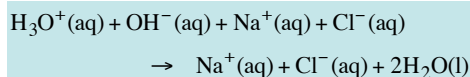


第10章 酸と塩基

10.5 中和反応と酸塩基滴定

・中和反応(酸塩基反応)



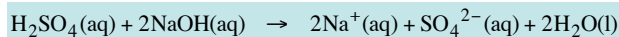
・中和滴定-酸 or 塩基溶液の未知濃度の決定

当量点: 酸と塩基の物質質量(グラム当量数-価数を考慮)が等しい点

$$[\text{A}] V_{\text{A}} = [\text{B}] V_{\text{B}} \quad (\text{規定度} \times \text{体積})$$

(注意) 2塩基酸や2酸塩基を使用するとき, 濃度に注意すること

容量モル濃度 (mol dm^{-3}) と, 当量濃度 (equiv dm^{-3})-規定度



$$2[\text{H}_2\text{SO}_4] V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}$$

・強酸と強塩基の滴定

当量点: $\text{pH} = 7$

当量点前後の pH は? → 計算で確かめ, 滴定曲線を作成する。

・ 0.1 mol dm^{-3} の塩酸 10 cm^3 を, 同濃度の水酸化ナトリウムで滴定

$$1) V_{\text{NaOH}} = 9 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{HCl}} = 1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad V = 0.019 \text{ dm}^3$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.019 \text{ dm}^3} = 5.26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 2.28$$

$$2) V_{\text{NaOH}} = 9.9 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{HCl}} = 1 \times 10^{-3} - 9.9 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad V = 0.0199 \text{ dm}^3$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.0199 \text{ dm}^3} = 5.03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 3.30$$

$$3) V_{\text{NaOH}} = 10.1 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{NaOH}} = 1.01 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad V = 0.0201 \text{ dm}^3$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.0201 \text{ dm}^3} = 4.98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.30 = 10.70$$

$$4) V_{\text{NaOH}} = 11 \text{ cm}^3$$

$$n_{\text{NaOH}} = 1.1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad V = 0.021 \text{ dm}^3$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.021 \text{ dm}^3} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.32 = 11.68$$

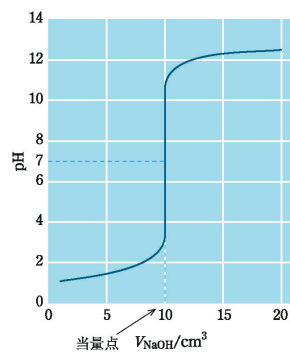
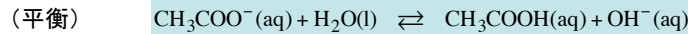
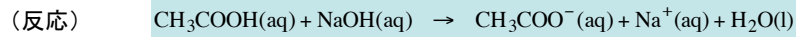


図10.2

当量点は pH 指示薬
などで決定

10.6 加水分解と、弱酸あるいは弱塩基の滴定

- ・酸あるいは塩基が弱いと当量点は中性ではなくなる→塩の加水分解
- ・酢酸(弱酸)を水酸化ナトリウム(強塩基)で滴定したときの当量点のpH



(平衡定数)
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$= 5.71 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3} \quad (K_h \rightarrow K_b: \text{共役塩基の解離定数})$$

(注意) 水の解離平衡は常に存在: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

- 0.1 mol dm⁻³ の酢酸 10 cm³ を、同濃度の水酸化ナトリウムで滴定・中和

当量点: 溶液の体積 20 cm³

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}, [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ (水解離の寄与無視)

$[\text{OH}^-]^2 = K_h \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = (5.71 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.05 \text{ mol dm}^{-3})$

$\therefore [\text{OH}^-] = 5.34 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH} = 14 - 5.27 = 8.73$ (アルカリ性)

- ・酢酸(弱酸)を水酸化ナトリウム(強塩基)で滴定したときの当量点前後のpH



(0.1 mol dm⁻³, 10 cm³) (0.1 mol dm⁻³)

1) $V_{\text{NaOH}} = 9 \text{ cm}^3$ (弱酸)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times 9$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a / 9 = 1.94 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 5.71$$

2) $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ cm}^3, \text{pH} = 8.73$ (加水分解)

3) $V_{\text{NaOH}} = 11 \text{ cm}^3$ (強塩基)

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.021 \text{ dm}^3} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.32 = 11.68$$

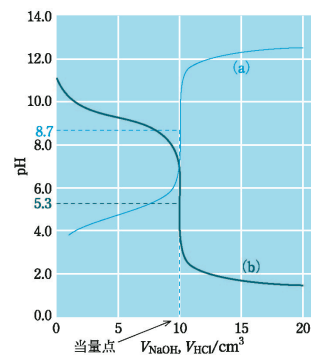
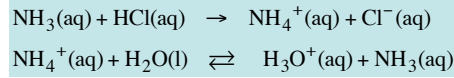


図10.3

当量点で水溶液はアルカリ性であり、また、当量点前後でpHはかなり大きく変化する。[滴定曲線: 右図曲線(a)] <弱酸→当量点(加水分解)→強塩基>

- NH₃(弱塩基)水溶液をHCl(強酸)水溶液で滴定したときの当量点のpH



$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$= 5.6 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3} \quad (K_h \rightarrow K_a : \text{共役酸})$$

- 0.1 mol dm⁻³のアンモニア10 cm³を同濃度の塩酸で滴定

当量点: 溶液の体積20 cm³

$$[\text{NH}_4^+] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_h \cdot [\text{NH}_4^+] \quad (\text{水解離の寄与無視})$$

$$= (5.6 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.05 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 5.3$$

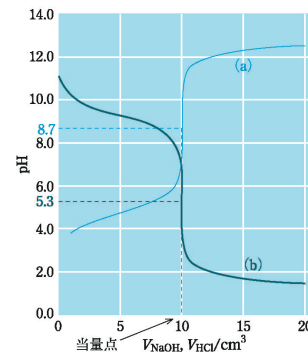


図10.3

当量点で水溶液は酸性であり、また、当量点前後でpHはかなり大きく変化する。
[滴定曲線: 右図曲線(b)] <弱塩基→当量点(加水分解)→強酸>

- CH₃COONaの加水分解(hydrolysis), 加水分解度h, 加水分解定数K_h

$$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq}) \quad [c_0 (\text{mol dm}^{-3})] \quad (\text{完全解離})$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad (\text{加水分解})$$

$$c_0(1-h) \qquad \qquad \qquad c_0h \qquad \qquad \qquad c_0h \quad (\text{加水分解度: } h)$$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{加水分解定数: } K_h)$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_h = \frac{(c_0h)^2}{c_0(1-h)} = \frac{c_0h^2}{1-h} \approx c_0h^2 \quad (h \ll 1) \quad (\text{水解離の寄与無視})$$

$$\therefore h = \sqrt{\frac{K_h}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_0}} \quad (K_h = K_w / K_a) \quad (h \text{ の決定})$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = c_0h = \sqrt{K_h c_0} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_0}{K_a}} \quad (\text{スライド3と同じ}) \quad ([\text{OH}^-] \text{ の決定})$$

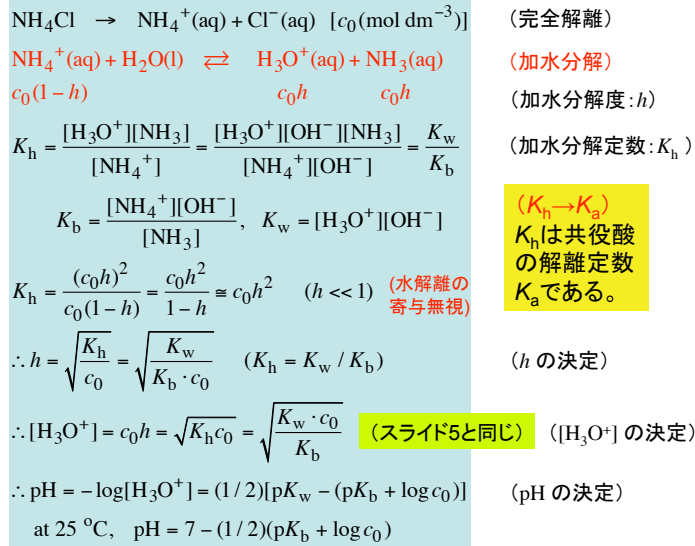
$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_0}} \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] \text{ の決定})$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = (1/2)(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \log c_0) \quad (\text{pH の決定})$$

$$\text{at } 25^\circ\text{C}, \quad \text{pH} = 7 + (1/2)(\text{p}K_a + \log c_0)$$

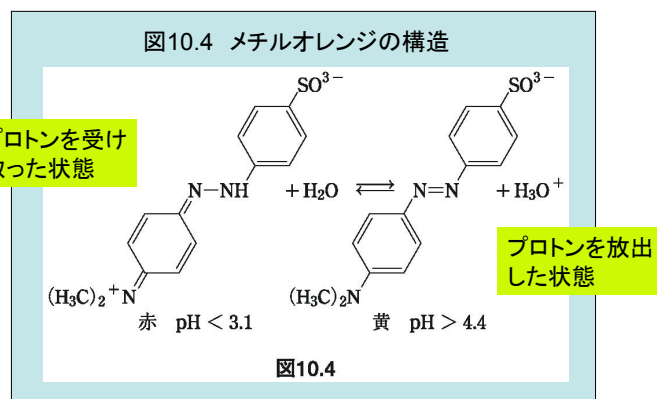
(K_h→K_b)
K_hは共役塩基の解離定数K_bである。

・加水分解 (hydrolysis), 加水分解度 h , 加水分解定数 K_h
 [NH₄⁺ の加水分解]



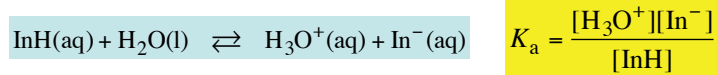
10.7 pH指示薬

・pH指示薬: 酸性と塩基性で色が異なる。
 酸塩基滴定での当量点の判定に使用する。



pH指示薬はプロトンの授受をする性質がある

・pH指示薬(indicator)の反応式と解離定数



(メチルオレンジ) $\text{p}K_a = 3.46$ ($K_a = 3.47 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

at $[\text{InH}] = [\text{In}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a = 10^{-3.46} = 10^{-4} \times 10^{0.54} = 3.47 (\approx 3.5) \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} (= K_a) \rightarrow [\text{InH}] > [\text{In}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} (= K_a) \rightarrow [\text{InH}] < [\text{In}^-]$$

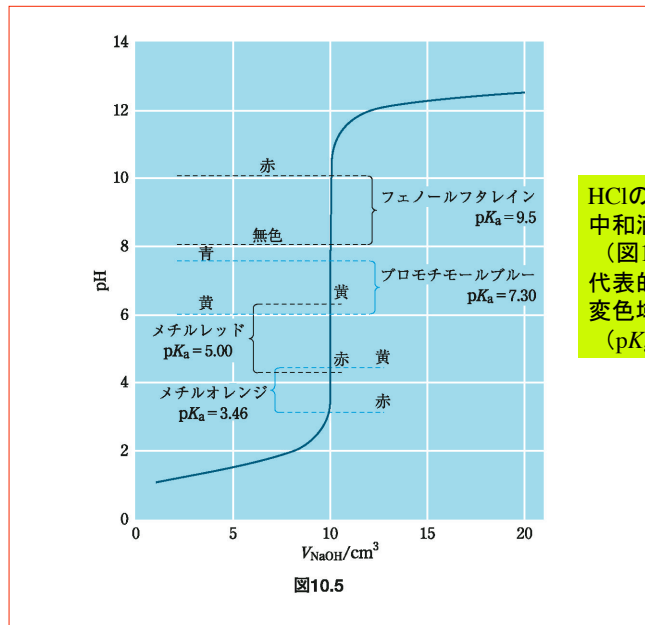
$\text{pH} = 3.4_6$ の弱酸性で変色する (注: $[\text{H}_3\text{O}^+]$ は主に溶液中のもの)

・肉眼で変色が確認できるとき

$$0.1 < \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} \left(= \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) < 10 \quad \text{変色域}$$

↓

$$\therefore 10K_a > [\text{H}_3\text{O}^+] > 0.1K_a \rightarrow 2.46 < \text{pH} < 4.46 \quad (\text{p}K_a \pm 1)$$



HClのNaOHによる
中和滴定のpH変化
(図10.2)と
代表的な指示薬の
変色域
($\text{p}K_a \pm 1$)

図10.5

10.8 緩衝溶液

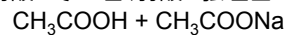
・緩衝作用: 外部から酸や塩基が入っても溶液のpHを一定に保つ働き

・通常, 少量の酸や塩基が水に溶けると, pHの大きな変化を引き起こす。

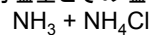
(例) 1 dm³の水に, 塩化水素 1×10⁻⁴ mol (= 0.00365 g) 溶かすと, pH = 4
水酸化ナトリウム 1×10⁻⁴ mol (= 0.0040 g) 溶かすと, pH = 10
中性(pH = 7)から, pHで ±3の変化

・緩衝溶液

(1) 弱酸とその塩(弱酸と強塩基から生成した塩)の溶液: 緩衝溶液1



(2) 弱塩基とその塩(弱塩基と強酸から生成した塩)の溶液: 緩衝溶液2



●上記, 緩衝溶液2に酸や塩基を溶かしたときの, 溶液のpH変化

(a) 酸や塩基を溶かしていないときの, 溶液中の成分の濃度と溶液のpH

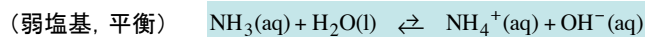
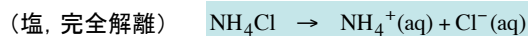
$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}, \text{ pH} = 9.25$$

(b) この溶液1 dm³に, 塩化水素 1×10⁻⁴ mol を加えても, pH = 9.25

(c) この溶液1 dm³に, 水酸化ナトリウム 1×10⁻⁴ mol を加えても, pH = 9.25
すなわち, この溶液は緩衝作用を示す。(計算をスライド12-14に示す)

・緩衝溶液2 (NH₃ + NH₄Cl)

弱塩基(NH₃)とその塩(NH₄Cl-弱塩基と強酸から生成した塩)からなる溶液



(NH₄⁺が多いため, 平衡は左に偏る)

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \quad ([\text{NH}_3] = c_{\text{base}}, [\text{NH}_4^+] = c_{\text{salt}})$$

(溶液の [H₃O⁺], pH)

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \cdot \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{salt}}}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_a \cdot \frac{c_{\text{salt}}}{c_{\text{base}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$



$$\therefore \text{pH} = (\text{p}K_w - \text{p}K_b) - \log \frac{c_{\text{salt}}}{c_{\text{base}}} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{salt}}}{c_{\text{base}}}$$

・緩衝溶液2に酸や塩基を溶かしたときの、溶液のpH変化を調べる。

(a) 酸や塩基を溶かしていないときの、各成分の濃度と溶液の $[\text{H}_3\text{O}^+]$, pH

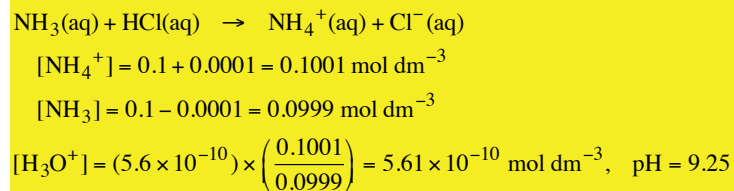
$$[\text{NH}_3] = c_{\text{base}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{NH}_4^+] = c_{\text{salt}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

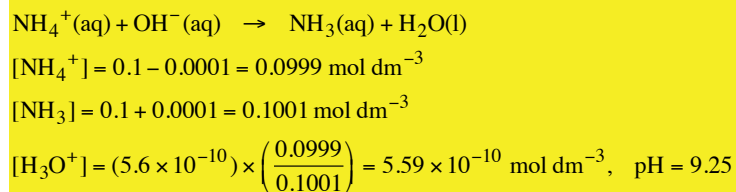
$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_a = 5.6 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 9.25$$

(b) この溶液1 dm³ に、塩化水素 1×10^{-4} mol を加えたとき



(c) この溶液1 dm³ に、水酸化ナトリウム 1×10^{-4} mol を加えたとき



・緩衝溶液1 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)

弱酸とその塩(弱酸と強塩基から生成した塩)からなる溶液

[緩衝溶液2と同様に、強酸や強塩基を加えたときを考えよ]

