


入門化学 1 3

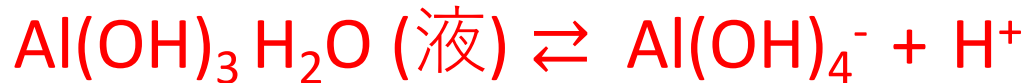
第 3 章 第 4 節 酸と塩基

- 
1. 酸と塩基
  2. 水素イオン濃度とpH
  3. 中和反応と塩

# 7月8日課題の説明

水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ が弱酸として働く場合（水分子 $\text{H}_2\text{O}$ と反応して水素イオン $\text{H}^+$ を放出）と弱塩基として働く場合（水中でアルミニウムイオン $\text{Al}^{3+}$ と水酸化物イオン $\text{OH}^-$ に電離）の化学反応式をそれぞれ示しなさい。

# (1) 弱酸として働く場合



平衡状態におけるpHを計算すると

$$[\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+] = 4 \times 10^{-13}$$

$$[\text{Al(OH)}_4^-] = [\text{H}^+] \text{ なので}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 4 \times 10^{-13}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4} \times \sqrt{10^{-13}} = 2 \times 10^{-6.5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 2 + 6.5 = 6.5 - 0.3010 = 6.2$$

# (1) 補足 $\text{Al(OH)}_4^-$ イオンの濃度

$$[\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+] = 4 \times 10^{-13}$$

$$\log([\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+]) = \log(4 \times 10^{-13})$$

$$\log [\text{Al(OH)}_4^-] = \log(4 \times 10^{-13}) - \log [\text{H}^+]$$

$$= -12.4 - \log [\text{H}^+]$$

$$= \text{pH} - 12.4$$

pH が高いほど  $\text{Al(OH)}_4^-$  イオンの濃度は増大する。  
この反応はアルカリ性側で進行する。

## (2) 弱塩基として働く場合



平衡状態におけるpHを計算すると

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 5 \times 10^{-33}$$

$$3[\text{Al}^{3+}] = [\text{OH}^-] \text{ だから}$$

$$[\text{OH}^-]^4 / 3 = 5 \times 10^{-33}$$

$$4 \log [\text{OH}^-] = \log (5 \times 10^{-33} \times 3) = 1.18 - 33 = -31.8$$

$$\log [\text{OH}^-] = -7.95 \quad \log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14 \text{ だから}$$

$$\log [\text{H}^+] = -6.05 \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 6.05$$

## (2) 補足 $\text{Al}^{3+}$ イオンの濃度

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 5 \times 10^{-33}$$

$$\log([\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3) = \log(5 \times 10^{-33}) = -32.3$$

$$\log[\text{Al}^{3+}] = -32.3 - 3 \times \log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ だから}$$

$$\log [\text{OH}^-] = -14 - \log [\text{H}^+] \text{ を代入すると}$$

$$\log[\text{Al}^{3+}] = -32.3 - 3 \times (-14 - \log [\text{H}^+])$$

$$= 9.7 + (3 \times \log [\text{H}^+])$$

$$= 9.7 - 3\text{pH}$$

$[\text{Al}^{3+}]$  イオン濃度はpHが低いほど増大する。

この反応は酸性側で進行する。

# 入門化学13 酸と塩基



タチギボウシ 7月9日野草園



オオウバユリ 7月10日帯広の森

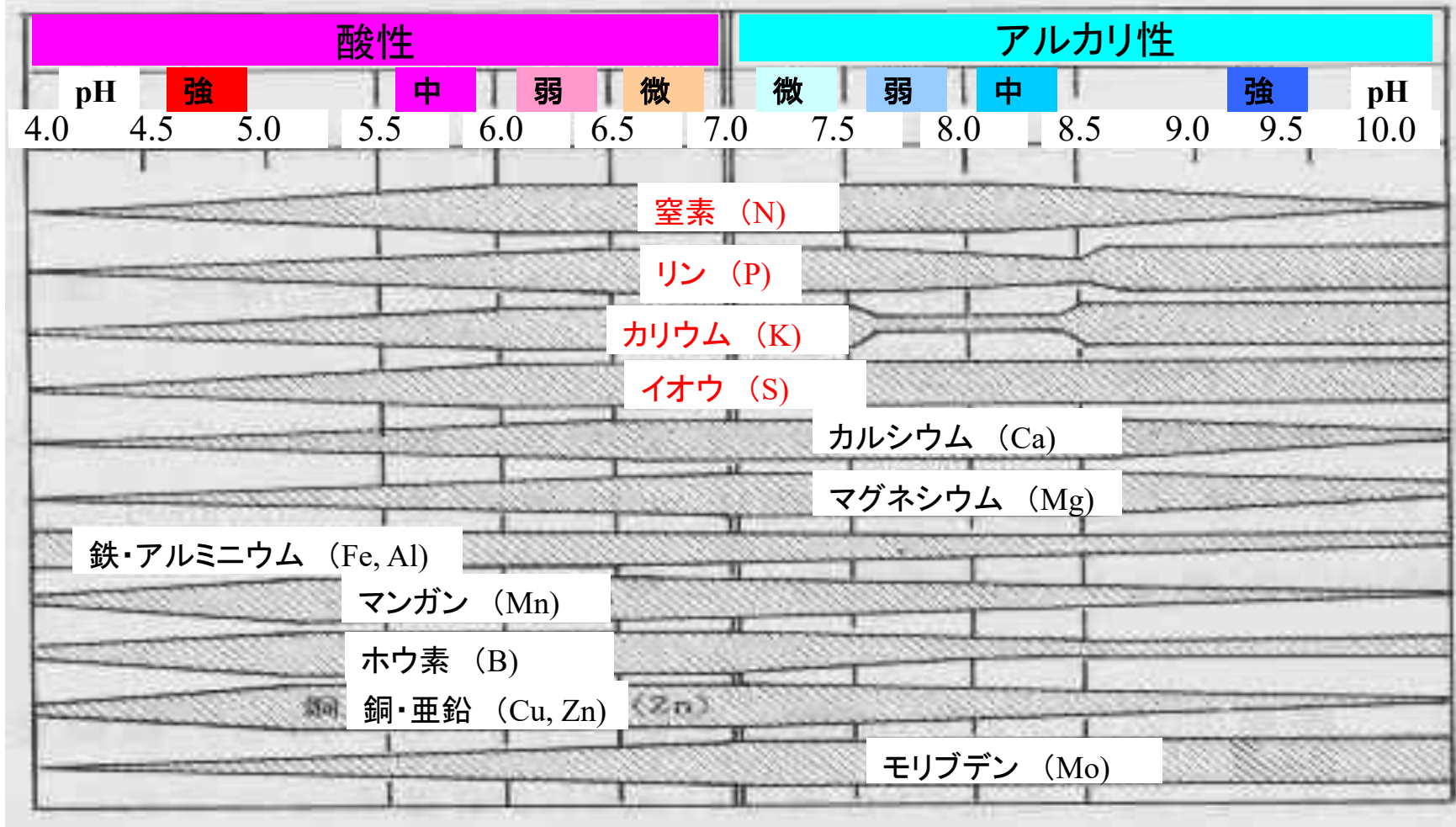
# pH

$$= -\log (H^+)$$





# 土壌のpHと植物養分の可給性



農業においても土のpHを適切に保つことが大切。

# 水素イオン濃度とpH

## 水の電離と水のイオン積

- 純粋な水は、わずかながら電離して電離平衡になっている。



- 化学平衡の法則から、次の関係が得られる。

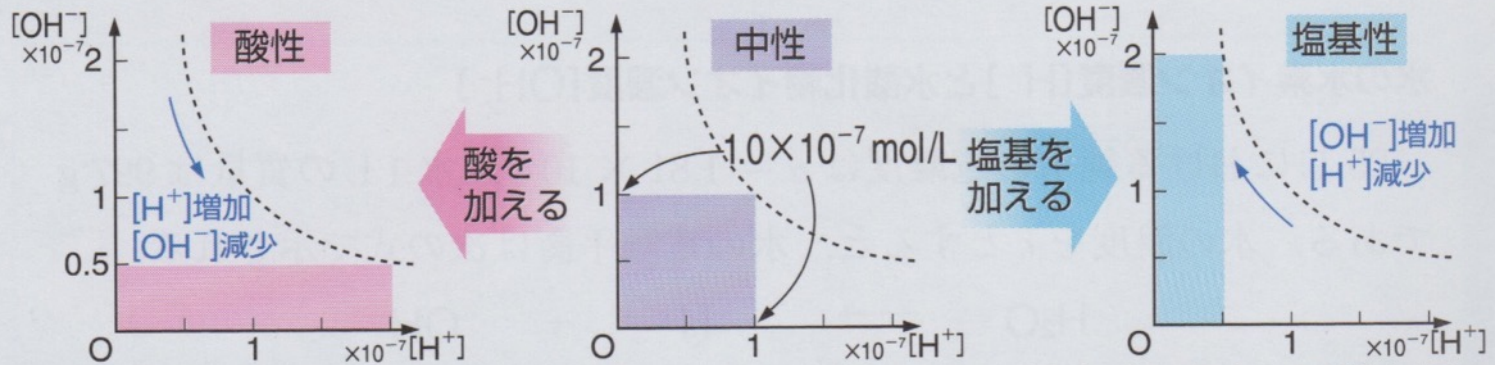
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] [\text{OH}^-] &= K_w \\ &= 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \end{aligned}$$

$K_w$  を水のイオン積という。

# 水溶液の $[H^+]$ と $[OH^-]$ の関係



# 水溶液の $[H^+]$ と $[OH^-]$ の関係



酸や塩基を加えても、 $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  (25°C) の関係を保っている。すなわち、酸性、中性、塩基性のいずれも図の面積は一定である。

図5 水溶液の $[H^+]$ と $[OH^-]$ の関係

# 水のイオン積と温度

水が電離する反応は吸熱反応である。



熱が加わって温度が高くなると、

平衡移動の原理（ルシャトリエの原理 p.146）により、平衡は右に移動するので、電離が起これやすくなる。すなわち水のイオン積は温度が高くなるほど大きくなる。

$$\text{温度 } 10^\circ\text{C}, K_w = 2.917 \times 10^{-15}$$

$$\text{温度 } 25^\circ\text{C}, K_w = 1.007 \times 10^{-14}$$

$$\text{温度 } 50^\circ\text{C}, K_w = 5.470 \times 10^{-14}$$

# 水素イオン濃度とpH

水に酸や塩基を加えたとき、 $[H^+]$  と  $[OH^-]$  の値は、一方が増加すると他方は減少して、水のイオン積は一定に保たれている。

したがって、水溶液の酸性、塩基性の程度を、水素イオン濃度  $[H^+]$  を用いて表すことができる。

# 水素イオン指数 pH

- 水素イオン濃度  $[H^+]$  は非常に小さい値になることが多く、また、酸性溶液から塩基性溶液にわたって値が大きく変化する。
- この変化を表すのに水素イオン濃度の常用対数を用いると便利である。

$$pH = -\log [H^+]$$

- この数値をpH（ピーエイチ）または水素イオン指数という。ペーハーという呼び方も使われていた。

# 酸・塩基の濃度変化とpHの変化

酸の濃度が10倍になると、 $b = 10 a$

( $a$  は最初の水素イオン濃度、 $b$  はその10倍)

$$\text{pH} = -\log b = -\log (10 a) = -(\log 10 + \log a)$$

$$= -(1 + \log a) = -1 - \log a : \text{pH は 1 低くなる。}$$

酸の濃度が10分の1になると、 $c = a/10$

( $a$  は最初の水素イオン濃度、 $c$  はその10分の1)

$$\text{pH} = -\log c = -\log (a/10) = -\{\log (1/10) + \log a\}$$

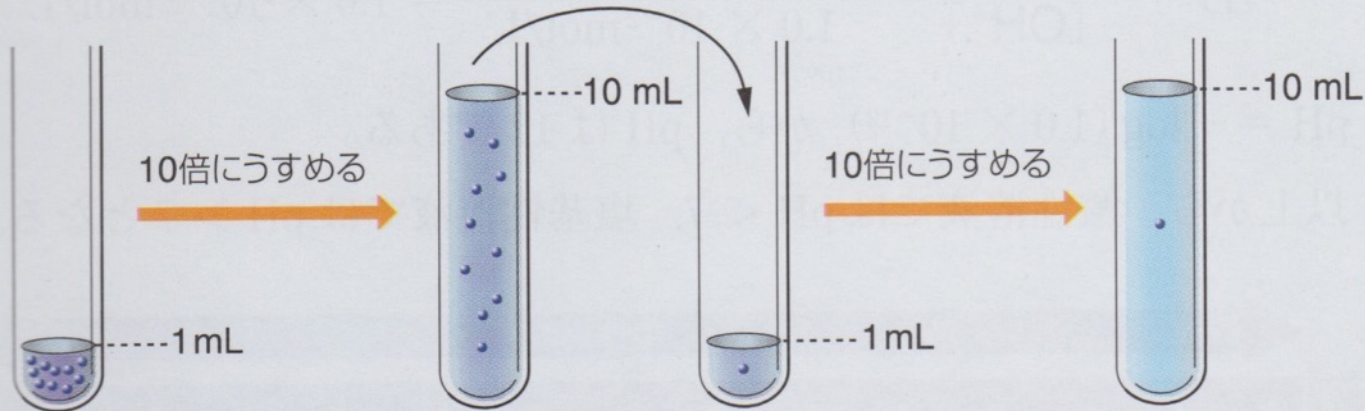
$$= -(-1 + \log a) = +1 - \log a : \text{pH は 1 高くなる。}$$



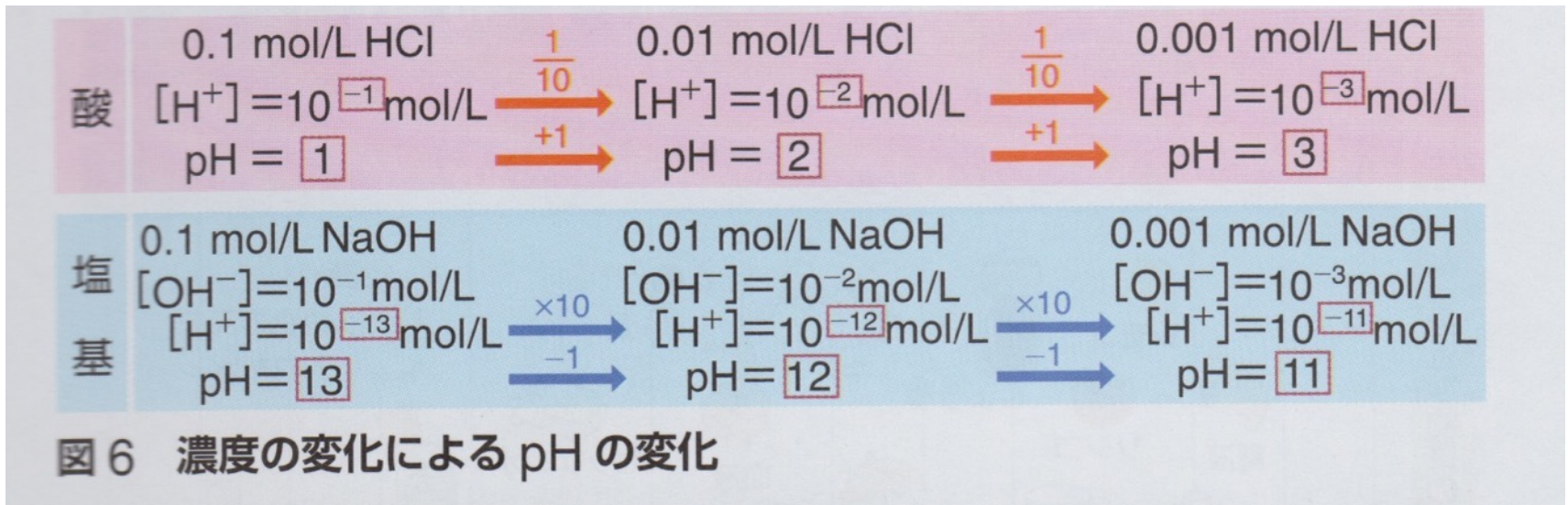
# 酸・塩基の濃度変化とpHの変化

■ 酸・塩基の濃度変化と pH の変化      酸の濃度が  $\frac{1}{10}$  ( $[H^+]$  が  $\frac{1}{10}$ )  
になると, pH は 1 大きくなる。

塩基の濃度が  $\frac{1}{10}$  ( $[H^+]$  が 10 倍) になると, pH は 1 小さくなる。



# 濃度の変化によるpHの変化



# 参考：常用対数の計算

$10^a = b$  のとき、 $a$  を  $b$  の常用対数といい、  
 $a = \log b$  と表す。

$$\log 10^x = x, \quad -\log 10^{-n} = n$$

$$-\log 10^0 = 0, \quad -\log 10^{-1} = 1$$

$$\log (a \times b) = \log a + \log b$$

$$\log (a/b) = \log a - \log b$$

$$\log a^n = n \log a$$

# 酸性・塩基性水溶液のpH

## 0.01 mol/L の塩酸水溶液のpH :

塩化水素はこの水溶液中で完全に解離しているから、  
 $[H^+] = 0.01 \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (0.01) = -(-2) = 2$$

## 0.01 mol/L のNaOH水溶液のpH :

NaOHはこの水溶液中で完全に解離しているから、  
 $[OH^-] = 0.01 \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H^+] = -\log \left( \frac{K_w}{[OH^-]} \right) = -(\log K_w - \log [OH^-]) \\ &= -\{\log K_w - \log (0.01)\} = -\{\log K_w + 2\} = -\{-14 + 2\} = 12 \end{aligned}$$

# 身近な物質のpH

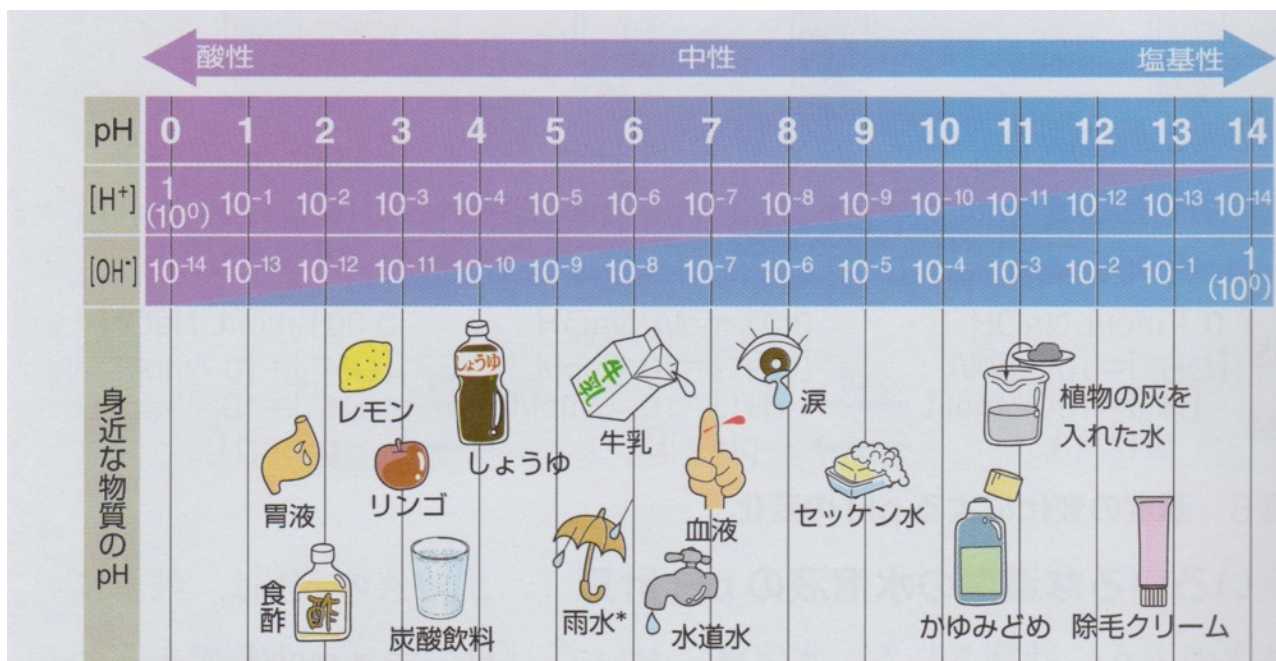


図7 身近な物質のpH(25°C)

\* pH = 5.6 程度。それよりも酸性の強い雨を酸性雨とよぶ。

# pH と指示薬

pH の変化によって色が変化する酸塩基指示薬は、多くの場合、弱酸またはその塩である。

弱酸を  $H(A)$  で表すと、



酸を加えると  $H^+$  が増えるので反応は左側に進み、 $H(A)$  が増える。

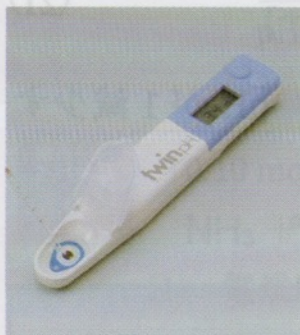
塩基を加えると、 $OH^-$  と反応して  $H^+$  が減少するので、反応は右に進み、 $(A)^-$  が増える。

$H(A)$  と  $(A)^-$  は色が違うので、指示薬として使うことができる。

# よく使われるpH指示薬

指示薬	変色域のpH	酸性の色	アルカリ性 の色
メチルオレンジ	3.1 ~ 4.4	赤橙	黄橙
メチルレッド	4.4 ~ 6.2	赤	黄
ブロムチモール ブルー (BTB)	6.0 ~ 7.6	黄	青
フェノールフ タレイン	8.0 ~ 9.8	無色透明	赤

# pHの測定。指示薬と変色域。

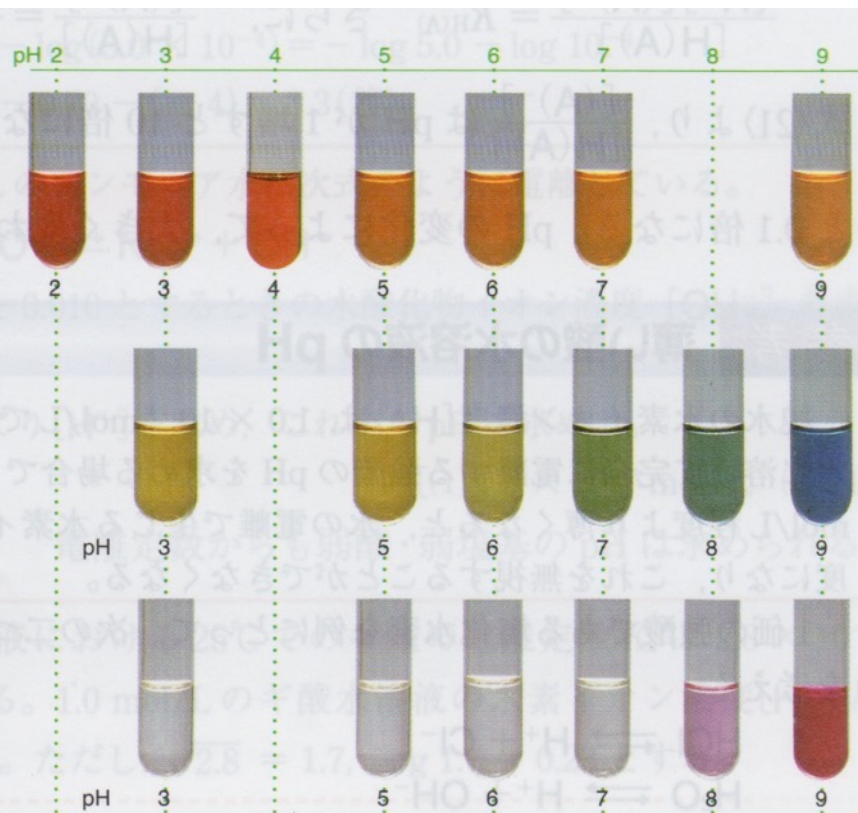


pHメーター 水溶液中にガラス電極を浸すと、pHの値が表示される。



pH試験紙 色の変化により、pHのおよその値がわかる。

図8 pHの測定



上段：メチルオレンジ

変色域 pH 3.1 ~ 4.4

中段：BTB(プロモチモールブルー)

変色域 pH 6.0 ~ 7.6

下段：フェノールフタレイン

変色域 pH 8.0 ~ 9.8

図9 指示薬と変色域



# pHメーターによる水溶液のpHの測定

水溶液のpHの測定は、**pHメーター**によって行う。

pHを測定するためには、3種類の電極が使われている。

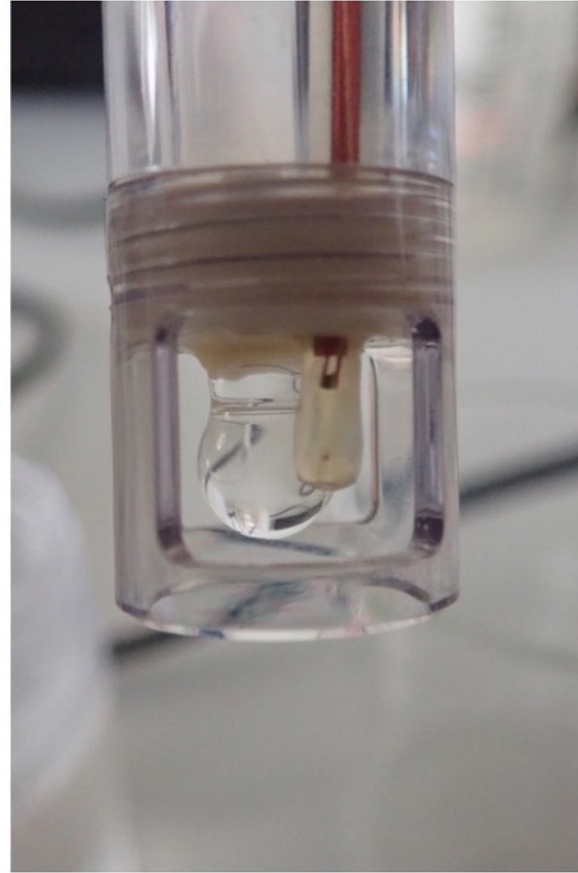
**ガラス電極**：センサー部は薄いガラス膜で内側には一定濃度の塩酸が入っている。ガラス膜の内と外で水素イオン濃度が異なると電位差が生じる。

**比較電極**：測定液のpHにかかわらず一定の電位を示す電極：銀・塩化銀電極やカロメル( $\text{Hg} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )電極が用いられる。

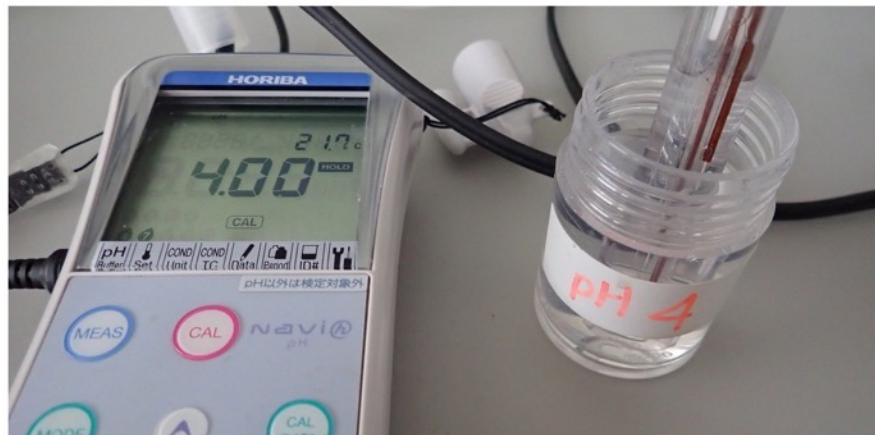
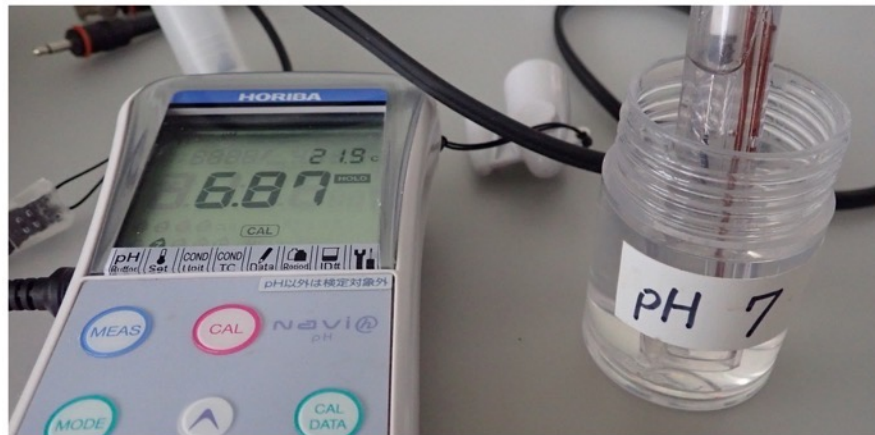
**温度補償電極**：測定液の温度による電位差の違いを補償する。

複数の電極を1本にまとめた**複合電極**もある。

# pH 電極



# pHメーターの校正



# pHメーターの校正

pHメーターの電極は測定条件の変化に対して非常に敏感なので、**使用のたびに校正しなくてはならない。**

校正のためには、pHが変化しにくい**緩衝液**を用いる。

**pH 7** リン酸緩衝液

**pH 4** フタル酸緩衝液（酸性側の校正）

**pH 9** ホウ酸緩衝液（アルカリ性側の校正）

電極内部のKCL溶液（飽和または3.33 mol/L）の量も毎回チェックし補充する。

# 中和反応と塩

p.173

- 酸と塩基が反応し、それぞれの性質を打ち消し合うことを中和という。
- 中和とは、酸から生じた $\text{H}^+$ が、塩基から生じた $\text{OH}^-$ と結合し、水が生成する反応といえる。
- この反応の反応熱は中和熱とよばれ、発熱をともなう。
- $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl}$  (塩) +  $\text{H}_2\text{O}$  + 中和熱
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4$  (塩) +  $2\text{H}_2\text{O}$  + 中和熱
- イオン反応式でしめすと、 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

# 塩の種類

分類	酸性塩	正塩	塩基性塩
例	$\text{NaHSO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{MgCl(OH)}$
	$\text{NaHCO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{CuCl(OH)}$
	$\text{KHSO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{CaCl(OH)}$

$\text{NaHSO}_4$ のように、酸のHが残っている塩を酸性塩という。また、 $\text{MgCl(OH)}$ のように、塩基のOHが残っている塩を塩基性塩という。 $\text{NaCl}$ のように、酸のHも塩基のOHも残っていない塩を正塩という。

ただし、その水溶液の酸性・塩基性とは必ずしも一致しない。

# 問 6 リン酸とNaOHの反応

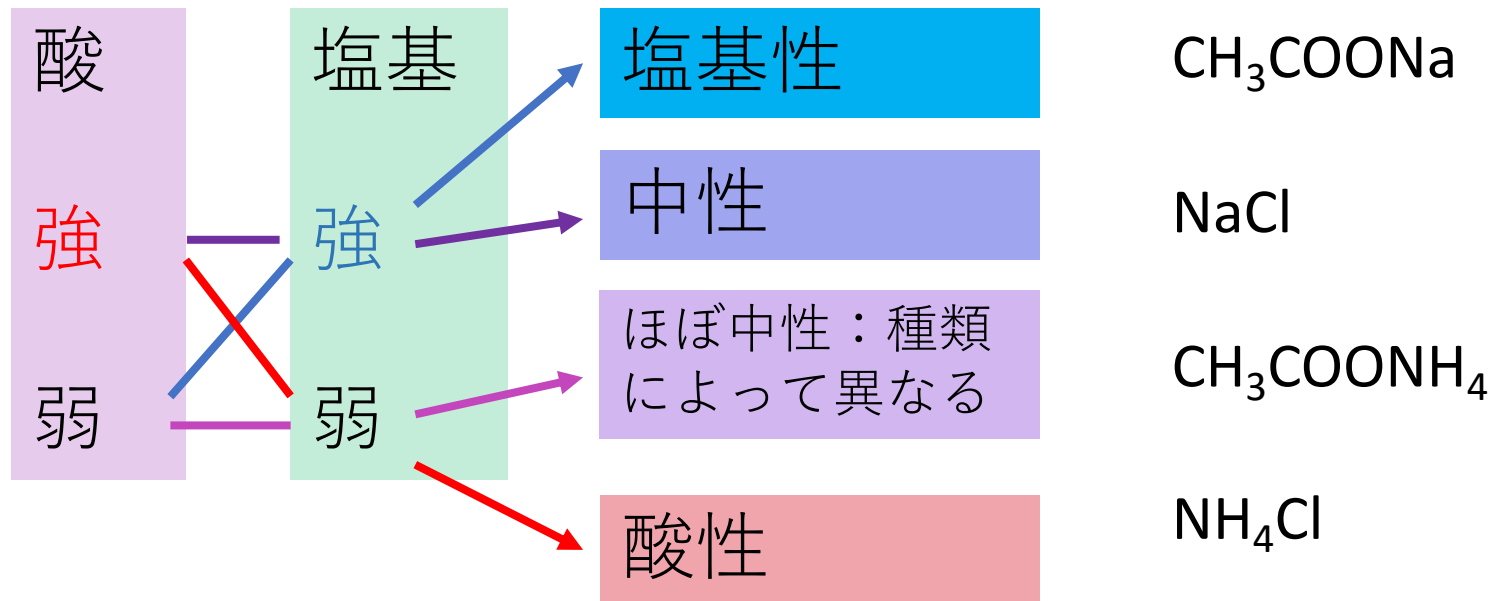
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na H}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2 \text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3 \text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  
- $\text{Na H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
- $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
- $\text{Na}_3 \text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

# 塩の水溶液の性質 p174 図11

正塩の成分

水溶液の性質

例

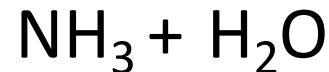
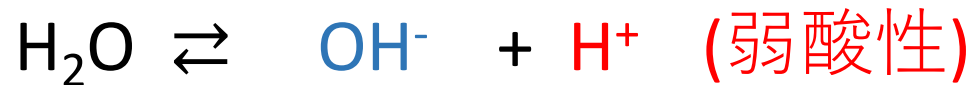




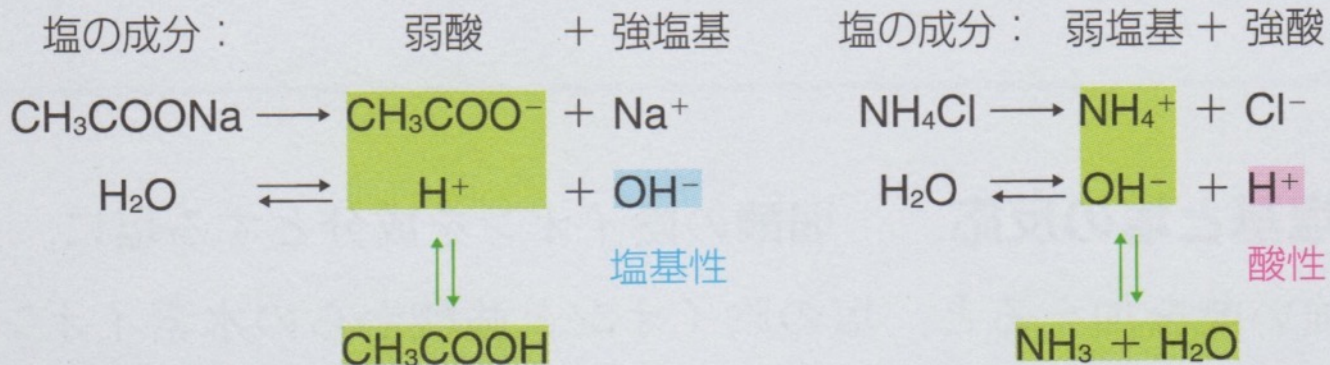
問 7 次の塩の水溶液の性質は、  
酸性・中性・塩基性のどれか？

	塩	正塩の成分		水溶液の性質
(1)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	弱塩基	強酸	?
(2)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	強塩基	弱酸	?
(3)	$\text{NaNO}_3$	強塩基	強酸	?

# 塩の加水分解と平衡移動



# 塩の加水分解



緑色で示した電離平衡  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  は,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  の方向にかたよっている。右辺の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  および  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  は解離したままで残るので, 水溶液はそれぞれ塩基性や酸性を示すことになる。

図 12 塩の加水分解

# 中和反応の量的関係

p.177

酸や塩基はその強さに関係なく、次のことがいえる。

a 価の酸の 1 mol は、a mol の  $\text{H}^+$  を放出することができる。

b 価の塩基の 1 mol は、b mol の  $\text{OH}^-$  を放出することができる。

濃度  $c$  mol/L の a 価の酸  $V$  mL と、濃度  $c'$  mol/L の b 価の塩基  $V'$  mL がちょうど中和したとすると、

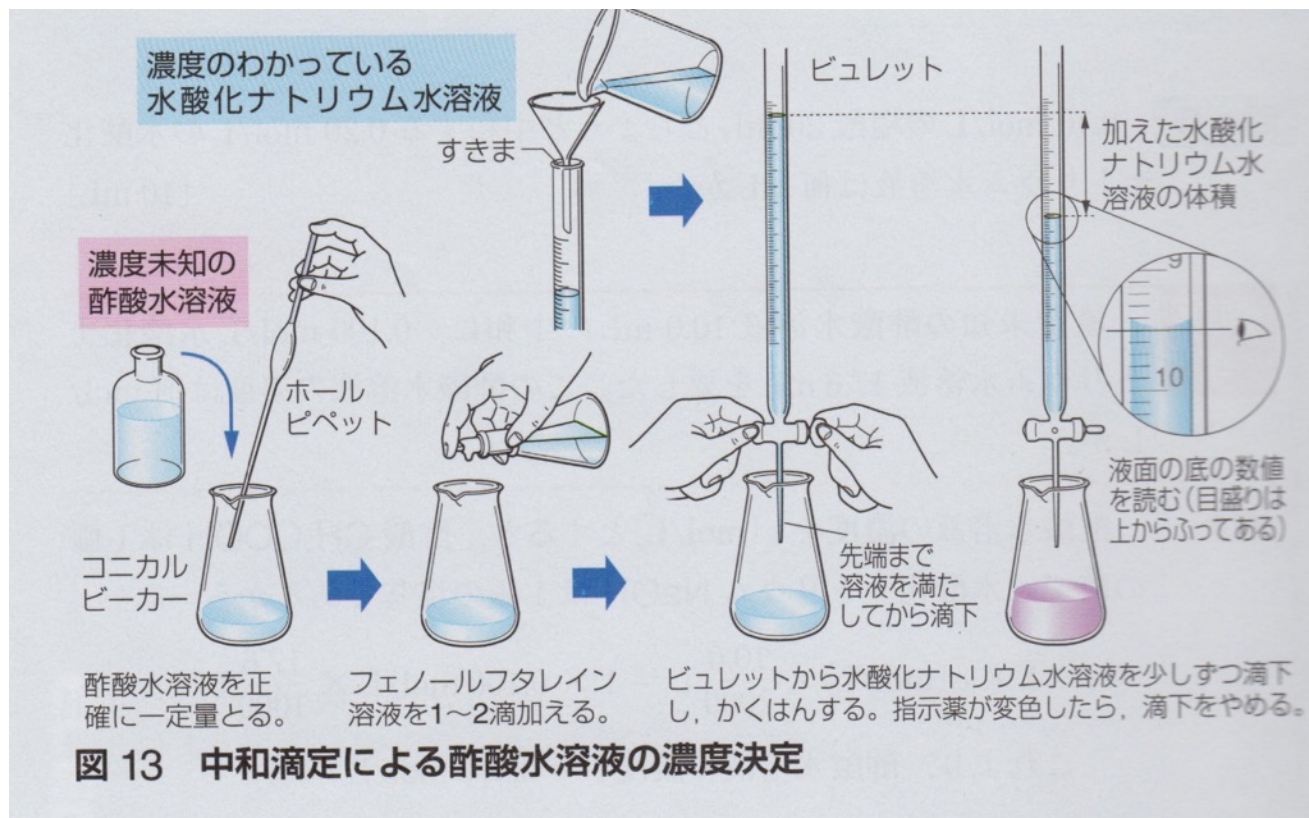
酸からの  $\text{H}^+$  (mol) = 塩基からの  $\text{OH}^-$  (mol)

$$acV = bc'V'$$

# 中和滴定 p. 178 図13

- 酸と塩基のどちらか一方の濃度がわかっているならば、中和の量的関係を利用して、中和に要した体積の測定から、もう一方の水溶液の濃度を求めることができる。このような操作を中和滴定という。
- 図13 および p.179 参考「中和滴定に使用する器具の扱い方」を参照すること。
- 酸化・還元滴定も含めて「容量分析」ともいう。

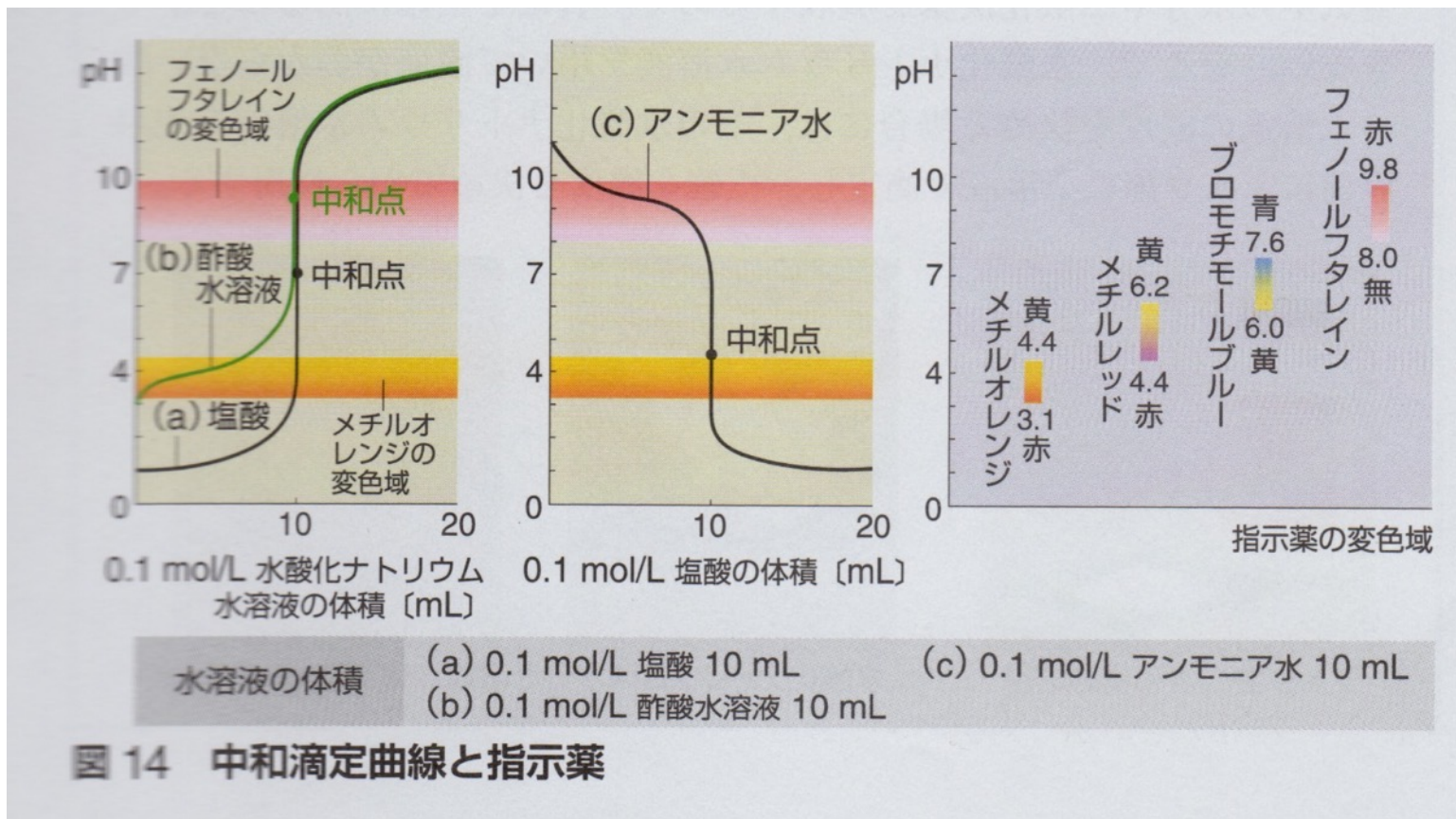
# 中和滴定による酢酸水溶液の濃度測定



# 滴定曲線

- 中和滴定で、加えた酸または塩基の水溶液の体積と、混合水溶液の  $\text{pH}$  との関係を示したグラフを滴定曲線または中和滴定曲線という。
- 中和が完結する点を中和点といい、中和点付近で  $\text{pH}$  が激しく変化する。

# 中和滴定曲線と指示薬





# 中和点を知るための指示薬 (1)

p.179 下 図14(a)

- 強酸と強塩基が反応する場合、pH が3～10の間で急激に変化する。
- したがって、指示薬はメチルオレンジ（変色域 pH 3.1～4.4）でも、フェノールフタレイン（変色域 pH 8.0～9.8）でも、その変色により正確に中和点を知ることができる。

# 中和点を知るための指示薬 (2)

p.179 下 図14 (b)

- 弱酸（酢酸）を強塩基 (NaOH) で滴定する場合、pH がよりアルカリ性側の6～10の間で急激に変化する。
- この場合、メチルオレンジ（変色域 pH 3.1 ～ 4.4）の色は既に変化しているので指示薬として使えない。フェノールフタレイン（変色域 pH 8.0 ～ 9.8）は指示薬として使うことができる。

# 中和点を知るための指示薬 (3)

p.179 下 図14 (c)

- 弱塩基（アンモニア水）を強酸（HCl）で滴定する場合、pH がより酸性側の2～8の間で急激に変化する。
- この場合、フェノールフタレイン（変色域 pH 8.0～9.8）の色は既に変化しているので指示薬として使えない。メチルオレンジ（変色域 pH 3.1～4.4）は指示薬として使うことができる。

# 濃度が正確にわかっている水溶液

濃度が正確にわかっている酸または塩基の水溶液をつくることはなかなか難しい。

塩酸：揮発しやすい。取り扱いが危険。

硫酸：空気中の水分を吸収しやすい。危険。

水酸化ナトリウム：空気中の水分や二酸化炭素を吸収しやすい。

# シュウ酸二水和物を標準物質とする方法 未知濃度のアルカリ性水溶液の標定

シュウ酸二水和物  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を標準物質として用いる。シュウ酸二水和物は安定な固体であり、質量を正確にはかることができる。

既知濃度のシュウ酸二水和物の標準溶液を正確に調整する。126.1 g/mol

この標準溶液一定量をコニカルビーカーにとり、フェノールフタレイン指示薬数滴を加える。

これを未知濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定して、その濃度を正確に決定する。

# シュウ酸二水和物による標定の計算方法

濃度  $c$  mol/L の  $a$  価の酸  $V$  mL と、濃度  $c'$  mol/L の  $b$  価の塩基  $V'$  mL がちょうど中和したとすると、

酸からの  $H^+$  (mol) = 塩基からの  $OH^-$  (mol)

$$acV = bc'V'$$

シュウ酸二水和物  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  は 2 価の酸なので  $a = 2$ 。

$c'$  が未知なので、

$$c' = \frac{2cV}{bV'}$$

0.1 mol/L のシュウ酸二水和物 10 mL を中和するのに  $V'$  mL の NaOH 水溶液を要した。  $b = 1$  なので、この NaOH 水溶液の濃度  $c'$  は、

$$c' = \frac{2 \times 0.1 \times 10}{1 \times V'}$$

# 炭酸ナトリウムを標準物質とする方法 未知濃度の酸性水溶液の標定

無水炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )を標準物質として用いる。無水炭酸ナトリウムは $110^\circ\text{C}$ で1時間乾燥しデシケータ中で放冷しておく。

既知濃度の炭酸ナトリウムの標準溶液を正確に調整する。 $105.99\text{ g/mol}$

この標準溶液一定量をコニカルビーカーにとり、メチルレッド指示薬数滴を加える。

これを未知濃度の塩酸水溶液または硫酸水溶液で滴定して、その濃度を正確に決定する。

# 炭酸ナトリウムによる標定の計算方法

濃度  $c$  mol/L の  $a$  価の酸  $V$  mL と、濃度  $c'$  mol/L の  $b$  価の塩基  $V'$  mL がちょうど中和したとすると、

$$\text{酸からの } \text{H}^+ \text{ (mol)} = \text{塩基からの } \text{OH}^- \text{ (mol)}$$
$$acV = bc'V'$$

炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) は 2 価の塩基なので  $b = 2$ 。

$c$  が未知なので、

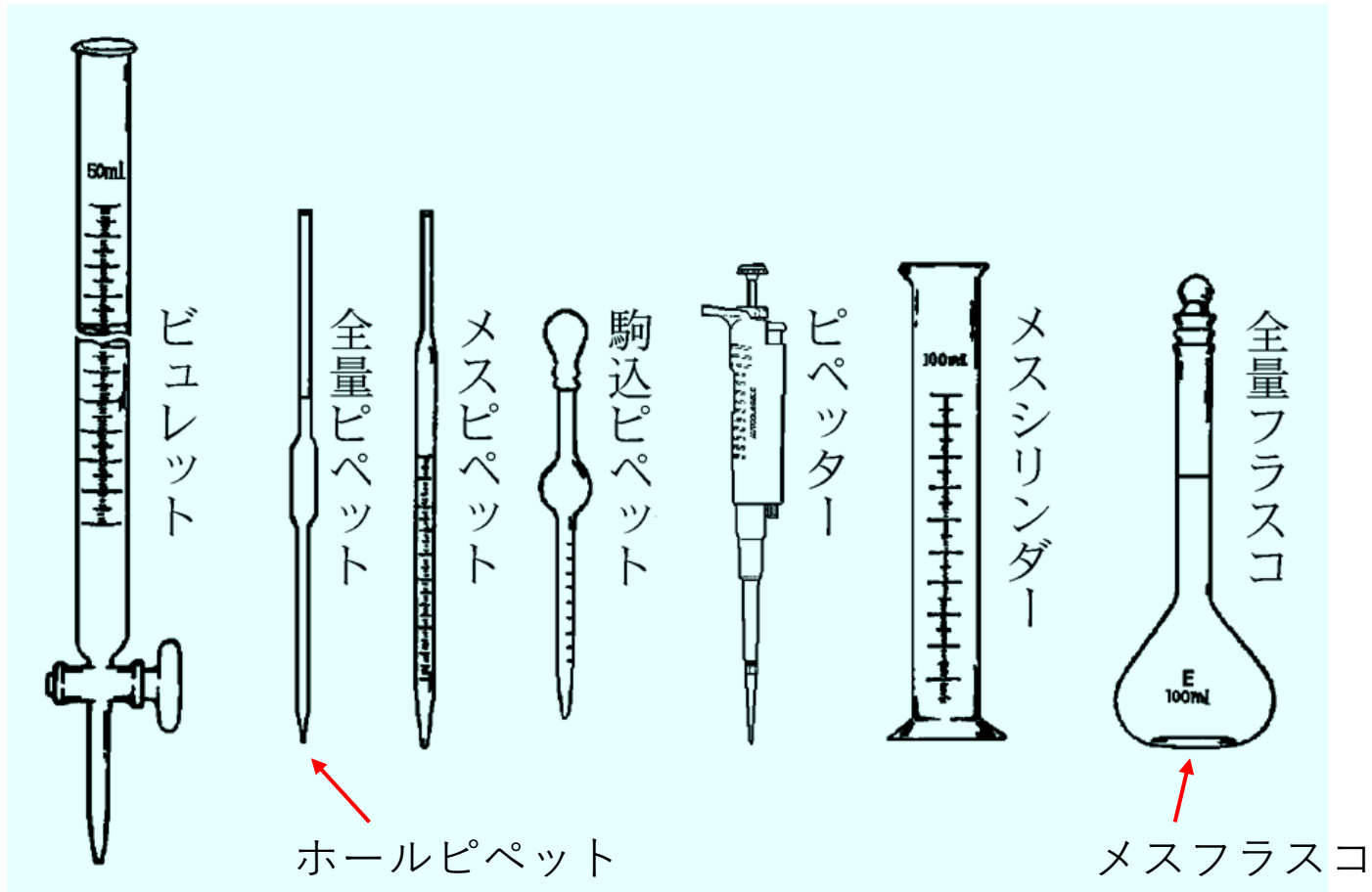
$$c = \frac{2c'V'}{aV}$$

0.1 mol/L の炭酸ナトリウム 10 mL を中和するのに  $V$  mL の塩酸水溶液を要した。  $a = 1$  なので、この塩酸水溶液の濃度  $c$  は、

$$c = \frac{2 \times 0.1 \times 10}{1 \times V}$$



# 容量分析用の器具一覧



# 容量分析用の器具 1

以下、器具10まで、摂南大学薬学部のホームページの図を使わせて頂きました。 <http://www.setsunan.ac.jp/~p-jisshu/kiguzuroku2.htm>



秤量瓶

時計皿

ホットハンド

標準試薬などを正確に計りとるために用いる。

# 容量分析用の器具 2



メスフラスコ

試薬の容量を正確に合わせるために用いる。  
決まった容量だけ。

# 容量分析用の器具 3



## 試薬瓶

試薬を保存するために用いる。

アルカリ性の試薬を保存するとすり合わせの栓がとれなくなるので注意。

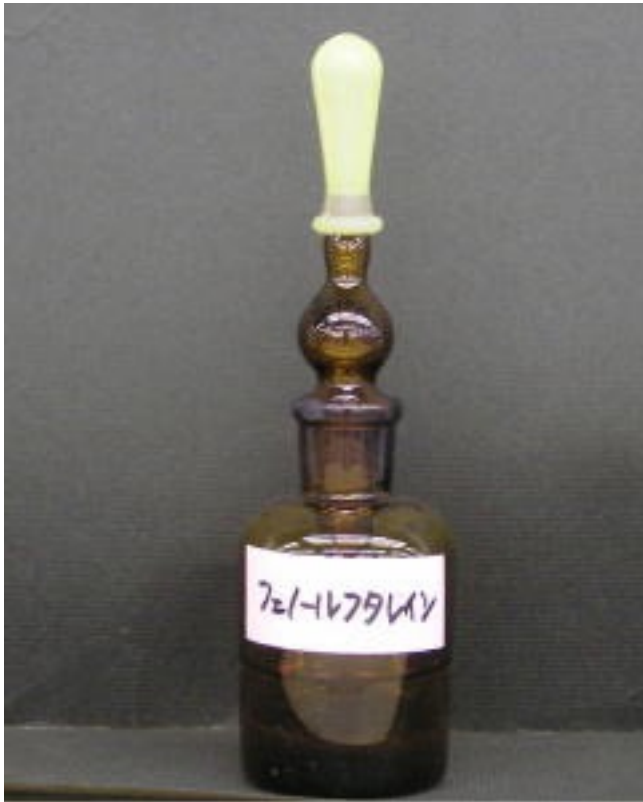
# 容量分析用の器具 4



## メスシリンダー

溶液の容量を測るための器具。任意の容量を測ることができるが、精度はメスフラスコよりも劣る。

# 容量分析用の器具 5



滴瓶

指示薬などの溶液をスポイトで吸い上げて、少量滴下するのに用いる。

# 容量分析用の器具 6

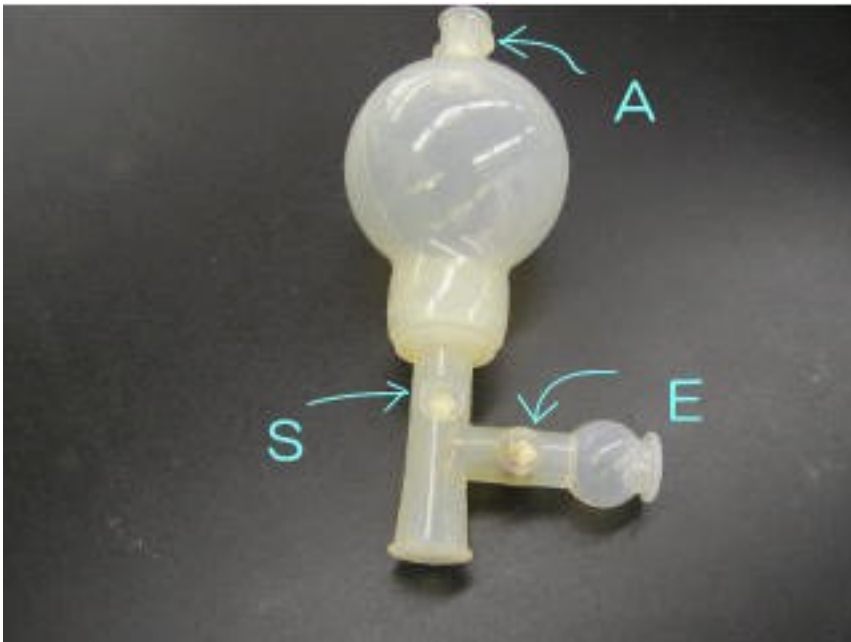


ホールピペットと  
メスピペット

溶液を正確に一定量測り  
とるために用いる。ホー  
ルピペットは一定の容量  
しか測れないが非常に正  
確。

メスピペットは任意の容  
量を測れるが精度は劣る。

# 容量分析用の器具 7



安全ピペッター

ピペットに取り付けて、  
危険な溶液を安全に吸い  
上げるために用いる。

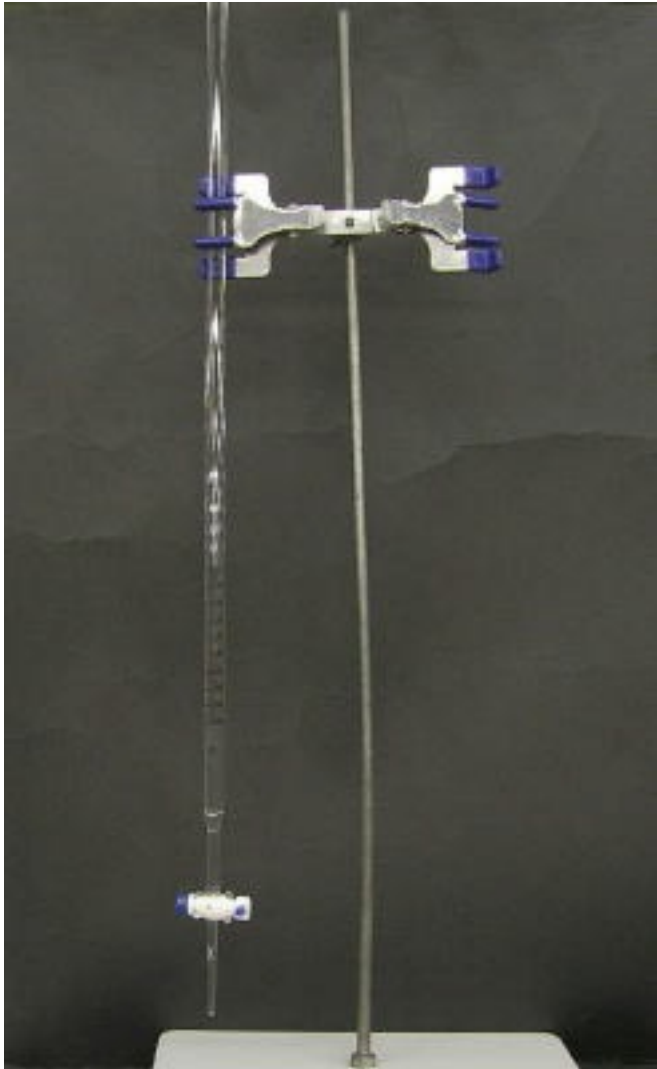
A: 球をへこませる。

S: 液を吸い上げる。

E: ピペット内の液を放出  
する。



# 容量分析用の器具 8

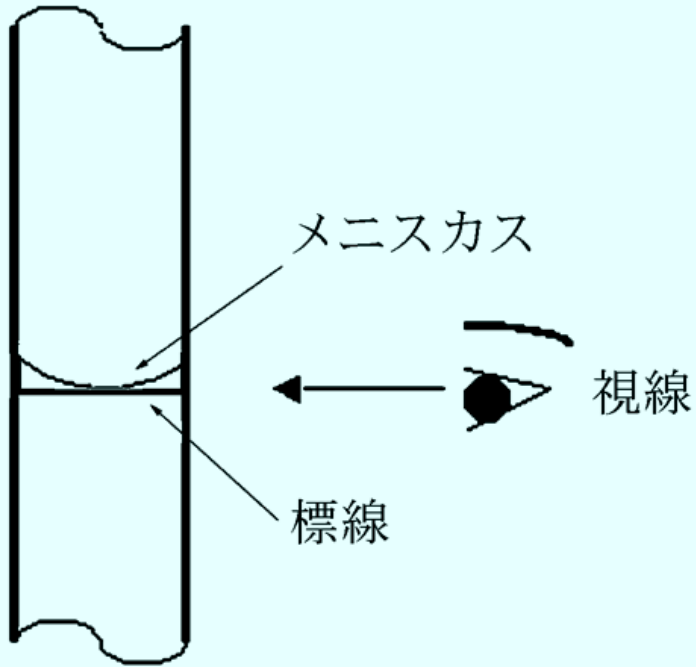


ビュレット

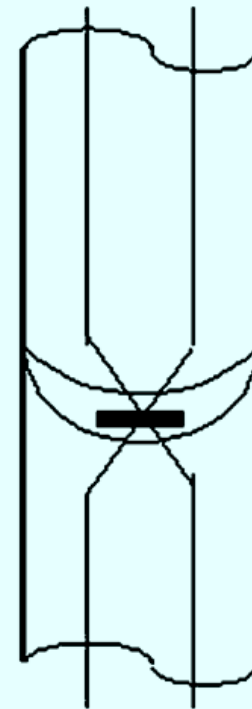
標準溶液を入れて、滴下量を正確に測るために用いる。

# ビュレット、メスシリンダー などの標線の読み方

標線の見方



青線入り体積計  
(ビュレット)



# 容量分析用の器具 9

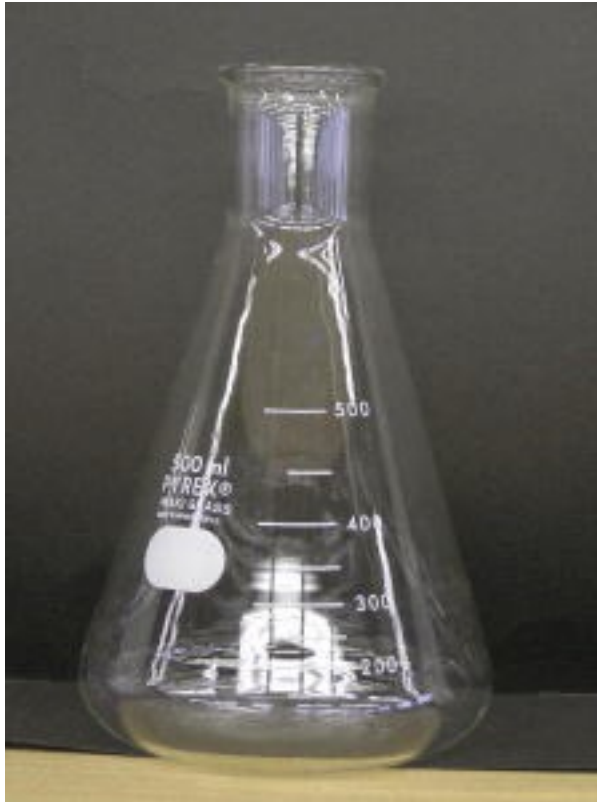


ビーカー（左）

コニカルビーカー（右）

試薬を溶かすのに用いたり（ビーカー）、酸塩基滴定で反応溶液を入れて反応させるのに用いる（コニカルビーカー）。

# 容量分析用の器具 10



三角フラスコ

使い方は、ビーカー類とほぼ同じだが、口が細いので滴定には用いない。慣れれば滴定用に使うこともある。

# 緩衝液とpH

- 酸や塩基を加えてもpHの変化が起こりにくいことを緩衝作用といい、このような溶液を緩衝液という。
- 一般に、弱酸とその塩、弱塩基とその塩の混合溶液は緩衝作用がある。

# 身近な緩衝液



図 15 身近な緩衝液

# 緩衝液の例

組成	各溶液の濃度	混合比	pH	混合比	pH
酢酸と酢酸ナトリウム	0.1 mol/L	1:1	4.7	1:2	5.0
アンモニアと塩化アンモニウム	0.1 mol/L	2:1	9.8	1:1	9.5

# 酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液が緩衝作用を示す理由

$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$  ほぼ完全に電離。

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$  わずかに電離。

混合溶液中には、 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$  と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が多量に存在し、 $\text{H}^+$  がわずかに存在する。

ここに、 $\text{H}^+$  を新たに加えると、



$\text{OH}^-$  を新たに加えると、

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$  の反応が進行する。

したがって、 $\text{H}^+$  および  $\text{OH}^-$  の濃度は大きく増大することができず、pHが大きく変化しない。



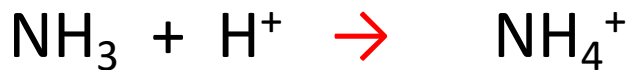
# アンモニア水と塩化アンモニウムの混合溶液が緩衝作用を示す理由

$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  ほぼ完全に電離。

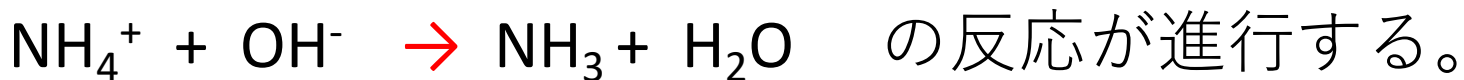
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  わずかに電離。

混合溶液中には、 $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  と  $\text{NH}_3$  が多量に存在し、 $\text{OH}^-$  がわずかに存在する。

ここに、 $\text{H}^+$  を新たに加えると、



$\text{OH}^-$  を新たに加えると、



したがって、 $\text{H}^+$  および  $\text{OH}^-$  の濃度は大きく増大することができず、pHが大きく変化しない。

# 緩衝液の組成とpHの変化 p.182

酢酸緩衝液中の各成分の間には、次式の関係がある。

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a \quad (\text{電離定数})$$

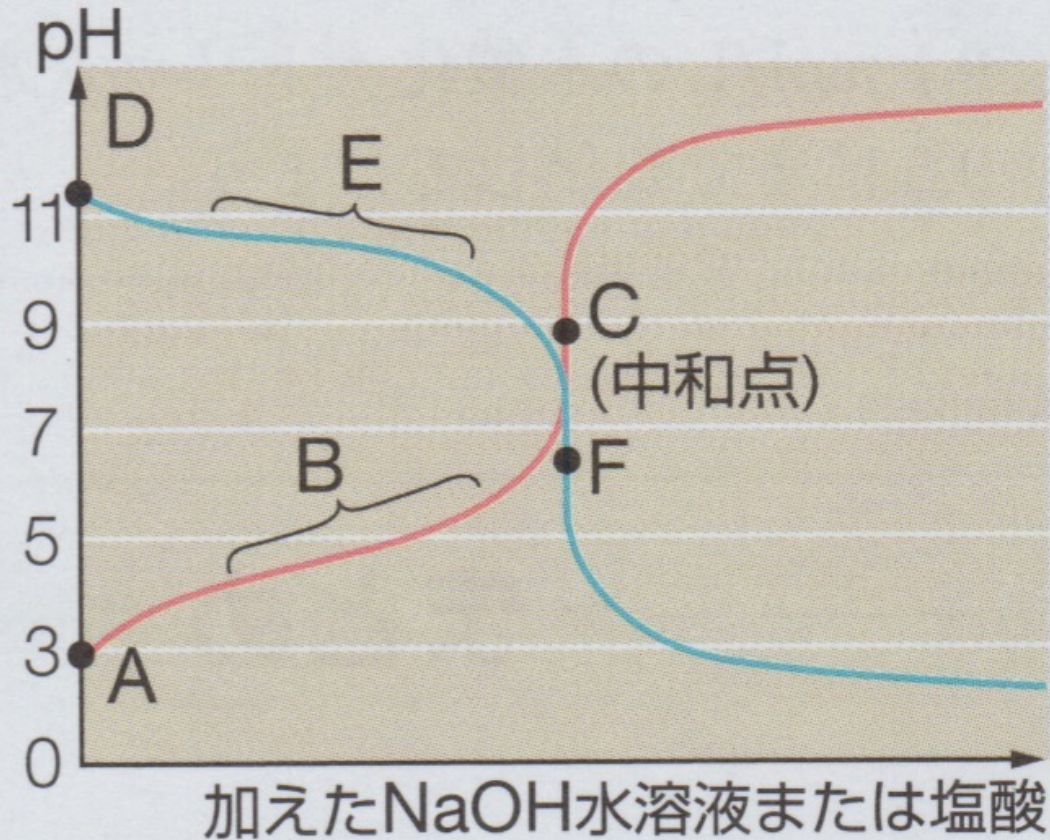
$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times K_a$$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$  および  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  の濃度は、混合した酢酸および酢酸ナトリウムの濃度にほぼ等しい。

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \left\{ \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right\} - \log K_a \quad \text{なので、}$$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$  と  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  の比率が変わっても、pHはほとんど変化しない。(10倍または1/10倍で1の変化。)

# 緩衝液と滴定曲線



赤：0.1 mol/L  
酢酸の中和滴  
定

青：0.1 mol/L  
アンモニアの  
中和滴定

図 16 緩衝液と滴定曲線

赤色：0.10mol/L 酢酸水溶液を  
0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶  
液で滴定するときのpH 変化。

A 点：弱酸であるため、0.10mol/L 酢酸のpH は  
3 付近である。

B 領域：中和で生成した酢酸ナトリウムと未中  
和の酢酸が混合した緩衝液となり、水酸化ナト  
リウム水溶液を滴下してもpH はほとんど変化し  
ない。

C 点：中和点では酢酸ナトリウム水溶液となり、  
加水分解のためpH は7 よりも大きくなっている。

青色：0.10mol/L アンモニア水溶液を0.10mol/L 塩酸水溶液で滴定するときのpH変化。

D点：弱塩基であるため、0.10mol/L アンモニア水溶液のpHは11付近である。

E領域：中和で生成した塩化アンモニウムと未中和のアンモニアが混合した緩衝液となり、塩酸水溶液を滴下してもpHはほとんど変化しない。

F点：中和点では塩化アンモニウム水溶液となり、加水分解のためpHは7よりも小さくなっている。

# 出席確認メールのお願い

出席確認のため、**授業終了後、当日中に**筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

[kiyosi.tutuki@icloud.com](mailto:kiyosi.tutuki@icloud.com)

メールのタイトルは、「**入門化学出席確認、学籍番号、氏名**」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので**授業の感想**などを書いてください。

別途、**課題**を出すことがあります。その際は、**別のメール**で送ってください。課題の締め切りは概ね1週間程度とします。

# 7月15日課題 締切 7月20日 (水)

- (1) pH 1.0 の塩酸を水で100倍に薄めたとき、pHはいくつになるか？
- (2) 水酸化ナトリウム4.0 g を1リットルの水に溶かすと、濃度は何mol/Lとなるか？またpHはいくつになるか？
- (3) 0.1 mol/L の酢酸 1L に0.1 mol/L の水酸化ナトリウム 0.5 L を添加すると、pHはおよそいくつになるか？ただし酢酸の電離定数は $2.75 \times 10^{-5}$  mol/L、 $\log 2.75 = 0.44$ とする。

# 7月29日（金）の試験について

教室：25番教室。間違えないこと。

教科書の例題と類題および今までの講義の課題を復習しておくこと。

問題数は5題。

教科書・ノート・メモ・資料などは、全て持ち込み禁止とします。



病気などでテストを受けられない場合は、**29日  
午前中までに必ず連絡すること。連絡先は、**  
筒木 [kiyosi.tutuki@icloud.com](mailto:kiyosi.tutuki@icloud.com) および Cc: として  
板谷篤司 先生 [itadani@obihiro.ac.jp](mailto:itadani@obihiro.ac.jp) にも送っ  
てください。

やむを得ない場合は、追試を8月5日に4番教室  
で行いますが、追試による評価が本試験による  
評価を上回ることはありません。



ミヤマクワガタとコクワガタ  
7月10日 帯広の森



オニノヤガラ  
7月9日 野草園