

入門化学 10

pHの測定法・中和反応と塩



タチギボウシ 2022年7月9日
野草園



オオウバユリ 2022年7月10日帯広の森

6月28日課題の説明 (1)

0.1 mol/L の酢酸水溶液のpH を測ったところ、約2.8であった。同じ濃度の塩酸水溶液のpHは1.0なのに、酢酸のpHはなぜ高いのか説明しなさい。

酢酸は弱酸なので、水に溶かしてもその一部しか電離しない。そのため、水素イオン濃度は0.1 mol/L よりはるかに低く、pHは高くなる。

25°Cにおける0.1mol/L酢酸の電離度は0.0017なので、水素イオン濃度は $0.1 \times 0.0017 = 0.00017$ mol/Lとなる。

この溶液のpHは $-\log(0.00017) = 2.76$ となる。

6月28日課題の説明 (2)

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？文章と式によって説明しなさい。

pH 1.0 の塩酸の水素イオン濃度は、

$[H^+] = 10^{-1} = 0.1 \text{ mol/L}$ である。

この溶液を100倍に薄めると水素イオン濃度は、

$[H^+] = 10^{-3} = 0.001 \text{ mol/L}$ となる。

$\text{pH} = -\log [H^+]$ なので、 0.001 mol/L 塩酸のpHは、

$\text{pH} = -\log [10^{-3}] = -(-3 \times \log 10) = 3$ となる。

身近な物質のpH

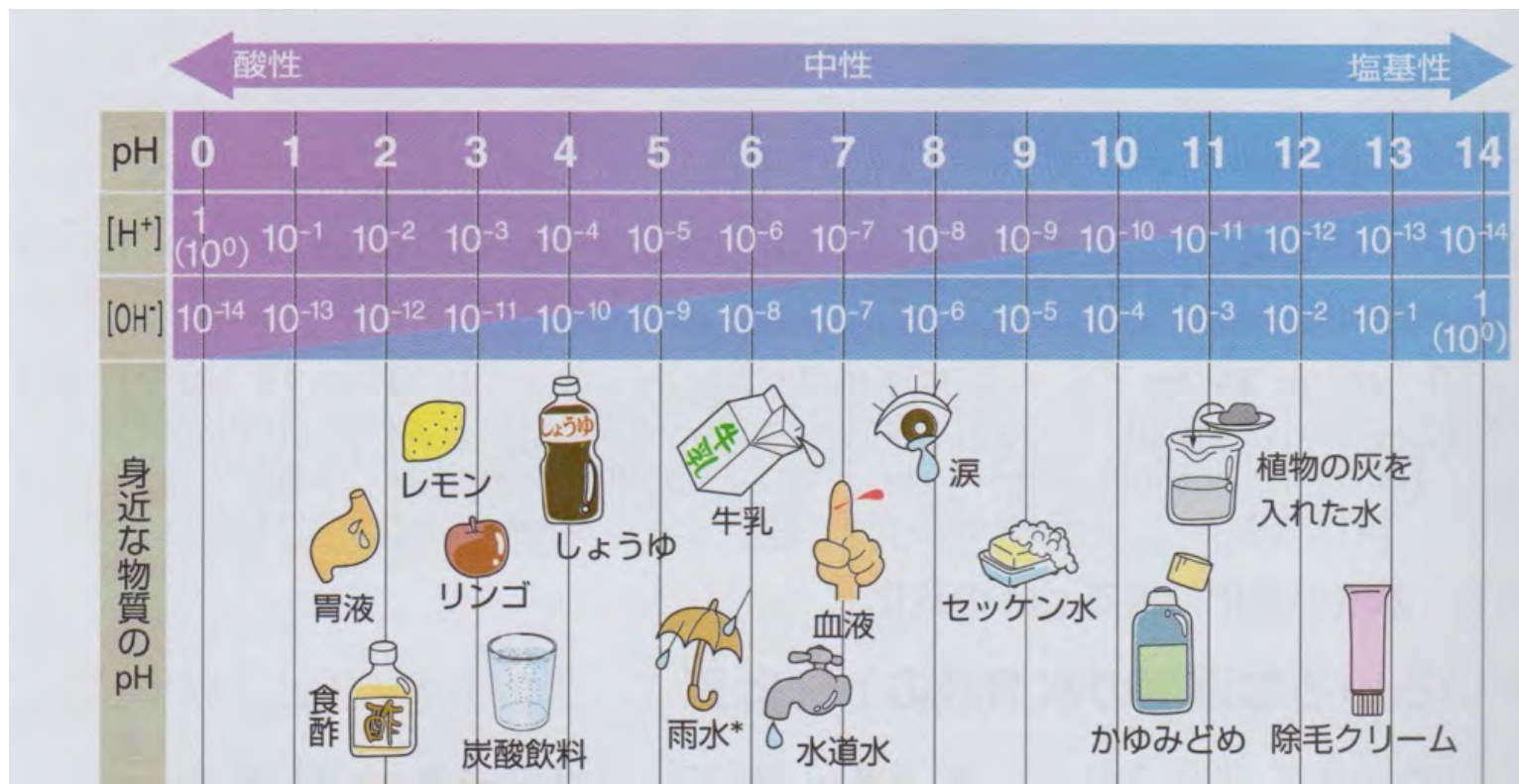


図7 身近な物質のpH(25°C)

* 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。

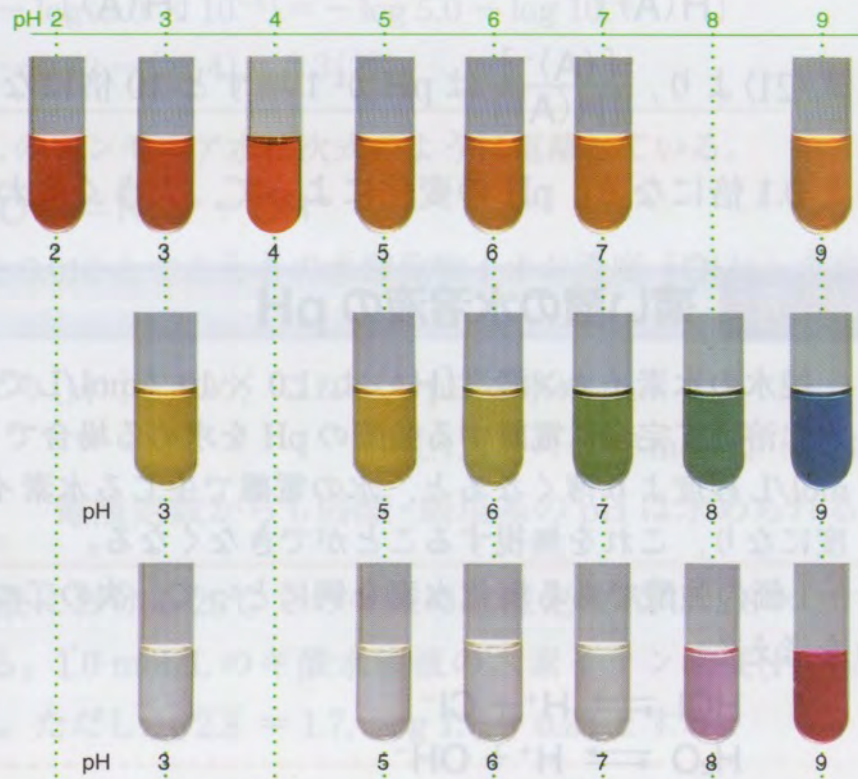


pHメーター 水溶液中にガラス電極を浸すと、pHの値が表示される。



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

中段：BTB(プロモチモールブルー)

下段：フェノールフタレイン

図9 指示薬と変色域

変色域 pH 3.1 ~ 4.4

変色域 pH 6.0 ~ 7.6

変色域 pH 8.0 ~ 9.8

pHメーターによる水溶液のpHの測定

教科書には載っていないが重要なので追加しました。

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。

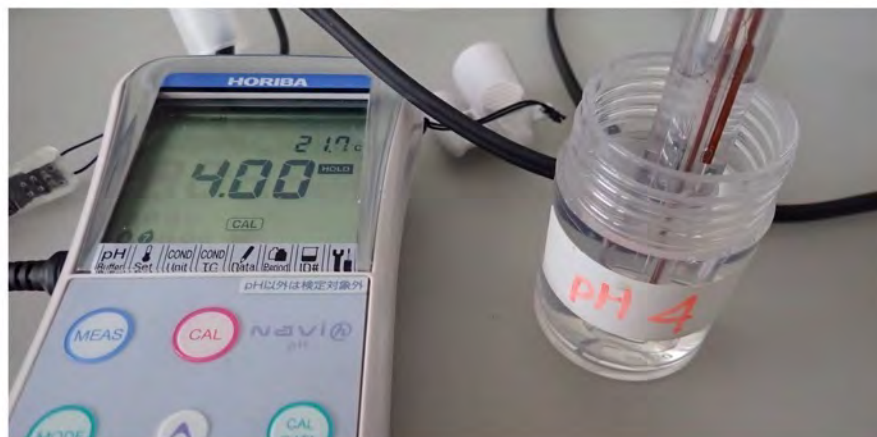
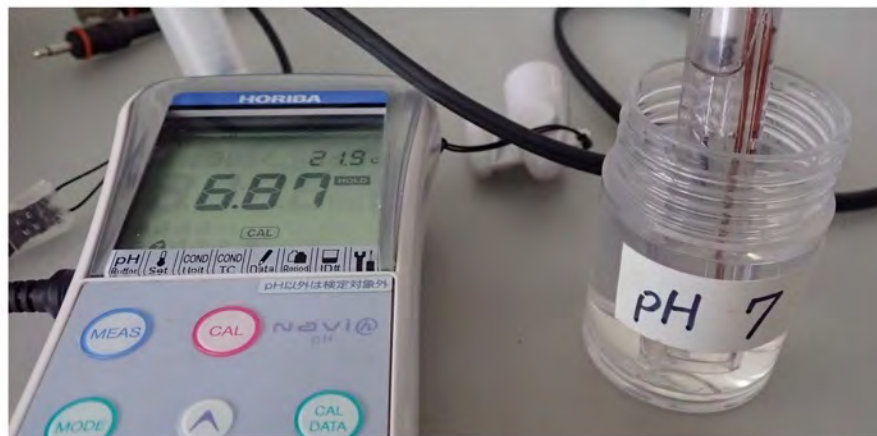
温度補償電極：測定液の温度による電位差の違いを補償する。

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.143

- 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 H^+ が、塩基から生じた 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) + H_2O + 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、 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

塩の分類

分類	酸性塩	正塩	塩基性塩
例	NaHSO_4	NaCl	MgCl(OH)
	NaHCO_3	CaSO_4	CuCl(OH)
	KHSO_4	K_2SO_4	CaCl(OH)

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、 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。 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。

リン酸とNaOHの反応

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

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

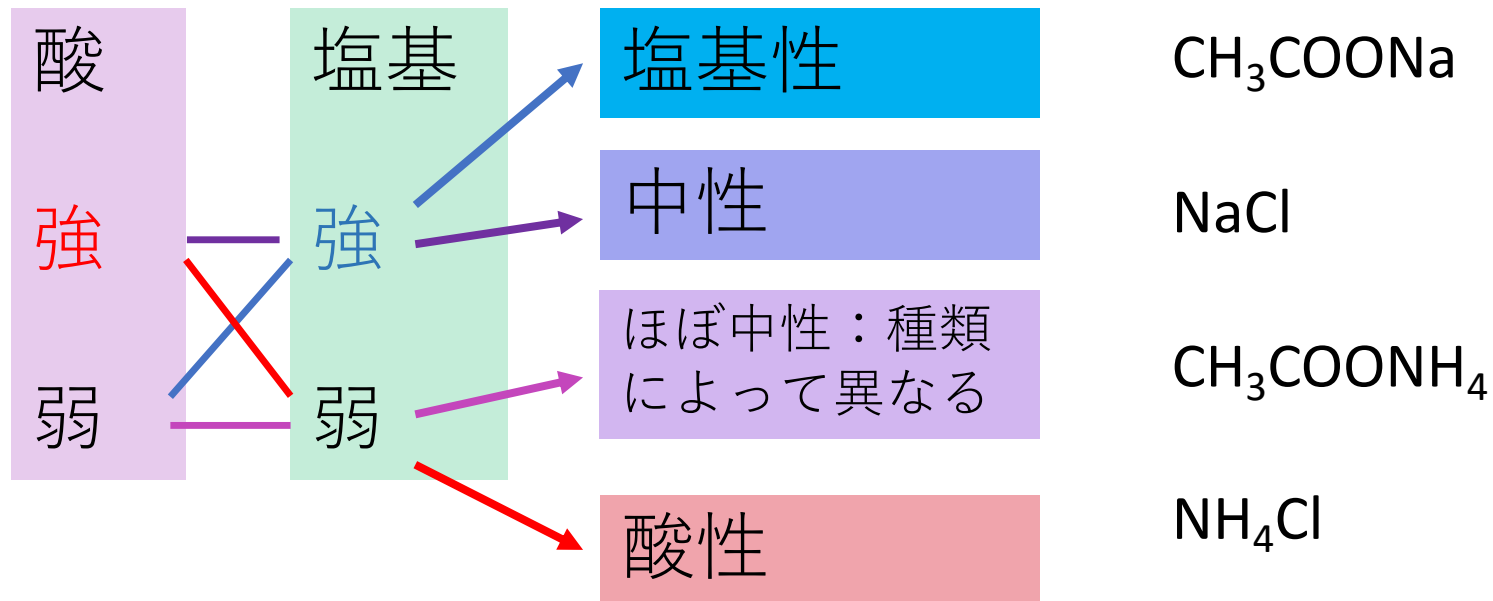
塩の水溶液の性質

p144 中段補足説明

正塩の成分

水溶液の性質

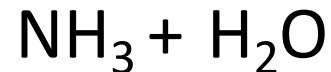
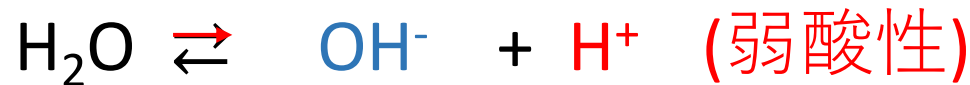
例



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)	NH_4NO_3	弱塩基	強酸	?
(2)	Na_2CO_3	強塩基	弱酸	?
(3)	NaNO_3	強塩基	強酸	?

塩の加水分解と平衡移動



中和反応の量的関係

p.145

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 H^+ を放出することができる。

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

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

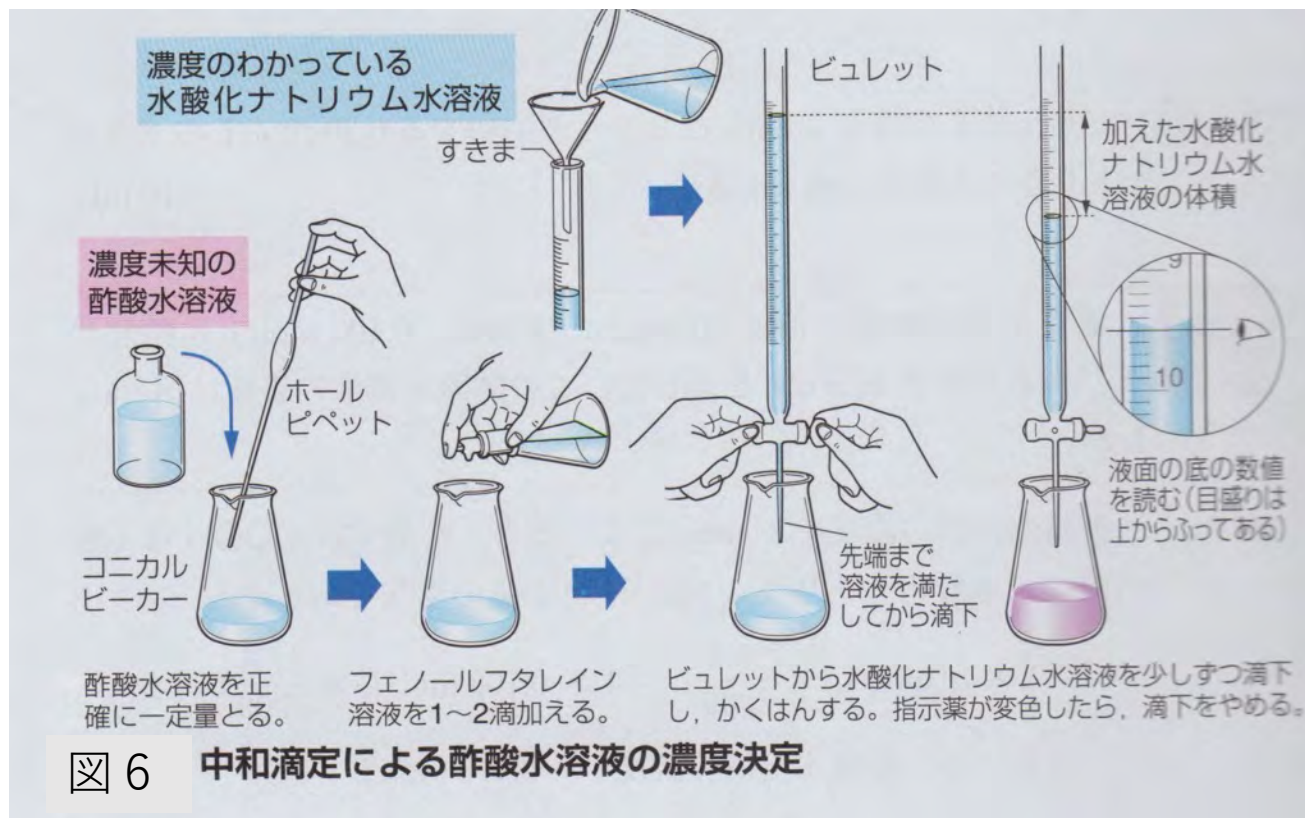
酸からの H^+ (mol) = 塩基からの OH^- (mol)

$$acV = bc'V'$$

中和滴定 p. 146 - 147

- 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。
- 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 p.145 図6



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 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 pH が激しく変化する。

中和滴定曲線と指示薬

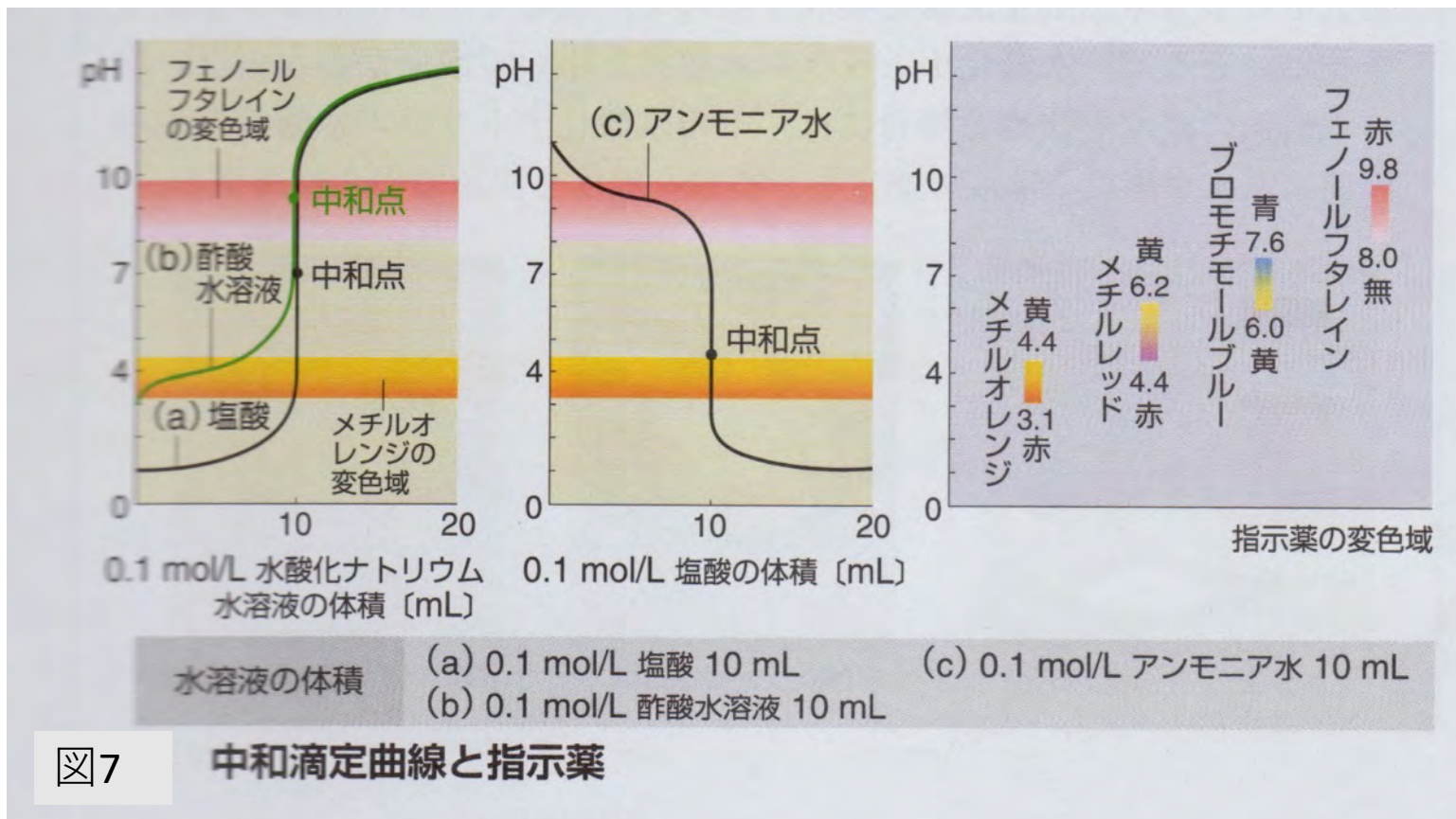


図7

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.146中 図7 右

- 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

p.147 中段

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。

水酸化ナトリウムの性質

③ 水酸化ナトリウムは水や二酸化炭素を吸収しやすい。

↓ 放置



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 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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、

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

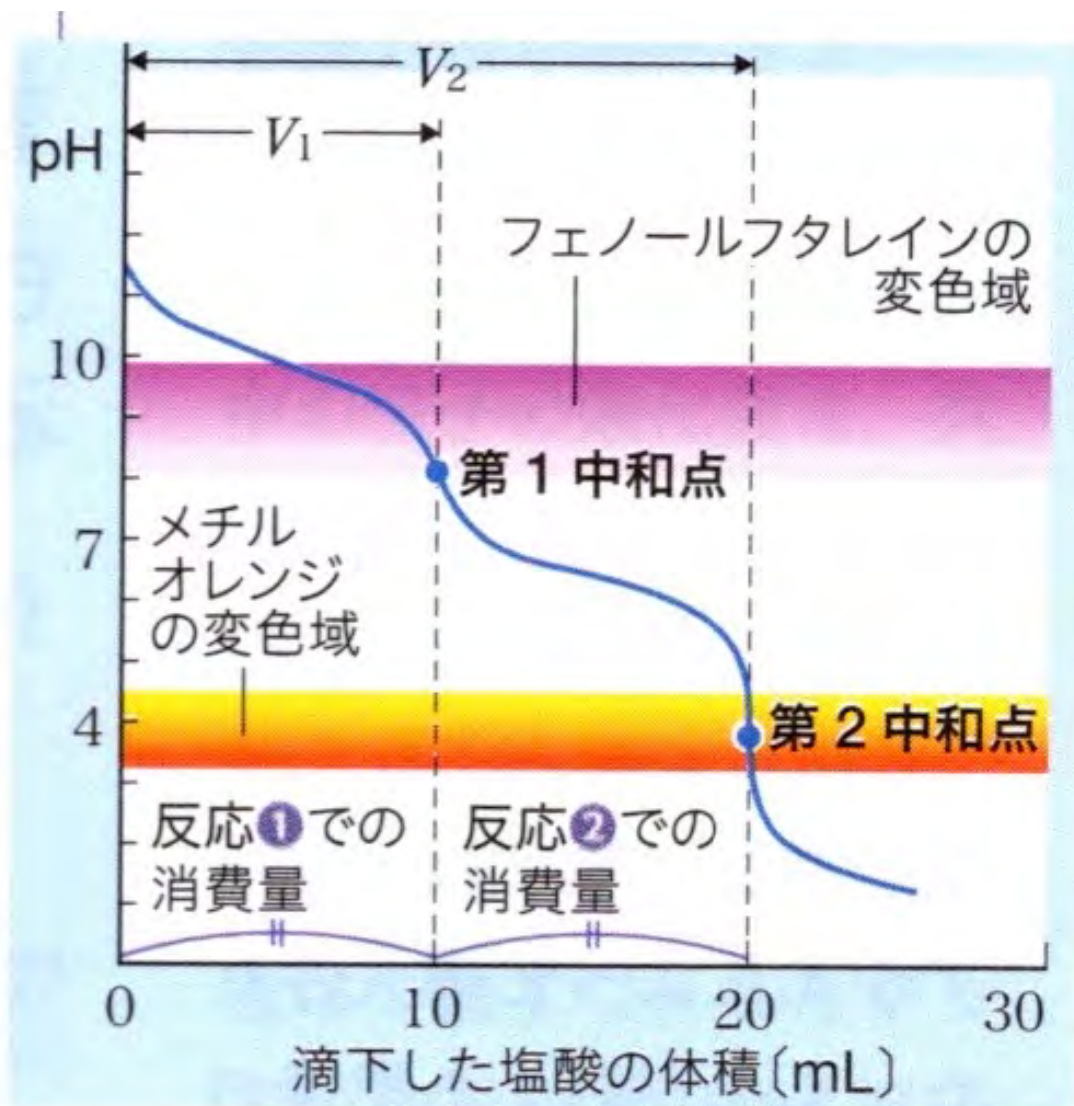
炭酸ナトリウムを標準物質とする方法 未知濃度の酸性水溶液の標定

無水炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を標準物質として用いる。無水炭酸ナトリウムは 110°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 g/mol

この標準溶液一定量をコニカルビーカーにとり、メチルオレンジ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。



炭酸ナトリウム水溶液の滴定曲線

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 (Na_2CO_3) は 2 価の塩基なので $b = 2$ 。

c が未知なので、

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

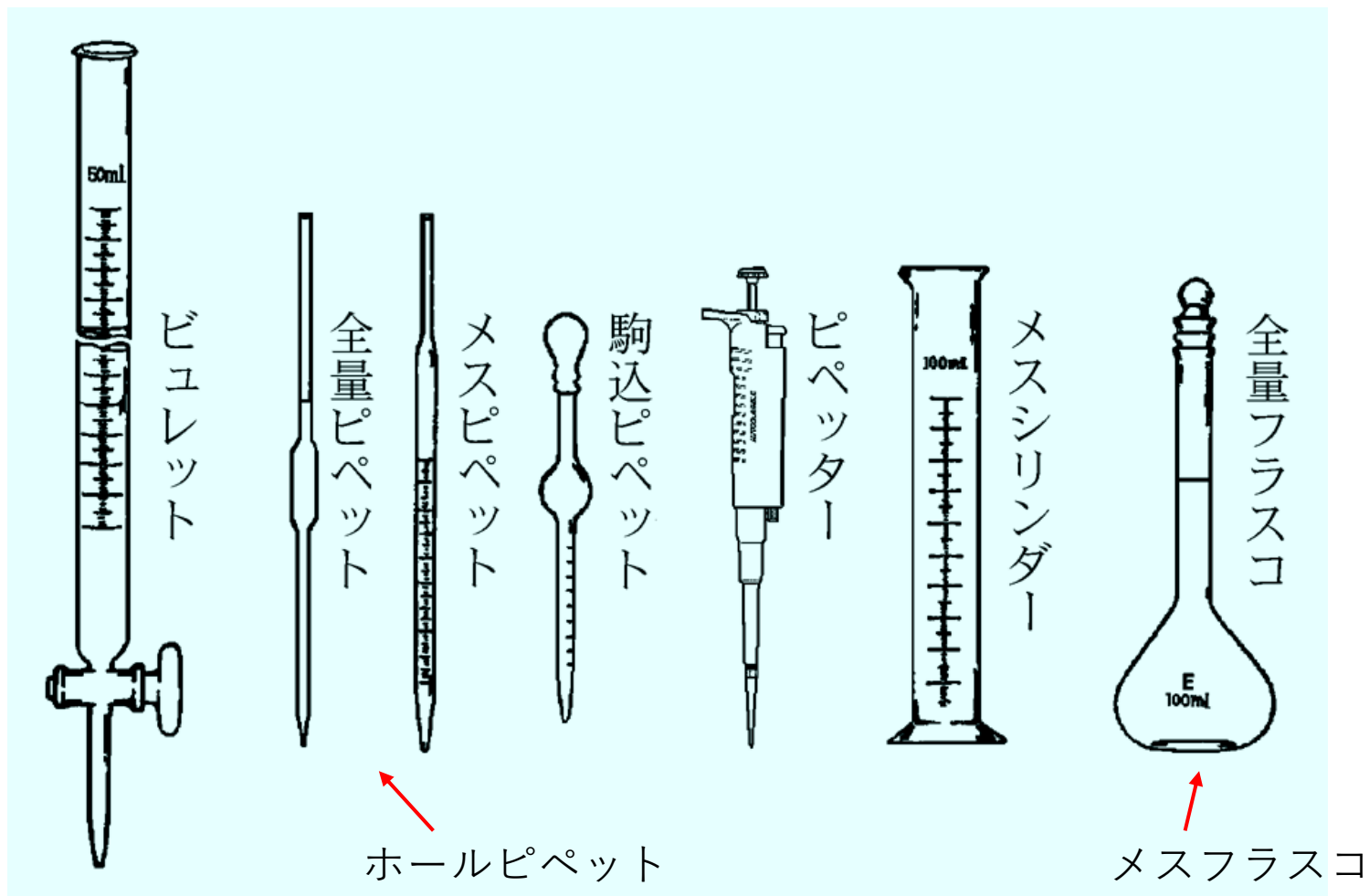
0.1 mol/L の炭酸ナトリウム 10 mL を中和するのに V mL の塩酸水溶液を要した。 $a = 1$ なので、この塩酸水溶液の濃度 c は、

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

酸・アルカリ滴定液のファクター

- HClやNaOHを精密に計り取ることは困難なので、これらの溶液の濃度は概数値となる。そこで、濃度が正確にわかった標準溶液一定量に対してこれらの溶液で滴定を行い、正確な濃度を求める。正確な濃度と「みなしの濃度」の比率を、補正係数（ファクター）として、「みなしの濃度」に併記すると便利である。
- 例：0.1 M HCl (f=1.05) → 0.105 M HCl
0.1 M NaOH (f=1.02) → 0.102 M NaOH

各種の測容器



参考 中和滴定に使用する器具の扱い方

中和滴定によって、濃度未知の酸または塩基の水溶液の濃度を正確に決定するために、実験器具を正しく用いる必要がある。

ガラス器具	コニカルビーカー	メスフラスコ	ホールピペット	ビュレット
	 <p>中和反応を起こさせる。</p>	 <p>水溶液を調製する際に、正確に一定体積にする。</p>	 <p>正確に一定体積の液体をとる。</p>	 <p>目盛から、滴下した液体の体積を測定する。</p>
器具の目盛	正確ではない	正確である	正確である	正確である
乾燥方法	○加熱乾燥	×加熱乾燥 加熱すると、ガラスの熱膨張などで体積が変化するため、体積を正確に測定するガラス器具は加熱乾燥できない。		
純水による洗浄後の使用	○内部が水でぬれたままの使用 メスフラスコはあとから水を加えることになる。 コニカルビーカーを用いる操作では、溶質の物質質量だけが重要である。		×内部が水でぬれたままの使用 内部がぬれたままだと、中に入れる溶液がうすまってしまう。このようなときは、中に入れる溶液で数回洗う(共洗い)。	

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取るために用いる。

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ッドで吸い上げて、少量滴下するのに用いる。

容量分析用の器具 6

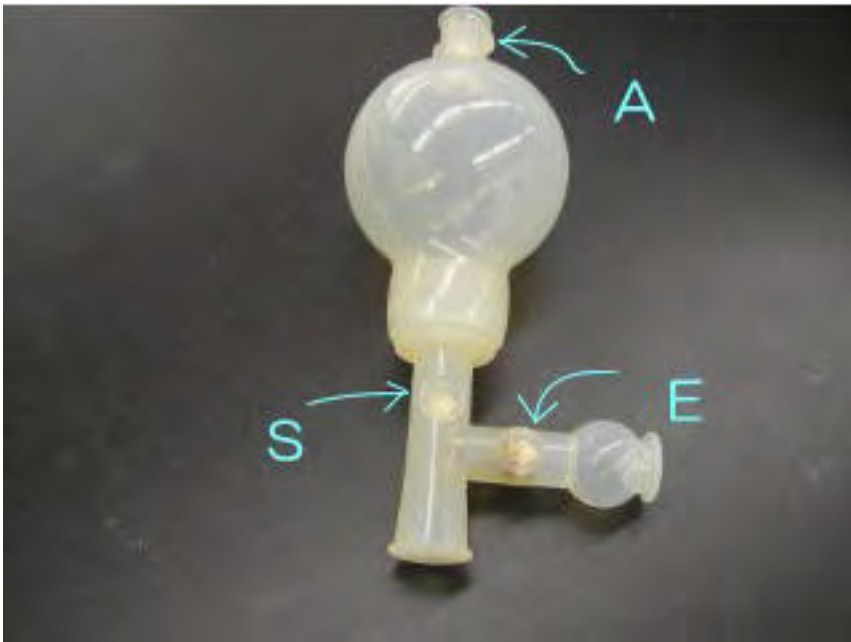


ホールピペットと
メスピペット

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

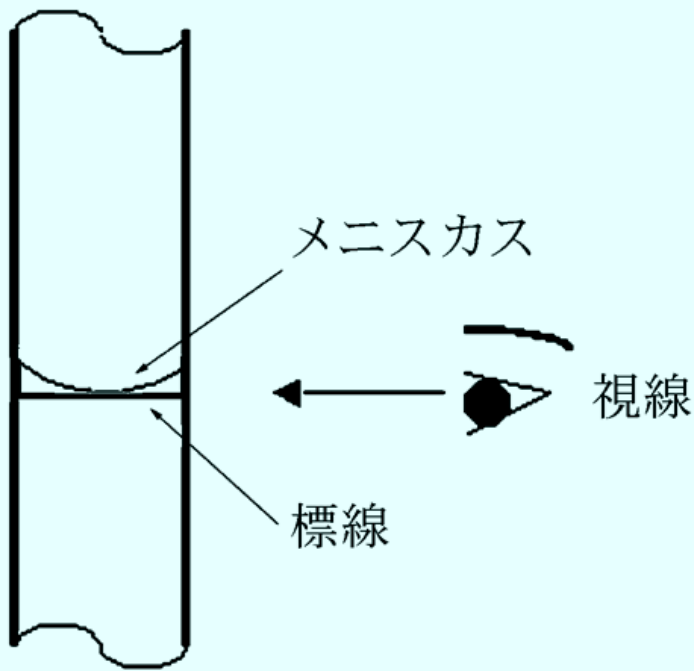


ビュレット

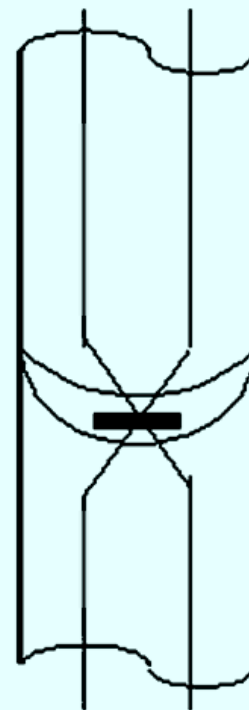
標準溶液を入れて、滴下量を正確に測るために用いる。

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

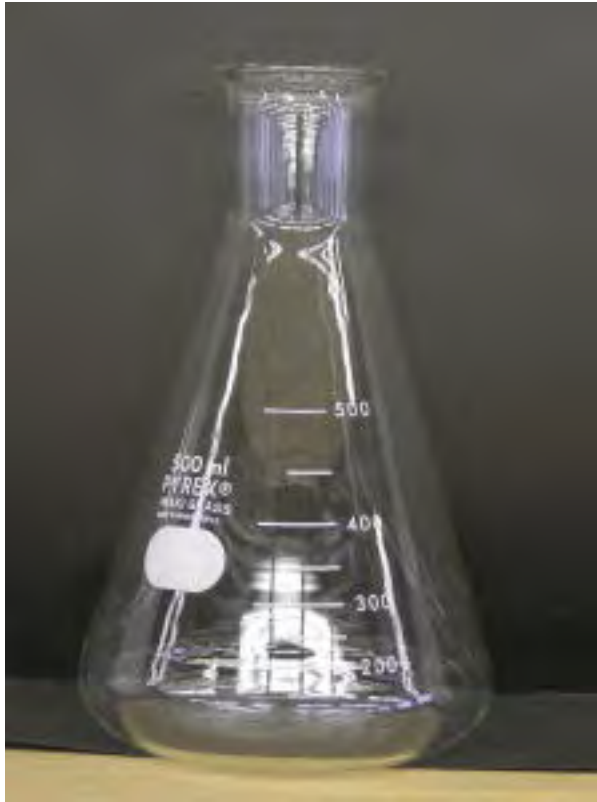


ビーカー（左）

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 (p.212)

- 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

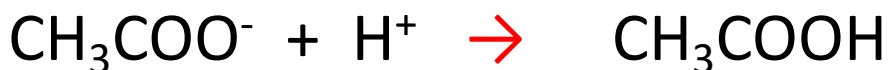
酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液が緩衝作用を示す理由

$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ 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 CH_3COOH が多量に存在し、 H^+ がわずかに存在する。

ここに、 H^+ を新たに加えると、



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、 H^+ および 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。

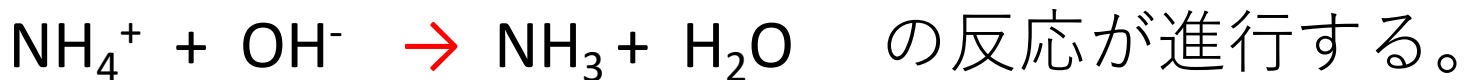
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ わずかに電離。

混合溶液中には、 $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ と NH_3 が多量に存在し、 OH^- がわずかに存在する。

ここに、 H^+ を新たに加えると、



OH^- を新たに加えると、



したがって、 H^+ および 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.213

酢酸緩衝液中の各成分の間には、次式の関係がある。

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

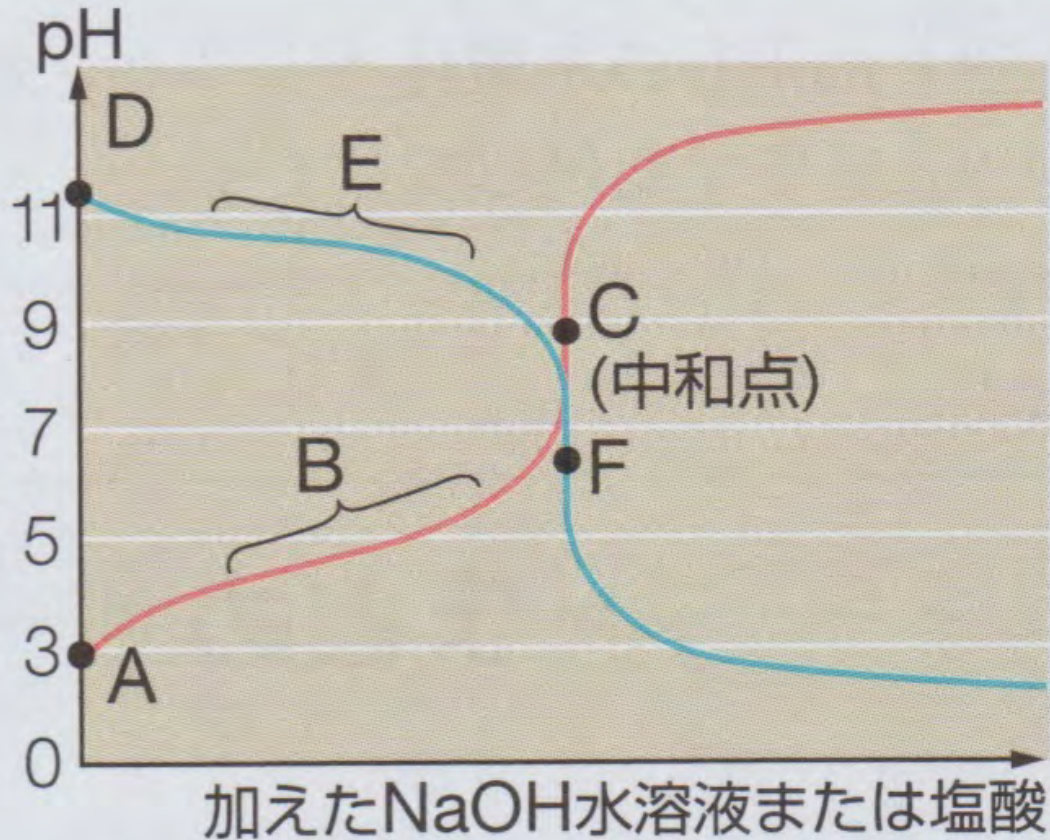
$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times K_a$$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 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

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。

7月5日課題 締切 7月10日（月）

- (1) 0.1 mol/L の炭酸ナトリウム標準溶液1 Lを正確に調製するためには、無水炭酸ナトリウムを何 g 計りとり、どのようなガラス器具中で希釈するのが良いか？ Na_2CO_3 の分子量: 106.0
- (2) 0.100 mol/L の炭酸ナトリウム標準溶液10 mL を中和するのに約 0.1 mol/L の塩酸水溶液 18.0 mL を要した。約0.1 mol/L の塩酸水溶液の正確な濃度を求めなさい。またこの時に用いるガラス器具と、滴定に用いる指示薬とその色の変化について説明しなさい。



ミヤマクワガタとコクワガタ
2022年7月10日 帯広の森



オニノヤガラ
2022年7月9日 野草園