滴定における滴下量と PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 H_3PO_4 の分率の変化