研究テーマ（タイトル）

中和滴定曲線の断崖絶壁 なぜ？

私 立 四天王寺高等学校 3 年 名前 磯部 万智

背景 化学で酸・アルカリを学び、塩酸に水酸化ナトリウムを加えていく中和滴定実験を行い、得られたpH曲線が何やら"断崖絶壁"のようになり、"なぜ、こんな曲線になるんだろう？"と不思議に感じたのをよく覚えている。その当時は、「こういうものなのだな」と暗記したものの、やはりスッキリしない気持ちが残っていて、自分でも1回、数学を使った計算で導き出してみようと思い、今回の計算にチャレンジしてみた。

目的 中和滴定曲線が、なぜ独特な断崖絶壁のようなカーブを描くのかを数学的に証明する。

計算 計算を簡単にするために、以下のような1価の酸をあらかじめ水に溶かしておいてから、1価の塩基を時間とともに一定量ずつ加えていくモデルを考える。

用いる酸（H△）は $H\triangle \rightleftarrows H^+ + \triangle^-$ のように反応し、電離度を α とする。

用いる塩基（□OH）は、$\square OH \rightleftarrows \square^+ + OH^-$ のように反応し、電離度を β とする。

水中では、H^+（水素イオン）の濃度 $[H^+]$ と OH^-（水酸化物イオン）の濃度 $[OH^-]$ の間には次の式が成り立っている。

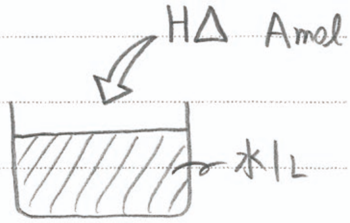
$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ ……①

酸も塩基も入れていない状態では $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ が成り立つ。

よって水の中に存在する H^+ のモル数と OH^- のモル数は等しいので、

$[H^+] = [OH^-]$ となる。

これと①より、$[H^+] = 10^{-7}$、$[OH^-] = 10^{-7}$ ……②



まず、酸（HΔ）を Amol 水1L に入れる。

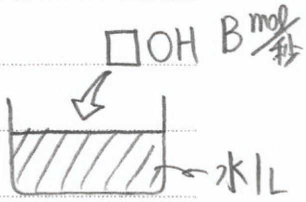
電離度α　ただし、$0 < \alpha < 1$

水中で $H\Delta \rightleftarrows H^+ + \Delta^-$ の反応をして、

電離したあと、H^+ は αAmol 生じ、$[H^+] = \alpha A$ ……③

次に、塩基（□OH）を1秒間に B mol 入れていく。容器の容量は不変とする。

電離度β　ただし、$0 < \beta < 1$



水中で $\square OH \rightleftarrows \square^+ + OH^-$ の反応をして、

t秒後には OH^- は $\beta B \times t$ (mol) 生じ、$[OH^-] = \beta Bt$

……④

①、②、③より、酸（HΔ）を入れたあとには次の式が成り立っている。

$$(10^{-7} + \alpha A - x_1) \times (10^{-7} - x_1) = 10^{-14} \quad \text{……⑤}$$

すなわち、$[H^+]$ が αA mol 増えた分、x_1 mol の H^+ と x_1 mol の OH^- が

x_1 mol の水になる。

⑤を解くと、x_1 は求まるが、ここでは不要である。

④、⑤より、塩基(□OH)をt秒間入れたあとには、次の式が成り立っている。

$$(10^{-7}+\alpha A-x_1-x_2)\times(10^{-7}-x_1+\beta Bt-x_2)=10^{-14}$$

$$\{10^{-7}+\alpha A-(x_1+x_2)\}\times\{10^{-7}+\beta Bt-(x_1+x_2)\}=10^{-14}$$

$x_1+x_2=x$ とおきかえると、

$$\underbrace{(10^{-7}+\alpha A-x)}_{[H^+]}\underbrace{(10^{-7}+\beta Bt-x)}_{[OH^-]}=10^{-14} \quad \cdots\cdots ⑥$$

そして、x mol の H^+ と x mol の OH^- から x mol の H_2O ができ ① が成り立つ。

⑥を解いて、xを求める。

$$x^2-(\alpha A+\beta Bt+2\cdot 10^{-7})x+\{(\alpha A+\beta Bt)\cdot 10^{-7}+\alpha\beta ABt\}=0$$

解の公式より、$x=\dfrac{(\alpha A+\beta Bt+2\cdot 10^{-7})\pm\sqrt{(\alpha A-\beta Bt)^2+4\cdot 10^{-14}}}{2}$

$$=10^{-7}+\frac{(\alpha A+\beta Bt)\pm\sqrt{(\alpha A-\beta Bt)^2+4\cdot 10^{-14}}}{2} \quad \cdots\cdots ⑦$$

⑥より、$[H^+]>0$ かつ $[OH^-]>0$ でなければならないので、

$$\begin{cases}10^{-7}+\alpha A-x>0\\ 10^{-7}+\beta Bt-x>0\end{cases} \longrightarrow x<10^{-7}+\frac{\alpha A+\beta Bt}{2} \quad \cdots\cdots ⑧$$

⑦は⑧を満たさなければいけないので、

$$x=10^{-7}+\frac{(\alpha A+\beta Bt)-\sqrt{(\alpha A-\beta Bt)^2+4\cdot 10^{-14}}}{2} \quad \cdots\cdots ⑦'$$

pHの定義は、$pH=-\log_{10}[H^+]$ ……⑨ なので、

⑥と⑨を使って、

$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}(10^{-7}+\alpha A-x)$ ……⑨' となる。

⑨′に⑦′を代入して、

$$pH = -\log_{10}\left[10^{-7} + \alpha A - \left\{10^{-7} + \frac{(\alpha A + \beta Bt) - \sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}}{2}\right\}\right]$$

$$= \log_{10}\frac{2}{(\alpha A - \beta Bt) + \sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}} \quad \cdots\cdots ⑩$$

$$= \log_{10}\frac{2\left\{(\alpha A - \beta Bt) - \sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}\right\}}{-4\cdot 10^{-14}}$$

$$= \log_{10}\left\{\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}} - (\alpha A - \beta Bt)\right\} - \log_{10}2 + 14$$

$y = pH = f(t)$ とすると、

$$y = f(t) = \frac{1}{\log 10}\log\left\{\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}} - (\alpha A - \beta Bt)\right\} - \log_{10}2 + 14 \quad \cdots\cdots ⑪$$

⑪をtで微分して、

$$y' = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\log 10} \times \frac{\left(\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}\right)' - (\alpha A - \beta Bt)'}{\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}} - (\alpha A - \beta Bt)}$$

$$= \frac{-\beta B}{(\alpha A - \beta Bt) - \left\{(\alpha A - \beta Bt) + \sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 - 4\cdot 10^{-14}}\right\}} \times \frac{1}{\log 10}$$

$$= \frac{\beta B}{\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}} \times \frac{1}{\log 10} \quad \cdots\cdots ⑫$$

⑫をtで微分して、

$$y'' = \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\beta^2 B^2 (\alpha A - \beta Bt)}{\left\{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}\right\}\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}} \times \frac{1}{\log 10} \quad \cdots\cdots ⑬$$

⑬をtで微分して、

$$y''' = \frac{d^3y}{dt^3} = \frac{2\left\{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}\right\}\left\{\sqrt{2}\cdot 10^{-7} + (\alpha A - \beta Bt)\right\}\left\{\sqrt{2}\cdot 10^{-7} - (\alpha A - \beta Bt)\right\}}{\left\{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}\right\}^3\sqrt{(\alpha A - \beta Bt)^2 + 4\cdot 10^{-14}}} \times \frac{1}{\log 10} \quad \cdots\cdots ⑭$$

$y' = \dfrac{dy}{dt} > 0$ の場合は、tの増加に対してyが増加している、つまり、

$y-t$グラフでの傾きが正の場合である。

⑫より、$y' = \dfrac{dy}{dt}$ はtが全ての実数で $y' > 0$ となる。

$y'' = \dfrac{d^2y}{dt^2} > 0$ の場合は、tの増加に対してy'が増加している、つまり、

$y-t$グラフで上に凸である。

⑬より、$y'' = \dfrac{d^2y}{dt^2} > 0$ を満たすのは、$\alpha A - \beta B t > 0$、すなわち、

$t < \dfrac{\alpha A}{\beta B}$ の時である。

$y''' = \dfrac{d^3y}{dt^3} > 0$ の場合は、tの増加に対してy''が増加している、つまり、

$y-t$グラフで上方向に急カーブしている場合である。

⑭より、$y''' = \dfrac{d^3y}{dt^3} > 0$ を満たすのは、

$$\longleftrightarrow \left(t - \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7} + \alpha A}{\beta B}\right)\left(t - \frac{\alpha A - \sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}\right) < 0$$ 、すなわち、

$$\frac{\alpha A}{\beta B} - \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B} < t < \frac{\alpha A}{\beta B} + \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}$$ の場合である。

$t=0$ を⑪に代入して、$$f(0) = \log_{10}\frac{2}{\alpha A + \sqrt{(\alpha A)^2 + 4\cdot 10^{-14}}} \fallingdotseq \log_{10}\frac{2}{\alpha A + \sqrt{(\alpha A)^2}}$$

$$= \log_{10}\frac{1}{\alpha A}$$

$t = \dfrac{\alpha A}{\beta B} - \dfrac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}$ を⑪に代入して、

$$f\left(\frac{\alpha A}{\beta B} - \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}\right) = \frac{1}{\log 10}\cdot \log\left\{\sqrt{(\sqrt{2}\cdot 10^{-7})^2 + 4\cdot 10^{-14}} - \sqrt{2}\cdot 10^{-7}\right\} - \log_{10}2 + 14$$

$$= \frac{1}{\log 10}\cdot \log(\sqrt{6}-\sqrt{2})\cdot 10^{-7} - \log_{10}2 + 14 = 7 + \log_{10}\frac{\sqrt{6}-\sqrt{2}}{2}$$

$t = \dfrac{\alpha A}{\beta B} + \dfrac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}$ を ⑪ に代入して、

$$f\left(\frac{\alpha A}{\beta B} + \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}\right) = \frac{1}{\log 10}\cdot \log \left\{\sqrt{(-\sqrt{2}\cdot 10^{-7})^2 + 4\cdot 10^{-14}} - (-\sqrt{2}\cdot 10^{-7})\right. - \log_{10} 2 + 14$$

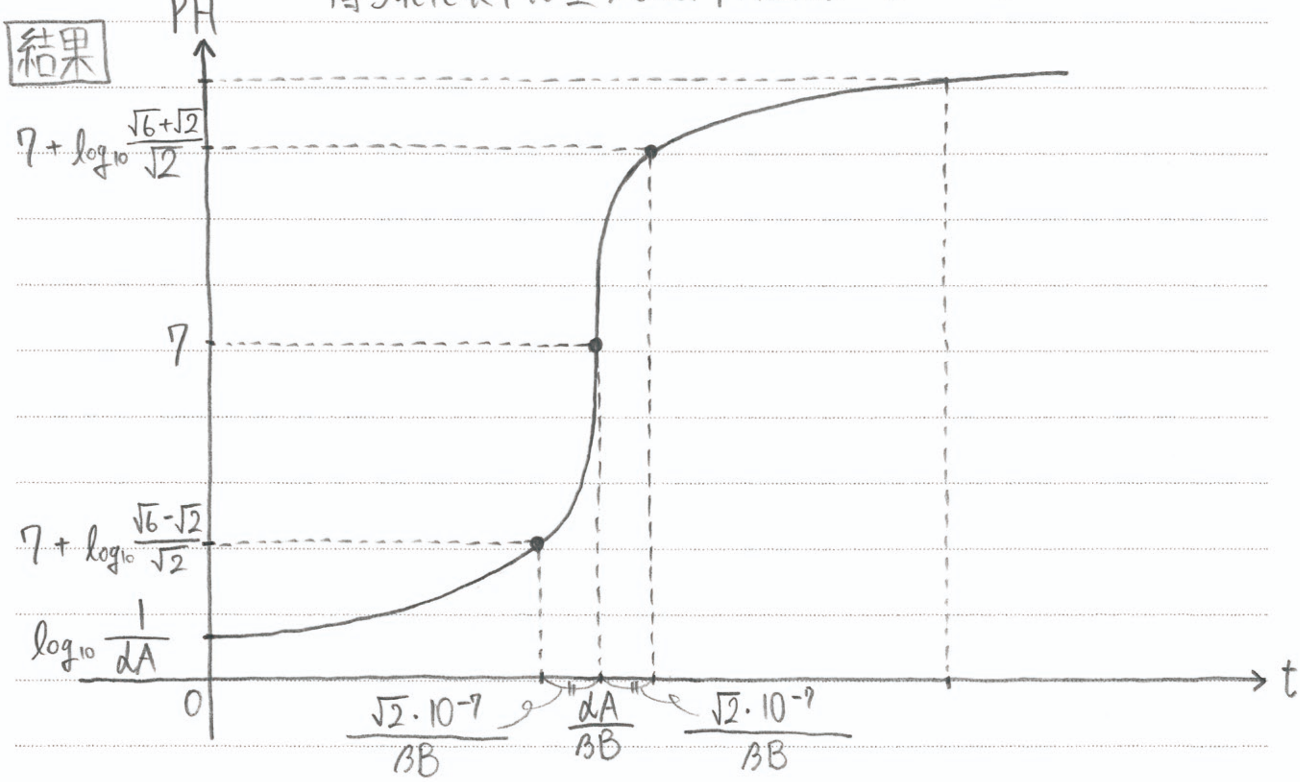
$$= \frac{1}{\log 10}\cdot \log (\sqrt{6}+\sqrt{2})\cdot 10^{-7} - \log_{10} 2 + 14 = 7 + \log_{10}\frac{\sqrt{6}+\sqrt{2}}{\sqrt{2}}$$

以上の計算結果より、次の表1を作成できた。

t	0	…	$\frac{\alpha A}{\beta B} - \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}$	……	$\frac{\alpha A}{\beta B}$	….	$\frac{\alpha A}{\beta B} + \frac{\sqrt{2}\cdot 10^{-7}}{\beta B}$	…..	
y'		+	+	+	+	+	+	+	+
y''		+	+	+	0	−	−	−	−
y'''		−	0	+	+	+	0	−	−
y PH	$\log_{10}\frac{1}{\alpha A}$	↗	$7 + \log_{10}\frac{\sqrt{6}-\sqrt{2}}{\sqrt{2}}$	↗	7	↗	$7 + \log_{10}\frac{\sqrt{6}+\sqrt{2}}{\sqrt{2}}$	↗	

得られた表1に基づいて、PH曲線を描くと次のようになった。

結果



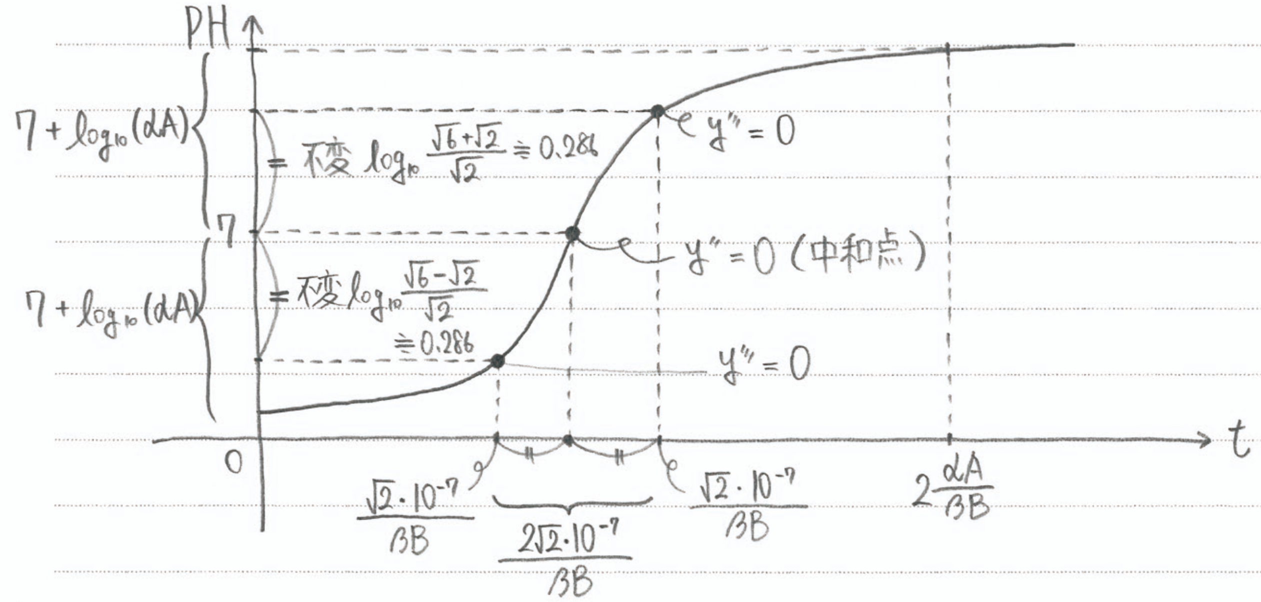
$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ のみを用いて、数学的に導いた滴定曲線は断崖カーブを再現した。

考察　今回のモデルでは、酸($H\Delta$)を水1Lの中にA mol入れており、電離度をαとしたので、酸を入れたあとの$[H^+]$はほぼαAになっていたはずである。ほぼとしたのは、⑤式より、厳密には、$[H^+] = \alpha A + 10^{-7} - x_1$であり、$10^{-7}$も$x_1$も非常に小さい数だからである。そして、その後、電離度βの塩基($\square OH$)を1秒間にB molずつ入れていったわけなので、t秒間に水の中に入ったOH^-のモル数はβBtとなり、最初に入れてあった酸による$[H^+]$と後から入れていった塩基によって増加した$[OH^-]$が等しくなったところで$[H^+] = [OH^-]$となり、⑬式$= 0$から得られる$\alpha A = \beta Bt$を解いて求めた時間tが$\frac{\alpha A}{\beta B}$になった瞬間に$[H^+] = [OH^-]$となって中和する。$[H^+] = [OH^-]$を①に代入して、$pH = 7$となる。

$t = \frac{\alpha A}{\beta B} \times 2$におけるpHを⑩式に代入して求めると、

$$pH = \log_{10} \frac{2}{\left\{\alpha A - \beta B\left(2\frac{\alpha A}{\beta B}\right)\right\} + \sqrt{\left\{\alpha A - \beta B\left(2\frac{\alpha A}{\beta B}\right)\right\}^2 + 4\cdot 10^{-14}}} = 14 + \log_{10}(\alpha A)$$

得られたPH曲線を、縦と横の広がりを分かりやすく次のように描き直した。



上記のグラフより、βBが大きいと中和点周辺の時間幅が狭くなり、滴定曲線は急峻なカーブとなる。言い換えると、加えていく塩基のモル数Bが

多かったり、電離度βが大きい場合にそのようになる。一方、αAが大きいと、pHの変化する幅が広くなる。すなわち、最初に入れておく酸のモル数Aが多かったり、電離度αが大きい場合に起こることである。電離度が大きい(1に近い)ものが強酸・強塩基であるので、強酸に強塩基を加えていく中和滴定曲線はpHの変化幅が広く、中和点周囲の時間幅が狭くなるため、断崖絶壁のカーブを描く。たとえば、強酸であるHCl溶液に強塩基である$NaOH$を加えていくと、図1のようになる。電離度が小さい酸を弱酸、小さい塩基を弱塩基とよぶ。弱酸に弱塩基を加えていく中和滴定曲線はpHの幅が狭く、中和点周囲の時間幅が広くなるため、なだらかなカーブを描く。たとえば、弱酸であるCH_3COOH溶液に弱塩基であるNH_3($=NH_4OH$)を加えていくと、下の図2のようになる。電離度αやβを一定値と考えると、上記グラフより中和滴定曲線は$y''=0$で求まる変曲点を中心に点対称のグラフとなる。

図1

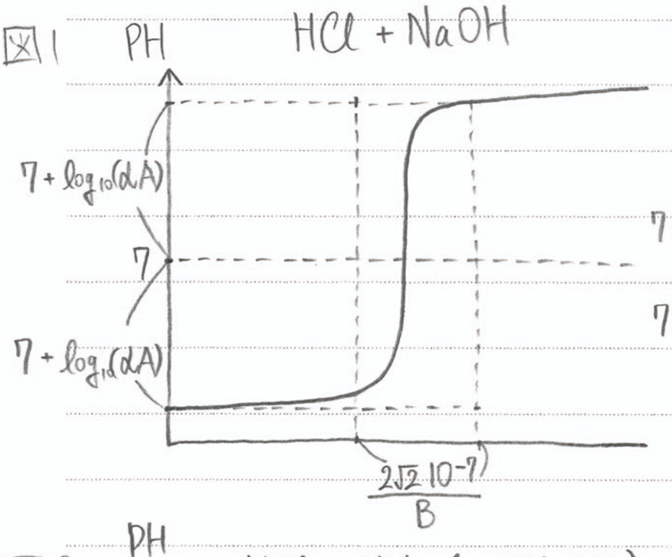


図2

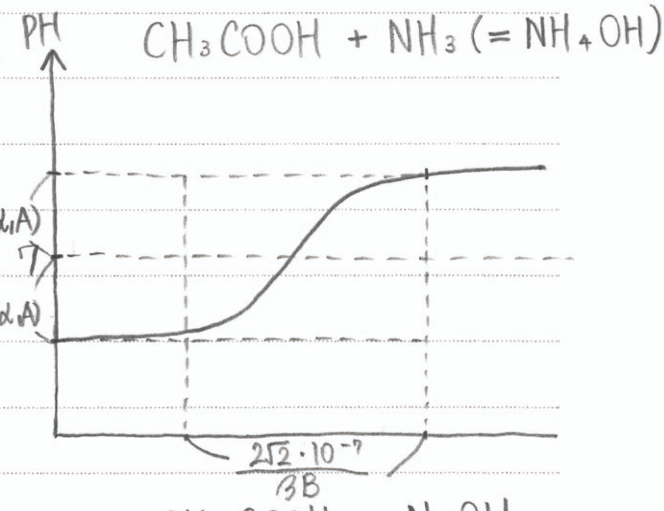


図3

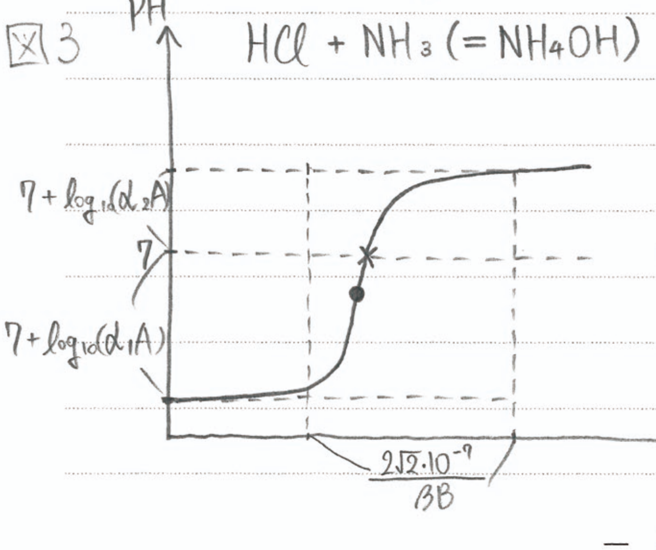
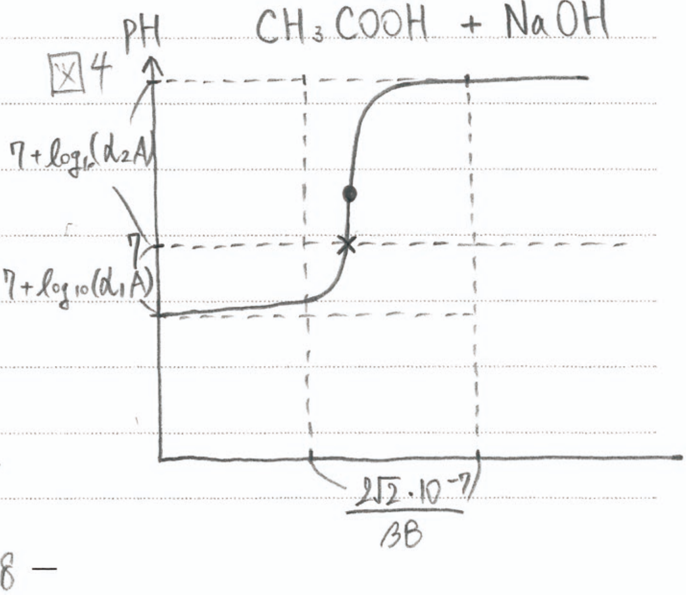


図4



ところが、実際の滴定実験では、強酸＋弱塩基で図3のように滴定曲線が低pHの方にシフトし、弱酸＋強塩基で図4のように滴定曲線が高pHの方にシフトしている。図3や図4でのグラフのpH偏位の原因として、電離度の可変性が考えられる。図4において、滴定開始の時点では酢酸は弱酸であるため電離度α_1は小さく、pHは7より少し低い程度であり、NaOHを注入するにつれ[OH^-]が増し、中和点([H^+]=[OH^-])を越えても[OH^-]が増え、[H^+]×[OH^-]=10^{-7}を満たすため、[H^+]がさらに減少する。減った[H^+]を少しでも補うべく電離度が上がり($\alpha_2 > \alpha_1$)、[H^+]を緩衝すると考えられる。図3のグラフは今回の研究の理論式と電離度の緩衝効果では説明できない。そこで、理論の前提とした「容積一定」をとり消すことにする。図3でHClから電離して生まれた大きな[H^+]を中和するには大量のアンモニアが必要となる(弱塩基なのでOH^-を放出する効率が低いため)、その結果、容積は注がれた大量の水によって膨れ上がり、中和後もH^+のモル数は同じでも mol/L で表される濃度[H^+]は小さくなり、HClは強酸といえども、放出するH^+を増やすべく、その電離度がα_1からα_2に上がるのではないかと想定される。

感想と今後の課題

今回の取り組みにより、化学の理解をより深めることができた。ちょっとした疑問を解決できて、数学的にさまざまな現象を表す楽しさを改めて、実感できた。