

多価酸 $\leftarrow$ 1価塩基滴定曲線と酸塩基滴定における学術用語についての考察西野 光太郎<sup>†</sup>, 山口 悟<sup>†\*</sup><sup>†</sup>茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸 3-10-1

(2019年3月1日 受付; 2019年3月22日 受理)

## Abstract

高校の化学基礎の教科書・資料において, “多価酸 $\leftarrow$ 1価塩基滴定曲線”は一部の資料に掲載されている。しかしながら, “多価酸 $\rightarrow$ 1価塩基滴定曲線”はどの教科書・資料にも掲載されておらず, その形状は明らかになっていない。本報では, 実験とコンピューターシミュレーションから“多価酸 $\rightarrow$ 1価塩基滴定曲線”の形状を明らかにした。さらに, “多価酸 $\rightarrow$ 1価塩基滴定曲線”の形状を踏まえて, 酸塩基滴定の単元で用いられる用語についても考察した。「第1中和点」, 「第2中和点」よりも適当な用語として“中和の当量点”や“塩の当量点”という用語を提案したい。

## Introduction

塩酸や酢酸といった1価酸と, 水酸化ナトリウムやアンモニア水といった1価塩基のみを用いた酸塩基滴定曲線(高校で用いられる教科書・資料集では「中和滴定」と表記されているが, 本報では「酸塩基滴定」と表記した)は, ほとんどの化学基礎の教科書(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)に掲載されている。1価塩基をシュウ酸やリン酸といった多価酸に滴下した場合の酸塩基滴定曲線も一部の資料(出版社: 浜島書店)には掲載されている。しかしながら, 逆に多価酸を1価塩基に滴下した場合の酸塩基滴定曲線はどの教科書・資料にも掲載されておらず, その形状は明らかになっていない。

そこで本研究では, 多価酸を1価塩基に滴下した場合の酸塩基滴定曲線を実際に作成し, その形状を明らかにすることを目的とした。また, 実験で作成した酸塩基滴定曲線の形状を踏まえて, 「第1中和点」, 「第2中和点」といった酸塩基滴定の単元で用いられている用語についても考察した。

Experimental  
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

## 試薬

シュウ酸 (関東化学, 鹿1級), リン酸 (関東化学, 鹿1級), 水酸化ナトリウム (関東化学, 鹿1級)

## 操作

## 1. 酸塩基滴定

煮沸した蒸留水を用いて, 0.10 mol/L のシュウ酸水溶液 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , リン酸水溶液 $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 水酸化ナトリウム水溶液 $\text{NaOH}$ を100 mL メスフラスコで調製した。滴定溶液をビュレットに, 被滴定溶液を100 mL コニカルビーカーに20 mL 加え, 多価酸と1価塩基の組み合わせで酸塩基滴定を行い, 酸塩基滴定曲線を作成した。実験は室温で行った。

ここで, 酸塩基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 $\text{NaOH}$ に滴下する場合は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$ と表現し,  $\text{NaOH}$ 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。

2. コンピューターシミュレーションによる  $pK_a$  と  $R^2$  値の算出

Microsoft Excel のソルバー機能を用いて, 酸解離定数 $K_m$  ( $n=1, 2, 3$ で, それぞれ一段階目, 二段階目, 三段階目の解離を示す)を変数として, 実験で得られた酸塩基滴定曲線を再現し, 式(1)~(5)より $pK_a$ の実験値を算出した。さらに, 得られた $pK_a$ の実験値から, 多価酸から電離した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, それぞれ $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ を算出した。ここで,  $V_a$ は酸性水溶液の体積,  $C_a$ は酸性水溶液の濃度,  $V_b$ は塩基性水溶液の体積,  $C_b$ は塩基性水溶液の濃度を示す。

さらに,  $pK_a$ の実験値と文献値から酸塩基滴定曲線を再現し,  $R^2$ 値を算出し, 2つの酸塩基滴定曲線の違いを評価した。

\* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*@gmail.com

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (1)$$

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

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

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

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

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{(\alpha_2 + 2\alpha_1 + 3\alpha_0)C_a - ([H^+] - [OH^-])}{C_b + ([H^+] - [OH^-])} \quad (6)$$

## Results and Discussion

### 多価酸←1価塩基滴定曲線

図1(a)に, 滴定溶液に0.10 mol/L のNaOHを, 被滴定溶液に0.10 mol/L のH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を20 mL用いたH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線を示した。表1に, コンピュータシミュレーションを用いて算出したこの酸塩基滴定曲線のpK<sub>a</sub>の実験値と, 参考文献2)に掲載されていたpK<sub>a</sub>の値を示した。pK<sub>a</sub>は式(1)にもあるようにK<sub>a</sub>の負の常用対数をとった値である。

表1 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH 滴定曲線におけるpK<sub>a</sub>の文献値と実験値

|                  | 文献値  | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ←NaOH | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> →NaOH |
|------------------|------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| pK <sub>a1</sub> | 1.47 | 1.51                                               | 1.50                                               |
| pK <sub>a2</sub> | 4.27 | 4.03                                               | 3.91                                               |

得られたpK<sub>a</sub>の実験値と文献値を用いてH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線を再現し, R<sup>2</sup>値を算出して2つの酸塩基滴定曲線の違いを評価したところ, R<sup>2</sup>=0.99となった。よって, この実験で作成したH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線は正確な形状をもっていることが確かめられた。

図1(b)はH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線におけるC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の分率の変化を示している。図1(b)から, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線では滴下量が20 mLのときに「第1中和点」が現れ, 式(7)に示した反応によりNaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成し, 40 mLのときに「第2中和点」が現れ, 式(8)に示した反応によりNa<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成することがわかった。

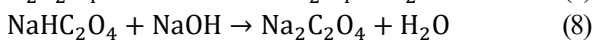
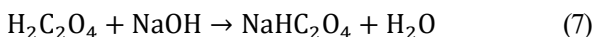


図2(a)に, 滴定溶液に0.10 mol/L のNaOHを, 被滴定溶液に0.10 mol/L のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を20 mL用いた

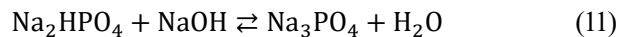
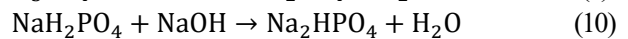
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>←NaOH 滴定曲線を示した。表2に, この酸塩基滴定曲線におけるpK<sub>a</sub>の実験値と文献値を示した。

表2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>←NaOH 滴定曲線におけるpK<sub>a</sub>の文献値と実験値

|                  | 文献値   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ←NaOH | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> →NaOH |
|------------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| pK <sub>a1</sub> | 2.15  | 2.34                                 | 2.28                                 |
| pK <sub>a2</sub> | 7.20  | 7.02                                 | 6.88                                 |
| pK <sub>a3</sub> | 12.35 | 11.91                                | 11.75                                |

得られたpK<sub>a</sub>の実験値と文献値を用いて, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線と同様にR<sup>2</sup>値を算出したところ, R<sup>2</sup>=0.95となった。よって, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線も正確な形状をもっていることが確かめられた。

図2(b)はH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線におけるPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の分率の変化を示している。図2(b)から, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>←NaOH滴定曲線では滴下量が20 mLのときに「第1中和点」が現れ, 式(9)に示した反応によりNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>が生成し, 40 mLのときに「第2中和点」が現れ, 式(10)に示した反応によりNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>が生成することがわかった。また, 酸塩基滴定曲線上では確認できないが, 60 mLには理論上は「第3中和点」が存在し, 式(11)の反応が進行して, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>が共存することがわかった。



ここで, 図1(a), 図2(a)の酸塩基滴定曲線における中和点は, 滴定溶液を20 mL加えるごとに現れている。これらの酸塩基滴定曲線から, 多価酸←1価塩基滴定曲線において滴定溶液と被滴定溶液の濃度が等しいとき, 滴下量をV<sub>t</sub>, 被滴定溶液の体積をV<sub>a</sub>とすると, pHの低いほうからx番目の中和点には式(12)の比例の関係式が成り立つことがわかった。

$$V_t = xV_a \quad (12)$$

### 多価酸→1価塩基滴定曲線

図3(a)に, 滴定溶液に0.10 mol/L のH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を, 被滴定溶液に0.10 mol/L のNaOHを20 mL用いたH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>→NaOH滴定曲線を示した。この酸塩基滴定曲線は図1(a)の酸塩基滴定曲線を縦軸で反転させたような形状となった。表1に, この酸塩基滴定曲線におけるpK<sub>a</sub>の実験値を示した。得られたpK<sub>a</sub>の実験値と文献値を用いてH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>→NaOH滴定曲線を再現し, R<sup>2</sup>値を算出して2つの酸塩基滴定曲線の違いを評価したと

ころ,  $R^2 = 0.98$  となった。よって, 作成した  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線は正確な形状をもっていることが確かめられた。

図 3(b)は  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の分率の変化を示している。図 3(b)から,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線において, 「第 1 中和点」を  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  が生成する点, 「第 2 中和点」を  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  が生成する点と考えると, 「第 2 中和点」は 10 mL で式(13)に示した反応が起こり, 「第 1 中和点」は 20 mL で式(14)に示した反応が起こることがわかった。

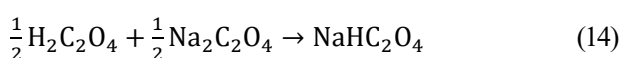
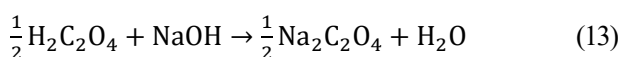
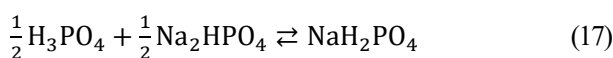
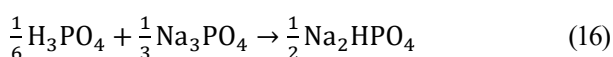
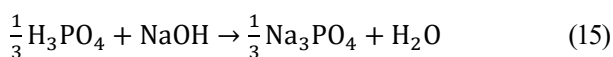


図 4(a)に, 滴定溶液に 0.10 mol/L の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を, 被滴定溶液に 0.10 mol/L の  $\text{NaOH}$  を 20 mL 用いた  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線を示した。この酸塩基滴定曲線は図 2(a)の酸塩基滴定曲線を縦軸で反転させたような形状となった。表 2 に, この酸塩基滴定曲線における  $\text{p}K_a$  の実験値を示した。得られた  $\text{p}K_a$  の実験値と文献値を用いて  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線を再現し,  $R^2$  値を算出したところ,  $R^2 = 0.98$  となった。よって,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線もほかの酸塩基滴定曲線と同じように正確な形状をもっていることが確かめられた。

図 4(b)は  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の分率の変化を示している。図 4(b)から,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線において, 「第 1 中和点」を  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  が生成する点, 「第 2 中和点」を  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  が生成する点, 「第 3 中和点」を  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  が生成する点と考えると, 「第 2 中和点」は 10 mL で式(16)に示した反応が起こり, 「第 1 中和点」は 20 mL で式(17)に示した反応が起こることがわかった。また, 酸塩基滴定曲線上では確認できないが, 6.7 mL には理論上は「第 3 中和点」が存在し, 式(15)の反応が進行して,  $\text{PO}_4^{3-}$  と  $\text{HPO}_4^{2-}$  が共存することが示された。



ここで, 図 4(a)の酸塩基滴定曲線における中和点は, 加えた滴定溶液の体積が 6.7 mL, 10 mL, 20 mL となるとに現れている。この酸塩基滴定曲線から, 多価

酸 $\rightarrow$ 1 価塩基滴定曲線において滴定溶液と被滴定溶液の濃度が等しいとき, 滴下量を  $V_t$ , 被滴定溶液の体積を  $V_a$  とすると, pH の低いほうから  $x$  番目の中和点には式(18)の反比例の関係式が成り立つことがわかった。

$$V_t = \frac{V_a}{x} \quad (18)$$

### 用語についての考察

高校で用いられている教科書・資料では, 本報で“酸塩基滴定”と表記した実験は「中和滴定」と表記されている。1 価酸 $\rightleftharpoons$ 1 価塩基滴定では, 塩と水が生成する中和以外の反応が起こらないため, 「中和滴定」と表記することができる。しかしながら, 多価酸 $\rightleftharpoons$ 1 価塩基滴定では式(14)や式(16)の反応が酸性塩の生成であるように中和以外の反応も起こることがあり, 「中和滴定」という用語を用いるのは適当とは言えない。ゆえに, 本報では「中和滴定」を“酸塩基滴定”と表記した。

高校化学の教科書や資料では, 酸塩基滴定曲線の変曲点を「中和点」と表現している。しかしながら, 「中和点」はあくまでも中和反応が完結する点を示す用語であり, 式(7)のような中和の過程で酸性塩が生成する反応が完結する点に用いるのは適当ではない。参考文献 2), 参考文献 3)では酸塩基滴定曲線における変曲点を「当量点 (equivalence point)」と表現している。参考文献 4)では「当量点」は, 滴定において, 試料液 (被滴定溶液; titrate) に対してこれと正確に当量の標準液 (滴定液; titrant) が添加された点であると説明されている。したがって, 「当量点」という用語は酸塩基滴定曲線の変曲点で起こる反応が中和でなくても用いることができると考えられる。また, 「第 1 中和点」, 「第 2 中和点」のような順番に基づいた表現では,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における酸性塩が生成する反応が起こる点を「第 1 中和点」, 正塩が生成する反応がおこる点を「第 2 中和点」とすると,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線では「第 2 中和点」が先に表れて, そのあとに「第 1 中和点」が現れるという矛盾が生じてしまう。酸塩基滴定曲線の変曲点を示す用語としては, 「中和点」より「当量点」の方が適当であり, 変曲点が現れる順番に基づいた表現よりも, 変曲点で起こる反応 (正塩が生成する反応, 酸性塩が生成する反応など) に基づいた表現の方が適切であると考えられる。

そこで, 「第 1 中和点」, 「第 2 中和点」よりも適当な用語として, 酸塩基滴定曲線の変曲点を酸と塩基の中和反応が完結し正塩が生成する点と酸性塩や塩基性塩の生成反応が完結する点に分けて表現する, “中和の当量点”や“塩の当量点 ( $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  の当量点,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  の当量点など)”という用語を提案したい。

## Conclusions

今回の実験から、多価酸→1 価塩基滴定曲線は多価酸←1 価塩基滴定曲線を縦軸で反転させたような形状をもっていることが明らかになった。また、多価酸←1 価塩基滴定曲線においては、滴定溶液と被滴定溶液の濃度が等しいとき、滴定溶液の体積を  $V_b$ 、被滴定溶液の体積を  $V_a$  とすると pH の低いほうから  $x$  番目の当量点には式(12)の比例の関係式が成り立ち、多価酸→1 価塩基滴定曲線においては、逆に式(18)の反比例の関係が成り立つことがわかった。

現在の高校化学の教科書や資料で用いられている「第 1 中和点」、「第 2 中和点」という用語は、変曲点で起こる反応を明確にできない。さらに、その用語を多価酸→1 価塩基滴定曲線に用いると、「第 2 中和点」が先に現れて、「第 1 中和点」が後に現れるという矛盾が生じる。そこで、私たちはより適当な用語として、“中和の当量点”や“塩の当量点”という用語を提案したい。

## References

- 1) 吉村 季織, 岡崎 正規, 中川 直哉, “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.* (2001), 7, 191-196.
- 2) 岡田 哲男, 垣内 隆, 前田 耕治, “分析化学の基礎” 化学同人 (2012).
- 3) de Levie Robert, “Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations” Oxford Chemistry Primers (2006).
- 4) 大木 道則, 大沢 利明, 田中 元治, 千原 秀昭 “化学大辞典” 東京化学同人 (1989).

## Acknowledgement

今回の研究を行うにあたって、東京農工大学農学府大学院連合農学研究科の吉村季織先生に多大なご助言・ご指導をいただきました。ここに記して感謝申し上げます。

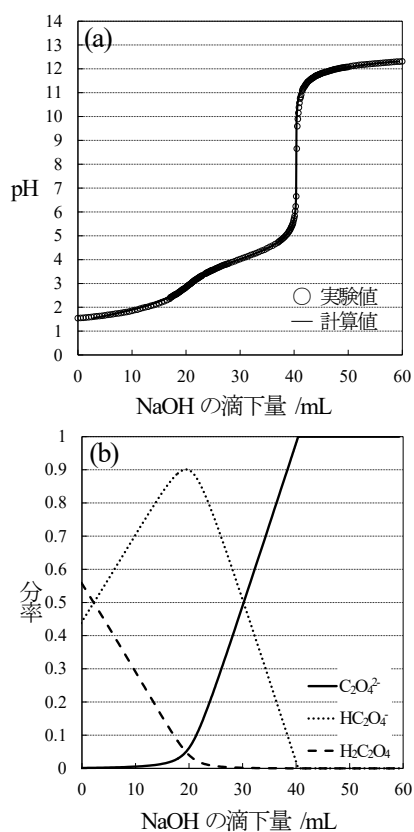


図1 (a)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$  滴定曲線  
(b)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の分率

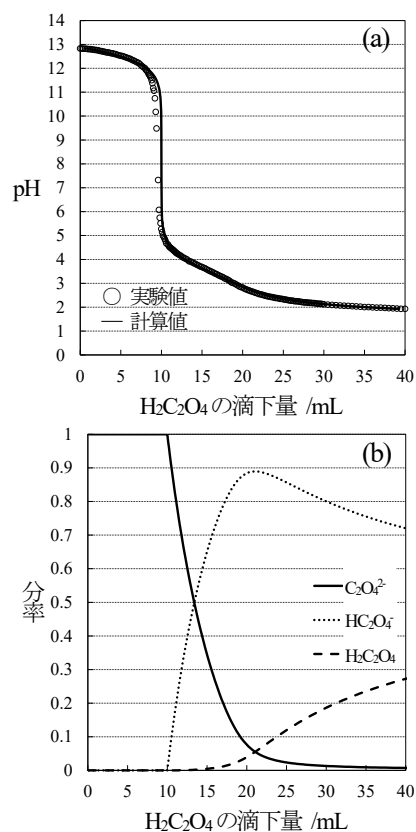


図3 (a)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線  
(b)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の分率

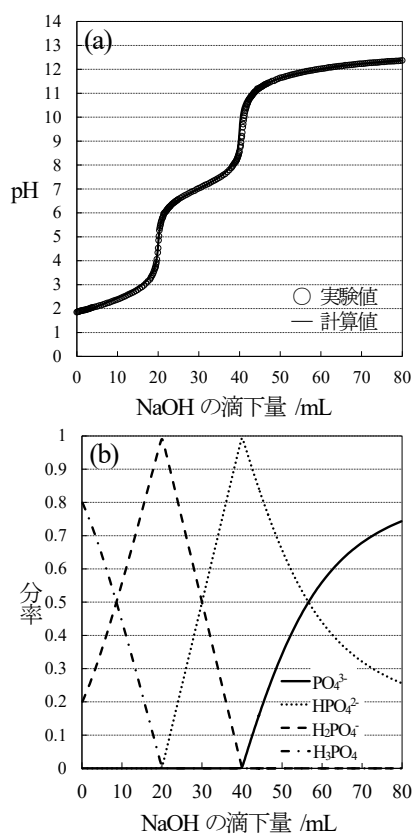


図2 (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftarrow \text{NaOH}$  滴定曲線  
(b)  $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の分率

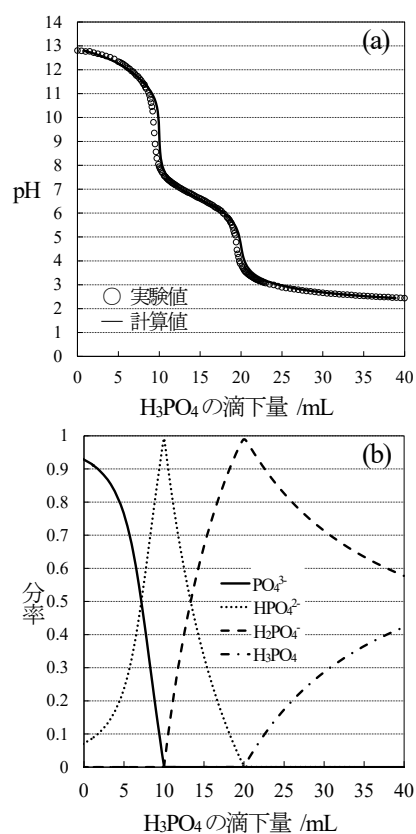


図4 (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線  
(b)  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaOH}$  滴定曲線における  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の分率