

中和滴定曲線の数式化について

大谷 悦久, 岡本 裕巳

中和滴定曲線の数式化について

大 谷 悦 久
岡 本 裕 巳 (東京大学)

1. 緒 言

中和滴定曲線の基本的な形態は広く知られているが、この数式的な扱いをとり上げているものは意外に少ない。一般的な物理化学の教科書としては Atkins¹⁾ や Alberty²⁾ の著書などが、また分析化学方面では Freiser³⁾ の著書などがこれを取り上げているが、これらには次のような共通点がある。即ち、どれも物理的に微小な項を無視した近似的な数式を与えている。ところが滴定の進行に伴って無視できる項が変わってくるため、一本の曲線に対していくつもの式を交替に用いなければならなくなっている。

これらの教科書の方法は、加えたアルカリ (又は酸) の量の関数として pH を考えているが、筆者らは、加えたアルカリ (又は酸) の量を pH の関数と考えれば近似をせずすむことに目をつけ、これを考察した。これによると、一本の曲線は一つの式で表現できる。

また本稿では、Debye-Hückel の理論を用いて更に厳密な扱いを試みる。また、得られた式による計算結果と、実験で求めた実測値とを対比させる。

2. 滴定曲線の式の導入

以後、次のことを仮定する。まず、 $\text{pH} \equiv -\log a_{\text{H}^+} \equiv -[\text{H}^+]$ とする。(即ち、 $a_{\text{H}^+} \equiv [\text{H}^+]$) また、中和によって生成する塩は、完全に電離しているとする。

また、次のように定義される数値を用いる。

$$x \equiv \frac{\text{加えたアルカリ (酸) の体積}}{\text{もとの酸 (アルカリ) の体積}}$$

α (β) をもって、酸 (アルカリ) の電離度を表わす。

2・1 活量と濃度が等しい場合 (活量係数 $\cong 1$)

2・1・1 弱酸の強アルカリ (一価) による滴定

まず、一価の弱酸 HA について考える。HA は H^+ と A^- に電離するが、このとき $[\text{A}^-]$ 、 $[\text{HA}]$ は次の式で表わされる。

$$[\text{A}^-] = (1/1+x) \alpha C_a$$

$$[\text{HA}] = (1/1+x) (1-\alpha) C_a \quad (1)$$

ここに C_a は酸の初濃度である。そこで、質量作用の法則により、

$$K_a \equiv \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \cong \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]\alpha}{1-\alpha} \quad (2)$$

これを变形すると、次式を得る。

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

一方、系は全体として電氣的に中性でなければならないから、

$$[B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (4)$$

が成立する。ここに、 B^+ は加える強アルカリ BOH の電離した陽イオンである。また、 $[B^+]$ は次の式で表わされる。

$$[B^+] = (x/1+x) C_b \quad (5)$$

ここに、 C_b はアルカリの初濃度である。(4)式に(1), (3), (5)式を代入して变形すると、

$$[OH^-] = [H^+] - \frac{1}{1+x} \frac{K_a}{K_a + [H^+]} C_a + \frac{x}{1+x} C_b \quad (6)$$

を得る。この両辺に $[H^+]$ をかけることにより、

$$K_w \equiv a_{H^+} a_{OH^-} \cong [H^+][OH^-] = [H^+]^2 + \frac{1}{1+x} \left(x C_b - \frac{K_a}{K_a + [H^+]} C_a \right) [H^+] \quad (7)$$

を得る。これを x について整理すれば、

$$x = \frac{\frac{K_a}{K_a + [H^+]} [H^+] C_a + K_w - [H^+]^2}{[H^+] C_b - K_w + [H^+]^2} \quad (8)$$

を得る。この式の $[H^+]$ に 10^{-pH} を代入すれば、求めるべき式となる。

次に、二価の弱酸について考える。これは H^+ , HA^- , A^{2-} に電離するが、これらの濃度は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} [A^{2-}] &= (1/1+x) \alpha_1 \alpha_2 C_a \\ [HA^-] &= (1/1+x) \alpha_1 (1-\alpha_2) C_a \\ [H_2A] &= (1/1+x) (1-\alpha_1) C_a \end{aligned} \quad (9)$$

ここに α_i は第 i 電離度である。これを用いると、

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \alpha_1 (1-\alpha_2)}{1-\alpha_1}, \quad K_{a2} = \frac{[H^+] \alpha_2}{1-\alpha_2} \quad (10)$$

この二式より、 α_1 , α_2 は次式で表わされる。

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} [H^+] + [H^+]^2} \quad (11)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a2}}{K_{a2} + [H^+]}$$

電氣的中性の条件

$$[B^+] + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad (12)$$

に(5), (9), (11)式を代入して $[H^+]$ をかけて K_w をつくり、これを整理することによって

$$x = \frac{K_{a1}[\text{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{H}^+]C_a + K_w - [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]C_b - K_w + [\text{H}^+]^2} \quad (13)$$

を得る。

一般に m 価の弱酸では、次の式が得られる。

$$x = \frac{A(m)[\text{H}^+]C_a + K_w - [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]C_b - K_w + [\text{H}^+]^2} \quad (14)$$

ここに $A(m)$ とは、

$$A(m) \equiv \frac{\sum_{i=1}^m (i[\text{H}^+]^{m-i} \prod_{1 \leq j \leq i} K_{aj})}{\sum_{i=0}^m ([\text{H}^+]^{m-i} \prod_{1 \leq j \leq i} K_{aj})} \quad (15)$$

である。

2・1・2 混合酸（一価）の強アルカリによる滴定

弱酸を HA_i で表わすと、 HA_i は H^+ と A_i^- に電離し、次の式が成立する。

$$\begin{aligned} [\text{A}_i^-] &= (1/1+x) \alpha_i C_{a_i} \\ [\text{HA}_i] &= (1/1+x) (1-\alpha_i) C_{a_i} \end{aligned} \quad (16)$$

ここに α_i は酸 i の電離度、 C_{a_i} は酸の初濃度である。よって、

$$K_{a_i} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_i^-]}{[\text{HA}_i]} = \frac{[\text{H}^+]\alpha_i}{1-\alpha_i} \quad (17)$$

が成立し、これを变形すれば

$$\alpha_i = \frac{K_{a_i}}{K_{a_i} + [\text{H}^+]} \quad (18)$$

を得る。一方電気的中性の条件により、

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + \sum_i [\text{A}_i^-] \quad (19)$$

これに式(5), (16), (18)を代入して变形すれば、

$$x = \frac{\sum_i \frac{K_{a_i} C_{a_i}}{K_{a_i} + [\text{H}^+]} [\text{H}^+] + K_w - [\text{H}^+]^2}{C_b[\text{H}^+] - K_w + [\text{H}^+]^2} \quad (20)$$

を得る。

2・1・3 弱酸（一価）の弱アルカリ（一価）による滴定

このような系は分析化学的には重要な意味をもたないが、物理化学的には興味ある題材の一つである。

弱酸を HA で、弱アルカリを便宜上 BOH で表わす。（本稿では水溶液を考えているので、このように表現しても本質的に Brønsted の塩基と同等である） HA の電離については、2・1・1の議論がそのまま適用され、(1)~(4)式が成立する。 BOH は B^+ と OH^- に電離し、 $[\text{B}^+]$ と $[\text{BOH}]$ は

$$\begin{aligned} [B^+] &= (x/1+x) \beta C_b \\ [BOH] &= (x/1+x) (1-\beta) C_b \end{aligned} \quad (21)$$

で表わされるので、次式が成立する。

$$K_b = \frac{[B^-][OH^-]}{[BOH]} = \frac{\beta}{1-\beta} \frac{K_w}{[H^+]} \quad (22)$$

これを変形して、次式を得る。

$$\beta = \frac{K_b [H^+]}{K_b [H^+] + K_w} \quad (23)$$

一方電気的中性の条件により、

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (24)$$

これに(1), (3), (22), (24)式を代入することにより、

$$x = \frac{\frac{K_a}{K_a + [H]} [H^+] C_a + K_w - [H^+]^2}{\frac{K_w}{K_b [H^+] + K_w} [H^+] C_b - K_w + [H^+]^2} \quad (25)$$

を得る。このような系の滴定曲線は、近似的な方法では正確な形が描きにくい。

以上の議論を一般化すると、次の式が得られる。

$$x = \frac{[\sum_p (A_p C_{a_p}) - \sum_q (B_q C_{b_q})] [H^+] + K_w - [H^+]^2}{[\sum_r (B_r C_{b_r}) - \sum_s (A_s C_{a_s})] [H^+] - K_w + [H^+]^2} \quad (26)$$

ただし滴定される溶液中の酸を p , アルカリを q で、加える溶液中のアルカリを r , 酸を s で表現した。そして A_p (A_s) は酸 p (s) について(16)式で定義される $A(m)$ の値を、また B_q (B_r) はアルカリ q (r) について次式(27)で定義される $B(m)$ の値を表わし、 C_{a_p} , C_{b_q} , C_{b_r} , C_{a_s} は各々の初濃度を表わすものとする。

$$B(m) \equiv \frac{\sum_{i=1}^m (i \left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^{m-i} \prod_{1 \leq j \leq i} K_{b_j})}{\sum_{i=0}^m \left(\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^{m-i} \prod_{1 \leq j \leq i} K_{b_j}\right)} \quad (27)$$

2・1・4 計算例

これまでに導びいた式を用いて、実際にグラフを作製してみる。ここでは、後で実験する二例についてグラフを描いた。図1(a)に、シュウ酸を NaOH で滴定したときの計算例を示す。計算には、(13)式を用いた。また図2(a)に、シュウ酸をアンモニアとピリジンの混合溶液で滴定したときの計算例を示す。この計算には、次の(28)式を用いた。

$$x = \frac{\frac{K_{a1}[H^+] + 2K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2} [H^+] C_a + K_w - [H^+]^2}{\left(\frac{K_{b1}[H^+]}{K_{b1}[H^+] + K_w} C_{b1} + \frac{K_{b2}[H^+]}{K_{b2}[H^+] + K_w} C_{b2}\right) [H^+] - K_w + [H^+]^2} \quad (28)$$

前者の例では中和点が二つ出る。第一中和点より後の領域では、近似をとり入れた式によって計算しても、本法とほとんど等しい曲線が得られる。しかしシュウ酸はかなり強い酸なので、第

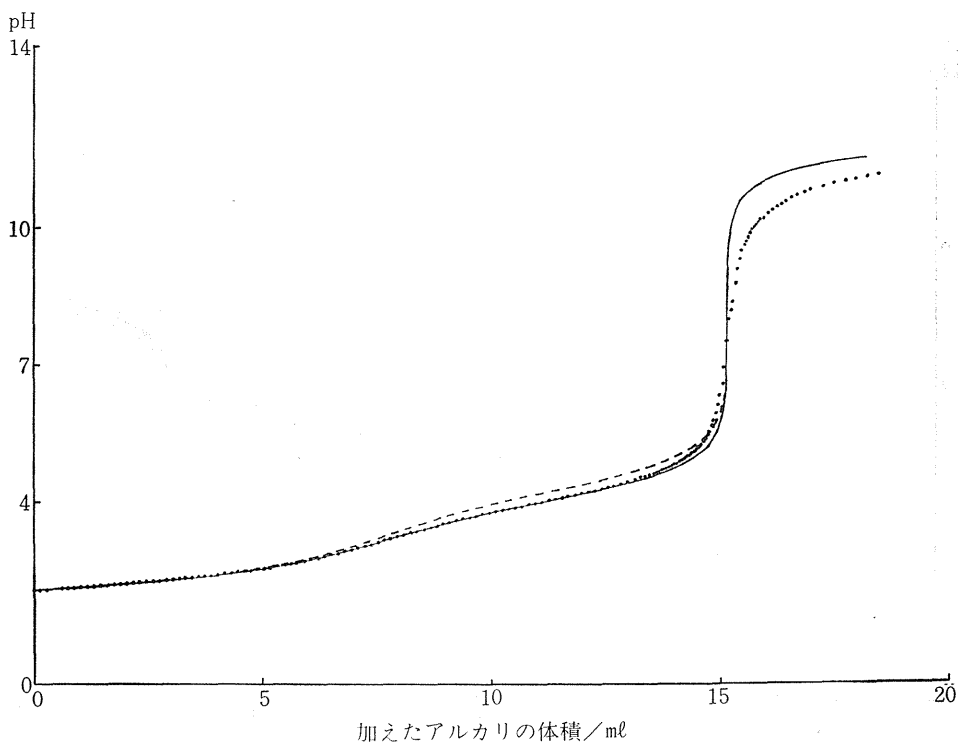


図1 シュウ酸の NaOH による滴定曲線
 $C_a=1.0238 \times 10^{-2}$ mol/l, $C_b=4.05 \times 10^{-2}$ mol/l シュウ酸 $K_{a1}=5.36 \times 10^{-2}$,
 $K_{a2}=5.73 \times 10^{-5}$ (18°C)⁶⁾ $K_w=0.579 \times 10^{-14}$ (18°C)⁸⁾

(図1, 2共通) ----(a) $\gamma=1$ として計算 —(b) Debye-Hückel 理論を適用して計算(c) 実測点

一中和点以前では、近似した式は適用できない²⁾。本法は、解離定数の大小に関係なく適用できる。

後者の例も中和点が二つ認められるが、解離定数の値によっては、中和点が三つ現われる。各中和点は、定性的には、各々次の反応に基づくと考えられる。第一の中和点は、 HA^- と B_1^+ , B_2^+ とから $B_1(HA)$ と $B_2(HA)$ を生成する反応に基づく。第二中和点は、 A^{2-} と B_1^+ , B_2^+ とから B_1B_2A を生成する反応に基づく。第三中和点は、 B_1OH と B_2OH の内、解離定数の大きい方 (B_1OH とする) と酸から $(B_1)_2A$ を生成する反応に基づく。このような各中和点が「自然に」現われてくるのも、本法の特徴である。

2・2 Debye-Hückel 理論の適用

Debye-Hückel 理論によると、物質 i の活量係数 γ_i について、次式が成立する。

$$-\log \gamma_i = \frac{0.51 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33a\sqrt{\mu}} Z_i^2 \quad (25^\circ C) \quad (29)$$

ここで Z_i は物質の荷電数、 a は物質によるパラメータ、 μ はイオン強度であって、

$$\mu \equiv (1/2) \sum_i C_i Z_i^2 \quad (30)$$

ここで C_i は物質 i の濃度である。

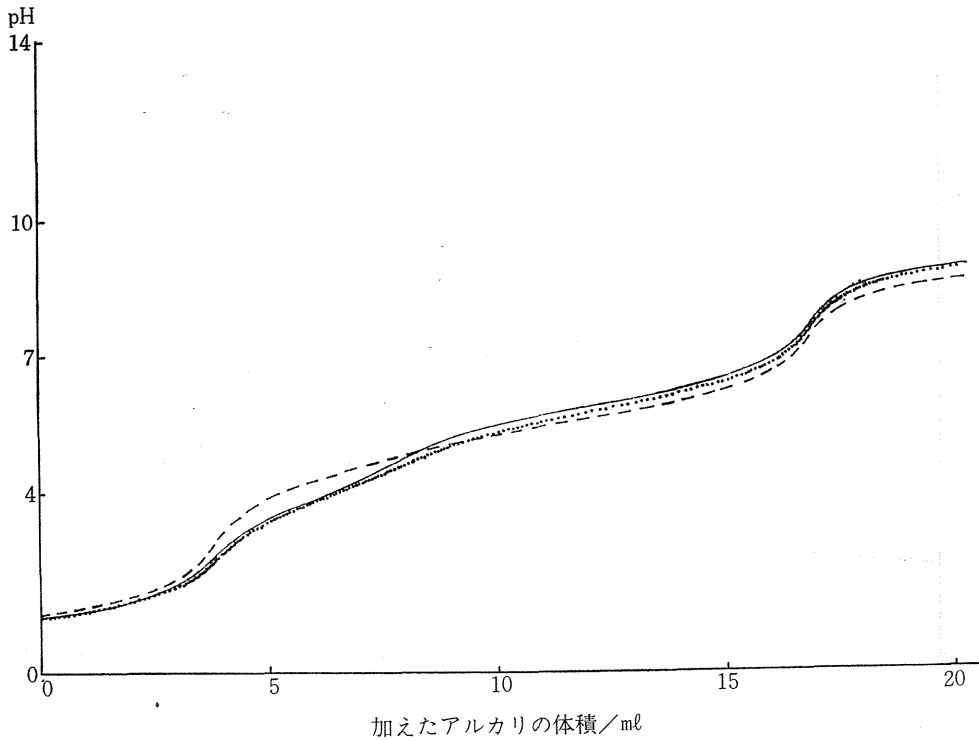


図2 シュウ酸のアンモニア・ピリジン混合液による滴定曲線
 $C_a=0.996 \times 10^{-1}$ mol/l, $C_{b1}=0.335$ mol/l(NH_3), $C_{b2}=0.432$ mol/l ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)
 シュウ酸 $K_{a1}=5.36 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=5.49 \times 10^{-5}$ (22.5°C)⁶⁾ NH_3 $K_{b1}=1.75 \times 10^{-5}$ (22.5°C)⁶⁾,
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $K_{b2}=1.38 \times 10^{-9}$ ¹⁾ $K_w=0.832 \times 10^{-14}$ (22.5°C)⁸⁾

さて、 H_2A の電離に関する質量作用の法則は厳密には次の形で与えられる。

$$K_{a1} \equiv \frac{a_{\text{HA}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \frac{\gamma_{\text{HA}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}_2\text{A}}} = K_{a1}' \frac{\gamma_{\text{HA}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (31)$$

ここで K_{a1}' は「見かけの」解離定数である。この式の対数を取り、(29)式を代入すると、次式を得る⁴⁾。

$$\text{p}K_{a1}' = \text{p}K_{a1} + \frac{2 \times 0.51 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33a\sqrt{\mu}} \cong \text{p}K_{a1} + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (32)$$

同様に、

$$\text{p}K_{a2}' \cong \text{p}K_{a2} + \frac{2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (33)$$

2・1で行なった議論は厳密には「見かけの」解離定数についてのものだったから、(32)、(33)式を用いて修正されるべきである。ここでは、2・1・4で計算した二例について、(32)、(33)式等による修正を試みた。⁹⁾ 修正は次のように行なった。まず $K=K'$ と仮定して、pH を与え、対応する仮の x を計算する。(即ち、2・1と全く同様に計算する) 次に、仮の x における μ を計算し、(μ は x の関数になる) K' を計算する。次に、 K' を K の代りに代入しなおし、もう一度 x を計算しなおす。これを、与えられた pH に対応する真の x の値とする。¹⁰⁾

図1, 図2の(b)に, このように修正した計算結果を示す。Debye-Hückel 理論の適用によって曲線の形が若干変化することがわかる。とくに図2において, Debye-Hückel 理論を適用していない(a)では二番目の中和点が現われていないが, 修正した(b)ではこれが現われてきていることが注目される。

3. 実 験

ここでは, 前述のように, シュウ酸の NaOH による滴定曲線, シュウ酸のアンモニアーピリジン混合液による滴定曲線を実験により作製し, 計算結果と比較する。

3・1 実験方法

まずシュウ酸標準液を調製する。強アルカリによる滴定では約 0.01mol/l, アンモニアーピリジンによる滴定では約 0.1mol/l を用いた。次に, NaOH 約 0.04mol/l の水溶液, アンモニアーピリジン各々約 0.4mol/l の混合水溶液をつくる。

50ml ビーカーにシュウ酸水溶液を正確に30ml とり, 温度計と pH メーターのガラス電極をそ入する。スターラーで静かにかきまぜながら, ビュレットでアルカリ溶液を加えていく。アルカリを1~5滴ほど加える度に, 加えたアルカリの量と pH を記録する。この操作をアルカリを 20ml ほど加え終わるまで行なう。常時温度を監視し, 大きな温度変化がないよう留意する。アルカリの濃度は, 測定値から滴定曲線を描き, 中和点を用いて定めた。

測定に用いた pH メーターは, 堀場F-7LCで, J I S規格による形式 I (再現性が $\pm 0.02\text{pH}$)に相当する。⁵⁾

3・2 結果及び考察

測定の結果を, 図1, 図2の(c)に示す。図1, 2の双方とも, (b)と(c)はかなりよく一致している。

一部にずれがあるが, これについて検討してみたい。測定誤差の他, 次のような原因が考えられる。

まず図1で, 第二中和点以降が, 実測と計算でかなりずれているが, これは主として空気中の CO_2 の影響ではないかと考えられる。

他の部分での若干のずれは, 第一には, 本法では $a_{\text{H}^+} \cong [\text{H}^+]$ 及び塩の完全電離を仮定したが, 実際にはこれが厳密には成立していない, ということが考えられる。第二には, Debye-Hückel 理論の適用限界が考えられる⁹⁾。この二つの原因は, 本法の限界を示唆するものである。第三には, 測定中の若干の温度変化(約 1.5°C ほどの幅があった)のため, 平衡定数, 特に K_{W} が変化したことが考えられる。特に図2の(b)は, 温度の変化によって, 形がかなり変化する。

しかし概して, 計算値は実測値をかなりの精度で言いあてているといえよう。

4. 結 論

中和滴定曲線の数式的な扱いにおいて, 本法は, Debye-Hückel 理論の適用により, かなり正

確な議論ができることがわかった。しかし 3・2 で述べたような点で、本法の限界がある。

また、現在一般に用いられている近似的な方法と比較して、次のような点ですぐれている。まず、一本の曲線が一つの数式ですべて表現できること。次に、中和滴定のあらゆる場合に、統一的に適用できること。(2・1・4 で述べたように、シュウ酸の滴定では、近似的な方法は不都合である)

計算式がやや複雑ではあるが、最近プログラム式の電卓が著しく普及しており、こうした計算も手軽に行なえるようになってきている。(本研究において使用したのも二万円台のプログラム電卓だけである)

またこの題材を実験化するには、pH メーターがあれば、ごく簡単な装置を組むだけでよい。以上のようなことから、本法は物理化学の実験教材としてかなり有用と考えられる。

参 考 ・ 文 献

- 1) P. W. Atkins, 千原・中村訳, アトキンス物理化学, 東京化学同人 (1979), p 403~p 411
- 2) F. Daniels, R. A. Alberty, "Physical Chemistry" 4th ed., Wiley (1975), p 221~p 227
- 3) H. Freiser, Q. Fernando, 藤永・関戸訳, イオン平衡, 化学同人 (1967), p 29~p 101, p 185~p 198
- 4) *ibid.*, p 17~p 26
- 5) JIS Z 8802⁻¹⁹⁷⁸ "pH 測定方法"
- 6) "Handbook of Analytical Chemistry", McGraw Hill (1963) p 1-21, p 1-2615, 25, 35°C での値から, T^{-1} に対して pK を一次関数に回帰し, これを用いた。
- 7) *ibid.*, p 1-26 25°C での値をそのまま用いた。
- 8) *ibid.*, p 1-34 0~60°C での値から, T^{-1} に対して pK を二次関数に回帰し, これを用いた。
- 9) ただし Debye-Hückel 理論も, 電解質濃度が 0.01 mol/l をこえると, 正確には成立しなくなることを記憶すべきである。
- 10) 厳密には, この操作を無限回くり返すことによって真の x が得られるが, 実際には二回以上くり返してもほとんど値は変化しない。
- 11) ピリジニウムイオンの 25°C での $K_a^{7)}$ と 22.5°C での $K_w^{8)}$ を用いて計算した。

注) 本研究は「実験化学講座 続7」(p 1~14 日本化学会編), 「基礎化学選書 酸と塩基」(p 83~90) と同じ取扱いであると化学教育編集部から指摘された。しかしここでの扱いには, 上記の本のもう一つ一般化した扱いおよび Debye-Hückel 法の適用と, 実験データの組み合わせに意味があると思われるのであえて発表した。