

一塩基酸の中和滴定曲線の解析と酸解離定数の測定：

pHメーターを用いた無機分析実験の教材化

Determination of the dissociation constant and analyzing for the pH curve for the titration  
of a weak monobasic acid and a strong base:

Utilization for chemical teaching material of inorganic analytical experiment using pH meter

瀧澤 洋樹\*・庭山 巧夢\*・五十嵐智志\*

Hiroki TAKIZAWA\*, Takumi NIWAYAMA\* and Satoshi IGARSHI\*

## 1. はじめに

酸・塩基は、小中学校の理科「水溶液の性質」、「酸とアルカリ」の単元で採りあげられ、「水溶液には酸性・中性・アルカリ性のあるものがあること」、「酸とアルカリの性質」、「pHは7を中性として酸性やアルカリ性の強さを表していること」として教えられている[1-2]。また、高等学校では「酸・塩基と中和」の単元で「酸・塩基の強弱と電離度の大小の関係」、「pHと水素イオン濃度と水の電離との関係」について教えられ、「電離平衡」の単元では、水の電離平衡として水のイオン積を扱い、pHについては水のイオン積と関連付けられている。また、弱酸・弱塩基水溶液を取り上げ、それらの電離定数を扱っている[3]。

分析化学・イオン平衡論の視点からみれば、電離定数は弱酸・弱塩基の強弱をあらわす指標であり、弱酸・弱塩基の特徴をあらわす重要な指標である。また、その値によって弱酸・弱塩基水溶液のpHが決定されるので、それらの水溶液の取り扱いではpHと電離定数(酸解離定数)は密接な関係にあり不可分な関係である。基礎的なイオン平衡論の理解があれば、弱酸の水溶液のpHとその酸解離定数 $K_a$ または $pK_a$ との関係について容易に理解することができ、また、水溶液のpHから酸解離定数 $K_a$ 、 $pK_a$ を求めることも可能である。

一方で、小中学校の理科の単元中で「pHメーター」は発展教材として採りあげられており[4-5]、その使用方法や使用例の例示の実践体験は、それらを教育現場で活用できる高度な教材開発力の涵養にもつながると期待される。

そこで本研究では、一塩基酸の中和滴定曲線の作成と解析、すなわち、弱酸の中和滴定と同時にpH測定を行い、そのデータから酸解離定数 $pK_a$ を求めることをとおして、無機分析実験の技術の強化や向上、実験データ処理の習熟を目的とした化学専攻学生のための無機分析実験への教材化を試みた。

---

2015.10.26. 受理

\* 新潟大学教育学部化学教室：Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University, 950-2181 Japan

## 2. 実験

### 2.1. 本研究で使用した試薬・器具

実験に用いた弱酸試料溶液は、図 1 に示す試薬の  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液を調製して用いた。酢酸（和光純薬製，特級試薬），ホウ酸（和光純薬製，特級試薬），塩化アンモニウム（和光純薬製，一級試薬）については，市販品をそのまま用いて試料溶液を調製した。過塩素酸ピリジニウムについては，ピリジン（和光純薬製，特級試薬）のエタノール溶液に過塩素酸のエタノール溶液を加えて得られる白色生成物を，エタノールおよびジエチルエーテルで洗浄・乾燥したものをを用いて調製した。また，塩化トリエタノールアンモニウムについても，エタノールアミン（和光純薬製，特級試薬）のエタノール溶液に塩酸のエタノール溶液を加えて得られる白色生成物を，エタノールおよびジエチルエーテルで洗浄・乾燥したものをを用いて調製した。

$\text{LiOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬製，特級試薬）をそのまま用いて  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液を調製し，強塩基試料溶液に用いた。

pH メーターは，HANNA Instruments 社製，School pH tester, model HI 99104（検出単位：0.01，測定精度： $\pm 0.2$ ）を用いた。また，測定前に中性リン酸塩 pH 標準液（和光純薬製，計量標準試薬，pH 6.86），および，フタル酸塩 pH 標準液（和光純薬製，計量標準試薬，pH 4.01）を用いて pH 校正を行った。

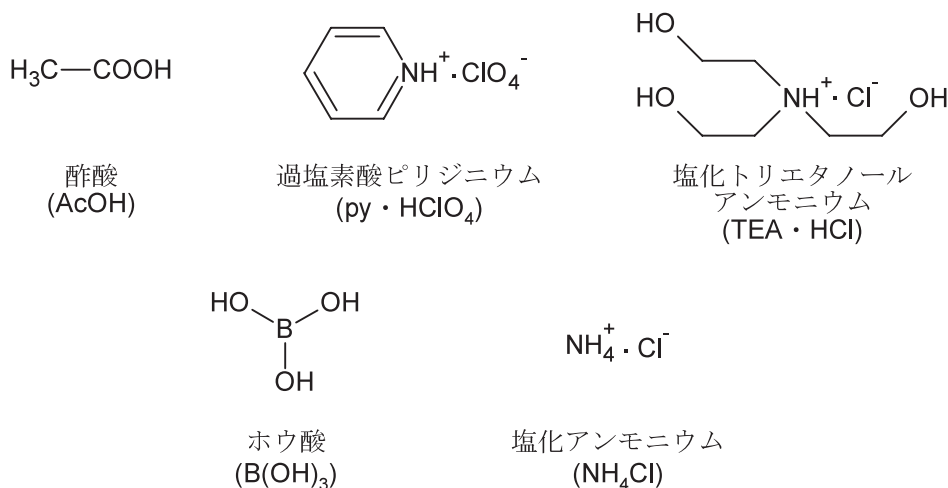


図 1 本研究で使用した弱酸

### 2.2. 実験方法

$0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  弱酸試料溶液，10ml をコニカルピーカーに採取し，ビュレットから  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  LiOH 溶液を滴下した。滴下前，および，所定量を滴下したところで，弱酸試料溶液の pH を測定した。各弱酸試料溶液について 3 回滴定を行った。

### 2.3. 酸解離定数 $pK_a$ の算出

酸解離定数  $pK_a$  と pH とは，Henderson 式で関係づけられる（式 1）[6-7]。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_A}{C_{\text{HA}}} \quad \text{式 1}$$

$C_A$  および  $C_{\text{HA}}$  は，それぞれ，LiOH と反応した弱酸の分析濃度，未反応の弱酸の分析濃度である。使用した弱酸試料溶液の濃度・体積を  $C_{\text{H}}$ ， $V_{\text{H}}$  とし，また，滴下した LiOH 溶液の濃度・体積を  $C_{\text{OH}}$ ， $V_{\text{OH}}$  とすると，

反応した弱酸の分析濃度  $C_A$ ・未反応の弱酸の分析濃度  $C_{HA}$  は、弱酸試料溶液および LiOH 溶液の濃度・体積と式 2、式 3 で関係づけられる。以下の関係式より、所定量の LiOH 溶液を滴下したときの  $\log(C_A / C_{HA})$  を算出することができる。

$$C_A = \frac{C_{OH} V_{OH}}{V_H + V_{OH}} \quad \text{式 2}$$

$$C_{HA} = \frac{C_H V_H - C_{OH} V_{OH}}{V_H + V_{OH}} \quad \text{式 3}$$

式 1 より、所定量の LiOH 溶液を滴下したときの試料溶液の pH を  $\log(C_A / C_{HA})$  に対してプロットして、その線形回帰直線を求めると、 $pK_a$  は線形回帰直線の切片と与えられる。

実際の  $pK_a$  算出の計算は、Excel を用いて弱酸試料溶液の濃度・体積、LiOH 溶液の濃度・滴下量を入力して滴定各点での  $\log(C_A / C_{HA})$  を算出し、さらに、そのときの pH を入力して INTERCEPT 関数より求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 種々の弱酸の中和滴定曲線

種々の弱酸の中和滴定曲線を図 2 に示す。いずれの滴定曲線においても、LiOH の滴下前は弱酸性を示し、滴下開始直後には弱酸によって 1 から 2 単位程度の pH の上昇が観測された。その後は、LiOH の滴下にもなって当量点まで緩やかに pH が上昇し、当量点において急激の pH の上昇が観測された。当量点以降は LiOH 溶液の pH に近づく変化が観測された。

それぞれの弱酸の違いは、半当量点付近の pH の違いとして観察される。これは Henderson 式で説明され、半当量点では  $\log(C_A / C_{HA})$  は 0 となり  $pH = pK_a$  の関係になる。各弱酸の  $pK_a$  が異なることにより、それぞれの半当量点付近の pH が変わることによる。このような違いがみられることから、種々の弱酸の滴定曲線の作成は、弱酸の強弱を容易に認識できる教材となりうると考えられる。

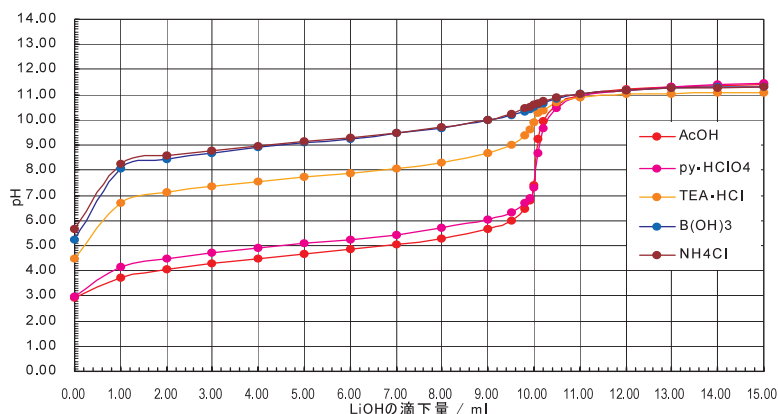


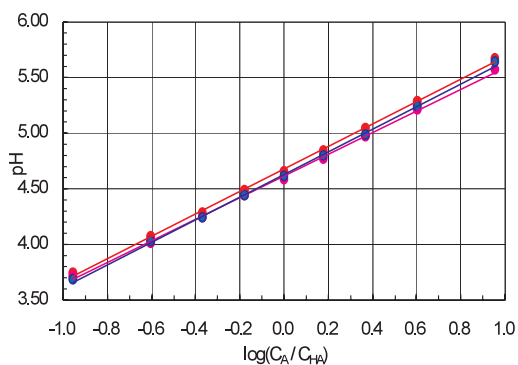
図 2 種々の弱酸の中和滴定曲線

#### 3.2. 中和滴定曲線の解析と弱酸の酸解離定数 $pK_a$ の決定

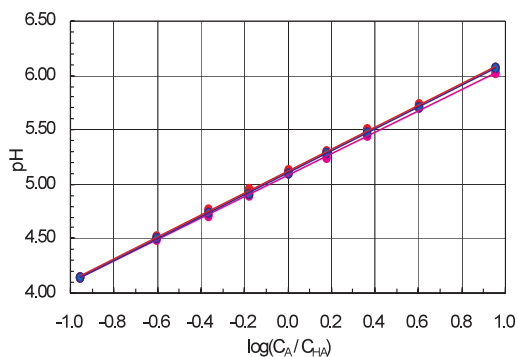
種々の弱酸の中和滴定における  $\log(C_A / C_{HA})$  と pH を表 1～5 に、 $pH$  vs.  $\log(C_A / C_{HA})$  プロットを図 3～7 に示す。各弱酸の滴定を 3 回繰り返し行った結果、各弱酸、および、各  $\log(C_A / C_{HA})$  において、pH は  $\pm 0.1$  の範囲内で精度よく再現できていた。

表 1 AcOH の中和滴定での  $\log(C_A/C_{HA})$  と pH

$V_{OH}/ml$	$\log(C_A/C_{HA})$	pH		
		No. 1	No. 2	No. 3
1.00	-0.954	3.74	3.72	3.69
2.00	-0.602	4.07	4.02	4.03
3.00	-0.368	4.29	4.25	4.25
4.00	-0.176	4.49	4.44	4.44
5.00	0.000	4.66	4.59	4.61
6.00	0.176	4.84	4.77	4.80
7.00	0.368	5.04	4.97	4.99
8.00	0.602	5.28	5.22	5.25
9.00	0.954	5.67	5.57	5.64

図 3 AcOH の pH vs.  $\log(C_A/C_{HA})$  プロット表 2 py · HClO<sub>4</sub> の中和滴定での  $\log(C_A/C_{HA})$  と pH

$V_{OH}/ml$	$\log(C_A/C_{HA})$	pH		
		No. 1	No. 2	No. 3
1.00	-0.954	4.15	4.14	4.14
2.00	-0.602	4.52	4.49	4.50
3.00	-0.368	4.76	4.71	4.73
4.00	-0.176	4.95	4.90	4.91
5.00	0.000	5.12	5.10	5.10
6.00	0.176	5.30	5.25	5.28
7.00	0.368	5.50	5.44	5.48
8.00	0.602	5.73	5.70	5.71
9.00	0.954	6.07	6.02	6.07

図 4 py · HClO<sub>4</sub> の pH vs.  $\log(C_A/C_{HA})$  プロット表 3 TEA · HCl の中和滴定での  $\log(C_A/C_{HA})$  と pH

$V_{OH}/ml$	$\log(C_A/C_{HA})$	pH		
		No. 1	No. 2	No. 3
1.00	-0.954	6.71	6.72	6.71
2.00	-0.602	7.10	7.07	7.06
3.00	-0.368	7.34	7.32	7.31
4.00	-0.176	7.53	7.51	7.50
5.00	0.000	7.71	7.70	7.67
6.00	0.176	7.88	7.88	7.85
7.00	0.368	8.07	8.07	8.04
8.00	0.602	8.30	8.32	8.28
9.00	0.954	8.65	8.67	8.64

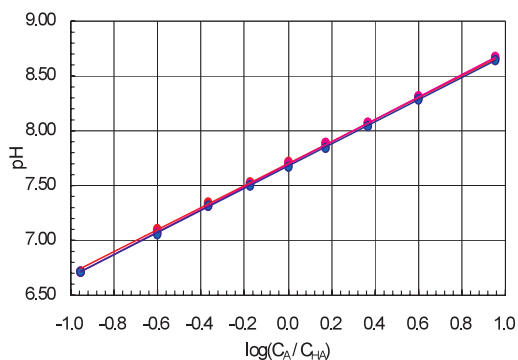
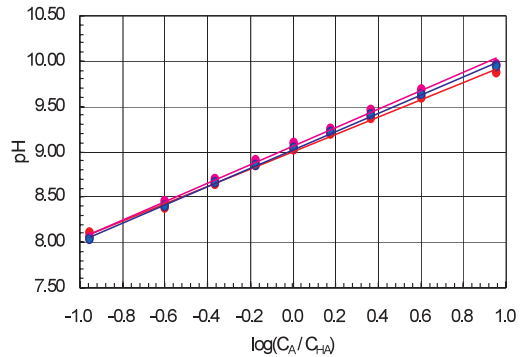
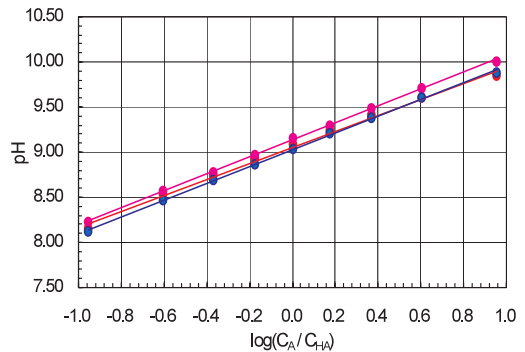
図 5 TEA · HCl の pH vs.  $\log(C_A/C_{HA})$  プロット

表4 B(OH)<sub>3</sub>の中和滴定でのlog(C<sub>A</sub>/C<sub>HA</sub>)とpH

V <sub>OH</sub> /ml	log(C <sub>A</sub> /C <sub>HA</sub> )	pH		
		No. 1	No. 2	No. 3
1.00	-0.954	8.10	8.06	8.03
2.00	-0.602	8.39	8.45	8.40
3.00	-0.368	8.64	8.69	8.67
4.00	-0.176	8.85	8.90	8.85
5.00	0.000	9.02	9.09	9.04
6.00	0.176	9.20	9.26	9.21
7.00	0.368	9.38	9.46	9.40
8.00	0.602	9.59	9.68	9.63
9.00	0.954	9.87	9.97	9.95

図6 B(OH)<sub>3</sub>のpH vs. log(C<sub>A</sub>/C<sub>HA</sub>)プロット表5 NH<sub>4</sub>Clの中和滴定でのlog(C<sub>A</sub>/C<sub>HA</sub>)とpH

V <sub>OH</sub> /ml	log(C <sub>A</sub> /C <sub>HA</sub> )	pH		
		No. 1	No. 2	No. 3
1.00	-0.954	8.16	8.23	8.12
2.00	-0.602	8.53	8.57	8.47
3.00	-0.368	8.74	8.78	8.69
4.00	-0.176	8.93	8.96	8.87
5.00	0.000	9.09	9.15	9.03
6.00	0.176	9.24	9.30	9.20
7.00	0.368	9.41	9.49	9.38
8.00	0.602	9.60	9.71	9.60
9.00	0.954	9.84	10.00	9.88

図7 NH<sub>4</sub>ClのpH vs. log(C<sub>A</sub>/C<sub>HA</sub>)プロット

中和滴定曲線の解析から求められた種々の弱酸の酸解離定数 $pK_a$ を表6に示す。pHメーターの精度( $\pm 0.2$ )範囲内では、測定値は文献値とよく一致していた。また、pHメーターの精度を考慮しなくても、かなり近い値であることが示された。文献値からのずれは、文献値では試料溶液のイオン強度等を調整して決定しているのに対し、本研究では簡易な測定であり、イオン強度の調整を行っていないこととの差によるものと思われる。このことは測定条件の改善をおこなえば、測定値が文献値とさらによく一致する測定も可能であると考えられる。

表6 中和滴定曲線の解析から求められた種々の弱酸の酸解離定数 $pK_a$ 

弱酸	$pK_a$				
	No.1	No. 2	No. 3	平均値	文献値[8-9]
AcOH	4.68	4.62	4.63	4.64(3)	4.76 ( $I=0.0$ ) 4.57 ( $I=0.1$ )
py · HClO <sub>4</sub>	5.12	5.08	5.10	5.10(2)	5.12 ( $I=0.0$ ) 5.67 ( $I=0.1$ )
TEA · HCl	7.70	7.70	7.67	7.69(2)	7.76 ( $I=0.1$ )
B(OH) <sub>3</sub>	9.00	9.06	9.02	9.03(3)	9.24 ( $I=0.0$ )
NH <sub>4</sub> Cl	9.06	9.13	9.03	9.07(5)	9.24 ( $I=0.0$ )

### 3.3. 学生実験への導入

各種の弱酸試料溶液・LiOH 溶液の調製および滴定は化学実験の基礎的なレベルの操作であり、同様の操作は学部 2 年次の学生実験に導入済である。pH メーターの校正も特別の操作を要するものではなく、容易にできる操作である。所要時間は、pH メーターの校正で 15 分、滴定の準備（試料溶液の採取・pH 測定、LiOH 溶液のビュレットへの充填・0 点調整等）で 15 分、滴定と pH 測定で弱酸試料 1 つにつき 20 分である。この所要時間から、180 分の学生実験の時間で 3 種の弱酸試料溶液が測定可能と思われる。酸解離定数の算出に当たっては、弱酸試料溶液の濃度・採取量、LiOH 溶液の濃度・滴下量から  $\log(C_A/C_{HA})$  を算出し、pH vs.  $\log(C_A/C_{HA})$  プロットの線形回帰直線を求めることになるが、 $\log(C_A/C_{HA})$  の算出は化学量論を求める基本的な計算であり、また、 $\log(C_A/C_{HA})$  の算出および pH vs.  $\log(C_A/C_{HA})$  プロットの線形回帰は Excel を用いることで容易に算出することができる。このような化学実験の基礎的内容を持ち、かつ、PC を用いることで複雑なデータ処理も容易にできることから、来年度以降、学部 3 年次の学生実験に導入を計画していきたいと考えている。

### 4. まとめ

本研究では、一塩基酸の中和滴定曲線の解析から酸解離定数  $pK_a$  が決定できる事例を報告した。種々の弱酸を用いることにより、酸の強さは半当量点の pH の値、または、解析によって求められた  $pK_a$  の値によって知ることができることも報告した。さらに、解析によって求められた  $pK_a$  の値は、pH メーターの精度の範囲で文献値とよく一致することを示した。これらのことから、酸・塩基について、学生のより深い理解が期待できる教材であると考えられる。また、実験操作は化学実験の基礎的なレベルの操作であり、データ処理もまた化学量論を求める基礎的なレベルである。このことは化学専攻学生の実験技術とりわけ無機分析実験の技術の強化や向上、実験データ処理の習熟に適切な教材でもある。

### 5. 参考文献

- [1] 「小学校学習指導要領解説 理科編」, 平成 20 年 9 月, 文部科学省.
- [2] 「中学校学習指導要領解説 理科編」, 平成 20 年 9 月, 文部科学省.
- [3] 「高等学校学習指導要領解説 理科編 理数編」, 平成 21 年 12 月, 文部科学省.
- [4] 「中学校理科 1 分野上 物質とエネルギー編」, 学校図書, 2011.
- [5] 「新しい科学 1 分野上」, 東京書籍, 2011.
- [6] 「溶液内イオン平衡に基づく分析化学 (第 2 版)」, 姫野貞之・市村彰男, 化学同人, 2009.
- [7] 小倉興太郎, 「溶液内イオン平衡に基づく分析化学 (第 2 版)」, 丸善, 2005.
- [8] 日本化学改編, 「化学便覧 基礎編 改訂 5 版」, 丸善, 2004.
- [9] 日本化学改編, 「実験化学ガイドブック」, 丸善, 1984.