

6章 中和滴定

問題

■演習

【1】

解答

問1 (1) ①

(2) ④

問2 (1) イ

(2) カ

問3 ⑥

解説

問1

(1) 溶液を正確に測り取るには、ホールピペットを用いる。ホールピペットでは、標線まで吸い上げた液体を流し出すと、その流出した液体の体積が表示された体積になる。

ホールピペットで測り取った溶液を正確に薄めたり、標準溶液をつくるには、メスフラスコを用いる。メスフラスコでは、標線まで液体を入れると、その内容積がちょうど表示体積になる。したがって、希塩酸 10mL を蒸留水で正確に薄めるには、100mL のメスフラスコ①を用いればよい。

(2) 中和滴定に使用するガラス器具は、使用後よく水洗して十分に自然乾燥させたものを用いればよい。乾燥していないガラス器具を使用する場合は、器具によって次のように使用する。

・中に入っている溶質の物質量を変化させてはいけないもの(濃度は変化してもよいもの)。

…溶液を薄めようとするメスフラスコや、中和滴定で用いるコニカルビーカーなどは水洗後、ぬれたまま使用してよい。

・中に入る溶液の濃度を変化させてはいけないもの。

…ホールピペットやビュレットなど、溶液の濃度を変化させないように用いる器具の場合は、これから使用しようとする溶液で器具の内壁を洗う操作（共洗い）を2～3回繰り返してから使用するとよい。共洗いをすることで、内壁についていた水（純水）を取り除くことができるので、溶液の濃度が変化することなく、使用することができる。

したがって、ホールピペットの取り扱いとしては、「④ はかりとる希塩酸で中を数回すすいだ後、そのまま使用する」が正しい。なお、正確な目盛りが刻んであるガラス製の計量器具は、絶対に加熱乾燥してはいけない。加熱によりガラス器具が変形して体積が変化してしまうためである。

問2

(1)

- ア 内部が蒸留水でぬれているビュレットに溶液を入れると、わずかではあるが溶液が希釈されてしまい正確な滴定ができない。そこで滴定に用いる溶液で内壁を洗浄したのち、再度溶液を入れる操作（共洗い）を行う。（正）
- イ アと同様の理由で、ホールピペットの内壁が蒸留水でぬれていると、秤量した溶液の濃度が変化してしまうために正確な滴定ができない。ビュレットの場合と同様に共洗いを行う必要がある。（誤）
- ウ コニカルビーカーはホールピペットやビュレットで秤量された酸と塩基が反応する場である。酸や塩基の量が変化してしまうと正しい滴定が行われないが、内壁が水でぬれたまま使用しても、中に入れる酸や塩基の物質量は変化しないので、問題はない。（正）
- エ 中和滴定の指示薬には、中和点付近の急激なpH変化の範囲内に変色域をもち、かつ変色が鋭敏におこるものを用いる。塩酸にNaOH水溶液を加えていく中和反応では、中和点付近でpHが強酸性側から強塩基性側に急激に変化するので、変色域が塩基性側（pH8.0～9.8）にあるフェノールフタレンを指示薬として用いることができる。フェノールフタレンは、酸性・中性付近では無色、塩基性では赤色を示すので、変色が始まった時点での滴定量が最も中和点に近い。（正）
- (2) 目盛りを読むときは、液面の最下端を水平方向から見て読み取る（力）。液面の最上端を読み取ったり（才）、液面の下側から見上げるように目盛りを読み取ったりすると、測った体積と実際の体積の間にずれが生じてしまう。

問3 滴定曲線より、酸aは弱酸であり、酸bは強酸であることがわかる。酸aを n_a [価]の酸とすると、0.10mol/Lの酸a 10mLは、0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液10mLで中和されていることから、中和の量的関係より次の式が成り立つ。

$$(\text{酸の価数}) \times (\text{酸の物質量}) = (\text{塩基の価数}) \times (\text{塩基の物質量})$$

$$n_a \times 0.10 \times \frac{10}{1000} = 1 \times 0.10 \times \frac{10}{1000}$$

$$\therefore n_a = 1$$

したがって、酸aは1価の酸であることがわかる。

一方、酸bを n_b [価]の酸とすると、0.10mol/Lの酸b 10mLは、0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液20mLで中和されていることから、上記と同様に考えて次の式が成り立つ。

$$n_b \times 0.10 \times \frac{10}{1000} = 1 \times 0.10 \times \frac{20}{1000}$$

$$\therefore n_b = 2$$

したがって、酸bは2価の酸であることがわかる。

以上のことから、酸aは1価の弱酸であり、酸bは2価の強酸である。選択肢の表にある3種類の酸（塩酸、酢酸、硫酸）のうち、塩酸は1価の強酸、酢酸は1価の弱酸、硫酸は2価の強酸であるから、酸aが酢酸、酸bが硫酸と決まり、答は⑥である。

[2]

解答

- 問 1 A $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
B $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

問 2 シュウ酸溶液: $5.00 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, 水酸化ナトリウム水溶液: $9.52 \times 10^{-2}\text{mol/L}$

問 3 0.762mol/L

問 4 4.35%

問 5 中和点前後の pH 変化の範囲内にフェノールフタレンの変色域が含まれているため。

解説

シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ はその質量を正確に測ることができるので、その結晶を水に溶かせば、正確な濃度がわかっている水溶液をつくることができる。このため、シュウ酸水溶液は標準溶液（濃度が正確にわかっていて、滴定の際の基準となる濃度の溶液）として用いられる。

正確な質量を測定できる理由は、①純度の高いものが得られること、②安定で成分が変化しないこと、③固体なので正確に秤量できること、が挙げられる。

*中和の分野では、シュウ酸の分子式は $(COOH)_2$ ではなく $H_2C_2O_4$ で表すことが多い。

- 問1 シュウ酸 $H_2C_2O_4$ は2価の酸、水酸化ナトリウム $NaOH$ は1価の塩基なので、1:2の物質量比で反応する。



酢酸 CH_3COOH は 1 倍の酸、 NaOH は 1 倍の塩基なので、1:1 の物質量比で反応する。



- 問2 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の式量は 126.0 であるから、0.630g を蒸留水に溶かしてつくった 100mL の水溶液のモル濃度は 0.630

$$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{の物質量 [mol]}}{\text{水溶液の体積 [L]}} = \frac{0.630}{126.0} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

このシュウ酸水溶液 10.0mL を中和するのに要した NaOH 水溶液が 10.5mL であるから、求める NaOH 水溶液の濃度を $x[\text{mol/L}]$ とすると、中和の量的関係より

$$2 \times (\text{反応したシュウ酸 } H_2C_2O_4 \text{ の物質量}) = 1 \times (\text{反応したNaOH の物質量})$$

$$2 \times 5.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times x \times \frac{10.5}{1000}$$

$$\therefore x = 9.523 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

- 問3 希釀した食酢における酢酸のモル濃度を $y[\text{mol}/\text{L}]$ とすると、反応した酢酸 CH_3COOH と NaOH の物質量について、次式が成り立つ。

$$1 \times y \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times 9.523 \times 10^{-2} \times \frac{8.00}{1000}$$

$$\therefore y = 7.618 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

食酢は 10.0 倍に希釈したので、希釀前の食酢中の酢酸のモル濃度は

$$7.618 \times 10^{-2} \times 10.0 = 0.7618 \text{ [mol/L]}$$

問4 問3で求めたように、食酢中の酢酸の濃度は 0.7618 mol/L なので、食酢 1.00 L に含まれている酢酸 CH_3COOH (分子量: 60.0) の質量は

$$0.7618 \times 60.0 = 45.70 \text{ [g]}$$

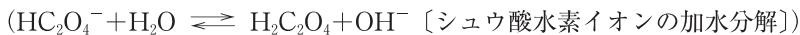
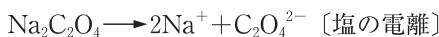
また、食酢 1.00 L の質量は、密度 1.05 g/mL より

$$1.00 \times 10^3 \times 1.05 = 1.05 \times 10^3 \text{ [g]}$$

したがって、食酢中の酢酸の質量パーセントは

$$\frac{\text{CH}_3\text{COOH の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100 = \frac{45.70}{1.05 \times 10^3} \times 100 = 4.353 [\%]$$

問5 中和滴定の指示薬は、中和点前後の急激な pH 変化（これを pH ジャンプという）の範囲内に変色域をもつものでなければならない。シュウ酸は弱酸、水酸化ナトリウムは強塩基なので、中和点では、生成したシュウ酸ナトリウムの加水分解により溶液は弱塩基性を示す。



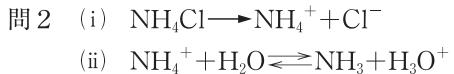
このため、指示薬としては、塩基性側に変色域のあるフェノールフタレインを用いる。なお、この中和滴定では、メチルオレンジなどのように酸性側に変色域のある物質を用いると、pH ジャンプがおこる前に変色してしまうので、指示薬には適さない。

【3】

解答

問1 a : 1.0, b : 3.3, c : 7.0, d : 10.7

ア：酸、イ：塩基



解説

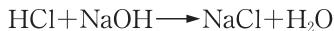
問1

a 塩酸は1価の強酸なので、0.10mol/L水溶液中での $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = 0.10 \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.10 = 1.0$$

b 0.10mol/Lの塩酸10.0mLに、0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を9.9mL加えると、次の中和反応により、塩酸の9.9mL分は中和される。



溶液の体積の変化も考慮すると、 $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = 0.10 \times \frac{10.0 - 9.9}{1000} \times \frac{1000}{10.0 + 9.9} = 5.02 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log(5.02 \times 10^{-4}) = -(\log 502 \times 10^{-6}) = 6 - 2.70 = 3.30$$

c 中和点で生じた塩化ナトリウムNaClは、強酸(HCl)と強塩基(NaOH)からなる正塩なので、加水分解しない。このため、中和点のpHは純水のpHに等しい。純水では H^+ の濃度と OH^- の濃度が等しいので、水のイオン積について

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$$

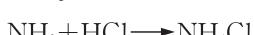
よって、pH7.0である。

d さらにNaOH水溶液を0.1mL加えたときのpHは、純水20.0mLに0.10mol/LのNaOH水溶液を0.1mL加えたときと同じであると考えてよい。よって、 $[\text{OH}^-]$ は

$$[\text{OH}^-] = 0.10 \times \frac{0.1}{1000} \times \frac{1000}{20.0 + 0.1} = 4.97 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

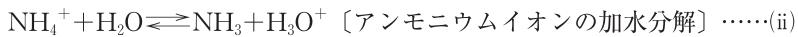
$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.97 \times 10^{-4}} \\ &= -\{\log(1.0 \times 10^{-14}) - \log(4.97 \times 10^{-4})\} = 14 + \log(497 \times 10^{-6}) \\ &= 14 - 6 + \log 497 = 8 + 2.70 = 10.7 \end{aligned}$$

ア アンモニア水に塩酸を加えていくと、中和点では塩化アンモニウム NH_4Cl の水溶液となっている。



NH_4Cl は弱塩基(NH_3)と強酸(HCl)からなる正塩であるから、その水溶液は、次のような反応により H_3O^+ が生じており、やや酸性を示す。





イ プレンステッドとローリーの酸と塩基の定義は次のようにある。

- ・酸：相手に H^+ を与える物質
- ・塩基：相手から H^+ を受け取る物質

上記の(ii)の反応において、水は、アンモニウムイオンから H^+ を受け取っている。これをブレンステッドとローリーの酸・塩基の定義にしたがって考えると、 H^+ を水に与えたアンモニウムイオン NH_4^+ が酸、 H^+ を受け取った水が塩基としてはたらいていることになる。

問2 塩を水に溶かすと、多くの場合電離して陽イオンと陰イオンを生じる。このとき、強酸から生じる陰イオン（例： Cl^- 、強酸 HCl ）や強塩基から生じる陽イオン（例： Na^+ 、強塩基 NaOH ）は水溶液中で安定であり水と反応しないが、弱酸から生じる陰イオン（例： CH_3COO^- ）や弱塩基から生じる陽イオン（例： NH_4^+ ）は水と反応し、もとの弱酸と OH^- 、またはもとの弱塩基と H^+ になる。

添削課題

解答

問1 メスフラスコ

問2 水酸化ナトリウムは空気中の水分を吸収しやすく、また二酸化炭素などと反応して炭酸ナトリウムになりやすいので、結晶の質量を正確にはかっても、その中には不純物が多く含まれるため。

問3 0.20mol/L

問4 0.97mol/L

問5 5.0×10^{-3}

解説

問1 正確な体積の溶液をつくるには、メスフラスコを用いる。メスフラスコは、標線まで液体を入れると中の液体の体積が正確に表示されている体積になるので、溶液の濃度を正確に薄めたり、標準溶液などをつくるときに用いられる。

問2 NaOHは潮解性があるので空気中の水分を吸収しやすく、また、空気中の二酸化炭素CO₂と反応してNa₂CO₃になりやすい。このため、純粋なNaOHの結晶を得ることは難しく、試薬びんから「水酸化ナトリウム」を取り出して質量を測定したとしても、その水酸化ナトリウムには不純物(H₂OやNa₂CO₃)が含まれているので、これを水に溶かして標準溶液とすることはできない(どのように厳密に質量を測定し、体積の正確にわかっている溶液をつくっても、不純物が混ざっているので、その溶液におけるNaOHの正確な濃度を知ることはできない)。

問3 シュウ酸二水和物の物質量と、その中に含まれるシュウ酸の物質量は等しい。したがって、シュウ酸二水和物(COOH)₂・2H₂O(式量126.0)6.30g中に含まれるシュウ酸(COOH)₂の物質量は $\frac{6.30}{126.0}[\text{mol}]$ である。これを水に溶かして250mL(=0.250L)としているので、

求めるモル濃度は

$$\text{モル濃度}[\text{mol}/\text{L}] = \frac{\text{溶質の物質量}[\text{mol}]}{\text{溶液の体積}[\text{L}]} = \frac{6.30}{0.250} = 0.200[\text{mol}/\text{L}]$$

問4 過不足なく中和がおこる場合には、つねに次式が成り立つ。

$$(\text{反応する H}^+ \text{の物質量}) = (\text{反応する OH}^- \text{の物質量})$$

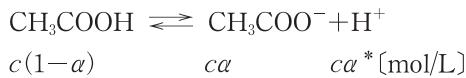
$$\therefore (\text{酸の物質量}) \times (\text{酸の価数}) = (\text{塩基の物質量}) \times (\text{塩基の価数})$$

シュウ酸は2価の酸、NaOHは1価の塩基であるから、求めるNaOH水溶液のモル濃度をx[mol/L]とすると、中和の量的関係より

$$0.20 \times \frac{25}{1000} \times 2 = x \times \frac{10.3}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 0.970[\text{mol}/\text{L}]$$

問5 酢酸は弱酸であり、水溶液中ではその一部が電離した状態にある。c[mol/L]の酢酸水溶液では、電離した状態における酢酸分子および各イオンの濃度は次のとおり。



* 通常は、水の電離により生じている H^+ は、酢酸の電離により生じている H^+ の物質量に比べてごくわずかであるため、無視して考えてよい。

ここで、酢酸の試料溶液(c)は食酢を正確に2倍に薄めたものなので、薄める前の食酢における酢酸の濃度は

$$0.40 \times 2 = 0.80 [\text{mol/L}]$$

である。pH は水素イオンのモル濃度 $[\text{H}^+]$ を用いて、 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ で表されるため、薄める前の酢酸の pH について次式が成り立つ。

$$2.4 = -\log 0.80\alpha \quad \therefore 10^{-2.4} = 0.80\alpha$$

$$\alpha = \frac{10^{-2} \times 10^{-0.4}}{0.80} = \frac{10^{-2}}{0.80 \times 2.5} = 5.0 \times 10^{-3}$$

7章 いろいろな中和滴定

問題

■演習

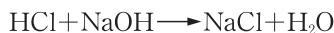
【1】

解答

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

解説

塩化水素は酸性の気体であるので、塩基性の水酸化ナトリウム水溶液に吸収される。



塩化水素と反応せずに残った水酸化ナトリウムは、シウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と中和反応する。



中和反応の量的関係より、次の関係が成り立つ。なお、シウ酸は2価の酸であるので、シウ酸の物質量を2倍にして計算する必要がある。

$$(\text{塩化水素の物質量}) + (\text{シウ酸の物質量}) \times 2 = (\text{水酸化ナトリウムの物質量})$$

よって、発生した塩化水素の物質量を x [mol] とおくと、次式が成り立つ。

$$x + 0.10 \times \frac{20}{1000} \times 2 = 0.10 \times \frac{200}{1000}$$

$$\therefore x = 1.6 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

塩化水素が発生する反応では、塩化ナトリウム 1mol から塩化水素が 1mol 発生するので、反応した塩化ナトリウムの物質量は $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ となる。

[2]

解答

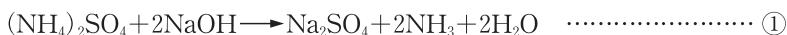
問1 中和滴定の終点においては、 NaCl と NH_4Cl の混合水溶液となっているが、このうち、 NH_4Cl が塩の加水分解により H_3O^+ を生じるため、水溶液は酸性を示す。

問2 $1.70 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

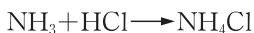
解説

問1 B溶液は、塩酸にアンモニアを吸収させた後、まだ塩酸が残っている溶液と考えることができる。この過剰の塩酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定すると、終点においては塩化ナトリウム NaCl と塩化アンモニウム NH_4Cl の混合溶液となる。これらのうち、 NH_4Cl は塩の加水分解により H_3O^+ を生じるので、水溶液は酸性を示す。

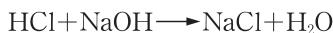
問2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液に十分量の NaOH を加えたときの反応は



であり、加熱することにより NH_3 を水溶液中から追い出すことができる。ここで発生した NH_3 を塩酸に吸収させる。



次に過剰の HCl を NaOH で中和する。



求める $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液の濃度を x [mol/L] とすると、①式より、生成した NH_3 の物質量は

$$x \times \frac{100.0}{1000} \times 2 \text{[mol]}$$

このアンモニアを 0.100mol/L の塩酸 50.0mL に吸収させ、残った塩酸を中和するのに、 0.100mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が 16.0mL 必要であった。したがって、この中和反応における量的関係は、次のようにまとめることができる。

酸	塩基
HCl : $0.100 \times \frac{50.0}{1000}$ [mol]	NH ₃ : $x \times \frac{100.0}{1000} \times 2$ [mol] NaOH : $0.100 \times \frac{16.0}{1000}$ [mol]

上記の酸、塩基がちょうど中和する。HClは1価の酸、NH₃とNaOHは1価の塩基なので
 $(\text{HCl の物質量}) \times 1 = (\text{NH}_3 \text{ の物質量}) \times 1 + (\text{NaOH の物質量}) \times 1$

$$0.100 \times \frac{50.0}{1000} = x \times \frac{100.0}{1000} \times 2 + 0.100 \times \frac{16.0}{1000}$$

$$\therefore x = 1.70 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

【3】

解答

$$(1) \quad 2V_1 - V_2 [\text{mL}]$$

$$(2) \quad \frac{2(2V_1 - V_2)}{m} [\%]$$

解説

(1) 第一中和点までにおこる反応は次の2式である。



ここで、滴定に用いた水溶液 20mL 中の NaOH の中和に要した塩酸を x [mL], Na_2CO_3 の中和に要した塩酸を y [mL] とすると、次式が成り立つ。

$$x + y = V_1 \quad \dots \quad (1)$$

Ⓐ式で生じた NaHCO_3 はさらに HCl と次のように反応し、この反応が完了した点が第二中和点である。



第一中和点から第二中和点までに要した塩酸の体積、つまり NaHCO_3 の中和に要した塩酸の体積は $(V_2 - V_1)$ [mL] であり、これはⒶ式の中和に要した塩酸の体積 y [mL] に等しいので

$$y = V_2 - V_1 \quad \dots \quad (2)$$

(1)式と(2)式より

$$x = 2V_1 - V_2 \quad [\text{mL}]$$

(2) 不純物 (Na_2CO_3) を含む結晶 m [g] 中に含まれる NaOH (式量 40.0) の質量を w [g]

とすると、この NaOH の物質量は $\frac{w}{40.0}$ [mol] である。

中和滴定には、この結晶を水に溶かして 100mL とした水溶液のうち 20mL を使っているので、この水溶液 20mL 中に含まれる NaOH の物質量は

$$\frac{w}{40.0} \times \frac{20}{100} \quad [\text{mol}]$$

であり、(1) より、この NaOH を中和するには 0.10mol/L の塩酸 $(2V_1 - V_2)$ [mL] を要しているので、中和反応した NaOH と HCl の物質量について次式が成り立つ。

$$\frac{w}{40.0} \times \frac{20}{100} = 0.10 \times \frac{2V_1 - V_2}{1000}$$

$$\therefore w = 2 \times 10^{-2} (2V_1 - V_2) \quad [\text{g}]$$

したがって、求める NaOH の質量パーセントは

$$\frac{\text{NaOH の質量}}{\text{結晶の質量}} \times 100 = \frac{w}{m} \times 100 = \frac{2 \times 10^{-2} (2V_1 - V_2)}{m} \times 100 = \frac{2(2V_1 - V_2)}{m} [\%]$$

C2J
高2東大化学



会員番号	
------	--

氏名	
----	--