

本科 2 期 10 月度

解答

Z会東大進学教室

高 2 東大化学導入



4章 酸・塩基の定義

問題

■ 演習

【1】

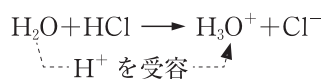
解答

- (1) 塩基
- (2) 酸

解説

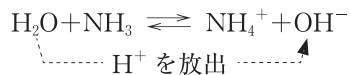
- (1) HClはH₂OにH⁺を与えている(→自身はCl⁻となる)ので酸であり、H₂OはH⁺を受け取っている(→自身はH₃O⁺となる)ので塩基である。

塩基としてのH₂O……H⁺を受け取り、H₃O⁺になる



- (2) H₂OはNH₃にH⁺を与えている(→自身はOH⁻となる)ので酸であり、NH₃はH⁺を受け取っている(→自身はNH₄⁺となる)ので塩基である。

酸としてのH₂O……H⁺を放出し、OH⁻になる



【2】

解答

- 問1 (1) 1.0×10^{-2} 倍
 (2) 1.0
 (3) 13
 問2 (1) 6.0×10^{16}
 (2) 11
 問3 2.0×10^{-2}
 問4 (2) (3) (1)

解説

問1

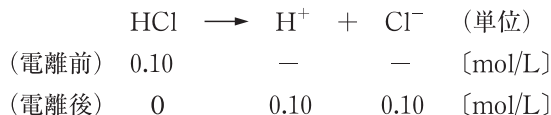
- (1) pH4.0の水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]_4$, および pH2.0の水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]_2$ は

$$[H^+]_4 = 10^{-4} [\text{mol/L}], [H^+]_2 = 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

より

$$\frac{[H^+]_4}{[H^+]_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} [\text{倍}]$$

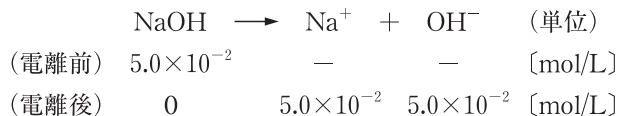
- (2) 塩酸は、塩化水素 HCl の水溶液である。HCl は強酸であり、水に溶けるとほぼ完全に電離して水素イオン H^+ と塩化物イオン Cl^- になる（強酸や強塩基の場合は、問題文にとくに断りがない場合、完全に電離していると考えてよい）ので、0.10mol/L の塩酸では



よって

$$pH = -\log[H^+] = -\log 0.10 = -\log 10^{-1.0} = 1.0$$

- (3) 水酸化ナトリウム NaOH は強塩基であり、水溶液中で完全に電離してナトリウムイオン Na^+ と水酸化物イオン OH^- になるので、 5.0×10^{-2} mol/L の NaOH 水溶液では



よって、水酸化物イオン濃度 $[OH^-] = 5.0 \times 10^{-2}$ [mol/L] である。題意より、水のイオン積 K_w について

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

が成り立つから、この水溶液中の水素イオン濃度 $[H^+]$ は、次式で求められる。

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-2}} = 2.0 \times 10^{-13} [\text{mol/L}]$$

よって、pH は

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2.0 \times 10^{-13}) = 13 - \log 2 = 13 - 0.30 = 12.7$$

問2

(1) 純水は中性なので、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ が成立している。題意より、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ であるから、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は

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

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

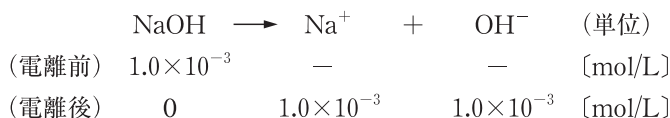
つまり、純水 1.0L 中には H^+ が $1.0 \times 10^{-7} \text{mol}$ 存在しているから、その個数は、アボガドロ数 $N = 6.02 \times 10^{23}$ より

$$1.0 \times 10^{-7} \times 6.02 \times 10^{23} = 6.02 \times 10^{16}$$

(2) $5.0 \times 10^{-2} \text{mol}/\text{L}$ の NaOH 水溶液 20mL に水を加えて全体積を 1.0L (=1000mL) にしたとき、新たに生じた NaOH 水溶液の濃度は

$$5.0 \times 10^{-2} \times \frac{20}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{L}]$$

NaOH の電離度は 1 と考えてよいので、 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{L}$ の NaOH 水溶液における、電離前後の各物質およびイオンのモル濃度は



よって

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{L}]$$

であり、これと水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ より

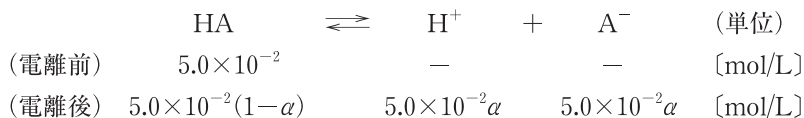
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-11} [\text{mol}/\text{L}]$$

$$\therefore \text{pH} = 11$$

問3 $5.0 \times 10^{-2} \text{mol}/\text{L}$ の 1 価の弱酸を HA と表すと、水溶液中では次のように一部が電離して水素イオン H^+ と A^- が生成している。



HA の電離度を α とすると、電離前後のそれぞれの濃度は、次のようになる。



題意より、この水溶液の $\text{pH} = 3.0$ であったことから、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{L}]$$

である。したがって、次式が成り立つ。

$$[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-2} \alpha = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-2}} = 2.0 \times 10^{-2}$$

問4 pHの小さい順, すなわち, 水素イオン濃度の大きい順に並べればよい。

(1) 水素イオン濃度は

$$1.0 \times 0.0050 = 5.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

(2) 硫酸は2価の強酸であるので, 水素イオン濃度は

$$0.010 \times 2 = 2.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

(3) 希釈した水溶液の水素イオン濃度は

$$1.0 \times \frac{10}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

これより, pHの小さい順に並べると, (2)(3)(1)となる。

【3】

解答

- (1) ②
 (2) ⑤

解説

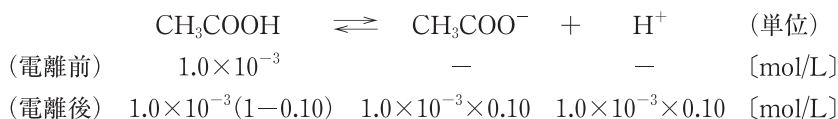
(1) 10mL の 0.10mol/L 酢酸水溶液を水で希釈して 1.0L (=1.0×10³mL) とすると、生じた酢酸水溶液の濃度は

$$0.10 \times \frac{10}{1.0 \times 10^3} = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

酢酸は弱酸なので、水溶液中では次のように一部が電離して酢酸イオン CH₃COO⁻ と水素イオン H⁺ を生じている。



与えられたグラフより、1.0×10⁻³mol/L のときの酢酸の電離度は、0.10 であるから



となる。したがって、水素イオン濃度 [H⁺] は

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \times 0.10 = 1.0 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

となり、希釈後のこの酢酸水溶液の pH は

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0 \times 10^{-4}) = 4.0 \rightarrow \text{②}$$

(2) (1) で希釈した水溶液 (1.0×10⁻³mol/L の酢酸) から 0.10mL とり、水で希釈して 10L にすると、酢酸の濃度は

$$1.0 \times 10^{-3} \times \frac{0.10}{10 \times 10^3} = 1.0 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]$$

であり、問題文の表より、酢酸の電離度は 1.0 となるが、水溶液中の水素イオン濃度 [H⁺] = 1.0×10⁻⁸[mol/L] とはならない (これだと pH=8.0 で、塩基性の水溶液となってしまふ)。酸をどんどん希釈していくと、[H⁺] = 1.0×10⁻⁷[mol/L]、つまり pH7.0 に限りなく近づいていくが、pH が 7 を越えて塩基性側になることはない。これは、酢酸の電離により生じた H⁺ (1.0×10⁻⁸mol/L) のほかに、水の電離 (H₂O ⇌ H⁺+OH⁻) により生じた H⁺ が存在するためである。 →⑤

少し詳細に検討してみよう。

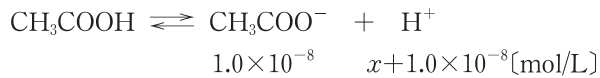
水の電離により生じる H⁺ は、どのような水溶液にも存在するが、その量はごくわずかである (酸性水溶液中では 10⁻⁷mol/L よりも少ない)。そのため、酸の電離により生じる H⁺ の濃度が大きい水溶液では無視して考える場合が多いが、このように酸の電離により生じる H⁺ の濃度がごく小さい水溶液では、水の電離により生じる H⁺ を無視できない。

1.0×10⁻⁸mol/L 酢酸水溶液において、水の電離により生じた水素イオンの濃度を

x [mol/L] とすると



より、同時に生じる OH^- の濃度も x [mol/L] である。一方、この酢酸水溶液中では酢酸分子はほぼ完全に電離しているので、酢酸分子の電離により生じた H^+ の濃度は 1.0×10^{-8} mol/L である。よって、酢酸水溶液中の H^+ と CH_3COO^- の濃度は



となる。したがって、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] より

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x + 1.0 \times 10^{-8}) \times x = 1.0 \times 10^{-14}$$

二次方程式を解くと、 $\sqrt{401} \doteq 20$ 、 $x > 0$ より

$$x = 0.95 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]} \text{ と求めることができる。}$$

pH を計算すると

$$[\text{H}^+] = 0.95 \times 10^{-7} + 1.0 \times 10^{-8} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.05 \times 10^{-7}) = 7 - \log 1.05 = 7 - 0.021 = 6.979$$

5章 中和反応と塩

問題

■ 演習

【1】

解答

- 問1 (1) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
(3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$
- 問2 (1) 塩酸：3.0, 水酸化カリウム水溶液：11.0
(2) 3.5
(3) 10.3
- 問3 (1) 2.0
(2) (a) 正, (b) 誤

解説

問1

- (1) 硝酸 HNO_3 は1価の酸, 水酸化ナトリウム NaOH は1価の塩基である。したがって, 1mol の HNO_3 と 1mol の NaOH が反応すれば, H^+ と OH^- は過不足なく反応する。
- (2) 硫酸 H_2SO_4 は2価の酸, 水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は2価の塩基である。したがって, 1mol の H_2SO_4 と 1mol の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応すれば, 2mol の H^+ と OH^- は過不足なく反応する。
- (3) 酢酸 CH_3COOH は1価の酸, 水酸化カリウム KOH は1価の塩基である。したがって, 1mol の CH_3COOH と 1mol の KOH が反応すれば, H^+ と OH^- は過不足なく反応する。

問2

- (1) 塩化水素は1価の強酸で, 電離度が1より, $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の塩酸中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

となる。したがって

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.0$$

KOH は1価の強塩基で, 電離度が1より, $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の KOH 水溶液中の水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

となる。したがって, 水のイオン積より

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-11} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0 \times 10^{-11}) = 11.0$$

(2) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の塩酸 100mL に、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の KOH 水溶液 50mL を加えると中和反応が起こるが、HCl の方が過剰であるため、 H^+ が余る。混合後に残る H^+ の物質量は

$$1.0 \times 10^{-3} \times \frac{100}{1000} - 1.0 \times 10^{-3} \times \frac{50}{1000} = 5.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

混合後の水溶液の体積は 150mL となるので、この水溶液の $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{H}^+ \text{の物質量} [\text{mol}]}{\text{水溶液の体積} [\text{L}]} = \frac{5.0 \times 10^{-5}}{150 \times 10^{-3}} = \frac{1}{3} \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log\left(\frac{1}{3} \times 10^{-3}\right) = \log 3 + 3 = 3.48$$

(3) (2) の混合溶液 (体積 150mL) に $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の KOH 水溶液 100mL を加えると、次は KOH が過剰になるため、 OH^- が余る。混合後に残る OH^- の物質量は

$$1.0 \times 10^{-3} \times \frac{100}{1000} - 5.0 \times 10^{-5} = 5.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

混合後の水溶液の体積は 250mL となるので、 $[\text{OH}^-]$ は

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{OH}^- \text{の物質量} [\text{mol}]}{\text{水溶液の体積} [\text{L}]} = \frac{5.0 \times 10^{-5}}{250 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

したがって

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-4}} \\ &= -\log(1.0 \times 10^{-14}) + \log(2.0 \times 10^{-4}) \\ &= 14 + \log 2.0 - 4 \\ &= 10 + 0.30 \\ &= 10.3 \end{aligned}$$

問3

(1) 0.10 mol/L の塩酸 500mL 中の HCl の物質量は

$$0.10 \times \frac{500}{1000} = 5.0 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

である。また、1.6g の水酸化ナトリウム NaOH (式量 40) の物質量は

$$\frac{1.6}{40} = 4.0 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

である。したがって、これらを混合すると、 H^+ と OH^- が $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ずつ中和反応し、 H^+ が

$$5.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-2} = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

残る。さらにこれに水を加えて 1.0L とするので、最終的に得られた水溶液中の $[\text{H}^+]$ は

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

$$\therefore \text{pH} = 2.0$$

(2)

(a) pH 2 の塩酸中の $[H^+]$ は $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, pH12 の NaOH 水溶液中の $[OH^-]$ は

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-12}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

これらを同体積ずつ混合すると過不足なく中和し、NaCl 水溶液となる。NaCl は強酸と強塩基から生成する正塩なので、その水溶液は中性である。よって pH は 7 となり、この記述は正しい。

(b) pH 4 の塩酸 ($[H^+]; 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), pH12 の NaOH 水溶液 ($[OH^-]; 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) を v [L] ずつ混合するとして、次のように考える。

$$\text{pH 4 の塩酸 } v[\text{L}] \text{ に含まれる } H^+ \text{ の物質質量} = 1 \times 10^{-4} \times v [\text{mol}]$$

$$\text{pH12 の NaOH 水溶液 } v[\text{L}] \text{ に含まれる } OH^- \text{ の物質質量} = 1.0 \times 10^{-2} \times v [\text{mol}]$$

よって、 OH^- が過剰であり、また混合後の溶液の体積は $2v$ [L] であるから、 OH^- の濃度は

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-2}v - 1.0 \times 10^{-4}v}{2v} = \frac{9.9 \times 10^{-3}}{2} [\text{mol/L}]$$

したがって、 $[H^+]$ は次のように計算される。

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{\frac{9.9 \times 10^{-3}}{2}} = 2.02 \times 10^{-12} \div 2.0 \times 10^{-12} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2 \times 10^{-12}) = 12 - \log 2 = 12 - 0.30 = 11.7$$

この記述は、誤りである。

【2】

解答

問1 (1) 酸性塩； NaHCO_3 、 NaHSO_4 、塩基性塩； $\text{CaCl}(\text{OH})$

(2) NaHSO_4 、 NH_4Cl

問2 6

問3 (1) $2\text{HCl} + \text{MgO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

問4 (1) $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$

(2) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$

解説

問1

(1) 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 は、炭酸 H_2CO_3 と水酸化ナトリウム NaOH の塩である。炭酸の H^+ が残っているので、酸性塩である。

硫酸ナトリウム Na_2SO_4 は、硫酸 H_2SO_4 と NaOH の塩であり、酸の H^+ 、塩基の OH^- はすべて置換されているので、正塩である。

塩化水酸化カルシウム $\text{CaCl}(\text{OH})$ は、塩化水素 HCl と水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の塩である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の OH^- が残っているので、塩基性塩である。

硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 は、硫酸 H_2SO_4 と NaOH の塩である。硫酸の H^+ が残っているので、酸性塩である。

塩化アンモニウム NH_4Cl は、塩化水素 HCl とアンモニア NH_3 の塩である。酸の H^+ 、塩基の OH^- はすべて置換されているので、正塩である。

(2) 5種類の塩のうち、その水溶液が酸性を示すものは、強酸と強塩基からなる酸性塩の硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 、および強酸と弱塩基の塩である塩化アンモニウム NH_4Cl である。

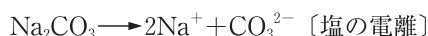
問2

A 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 は、弱酸である炭酸 H_2CO_3 と強塩基である水酸化ナトリウム NaOH の塩であり、炭酸の水素が残っている酸性塩である。水に溶かすと次のように加水分解して弱塩基性を示す*。



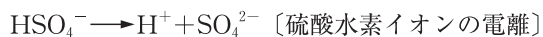
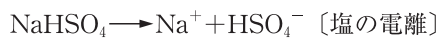
* HCO_3^- の電離 ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) はごくわずかしき起こらないので、無視してよい。

B 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 も弱酸である H_2CO_3 と強塩基である NaOH の塩であるが、炭酸の水素が残っていないので、正塩である。水に溶かすと次のように加水分解して塩基性を示す。

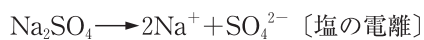


C 硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 は、強酸である硫酸 H_2SO_4 と強塩基である NaOH の塩

であり、硫酸の水素が残っている酸性塩である。水に溶かすと次のように電離して酸性を示す。



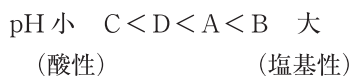
D 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 も強酸である H_2SO_4 と強塩基である NaOH の塩であるが、硫酸の水素が残っていない。水に溶かすと次のように電離するが、生じたイオンはともに加水分解も電離もしないので、液性はほぼ中性 (pH7.0) である。



以上より、A～Dを酸性が強いものから順に並べると



となる。水溶液の pH は、数値が7以上に大きくなるほど塩基性が強くなり、数値が7以下に小さくなるほど酸性が強くなる。したがって、pHの大小関係は



となり、「6」が該当する。

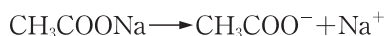
【3】

解答

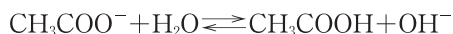
問1 C > A > B

問2 (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

(2) 酢酸と水酸化ナトリウムの中和により生じた酢酸ナトリウムは水溶液中で次のように電離している。



ここで酢酸イオンは次のように水と反応し、水酸化物イオンを生じる。



このため、混合水溶液は弱塩基性を示す。

(3) $1.0 \times 10^{-2}\%$

解説

問1

A HClは強酸であり、ほぼ完全に電離するので、0.10mol/Lの塩酸の $[\text{H}^+]$ は0.10mol/Lである。

B 混合後の水溶液中における $[\text{H}^+]$ は

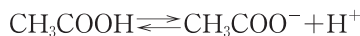
$$[\text{H}^+] = (\text{HClの電離により生じたH}^+\text{の濃度 } [\text{H}^+]_{\text{HCl}}) + (\text{酢酸の電離により生じたH}^+\text{の濃度 } [\text{H}^+]_{\text{酢酸}})$$

と考えることができる。HClは強酸であり、混合前も混合後も、ほぼ完全に電離していると考えてよい。0.10mol/Lの塩酸(H^+ の濃度は0.10mol/L)を同体積の酢酸と混合しているので

$$[\text{H}^+]_{\text{HCl}} = \frac{0.10}{2} [\text{mol/L}]$$

とみなせる。

一方、酢酸は弱酸なので、水溶液中では次のように一部が電離し、水素イオン H^+ と酢酸イオン CH_3COO^- を生じている。



したがって

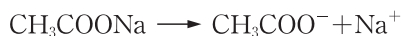
$$[\text{H}^+]_{\text{酢酸}} < \frac{0.10}{2} [\text{mol/L}]$$

となる。混合後の $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{酢酸}} = \frac{0.10}{2} + [\text{H}^+]_{\text{酢酸}}$$

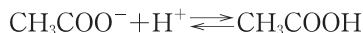
よって、 $0.050 < [\text{H}^+] < 0.10$

C HClは強酸なので、ほぼ完全に電離する。酢酸ナトリウムも完全に電離し、酢酸イオン CH_3COO^- とナトリウムイオン Na^+ とを生成する。



生成した酢酸イオンの一部は水溶液中の H^+ と反応して酢酸分子となる(\rightarrow HClの電離

により生じた H^+ が消費されると考えることができる)。



したがって、水溶液中の $[\text{H}^+]$ は

$[\text{H}^+] = (\text{HClの電離により生じる } \text{H}^+ \text{の濃度}) - (\text{酢酸イオンと反応した } \text{H}^+ \text{の濃度})$
とみなせる。

塩酸 10mL と酢酸ナトリウム水溶液 10mL を混合して体積 20mL の水溶液になったと考えると

$$(\text{塩酸の電離により生じる } \text{H}^+ \text{の濃度}) = 0.4 \times \frac{10}{20}$$

$$0 < (\text{酢酸イオンと反応した } \text{H}^+ \text{の濃度}) < 0.1 \times \frac{10}{20}$$

であるから

$$(0.4 - 0.1) \times \frac{10}{20} < [\text{H}^+] < 0.4 \times \frac{10}{20}$$

$$\therefore 0.15 < [\text{H}^+] < 0.2$$

以上より、A、B、C の水素イオン濃度は高い順に、 $C > A > B$ となる。

問2

(3) 酢酸、水酸化ナトリウムともに反応前の物質量は

$$0.20 \times \frac{500}{1000} = 0.10 [\text{mol}]$$

中和の化学反応式から、酢酸ナトリウムは 0.10mol 生成することがわかる。水溶液の pH が 9.0 であることから、 $[\text{OH}^-]$ は、水のイオン積より

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-9}} = 1.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

加水分解のイオン反応式より、酢酸イオン 1 mol が完全に加水分解すると、 OH^- は 1mol 生成するから、求める値は

$$\frac{1.0 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100 = 1.0 \times 10^{-2} [\%]$$

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。

・中に入れ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増えたり減ったりするため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合がある。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インを指示薬として用いることができる。フェノールフタレインは、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（**オ**）、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（**キ**）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。

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

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

$$\therefore n_a = 1$$

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 0.762 mol/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イ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る、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 $(\text{COOH})_2$ ではなく $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で表すことも多い。

問1 シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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の物質比で反応する。



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



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

$$\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{の物質質量}[\text{mol}]}{\text{水溶液の体積}[\text{L}]} = \frac{0.630}{126.0} = \frac{0.630}{100 \times 10^{-3}} = 5.00 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

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

$2 \times (\text{反応したシュウ酸 } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{の物質質量}) = 1 \times (\text{反応したNaOHの物質質量})$

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

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

問3 希釈した食酢における酢酸のモル濃度を $y[\text{mol/L}]$ とすると、反応した酢酸 CH_3COOH と NaOH の物質質量について、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、希釈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 0.7618mol/L なので、食酢 1.00L に含まれている酢酸 CH_3COOH (分子量: 60.0) の質量は

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

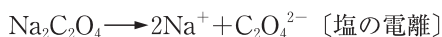
また、食酢 1.00 L の質量は、密度 1.05g/mL より

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

したがって、食酢中の酢酸の質量パーセントは

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

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

問2 (i) $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

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

解説

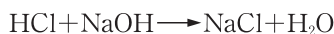
問1

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

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

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

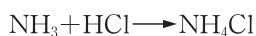
よって, pH 7.0 である。

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

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

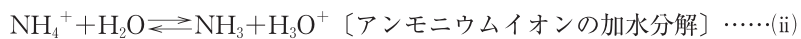
$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.97 \times 10^{-4}} \\ &= -\{\log(1.0 \times 10^{-14}) - \log(4.97 \times 10^{-4})\} = 14 + \log(497 \times 10^{-6}) \\ &= 14 - 6 + \log 497 = 8 + 2.70 = 10.7 \end{aligned}$$

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 ブレンステッドとローリーの酸と塩基の定義は次のようである。

- ・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っていることになる。

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時に用いられる。

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 CO_2 と反応して Na_2CO_3 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 (H_2O や Na_2CO_3) 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ため、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質量と、その中に含まれるシュウ酸の物質質量は等しい。したがって、シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (式量 126.0) 6.30g 中に含まれるシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ の物質質量は $\frac{6.30}{126.0}$ [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

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

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。

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

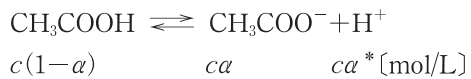
$$\therefore (\text{酸の物質質量}) \times (\text{酸の価数}) = (\text{塩基の物質質量}) \times (\text{塩基の価数})$$

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

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

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

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

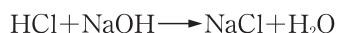
【1】

解答

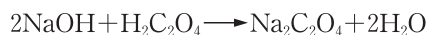
$$1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

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、シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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、シュウ酸は2価の酸であるので、シュウ酸の物質量を2倍にして計算する必要がある。

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

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

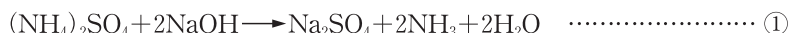
問1 中和滴定の終点においては、NaClとNH₄Clの混合水溶液となっているが、このうち、NH₄Clが塩の加水分解によりH₃O⁺を生じるため、水溶液は酸性を示す。

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

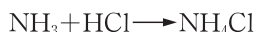
解説

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NH₄Clの混合溶液となる。これらのうち、NH₄Clは塩の加水分解によりH₃O⁺を生じるので、水溶液は酸性を示す。

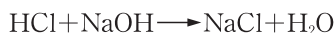
問2 (NH₄)₂SO₄水溶液に十分量のNaOHを加えたときの反応は



であり、加熱することによりNH₃を水溶液中から追い出すことができる。ここで発生したNH₃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(NH₄)₂SO₄水溶液の濃度をx [mol/L] とすると、①式より、生成したNH₃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 ; $0.100 \times \frac{50.0}{1000} [\text{mol}]$	NH ₃ ; $x \times \frac{100.0}{1000} \times 2 [\text{mol}]$ NaOH ; $0.100 \times \frac{16.0}{1000} [\text{mol}]$

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
(HClの物質量)×1 = (NH₃の物質量)×1 + (NaOHの物質量)×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) $2V_1 - V_2$ [mL]

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

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。

$$x + y = V_1 \quad \text{Ⓐ} \quad (1)$$

Ⓐ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

$$y = V_2 - V_1 \quad \text{Ⓑ} \quad (2)$$

(1)式と(2)式より

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

(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

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

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。

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

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

したがって、求める NaOH の質量パーセントは

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



会員番号	
------	--

氏名	
----	--