

## 二段階中和における滴下量の差の解明

静岡県立浜松北高等学校

自然科学部（物理・化学班）2年 谷本真幸 藤田晴輝

### 1 動機

炭酸ナトリウム水溶液に塩酸を滴下する中和滴定 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) (以下、二段階中和滴定) において、本校の先行研究により、1回目の中和 (以下、第一段階) に要する塩酸の量と1回目から2回目の中和 (以下、第二段階) の間に要する塩酸の量に差があることが分かった。また、その差は、炭酸ナトリウム水溶液の温度によって変化することが分かった。その原因として、令和元年度の研究では、第二段階の反応で発生する二酸化炭素が関与することが考察され、二酸化炭素を追い出すために加熱と攪拌をしながら中和滴定を行うことになった。その結果、関与しているのは二酸化炭素だけではないことが示唆され、令和2年度、3年度と研究は継続されたが、原因の特定には至らなかった。

そのため、本研究では、様々な温度で実験を行い、塩酸の滴下量の差が温度に依存することを再確認するとともにその原因を探っていく。

### 2 実験1～3による滴定量の差の解明

#### (1) 実験1 各温度における滴下量の差の確認

##### ア 実験方法

0.10mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液 10.0 mL に対し0.10 mol/Lの塩酸を滴下し、ホットスターラーを用い、炭酸ナトリウム水溶液を入れたビーカーに攪拌子を入れて、400 RPMで攪拌する。滴下される塩酸の量はGo Direct™ Drop Counter (GDX-DC) (Vernier社)を用いて検知し、ビーカー内の水溶液のpHはGo Direct® pH センサ GDX-PH (Vernier社)を利用して測り、付属する解析ソフト Vernier Graphical Analysis (Vernier社)を用いて滴定曲線を描画する。水溶液の温度を、30℃から10℃刻みで上げて実験する。

##### イ 湯煎装置の開発

本校のホットスターラーでは、最大温度 (表示される値は250℃) で加熱しても水溶液の温度が50℃程度までしか上がらないことが分かった。まず、ガスバーナーを用いてみたが、溶液の温度を一定に保つことが困難な上に三脚が不安定で、実験を安全に行うことは難しかった。次に、電熱器を用いて湯煎する方法を試したところ、実験の安全性は増し、溶液の温度を一定に保つことも可能となったが、温度を10℃刻みで設定することができなかった。

そこで、以下に示すように、まずは、水溶液の温度を一定の温度に保ち、様々な温度で実験できる装置の開発に取り組むことにした。

##### ウ 試作1

ホットスターラーの上にプラスチック製のコンテナを乗せ、お湯を注ぐ。そこに、炭酸ナトリウム水溶液 10.0 mL が入ったビーカーを据えて湯煎した。この場合、炭酸ナトリウム水溶液の温度は50℃程度までしか上がらなかった。

## エ 試作2

図1のような装置を制作した。電気ケトルの注ぎ口にシリコンチューブを入れ、サイフォンの原理を用いて右下のプラスチック製のコンテナに高温のお湯が供給されるようにした。そのコンテナと図左下のプラスチック製のコンテナも同様にシリコンチューブでつなぎ、冷めたお湯が移動するようにした。電気ケトルの中の水が少なくなったら、左下のコンテナに溜まったお湯をカップで移動させる。シリコンチューブを2本ずつにして、お湯の循環を速める工夫も加えた。

この場合、炭酸ナトリウム水溶液の温度を60℃程度まで上昇させることが可能となった。一方、常に左下のコンテナから電気ケトルにお湯をくみ上げる人が必要となった。また電気ケトルのふたを開けた状態で動作させる必要があり、十分に温度を上昇させることができなかった。そのため次の試作を行った。



図1

## オ 試作3

図2のような装置を制作した。図中、上部のコンテナから電気ケトルに自動でお湯が供給される仕組みとした。コンテナはより大きいものを使用した。それ以外の部分は試作2と変わらない。この場合、炭酸ナトリウム水溶液の温度を80℃以上にまで上昇させることが可能となった。またコンテナを大きいものに変更したことによりお湯をくみ上げる間隔を長くすることが可能となり、実験に集中できるようになった。電気ケトルのふたを常に閉めた状態で加熱することが出来るようになった点が、水溶液の温度の上昇に影響を与えたと考えられる。



図2

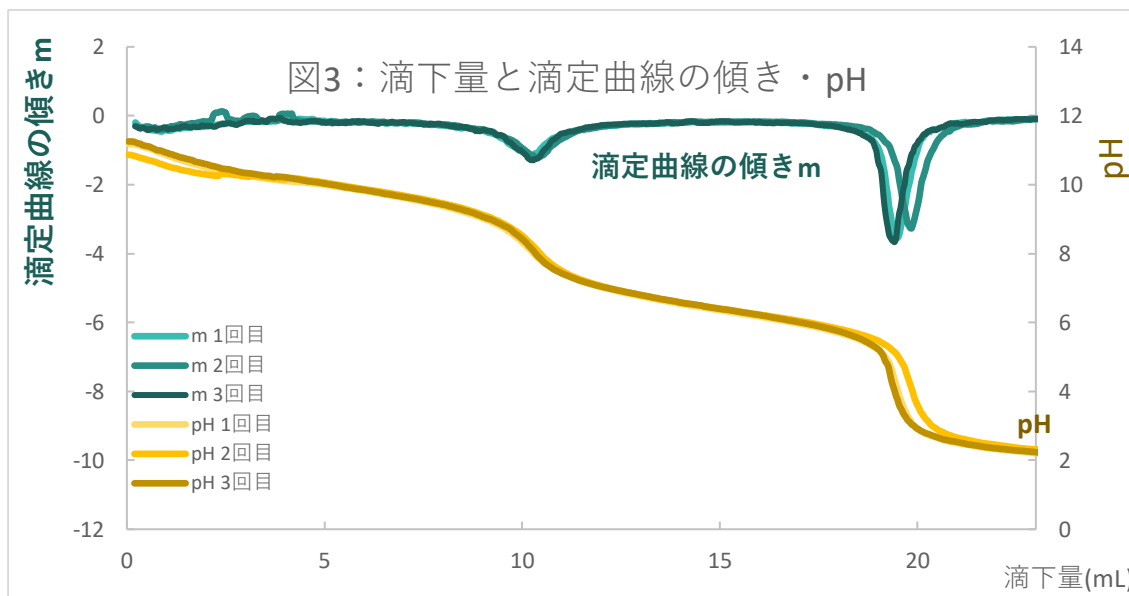
## カ 実験結果と考察

この装置で得られた滴定曲線の傾きを $m$ とし、 $m$ が最も小さくなった（負に最も振れた）時の滴下量を中和点とした。滴定曲線の傾きは、調べたい滴下量の前後5個の pH と滴下量データを用いて以下の式で求めた。

$$\text{滴定曲線の傾き } m = \frac{\text{5 個後の pH の値} - \text{5 個前の pH の値}}{\text{5 個後の滴下量(mL)の値} - \text{5 個前の滴下量(mL)の値}}$$

図3に滴下量と滴定曲線の傾き $m$ のグラフを示す。わかりやすいように30℃の1回目、2回目、3回目のみを表示している。

1回目の中和点（以下第一中和点）は滴下量 5.0 mL から 15 mL の間の滴定曲線の傾き $m$ の最小値、2回目の中和点（以下第二中和点）は滴下量 15 mL から 24 mL までの滴下量の傾き $m$ の最小値とした。



同様に求めた、各温度における第一中和点および第二中和点の滴下量を以下の表に示す。

温度	30℃			40℃			50℃			60℃			70℃
回数	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
第一	10.21	10.39	10.29	10.11	10.00	10.00	9.68	9.57	9.29	10.00	8.86	9.75	9.93
第二	19.46	19.86	19.43	19.96	19.64	19.68	19.64	19.07	19.11	19.61	18.21	19.71	19.89

これをもとに、以下に定義する滴下量比  $n_{12}$  を用いて結果の評価を行う。

$$\text{滴下量比 } n_{12} = \frac{\text{第一中和点から第二中和点までの滴下量 } n_2}{\text{第一中和点までの滴下量 } n_1}$$

30℃、40℃、50℃、60℃、70℃ における滴下量比  $n_{12}$  の値を図4に示す。

$n_{12}$  の値は、40℃以下では1より小さいが、50℃では1を超え、温度が上がるにつれて1に近づいている。滴定方法の改良により、本校の過去の研究より幅広い温度で実験しデータを得ることができた。

40℃以下において  $n_{12}$  の値が1より小さい（第二段階の方が塩酸の滴下量が少ない）理由として、本校の令和元年度の研究では、以下のように考察されている。

「常温では第二段階で発生する二酸化炭素により、第二段階の間に溶液が酸性に近づくため第二段階に必要な塩酸の滴下量は第一段階と比べて小さくなる。一般に二酸化炭素は溶液の温度を上昇させるにつれ、溶解度が下がることが知られている。そのため滴下時の溶液の温度が高い状態で実験すると、発生する二酸化炭素がより追い出され、常温と比べ溶液が酸性に近づきにくくなる。そのため第二段階に必要な滴下量は第一段階とあまり変わらない。よって、溶液の温度が高いほど、第一段階から第二段階に滴下する塩酸の量が増加し、第一段階と第二段階に必要な塩酸の量の差は小さくなると考えられる。」

しかしながら、同研究において、「1 動機」にも記した通り、滴下量の差に関与しているのは二酸化炭素だけではないことが示唆された。それを探るために、実験2を行った。

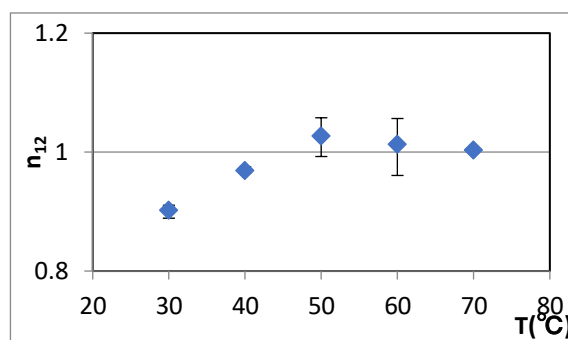


図4：温度と滴下量比  $n_{12}$  の関係

## (2) 実験2 炭酸水素ナトリウムの熱分解の可能性の検証

### ア 実験の概要と仮説

本研究では、 $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  の反応を熱分解反応と呼ぶことにする。前述の通り、本校の過去の論文では炭酸の中和への関与が考察されていたが、温度を上げて攪拌することで「二酸化炭素の追い出し」のみが起きるとは言い切れず、また中和生成物である炭酸、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  がさかのぼって中和に影響するとは考えにくいことから、ほかに原因があるのではないかと考えた。温度によって中和に必要な塩酸の滴下数に変化が見られたことから、炭酸水素ナトリウムの一部が熱分解によって炭酸ナトリウムに戻っている可能性があると考え、「炭酸水素ナトリウムは熱分解して、中和に影響を及ぼす。」という仮説のもと実験2を行うことにした。

炭酸水素ナトリウムの熱分解を確かめる予備実験として、0.10 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液を調製した直後から（溶け残りが無いことをよく確認した上で）pH の変化を測定した。その結果（図5）、時間の経過とともにpHが上昇していることが分かったので、炭酸水素ナトリウムは常温の状態でも熱分解していると考えられる。

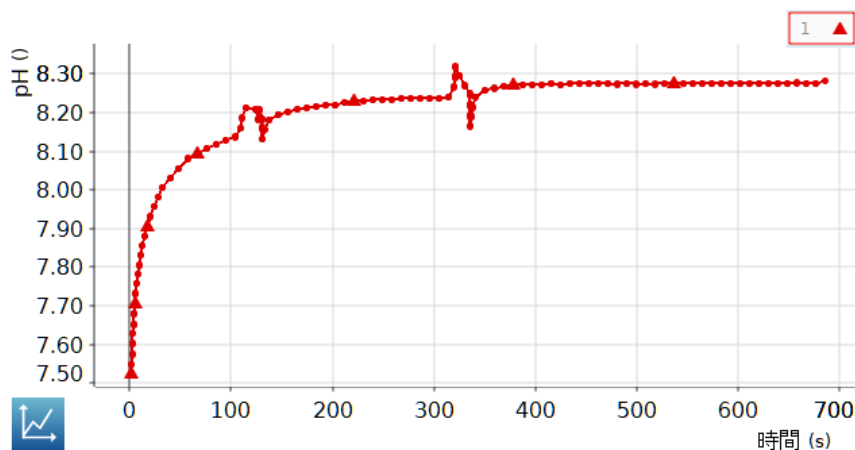


図5

そこで、調製した直後の水溶液と時間をおいた水溶液を用いて、常温と高温（70℃）のもとで中和滴定を行い、中和点の変化を見ることにした。仮説が正しければ、中和点までの塩酸の滴下量は、同じ温度であれば時間が経った水溶液を用いた方が多く、調製後の時間が同じであれば高温（70℃）の方が多いと考えられる。

### イ 実験方法

0.10 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液を毎回調製する。図6のように、ホットスターラーの上に100 mL ビーカーを乗せ攪拌子を入れる。ビュレットには0.10 mol/L の塩酸を入れ、実験1と同じドロップカウンタ・pHセンサ・解析ソフトを用いて滴定曲線を描画した。

調製直後と調製から10分おいた炭酸水素ナトリウム水溶液10.0 mL で中和滴定を行う。これを各3回ずつ、計6回行う。次に、純水を入れたビーカーを70℃で湯煎しながら調製した炭酸水素ナトリウム水溶液についても、調製直後と10分経過後の各3回ずつ、計6回行う。



図6

## ウ 実験結果と考察

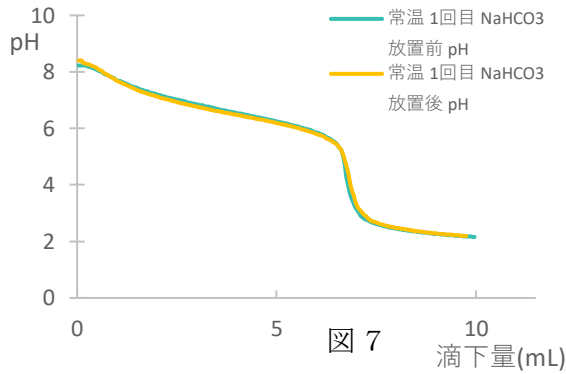


図 7

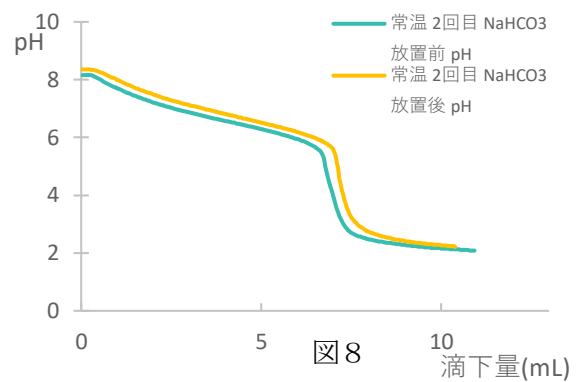


図 8

常温での滴定曲線を、図 7, 8, 9 に示す。

時間をおいた水溶液を用いた方が、塩酸の滴下量が多くなっていることから、「炭酸水素ナトリウムは熱分解して、中和に影響を及ぼす。」という仮説が証明されたのではないだろうか。

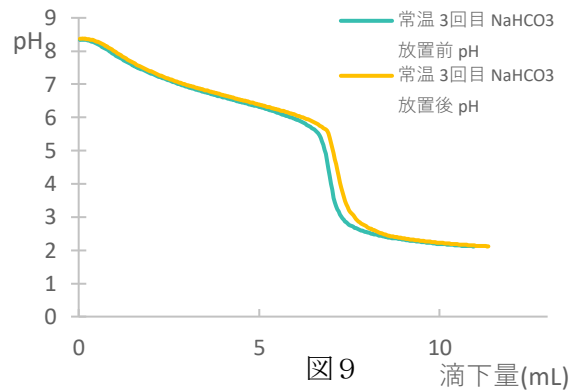


図 9

図 10, 11, 12 は、高温 (70°C) での滴定曲線である。

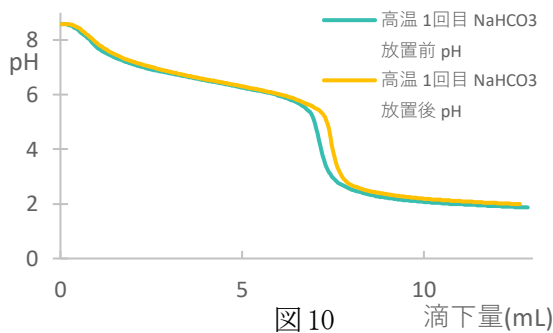


図 10

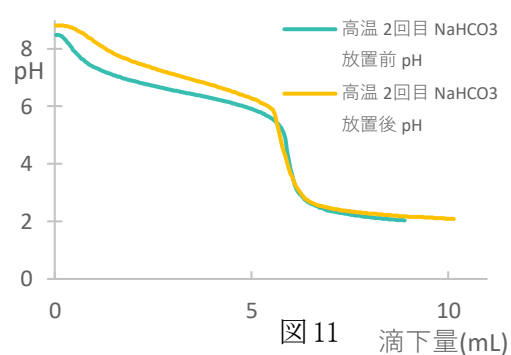


図 11

グラフから、調製後の時間の有無による塩酸の滴下量の差異は小さいと分かる。

高温の水溶液の方が、熱分解の速度が常温の水溶液より大きく、塩酸の滴下量の差は、常温の水溶液で実験した時より大きくなると考えていたが、実際には小さくなった。この結果について、以下のように考えた。

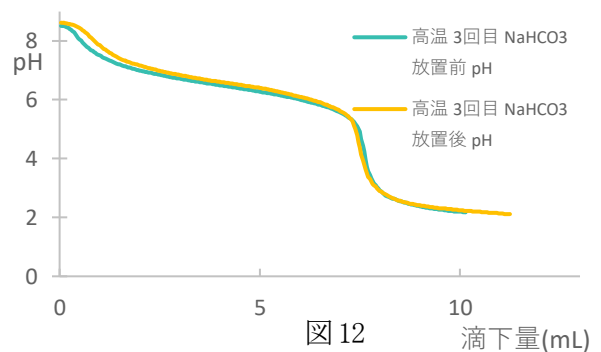


図 12

高温では熱分解反応が極めて速く進み、調製直後に熱分解反応が平衡状態に達していた可能性がある。塩酸の滴下量比  $n_{12}$  が温度によって複雑に変化する原因は、炭酸水素ナトリウムの熱分解反応の速度が温度によって異なることにあるのではないだろうか。

### (3) 実験3 第一段階後に放置した中和滴定

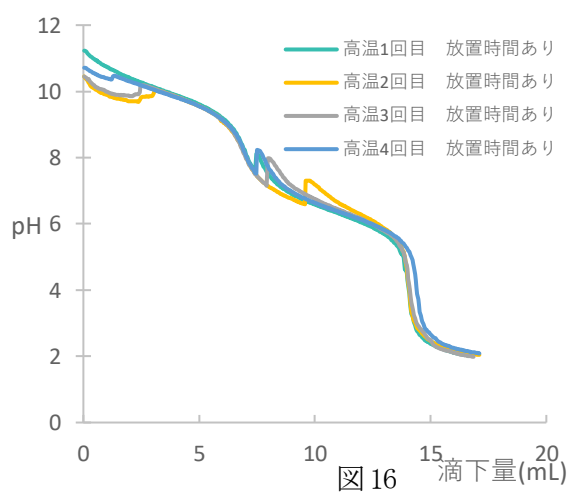
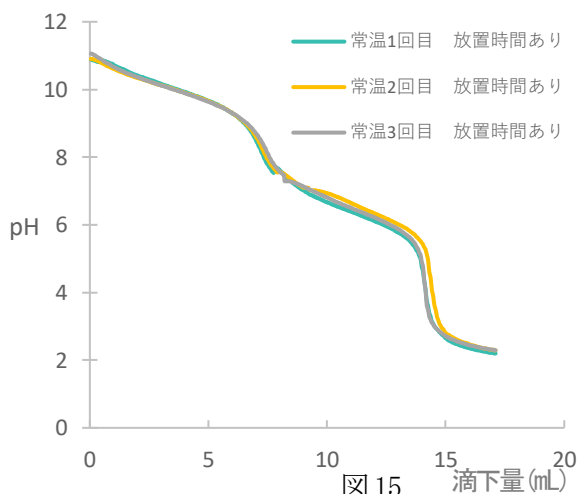
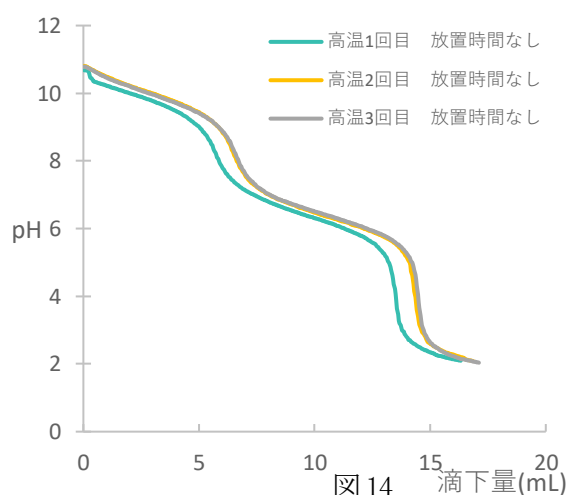
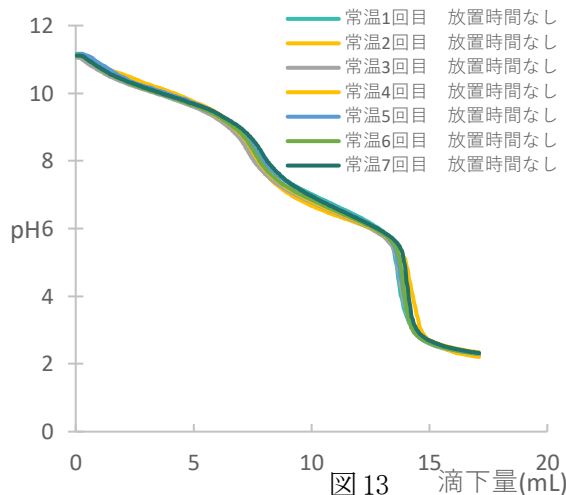
#### ア 実験の概要・仮説

ビーカーに入れる水溶液を炭酸ナトリウムに戻し、第一段階が終了したときに塩酸の滴下をやめ一時的に放置する。実験2の考察(炭酸ナトリウムの熱分解反応は高温では極めて速く進む)が正しければ、「常温でも高温(70℃)でも、滴下をやめるとpHが上昇し、その度合いは高温の方が顕著である。」という仮説のもと、実験3を行った。

#### イ 実験方法

0.10 mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液に0.10 mol/Lの塩酸を滴下する。実験装置は実験2で使用したものを利用する。まず、放置時間なしで実験を行う。次に、実験1・2と同じ解析ソフトで滴定曲線を見ながら第一段階が終了した段階で塩酸の滴下を止め、5分間放置したのち、滴下を再開する。これを、常温および高温(70℃)で、それぞれ3回ずつ行った。

#### ウ 実験結果と考察



上段の2つのグラフは放置時間(5分)を設けずに実験を行った常温(図13)と高温(図14)の滴定曲線で、下段は放置時間(5分)を設けた常温(図15)と高温(図16)の滴定曲線である。

放置時間(5分)を設けた高温(70℃)の滴定曲線(図16)で、pHの上昇が顕著に見られた。また、わずかではあるが、同じく放置時間(5分)を設けた常温の滴定曲線(図15)においてもpHの上昇が見られた。

「常温でも高温（70℃）でも、滴下をやめると pH が上昇し、その度合いは高温の方が顕著である。」という仮説と一致したので、実験2の考察「炭酸ナトリウムの熱分解反応は高温では極めて速く進む」も正しいと考えられる。

### 3 本研究の結論

炭酸ナトリウムと塩酸の二段階中和滴定の温度依存性、すなわち温度によって中和に必要な塩酸の滴下量の差が変化する性質は、一段階目の反応の中和生成物である炭酸水素ナトリウムの熱分解反応に起因する可能性が高い。

### 4 今後の課題

滴下の中断を、中和の様々な段階（例えば二段階目の中和が始まる前など）に設けて、更に探究していきたい。

### 5 参考文献

- 内藤亮太ら「二段階中和における溶液の滴下量」 令和元年度生徒理科研究発表会  
山下慶太ら「二段階中和における溶液の滴下量 part2」 令和2年度同発表会  
平野洸太ら「二段階中和反応の温度依存性に関する研究」 令和3年度同発表会