分析化学のためのニュートンーラフソン法
Newton-Raphson method for Analytical Chemistry

Masahiro Yamamoto

January 4, 2020　2 : 11 pm

分析化学で同時平衡の問題（例えば，弱酸の強塩基による滴定やポリプロトン酸の解離平衡）を考えるとき，高次の代数方程式を解かなくてはならない場合が多い。

$$f(x) = a_n x^n + a_{n-1}x^{n-1} + ... + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 = 0 \tag{1}$$

あくまで、厳密な解を求める場合は 4 次方程式までは解の公式がある[1]。解析解を求める方法として数式処理ソフト（Maple，Mathematica）を使う方法もある。　また，数値解を求める方法として，Excel のスプレッドシート（教科書ではこの方法を用いている。）や，C, C++, Fortran 等のプログラミングを行う方法がある。

しかし，通常は、式 (1) に定数の値と x の推定値（化学的なセンスが必要！？）を入れ，各項の大小関係から近似をすることによって 2 次方程式以下の次数の方程式にして解く。問題はその近似解が果たして本当に妥当かどうかである。ここでは，近似解の妥当性を簡単に検証できる方法を紹介する。今, 式 (1) およびその微分を

$$f(x) = \sum_{i=0}^{n} a_n x^n = 0, \quad f'(x) = \sum_{i=1}^{n} n a_n x^{n-1} \tag{2}$$

とする。得られた近似解を x_0 とし，真の解 x と x_0 の差を δx_0 とすれば，$x = x_0 + \delta x_0$ となり

$$f(x) = f(x_0 + \delta x_0) = f(x_0) + f'(x_0)\delta x_0 + ... = 0 \tag{3}$$

$$\delta x_0 \simeq -\frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \tag{4}$$

が得られる。Fig.1 に示すように，$x_1 = x_0 + \delta x_0$ とおく。$i + 1$ 回目の繰り返しでは，

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{5}$$

となる[2]。この方法をニュートンーラフソン（Newton-Raphson: NR) 法という。

$|\delta x_0/x_0| << 1$ であれば，NR 法を使う必要はなく x_0 を求めた近似が正しいことを意味する。無視できない場合も NR 法を数回も使えば，$|\delta x_i/x_i| << 1$ となり解の値は収束する。

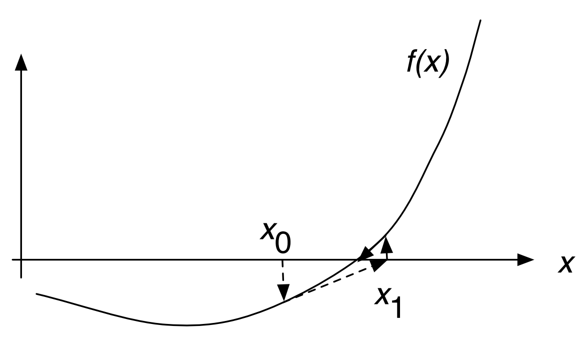


Figure 1: Newton-Raphson 法

[1] 5 次方程式の解の公式はない。http://mathworld.wolfram.com/QuinticEquation.html 参照のこと。3 次方程式の解の公式は http://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html，4 次方程式の解の公式は http://mathworld.wolfram.com/QuarticEquation.html を参照のこと。

[2] 真の解からのズレの二乗の速度で収束する。

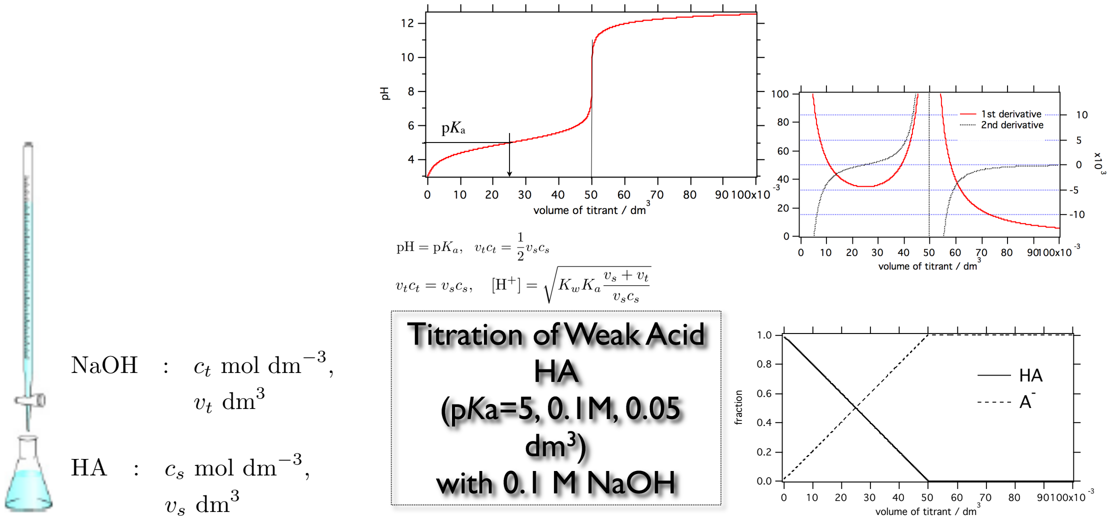


Figure 2:

1 当量点での pH の近似数値解： 弱酸 HA の強塩基による滴定の例

Weak acid HA (unknown c_s mol dm^{-3}, v_s dm^3) is titrated by NaOH (c_t mol dm^{-3}, v_t dm^3) . pK_a of HA is 5.0. $c_s = c_t = 0.10$ mol dm^{-3}, $v_s = 0.050$ dm^3.

1) Reaction :

$$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^-, \quad K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]} \tag{6}$$

$$\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{OH}^-, \quad K_\mathrm{W} = [\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-] \tag{7}$$

$$\mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{Na}^+ + \mathrm{OH}^- \tag{8}$$

2) 5 Players: [HA], [H$^+$], [A$^-$], [Na$^+$], [OH$^-$]

3) mass balance:

$$\mathrm{HA} : c_s v_s = (v_s + v_t)([\mathrm{HA}] + [\mathrm{A}^-]) \tag{9}$$

$$\mathrm{Na}^+ : c_t v_t = (v_s + v_t)[\mathrm{Na}^+] \tag{10}$$

4) charge neutrality

$$[\mathrm{Na}^+] + [\mathrm{H}^+] = [\mathrm{A}^-] + [\mathrm{OH}^-] \tag{11}$$

The fraction of A$^-$ is defined as

$$\alpha_- = \frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}] + [\mathrm{A}^-]} = \frac{K_\mathrm{a}}{[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}} \tag{12}$$

From this equation

$$[\mathrm{A}^-] = \alpha_- \frac{c_s v_s}{v_s + v_t} \tag{13}$$

Eq. (6) becomes

$$\Delta \equiv [\mathrm{H}^+] - [\mathrm{OH}^-] = \frac{\alpha_- c_s v_s - c_t v_t}{v_s + v_t} \tag{14}$$

—— **Q1** ——: pH ? when $v_t = 0$

From Eq.(9),

$$[\mathrm{H}^+] - [\mathrm{OH}^-] = \alpha_- c_s = \frac{K_\mathrm{a}}{[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}} c_s \tag{15}$$

If we assume $[\mathrm{H}^+] >> [\mathrm{OH}^-]$,

$$[\mathrm{H}^+]^2 + K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+] \quad = \quad K_\mathrm{a} c_s \tag{16}$$

If we assume $[\mathrm{H}^+] >> K_\mathrm{a}$,

$$[\mathrm{H}^+] \quad = \quad \sqrt{K_\mathrm{a} c_s} \tag{17}$$

—— **Q2** ——**:** v_t ? when pH = pK_a
When pH = pK_a, $\alpha_- = 1/2$. From Eq.(9),

$$K_\mathrm{a} - K_\mathrm{W}/K_\mathrm{a} = \frac{(1/2)c_s v_s - c_t v_t}{v_s + v_t}, \quad \frac{1}{2} c_s v_s \simeq c_t v_t, \quad v_t = \frac{1}{2}\frac{c_s v_s}{c_t} \tag{18}$$

—— **Q3** ——**:** pH ? at the equivalence point. $c_s v_s = c_t v_t$
From Eq.(9),

$$\Delta \quad = \quad \frac{(\alpha_- - 1)c_s v_s}{v_s + v_t}, \quad [\mathrm{H}^+] - \frac{K_\mathrm{W}}{[\mathrm{H}^+]} = -\frac{[\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}} \frac{c_s v_s}{v_s + v_t} \tag{19}$$

$$[\mathrm{H}^+]^2 - K_\mathrm{W} + K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+] - \frac{K_\mathrm{W} K_\mathrm{a}}{[\mathrm{H}^+]} = -[\mathrm{H}^+]\frac{c_s v_s}{v_s + v_t} \tag{20}$$

$$[\mathrm{H}^+]^3 - K_\mathrm{W}[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+]^2 - K_\mathrm{W} K_\mathrm{a} + [\mathrm{H}^+]^2 \frac{c_s v_s}{v_s + v_t} = 0 \tag{21}$$

If we assume pH = 7, the orders of the terms in Eq.(21) are given by

$$10^{-21}, \quad 10^{-21}, \quad 10^{-19}, \quad 10^{-19}, \quad 10^{-15} \tag{22}$$

If we assume pH = 9, , the orders of the terms in Eq.(21) are given by

$$10^{-27}, \quad 10^{-23}, \quad 10^{-23}, \quad 10^{-19}, \quad 10^{-19} \tag{23}$$

So if we take the leading last two terms,

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{K_\mathrm{W} K_\mathrm{a} \frac{v_s + v_t}{c_s v_s}}, \quad v_t = \frac{c_s v_s}{c_t} \tag{24}$$

For pK_a of HA is 5.0, $c_s = c_t = 0.10$ mol dm^{-3}, $v_s = 0.050$ dm^3, we have pH = 8.9. Then the last two terms are the leading terms in Eq.(21)

However, the above method used in Q3 may be **triky**. In the following we will show how to get the numerical solution from the polynomial equation.

1.1 ニュートン・ラフソン法による検算: 当量点での pH の近似数値解 (弱酸 HA の強塩基による滴定の例)

The numerical solution of $f(x) = 0$ is given by (the proof is given below)

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{25}$$

Eq.(14) becomes

$$
\begin{aligned}
[\mathrm{H}^+] - \frac{K_\mathrm{W}}{[\mathrm{H}^+]} &= \frac{c_s v_s}{v_s + v_t}\frac{K_\mathrm{a}}{[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}} - \frac{c_t v_t}{v_s + v_t} && (26)\\
f([\mathrm{H}^+]) &\equiv [\mathrm{H}^+]([\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a})\left([\mathrm{H}^+] - \frac{K_\mathrm{W}}{[\mathrm{H}^+]} - \frac{c_s v_s}{v_s + v_t}\frac{K_\mathrm{a}}{[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}} + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}\right) && (27)\\
&= ([\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a})\left([\mathrm{H}^+]^2 - K_\mathrm{W} - \frac{c_s v_s}{v_s + v_t}\frac{K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}} + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}[\mathrm{H}^+]\right)\\
&= [\mathrm{H}^+]^3 + K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+]^2 - K_\mathrm{W}[\mathrm{H}^+] - K_\mathrm{a}K_\mathrm{W} - \frac{c_s v_s}{v_s + v_t}K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+] + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}[\mathrm{H}^+]^2 + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+]\\
&= [\mathrm{H}^+]^3 + \left(K_\mathrm{a} + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}\right)[\mathrm{H}^+]^2 + \left(K_\mathrm{a}\frac{c_t v_t - c_s v_s}{v_s + v_t} - K_\mathrm{W}\right)[\mathrm{H}^+] - K_\mathrm{a}K_\mathrm{W} && (28)\\
f'([\mathrm{H}^+]) &= \frac{df}{d[\mathrm{H}^+]} = 3[\mathrm{H}^+]^2 + 2\left(K_\mathrm{a} + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}\right)[\mathrm{H}^+] + K_\mathrm{a}\frac{c_t v_t - c_s v_s}{v_s + v_t} - K_\mathrm{W} && (29)
\end{aligned}
$$

—— **Q1** ——: pH ? when $v_t = 0$ ($c_s = c_t = 0.10$ mol dm^{-3}, $v_s = 0.050$ dm^3. pK_a of HA is 5.0.)

$$
\begin{aligned}
[\mathrm{H}^+] &\simeq \sqrt{K_\mathrm{a}c_s} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}\\
f &= [\mathrm{H}^+]^3 + K_\mathrm{a}[\mathrm{H}^+]^2 - (K_\mathrm{a}c_s + K_\mathrm{W})[\mathrm{H}^+] - K_\mathrm{a}K_\mathrm{W}\\
&= 1.0 \times 10^{-9} + 1.0 \times 10^{-11} - (1.0 \times 10^{-6} + 1.0 \times 10^{-14})1.0 \times 10^{-3}\\
&\quad -1.0 \times 10^{-19} = 1.0 \times 10^{-11}\\
f' &= 3.0 \times 10^{-6} + 2.0 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-14} = 2.0 \times 10^{-6}\\
f/f' &= 5.0 \times 10^{-6}\\
\text{updated solution : } [\mathrm{H}^+] &= 1.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-6} \simeq 1.0 \times 10^{-3} && (30)
\end{aligned}
$$

—— **Q3** ——: pH ? at the equivalence point. $c_s v_s = c_t v_t$. ($c_s = c_t = 0.10$ mol dm^{-3}, $v_s = 0.050$ dm^3. pK_a of HA is 5.0.)

$$
\begin{aligned}
[\mathrm{H}^+] &\simeq \sqrt{K_\mathrm{W}K_\mathrm{a}\frac{v_s + v_t}{c_s v_s}} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^3 && (31)\\
f &= [\mathrm{H}^+]^3 + \left(K_\mathrm{a} + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}\right)[\mathrm{H}^+]^2 - K_\mathrm{W}[\mathrm{H}^+] - K_\mathrm{a}K_\mathrm{W} && (32)\\
&= 2.8 \times 10^{-27} + (1.0 \times 10^{-5} + 5.0 \times 10^{-2})2.0 \times 10^{-18} - 1.4 \times 10^{-23}\\
&\quad -1.0 \times 10^{-19} = 6.0 \times 10^{-24}\\
f' &= 3[\mathrm{H}^+]^2 + 2\left(K_\mathrm{a} + \frac{c_t v_t}{v_s + v_t}\right)[\mathrm{H}^+] - K_\mathrm{W}\\
&= 5.9 \times 10^{-27} + 2.8 \times 10^{-13} + 1.4 \times 10^{-10} - 1.0 \times 10^{-14} = 1.4 \times 10^{-10}\\
\text{updated solution : } [\mathrm{H}^+] &= 1.4 \times 10^{-9} + 4.6 \times 10^{-14} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^3 && (33)
\end{aligned}
$$

2 中和滴定の溶液内イオン平衡論

2.1 滴定曲線：大気中の炭酸ガスとの平衡を考慮しない場合

初期濃度 C_{b1} M (= mol dm^{-3}) の炭酸ナトリウムと初期濃度 C_{b2} M の水酸化ナトリウムの V_b dm^3 (= L) の水溶液を濃度 C_a M の塩酸で滴定する。塩酸を V_a dm^3 投入したときの pH 値を求めたい。関連する化学反応およびその平衡定数は、

$$\mathrm{H_2CO_3} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + HCO_3^-}, \qquad K_{a1} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{H_2CO_3}]} = 4.57 \times 10^{-7}\ \mathrm{M} \tag{34}$$

$$\mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + CO_3^{2-}}, \qquad K_{a2} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = 5.61 \times 10^{-11}\ \mathrm{M} \tag{35}$$

$$\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + OH^-}, \qquad K_w = [\mathrm{H^+}][\mathrm{OH^-}] = 1.0 \times 10^{-14}\ \mathrm{M^2} \tag{36}$$

$$\mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{Na^+ + OH^-}, \quad \mathrm{Na_2CO_3} \rightarrow \mathrm{2Na^+ + CO_3^{2-}}, \quad \mathrm{HCl} \rightarrow \mathrm{H^+ + Cl^-} \tag{37}$$

電気的中性の条件は、

$$[\mathrm{Na^+}] + [\mathrm{H^+}] = [\mathrm{OH^-}] + [\mathrm{HCO_3^-}] + 2[\mathrm{CO_3^{2-}}] + [\mathrm{Cl^-}] \tag{38}$$

塩素イオンに関しての質量保存は

$$V_a C_a = (V_a + V_b)[\mathrm{Cl^-}] \tag{39}$$

ナトリウムに関しての質量保存は

$$2C_{b1}V_b + C_{b2}V_b = (V_a + V_b)[\mathrm{Na^+}] \tag{40}$$

炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸の質量保存は

$$C_{b1}V_b = \{[\mathrm{H_2CO_3}] + [\mathrm{HCO_3^-}] + [\mathrm{CO_3^{2-}}]\}(V_a + V_b) \tag{41}$$

C'_{b1} を以下のように定義する。

$$C'_{b1} \equiv \frac{C_{b1}V_b}{V_a + V_b} = [\mathrm{H_2CO_3}] + [\mathrm{HCO_3^-}] + [\mathrm{CO_3^{2-}}] \tag{42}$$

炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの分率は、

$$\alpha_0 = \frac{[\mathrm{H_2CO_3}]}{C'_{b1}} = \frac{[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H^+}]^2 + K_{a1}[\mathrm{H^+}] + K_{a1}K_{a2}} \tag{43}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\mathrm{HCO_3^-}]}{C'_{b1}} = \frac{K_{a1}[\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{H^+}]^2 + K_{a1}[\mathrm{H^+}] + K_{a1}K_{a2}} \tag{44}$$

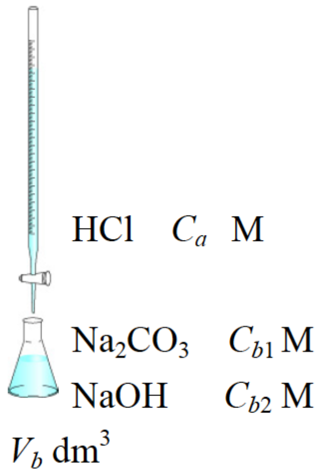
$$\alpha_2 = \frac{[\mathrm{CO_3^{2-}}]}{C'_{b1}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\mathrm{H^+}]^2 + K_{a1}[\mathrm{H^+}] + K_{a1}K_{a2}} \tag{45}$$

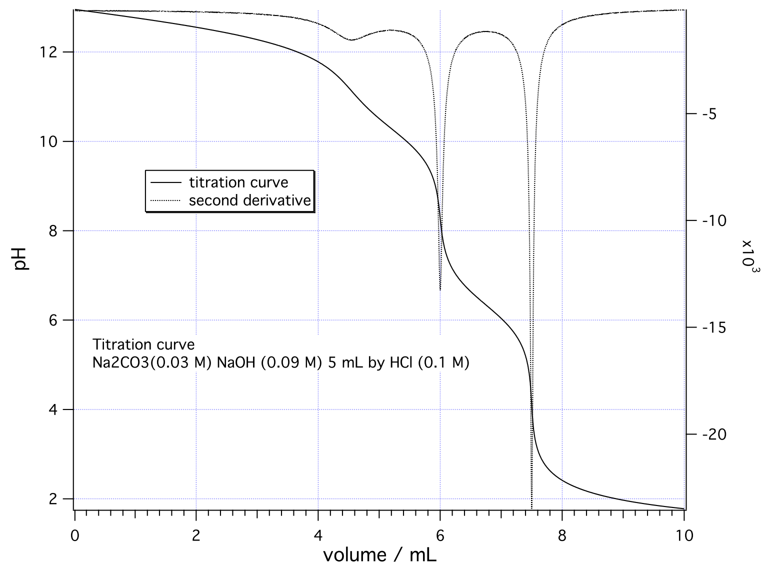
従って、

$$\Delta \equiv [\mathrm{H^+}] - [\mathrm{OH^-}] = -2C'_{b1} - \frac{C_{b2}V_b}{V_a + V_b} + \alpha_1 C'_{b1} + 2\alpha_2 C'_{b1} + \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \tag{46}$$

となる。この式を用いて計算した理論滴定曲線および計算に用いた Frotran プログラムを以下に示す。

```
c-----FORTRAN program for the titration curve of (Na_2CO_3 + NaOH) by HCl
      implicit real*8 (a-h,o-z)
      wk=1.0d-14                                              ! K_w
      cb1=0.01d0                                              ! C_b1 M Na_2CO_3
      cb2=0.005d0                                            ! C_b2 M NaOH
      vb=100.0d0/1000.0d0                                 ! V_b L=dm^3
      ca=0.1d0                                                 ! C_a  M HCl
      ak1=4.57d-7                                            ! K_a1 = [H+][HCO3-]/[H2CO3]
      ak2=5.61d-11                                           ! K_a2 = [H+][CO_3^2-]\[HCO3-]
      pka1=-log10(ak1)                                      ! pK_a1
      pka2=-log10(ak2)                                      ! pK_a2
      do i=1, 3000                                             ! V_a loop
```






```
      va=dble(i)/100.0d0/1000.0d0
      hp=wk/cb1                                           ! initial guess of [H+]
      ph0=-log10(hp)
      delta=hp-wk/hp                                     ! Delta
      bunbo=hp**2 + ak1*hp + ak1*ak2
      alp0=hp**2/bunbo                                  !alpha_0
      alp1=hp*ak1/bunbo                                 !alpha_1
      alp2=ak1*ak2/bunbo                               !alpha_2
      fjudo=delta+2.0*cb1*vb/(va+vb)+cb2*vb/(va+vb)
    &    -alp1*cb1*vb/(va+vb)-2.0*alp2*cb1*vb/(va+vb)
    &    -va*ca/(va+vb)                                   !Eq.(13)
      do j=1, 140000                                       !pH root finding loop
       ph=ph0-dble(j)/10000.0d0 ; hp=10.0d0**(-ph)
       delta=hp-wk/hp;  bunbo=hp**2 + ak1*hp + ak1*ak2
       alp0=hp**2/bunbo ; alp1=hp*ak1/bunbo ; alp2=ak1*ak2/bunbo
       fjud=delta+2.0*cb1*vb/(va+vb)+cb2*vb/(va+vb)
    &    -alp1*cb1*vb/(va+vb)-2.0*alp2*cb1*vb/(va+vb)
    &     -va*ca/(va+vb)
       if (fjud*fjudo .le. 0.0d0) go to 100            !find zero crossing of Eq.(13)
       fjudo=fjud
      enddo
100   write (6,'(4f15.7)') va/vb,va,ph          !write output
      enddo
     stop
     end
```

2.2　滴定曲線：大気中の炭酸ガスとの平衡を考慮する場合

大気中の炭酸ガスと平衡にある場合、大気中には 330 ppm(= $10^{1.5}$ Pa) の炭酸ガスが存在する。反応の平衡および平衡定数は、

$$\mathrm{CO_2(gas)} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2(aq)}, \quad K_1 = \frac{[\mathrm{CO_2(aq)}]}{P(\mathrm{CO_2})} = 10^{-6.5}\ \mathrm{M\ Pa^{-1}} \tag{47}$$

$$\mathrm{CO_2(aq) + H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_2CO_3}, \quad K_2 = \frac{[\mathrm{H_2CO_3}]}{[\mathrm{CO_2(aq)}]} = 10^{-2.6} \tag{48}$$

$$\mathrm{H_2CO_3} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + HCO_3^-}, \quad K_3 = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{H_2CO_3}]} = 10^{-3.8}\ \mathrm{M} \tag{49}$$

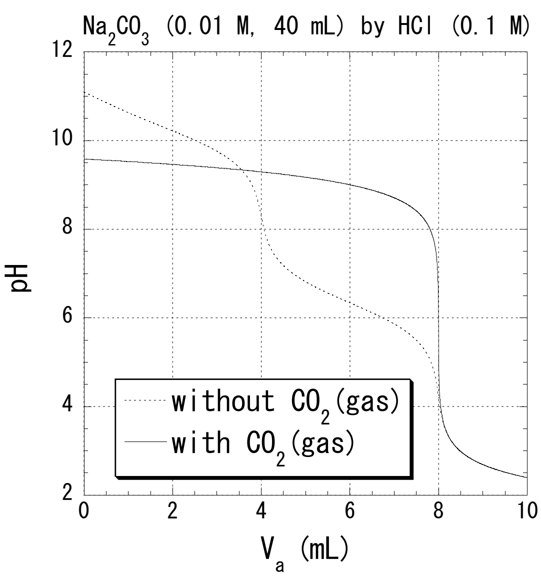
$$\mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + CO_3^{2-}}, \quad K_4 = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = 10^{-10.4}\ \mathrm{M} \tag{50}$$

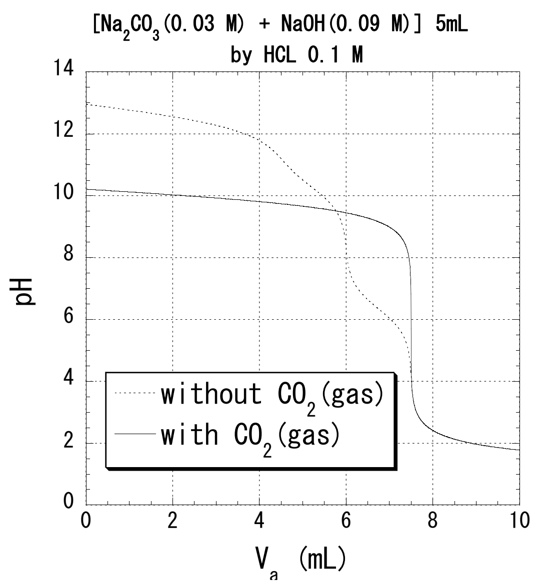
となる。ここでの平衡定数 K_3 が、(6-10) 頁の平衡定数 K_{a1} の値と異なるのは、(6-10) 頁では $[\mathrm{H_2CO_3}]$ の濃度が $[\mathrm{H_2CO_3}]$ + $[\mathrm{CO_2(aq)}]$ を意味するからである。反応 (48) は遅い反応であるため、本実験のように素早く滴定を行えば大気中の炭酸ガスとの平衡は事実上考えなくてもよい。大気中の炭酸ガスの分圧が一定であれば、平衡関係により、$[\mathrm{CO_2(aq)}]$, $[\mathrm{H_2CO_3}]$ は定数となる。電気的中性の条件および塩化物イオンおよびナトリウムイオンの質量収支を考慮すれば、滴定曲線を表す方程式は

$$\Delta = \frac{V_aC_a - 2C_{b1}V_b - C_{b2}V_b}{V_a + V_b} + K_3\frac{[\mathrm{H_2CO_3}]}{[\mathrm{H^+}]} + 2K_4K_3\frac{[\mathrm{H_2CO_3}]}{[\mathrm{H^+}]^2} \tag{51}$$

となる。左下図に、$\mathrm{Na_2CO_3}$ (0.01 M, 40 mL) を HCl(0.1 M) で滴定したときの滴定曲線を、右下図に $\mathrm{Na_2CO_3}$ (0.03 M) と NaOH(0.09 M) を含む 5mL 水溶液を HCl(0.1 M) で滴定したときの滴定曲線を示す。実線が大気中との平衡を考えた場合で、破線が大気中との平衡を考えない場合である。大気中との平衡を考えた場合 $\mathrm{Na_2CO_3}$ の場合、第一当量点でフェノールフタレインの変色（赤桃から無色）がみられないことになる。

補足実験で観測された現象をこの滴定曲線から考察せよ。





2.3 Na_2CO_3 + HCl:第一当量点

試料として炭酸ナトリウムのみを含む場合を考えよう。第一当量点では，$C_aV_a = C_{b1}V_b$ である。式 (46) より，第一当量点で

$$[\mathrm{H}^+] - [\mathrm{OH}^-] = \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}(\alpha_2 - \alpha_0) \tag{52}$$

となる。第一当量点では, CO_3^{2-} イオンがほぼ全て HCO_3^{-1} になるので, (H_2CO_3 もほぼゼロ) すなわち $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = \alpha_0 = 0$ と考えてよく，(仮に) 上の式の左辺をほぼゼロとすると,$\alpha_2 - \alpha_0 = 0$ より

$$[\mathrm{H}^+]^2 = K_{a1}K_{a2}, \quad \mathrm{pH} = 8.3$$

となる。このことを検証するために式 (13) を展開すると

$$\begin{aligned}[\mathrm{H}^+]^4 + K_{a1}[\mathrm{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[\mathrm{H}^+]^2 - K_w[\mathrm{H}^+]^2 - K_wK_{a1}[\mathrm{H}^+] - K_wK_{a1}K_{a2} &= \\ \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}\left(-K_{a1}[\mathrm{H}^+]^2 - 2[\mathrm{H}^+]^3\right) + \frac{C_aV_a - C_{b2}V_b}{V_a+V_b}\left([\mathrm{H}^+]^3 + K_{a1}[\mathrm{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\mathrm{H}^+]\right)\end{aligned} \tag{53}$$

となる。今の場合，$C_{b2} = 0, C_aV_a = C_{b1}V_b$ である。pH = 8, $K_{a1} = 10^{-7}, K_{a2} = 10^{-11}$ としてそれぞれのオーダーを見積もると，左辺は最大-30 乗で，右辺は C_{b1}×(-26, -24) 乗である。C_{b1} が 10 mM 以上であれば，左辺は無視することができ（すなわちゼロ）$-[\mathrm{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[\mathrm{H}^+] = 0, [\mathrm{H}^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$ が成立する。

2.3.1 Newton-Raphson 法による検算:第一当量点

$[\mathrm{H}^+] = x$ とおく。式 (53) で，$C_{b2} = 0, C_aV_a = C_{b1}V_b$ の時,

$$\begin{aligned}f(x) &= 0 \\ f(x) &= x^4 + K_{a1}x^3 + K_{a1}K_{a2}x^2 - K_wx^2 - K_wK_{a1}x - K_wK_{a1}K_{a2} - \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}\left(K_{a1}K_{a2}x - x^3\right) \\ f'(x) &= 4x^3 + 3K_{a1}x^2 + 2K_{a1}K_{a2}x - 2K_wx - K_wK_{a1} - \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}\left(K_{a1}K_{a2} - 3x^2\right) \\ x_{i+1} &= x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_{i+1})}\end{aligned} \tag{54}$$

$K_{a1} = 4.57 \times 10^{-7}, K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}, K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $C_{b1} = 0.01$ M, $V_b = 0.1$ dm^3, $C_a = 0.1$ M の時を考える。pH = 8.30 を初期値 ($i = 0$) にとると，i=1 で pH = 8.291 に収束する。pH = 8.00 を初期値 ($i = 0$) にとると，i=4 で pH = 8.291 に収束する。(pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 = 8.296 である。

2.4 Na_2CO_3 + HCl:第二当量点

第二当量点では，$C_aV_a = 2C_{b1}V_b$ である。式 (46) より，第二当量点で

$$[\mathrm{H}^+] - [\mathrm{OH}^-] = \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}(\alpha_1 + 2\alpha_2) = \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}\frac{K_{a1}[\mathrm{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2}}{[\mathrm{H}^+]^2 + K_{a1}[\mathrm{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{55}$$

となる。今 $[\mathrm{H}^+] >> [\mathrm{OH}^-]$ を仮定する。$[\mathrm{H}^+]^2, K_{a1}[\mathrm{H}^+] >> K_{a1}K_{a2}$ となり

$$[\mathrm{H}^+]^2 + K_{a1}[\mathrm{H}^+] = \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}K_{a1} \tag{56}$$

さらに，$V_b/(V_a + V_b)$ は 1 のオーダーであり，$C_{b1} >> [\mathrm{H}^+]$ であれば

$$[\mathrm{H}^+]^2 = \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}K_{a1} \tag{57}$$

となる。

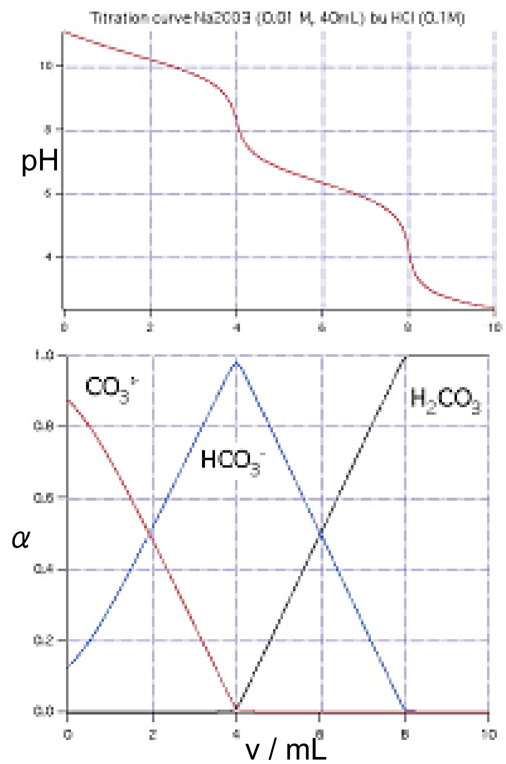
以上により，教科書の (6-3),(6-5) 式が導かれた。

2.4.1 Newton-Raphson 法による検算:第二当量点

$[\mathrm{H}^+] = x$ とおく。式 (53) で，$C_{b2} = 0, C_aV_a = 2C_{b1}V_b$ の時，

$$
\begin{aligned}
f(x) &= 0 \\
f(x) &= x^4 + K_{a1}x^3 + K_{a1}K_{a2}x^2 - K_wx^2 - K_wK_{a1}x - K_wK_{a1}K_{a2} - \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}\left(2K_{a1}K_{a2}x + K_{a1}x^2\right) \\
f'(x) &= 4x^3 + 3K_{a1}x^2 + 2K_{a1}K_{a2}x - 2K_wx - K_wK_{a1} - \frac{C_{b1}V_b}{V_a+V_b}\left(2K_{a1}K_{a2} + 2K_{a1}x\right) \\
x_{i+1} &= x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_{i+1})} \qquad (58)
\end{aligned}
$$

$K_{a1} = 4.57\times10^{-7}, K_{a2} = 5.61\times10^{-11}, K_w = 1.0\times10^{-14}$, $C_{b1} = 0.01$ M, $V_b = 0.1$ dm^3, $C_a = 0.1$ M の時を考える。pH = 4.21 を初期値 ($i = 0$) にとると，i=1 で pH = 4.211 に収束する。式 (57) より求められる pH は，pH = 4.210 である。



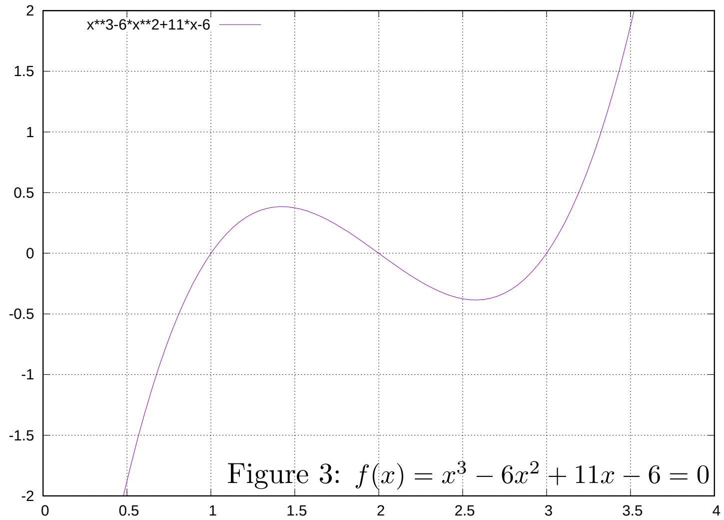


Figure 3: $f(x) = x^3 - 6x^2 + 11x - 6 = 0$

3　ニュートン−ラフソン（Newton-Raphson: NR) 法の簡単な例

今簡単のために 3 次方程式を考え，以下のように根が自明 $(x = 1, 2, 3)$ の場合を考える。

$$f(x) = (x-3)(x-2)(x-1) = (x-3)(x^2-3x+2) = x^3 - 3x^2 + 2x - 3x^2 + 9x - 6 \quad (59)$$

$$= x^3 - 6x^2 + 11x - 6 = 0 \quad (60)$$

$$f'(x) = 3x^2 - 12x + 11 \quad (61)$$

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (62)$$

$f(x)$ を図示すると Fig.2 のようになる。

表には，初期値を $x = 0$ から $x = 4$ まで，0.1 刻みにした場合に，エクセルで 5 回計算した例を示す。根の近傍から開始すれば，$2-3$ 回の繰り返しで根の値に収束する。微分の値が小さいところから開始すると遠くの値に飛んだりすることにも注意が必要である。

0			1			2			3			4			5
start	f(x)	f'(x)	next	f(x)	f'(x)	next	f(x)	f'(x)	next	f(x)	f'(x)	next	f(x)	f'(x)	next
0	-6	11	0.54545455	-1.62284	5.34710744	0.84895321	-0.3739851	2.97472613	0.97467407	-0.0525923	2.15387978	0.99909155	-0.0018194	2.00545319	0.99999876
0.1	-4.959	9.83	0.60447609	-1.3222407	4.84246092	0.87752749	-0.2917806	2.7798336	0.98249082	-0.0359434	2.10597479	0.99955819	-0.0008842	2.00265147	0.99999971
0.2	-4.032	8.72	0.66238532	-1.0556629	4.36763909	0.90408637	-0.2203079	2.60308008	0.98871991	-0.0229433	2.06806226	0.99981403	-0.000372	2.00111591	0.99999995
0.3	-3.213	7.67	0.71890482	-0.8214444	3.92361455	0.92826393	-0.1592795	2.4458546	0.99338615	-0.0133592	2.03981431	0.99993538	-0.0001292	2.00038772	0.99999999
0.4	-2.496	6.68	0.77365269	-0.6179904	3.51178314	0.94962893	-0.1084817	2.30983812	0.99659399	-0.0068469	2.02047088	0.99998274	-3.453E-05	2.00010359	1
0.5	-1.875	5.75	0.82608696	-0.4438235	3.1342155	0.96769287	-0.0677792	2.19697402	0.99854405	-0.0029183	2.00874208	0.99999683	-6.338E-06	2.00001901	1
0.6	-1.344	4.88	0.87540984	-0.2976824	2.79410911	0.98194914	-0.0370851	2.10928268	0.999531	-0.0009387	2.00281469	0.99999967	-6.592E-07	2.00000198	1
0.7	-0.897	4.07	0.92039312	-0.17873	2.49665304	0.99198097	-0.0162315	2.04830711	0.99990531	-0.0001894	2.00056814	0.99999999	-2.689E-08	2.00000008	1
0.8	-0.528	3.32	0.95903614	-0.0870306	2.25081724	0.99770235	-0.0046111	2.01380174	0.99999212	-1.575E-05	2.00004726	1	-1.861E-10	2	1
0.9	-0.231	2.63	0.9878327	-0.0247805	2.07344793	0.99978406	-0.000432	2.00129576	0.99999993	-1.398E-07	2.00000042	1	-1.332E-14	2	1
1	0	2	1	0	2	1	0	2	1	0	2	1	0	2	1
1.1	0.171	1.43	0.98041958	-0.0403185	2.1186327	0.99945003	-0.0011009	2.00330075	0.99999955	-9.063E-07	2.00000272	1	-6.173E-13	2	1
1.2	0.288	0.92	0.88695652	-0.265868	2.71659735	0.98482454	-0.0310453	2.09174363	0.99966637	-0.0006676	2.00200213	0.99999983	-3.337E-07	2.000001	1
1.3	0.357	0.47	0.54042553	-1.6498411	5.39107288	0.84645759	-0.3814304	2.99198027	0.97394187	-0.054171	2.15838588	0.99903981	-0.0019232	2.00576392	0.99999862
1.4	0.384	0.08	-3.4	-152.064	86.48	-1.6416281	-44.651661	38.7843661	-0.4903482	-12.954379	17.605503	0.24546596	-3.6466055	8.23516912	0.68827477
1.5	0.375	-0.25	3	0	2	3	0	2	3	0	2	3	0	2	3
1.6	0.336	-0.52	2.24615385	-0.231239	-0.8182249	1.96354331	0.03640823	-0.9960127	2.0000973	-9.73E-05	-1	2	1.8385E-12	-1	2
1.7	0.273	-0.73	2.0739726	-0.0735678	-0.9835842	1.99917694	0.00082306	-0.999998	2	-1.115E-09	-1	2	0	-1	2
1.8	0.192	-0.88	2.01818182	-0.0181758	-0.9990083	1.99998797	1.2033E-05	-1	2	0	-1	2	0	-1	2
1.9	0.099	-0.97	2.00206186	-0.0020618	-0.9999872	1.99999998	1.7531E-08	-1	2	0	-1	2	0	-1	2
2	0	-1	2	0	-1	2	0	-1	2	0	-1	2	0	-1	2
2.1	-0.099	-0.97	1.99793814	0.00206185	-0.9999872	2.00000002	-1.753E-08	-1	2	0	-1	2	0	-1	2
2.2	-0.192	-0.88	1.98181818	0.01817581	-0.9990083	2.00001203	-1.203E-05	-1	2	0	-1	2	0	-1	2
2.3	-0.273	-0.73	1.9260274	0.07356783	-0.9835842	2.00082306	-0.0008231	-0.999998	2	1.1151E-09	-1	2	0	-1	2
2.4	-0.336	-0.52	1.75384615	0.23123896	-0.8182249	2.03645669	-0.0364082	-0.9960127	1.9999027	9.7296E-05	-1	2	-1.844E-12	-1	2
2.5	-0.375	-0.25	1	-6.839E-14	2	1	0	2	1	0	2	1	0	2	1
2.6	-0.384	0.08	7.4	152.064	86.48	5.64162812	44.6516607	38.7843661	4.49034823	12.9543789	17.605503	3.75453404	3.6466055	8.23516912	3.31172523
2.7	-0.357	0.47	3.45957447	1.64984113	5.39107288	3.15354241	0.38143044	2.99198027	3.02605813	0.05417104	2.15838588	3.00096019	0.00192315	2.00576392	3.00000138
2.8	-0.288	0.92	3.11304348	0.265868	2.71659735	3.01517546	0.0310453	2.09174363	3.00033363	0.0006676	2.00200213	3.00000017	3.3367E-07	2.000001	3
2.9	-0.171	1.43	3.01958042	0.04031852	2.1186327	3.00054997	0.00110086	2.00330075	3.00000045	9.0625E-07	2.00000272	3	6.1462E-13	2	3
3	-1.066E-14	2	3	7.1054E-15	2	3	0	2	3	0	2	3	0	2	3
3.1	0.231	2.63	3.0121673	0.02478053	2.07344793	3.00021594	0.00043201	2.00129576	3.00000007	1.3981E-07	2.00000042	3	0	2	3
3.2	0.528	3.32	3.04096386	0.08703056	2.25081724	3.00229765	0.00461115	2.01380174	3.00000788	1.5753E-05	2.00004726	3	1.8612E-10	2	3
3.3	0.897	4.07	3.07960688	0.17873001	2.49665304	3.00801903	0.0162315	2.04830711	3.00009469	0.0001894	2.00056814	3.00000001	2.689E-08	2.00000008	3
3.4	1.344	4.88	3.12459016	0.29768243	2.79410911	3.01805086	0.03708511	2.10928268	3.000469	0.00093867	2.00281469	3.00000033	6.5918E-07	2.00000198	3
3.5	1.875	5.75	3.17391304	0.44382346	3.1342155	3.03230713	0.06777923	2.19697402	3.00145595	0.00291827	2.00874208	3.00000317	6.3379E-06	2.00001901	3
3.6	2.496	6.68	3.22634731	0.61799039	3.51178314	3.05037107	0.10848167	2.30983812	3.00340601	0.00684687	2.02047088	3.00001726	3.4529E-05	2.00010359	3
3.7	3.213	7.67	3.28109518	0.82144444	3.92361455	3.07173607	0.15927949	2.4458546	3.00661385	0.01335921	2.03981431	3.00006462	0.00012925	2.00038772	3.00000001
3.8	4.032	8.72	3.33761468	1.05566293	4.36763909	3.09591363	0.22030789	2.60308008	3.01128009	0.02294334	2.06806226	3.00018597	0.00037204	2.00111591	3.00000005
3.9	4.959	9.83	3.39552391	1.32224072	4.84246092	3.12247251	0.29178059	2.7798336	3.01750918	0.03594344	2.10597479	3.00044181	0.00088421	2.00265147	3.00000029
4	6	11	3.45454545	1.62283997	5.34710744	3.15104679	0.37398513	2.97472613	3.02532593	0.05259231	2.15387978	3.00090845	0.00181938	2.00545319	3.00000124