5章 中和反応と塩

要点

重要ポイント1 中和反応

(1) 中和反応の定義

中和反応はアレーニウスの考え方、およびブレンステッド・ローリーの考え方で次のように 定義される。

・アレーニウスの考え方:酸の放出した H^+ と塩基の放出した OH^- との反応 H^++OH^- → H_0O

・ブレンステッド・ローリーの考え方:酸から塩基への水素イオン H^+ の移動反応

酸と塩基が反応して、互いにその性質をうち消しあう変化を**中和**といい、その反応を**中和反応**という。このとき水とともに生じるイオン性の化合物を塩という。たとえば、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液とを混合すると、次の反応が起こる。

塩は、酸の H^+ を塩基の陽イオン(金属イオンやアンモニウムイオン NH_4^+ など)で置換してできる化合物、または塩基の OH^- を酸の陰イオンで置換してできる化合物である。

(2) 中和反応の量的関係

酸と塩基が過不足なく中和するためには、酸の放出する H^+ の物質量と、塩基の受け取る H^+ の物質量(塩基の放出する OH^- の物質量)とが等しくなければならない。酸・塩基の各 $1 \mod m$ が放出したり受け取ったりできる H^+ の物質量とは、酸、塩基の価数であるから、n [価] の酸 a [mol] と n' [価] の塩基 b [mol] とが完全に中和すると次式が成立する。

(酸が放出する H^+ の物質量)(塩基が受け取る H^+ の物質量)

$$a \times n = b \times n'$$

強酸と弱酸とでは、電離度が異なるので、同じ価数、同じ濃度であっても、水溶液中で実際に生じている H^+ の量は異なる。しかし、ここへ塩基を加えると、中和反応が起こるにつれて H^+ が減少するとともに、酸の電離が進み、弱酸でも電離度に関係なく上記の関係式が成立する。 さて、c [mol/L] のn [価] の酸の水溶液 v [mL] と、c' [mol/L] のn' [価] の塩基の水溶液 v' [mL] との中和反応では、上式から次の関係式が得られる(中和の公式)。

$$c \times \frac{v}{1000} \times n = c' \times \frac{v'}{1000} \times n'$$

■確認問題 中和反応

濃度不明の水酸化カルシウム水溶液 10mL を中和するのに、0.10mol/L の塩酸が 15mL 必要であった。この水酸化カルシウム水溶液の濃度は何 mol/L か。有効数字 2 桁で答えよ。

■解答

 7.5×10^{-2} mol/L

■解説

中和の反応式は

$$Ca(OH)_2+2HC1 \longrightarrow CaCl_2+2H_2O$$

 $1 \, \text{mol} : 2 \, \text{mol}$

になる。 $Ca(OH)_2$ は2価の塩基,HClは1価の酸ゆえ, $Ca(OH)_2$ の濃度をx〔mol/L〕とすると次式が成立する。

$$x \times \frac{10}{1000} \times 2 = 0.10 \times \frac{15}{1000} \times 1$$

$$x = 7.5 \times 10^{-2} \text{(mol/L)}$$

■別解

物質量の比より求めてもよい。

Ca(OH)₂: HCl= 1:
$$2 = x \times \frac{10}{1000}$$
: $0.10 \times \frac{15}{1000}$

$$\therefore x = 7.5 \times 10^{-2} \text{(mol/L)}$$

重要ポイント2 塩

(1) 塩の分類

酸の H^+ , 塩基の OH^- がすべて置換されてできた塩を**正塩**, 2価以上の酸の H^+ の一部が置換されずに残っている塩を**酸性塩**, また,2価以上の塩基の OH^- の一部が置換されずに残っている塩を**塩基性塩**という。塩の分類における正塩,酸性塩,塩基性塩の名称は,あとに述べるように,塩の水溶液の液性(中性・酸性など)とは無関係である。

分類	例
正塩	塩化ナトリウム NaCl,硝酸アンモニウム NH4NO3,
	炭酸カルシウム CaCO₃,塩化鉄(Ⅲ)FeCl₃
酸性塩	硫酸水素ナトリウム NaHSO4,炭酸水素ナトリウム NaHCO3,
	リン酸二水素ナトリウム NaH₂PO₄,炭酸水素カルシウム Ca(HCO₃)₂
塩基性塩	塩化水酸化カルシウム CaCl(OH),塩化水酸化銅(Ⅱ)CuCl(OH)

また、塩には次のように2種以上の化合物がさらに結合してできていると考えられるものもある。

- ① 複塩 2種以上の塩が一定の割合で化合してできた塩で、水に溶かすとその成分塩と同じ 種類のイオンに電離するものをいう。
 - (例) $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (カリウムミョウバン), $CaCl(ClO) \cdot H_2O$ (さらし粉)
- ② **錯塩** 錯イオンを含む塩(錯イオンは中心金属が分子またはイオンと配位結合してできたイオンで、次の例のように化学式に []を用いて表す)。
 - (例) [Cu(NH₃)₄]SO₄ (テトラアンミン銅(Ⅱ)硫酸塩) K₄[Fe(CN)₆] (ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム)

塩は、酸と塩基との中和反応だけではなく、酸性酸化物と塩基性酸化物との反応や、金属と 非金属単体との反応、金属と酸や塩基との反応および塩と塩との反応などによっても生成する。

							瑥			
酸	+	塩基	HC1	+	NaOH	-	NaCl	+ H ₂ O		
酸	+	塩基性酸化物	2HC1	+	MgO	-	MgCl_2	$+$ H_2O		
酸	+	金属単体	2HC1	+	Zn	-	$ZnCl_2$	$+$ H_2		
酸性酸化物	y +	塩基	CO_2	+	2NaOH	-	Na_2CO_3	+ H ₂ O		
酸性酸化物	y +	塩基性酸化物	CO_2	+	CaO	-	$CaCO_3$			
非金属単体	+ 2	塩基	Cl_2	+	2NaOH	-	NaCl+NaClO	$+$ H_2O		
非金属単体	+ 2	金属単体	S	+	Fe		FeS			

塩の生成する反応

■確認問題 塩の生成と分類

次の化学反応式の左辺を参考にして、反応によって生じる塩の化学式を示せ。またそれ ぞれの塩が正塩、酸性塩、塩基性塩のいずれに分類されるかを答えよ。

- (1) $2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow$
- (2) $CaCO_3+H_2O+CO_2 \longrightarrow$
- (3) 2Al+3H₂SO₄ \longrightarrow
- (4) $Na_2CO_3+BaCl_2$

■解答

- (1) Ca(CH₃COO)₂, 正塩
- (2) Ca(HCO₃)₂,酸性塩
- (3) Al₂(SO₄)₃, 正塩
- (4) NaCl, 正塩, BaCO3, 正塩

■解説

反応式の各物質の係数比や、イオンの価数に注目して化学式を表すこと。各反応式はそれぞ れ次のようになる。

(1) 酸と塩基の反応である。

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

(2) 塩と酸の反応である。石灰水に CO_2 を吹き込むと $CaCO_3$ が生じて白濁するが、さらに吹き込むとこの反応が起こって透明な溶液になる。

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

(3) 金属単体と酸の反応である。

$$2A1+3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2$$

(4) 塩と塩の反応である。難溶性の BaCO₃ が沈殿する。

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow 2NaCl + BaCO_3$$

(2) 塩の水溶液の pH

塩の水溶液の液性は中性とは限らない。

塩が水に溶けて電離した際に、弱酸の陰イオンや弱塩基の陽イオンを生じる場合には、これらのイオンの一部が溶媒の水と反応する。たとえば、酢酸ナトリウム CH_3COONa や塩化アンモニウム NH_4Cl などの塩では、電離で生じた弱酸の陰イオン CH_3COO^- や弱塩基の陽イオン NH_4^+ が、それぞれ次のように水と反応する。

 $CH_3COO^- + H_2O \Longrightarrow CH_3COOH + OH^-$

 $NH_4^+ + H_2O \Longrightarrow NH_3 + H_3O^+$

このような反応を**塩の加水分解**といい、この反応の結果、液中の OH^- や H_3O^+ が増えるため、 CH_3COONa 水溶液は塩基性を、 NH_4Cl 水溶液は酸性を示すことになる。これらの例で Na^+ や Cl^- は、それぞれ強塩基のNaOH から生じる陽イオン、強酸のHCl から生じる陰イオンに相当し、加水分解は起こさない。

以上のような考えに基づいて、塩の水溶液の液性は次のように要約される。

- ① <u>強酸と強塩基から生じた塩</u> 電離で生じたイオンは加水分解しないので、正塩の水溶液は中性、酸性塩の水溶液は酸性を示す。
 - (例)NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ などの正塩→**中性**

NaHSO₄ などの酸性塩→電離して Na⁺, H⁺, SO₄²⁻ を生じ, H⁺ が増えるので, **酸性**

- ② 強酸と弱塩基から生じた塩 電離で生じた弱塩基の陽イオンが加水分解するので酸性。
 - (例) NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ →酸性
- ③ 弱酸と強塩基から生じた塩 電離で生じた弱酸の陰イオンが加水分解するので塩基性。
 - (例) Na₂CO₃, NaHCO₃, CH₂COONa など→塩基性

 $NaHCO_3$ は酸性塩であるが、その水溶液は塩基性を示す。これは、電離で生じた HCO_3^- が次のように加水分解するためである。

 $HCO_3^- + H_2O \Longrightarrow H_2CO_3 + OH^-$

 $NaHCO_3$ (酸性塩)が塩基性を示すように、<u>塩の分類名と水溶液の液性は関係がない</u>。 HSO_4^- と HCO_3^- は、両方とも酸性塩から電離するイオンであるが、 H_2SO_4 が強酸であるため、 HSO_4^- はさらに電離して酸性を示し、 H_2CO_3 は弱酸であるため、 HCO_3^- は加水分解して塩基性を示す。

- ④ <u>弱酸と弱塩基から生じた塩</u> 電離で生じた陰陽両イオンが加水分解するので、全体として はほぼ中性になるのが一般的である。
 - (例) CH₃COONH₄, (NH₄)₂CO₃ など→**ほぼ中性**

■確認問題 塩の水溶液

次の(ア)~(オ)の塩の水溶液の液性を答えよ。

(ア) NaHS (イ) $CuSO_4$ (ウ) KI (エ) $KHSO_4$ (オ) Na_2SO_3

■解答

- (ア) 塩基性
- (イ) 酸性
- (ウ) 中性
- (エ) 酸性
- (オ) 塩基性

■解説

(ア) H_S(弱酸)と NaOH(強塩基)からできた酸性塩である。加水分解により塩基性を示 す。

$$HS^-+H_2O \Longrightarrow H_2S+OH^-$$

(イ) H_2SO_4 (強酸) と $Cu(OH)_2$ (弱塩基) からできた正塩である。加水分解により酸性を 示す。

$$Cu^{2+} + 2H_2O - Cu(OH)_2 + 2H^+$$

正確には、水溶液中で水が水和した Cu²⁺ が次のように加水分解をして酸性を示す。

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}+H_2O \Longrightarrow [Cu(OH)(H_2O)_3]^{+}+H_3O^{+}$$

- (ウ) HI(強酸)とKOH(強塩基)からできた正塩である。よって中性を示す。
- (エ) H_2SO_4 (強酸) と KOH (強塩基) からできた酸性塩である。 HSO_4 の電離により酸性 を示す。

$$HSO_4^- \longrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

(オ) H₂SO₃(弱酸)と NaOH(強塩基)からできた正塩である。加水分解により塩基性を 示す。

$$SO_3^{2-} + H_2O \Longrightarrow HSO_3^{-} + OH^{-}$$

 $(HSO_3^{-} + H_2O \Longrightarrow H_2SO_3 + OH^{-})$