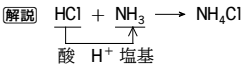


1 酸・塩基の定義

【解答】 (a) 水素イオン (または、オキソニウムイオン) (b) 水酸化物イオン
(c) 酸 (d) 塩基 (e) 酸 (f) 塩基



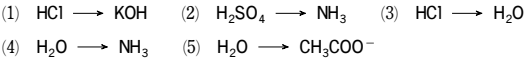
化学反応において、酸や塩基を判別するときは、ブレンステッド・ローリーの定義で考えるとわかりやすい。それ以外のときは、アレニウスの定義に従って考えてよい。

2 酸・塩基の判別

【解答】 (1) 酸：HCl 塩基：KOH (2) 酸：H₂SO₄ 塩基：NH₃
(3) 酸：HCl 塩基：H₂O (4) 酸：H₂O 塩基：NH₃
(5) 酸：H₂O 塩基：CH₃COO⁻

【解説】 酸・塩基の定義にはアレニウスによるものやブレンステッドとローリーによるものがあるが、いろいろな変化について酸・塩基を問うときはブレンステッドとローリーの定義を適用する。酸は H⁺ を与える物質、塩基は H⁺ を受け取る物質であるから、H⁺ の移動する方向を調べると、酸・塩基を判別できる。

なお、本問のような酸・塩基を判別する問題以外のときは、酸は電離して H⁺ を出す物質、塩基は電離して OH⁻ を出す物質というアレニウスの定義に従って考えてよい。H⁺ を与える物質が酸、H⁺ を受け取る物質が塩基であるから、H⁺ の移動の方向を考える。



【注】 このような酸・塩基の考え方はブレンステッドとローリーの定義に従うものであるが、高校では、(3)、(4) の反応は酸・塩基の電離、(5) は塩の加水分解として扱うことが多い。

酸 …… H⁺ を与える物質
塩基 …… H⁺ を受け取る物質

3 酸・塩基の強弱

【解答】 (a) 電離度 (b) 強酸 (c) 強塩基 (d) 弱酸 (e) 弱塩基
(f) ない

【解説】 電離度 $\alpha = \frac{\text{電離している酸(塩基)の物質質量}}{\text{溶けている酸(塩基)の物質質量}}$ ($0 < \alpha \leq 1$)

(a) 電離度は、同じ物質でも濃度や温度によって異なる。一般には、濃度が小さいほど、また温度が高いほど、電離度は大きくなる。
(e) Cu(OH)₂ や Fe(OH)₂ のように、水に溶けにくい塩基は弱塩基に分類されることが多い。

4 電離と電離度

【解答】 (1) 酢酸イオン：5.2×10⁻⁴ mol 水素イオン：5.2×10⁻⁴ mol
(2) アンモニウムイオン、4.2×10⁻³ mol 水酸化物イオン、4.2×10⁻³ mol
(3) 水素イオン：2.0×10⁻³ mol 硫酸イオン：1.0×10⁻³ mol
(4) 0.050

【解説】 酸や塩基の電離によって生じる H⁺ や OH⁻ の物質量は、価数×物質質量×電離度で求められる。

(1)
$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{COOH} & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}^+ & & \\ \text{(電離前)} & & 0.10 & & 0 & & \text{(mol)} \\ \text{(変化量)} & & -0.10 \times 0.0052 & & +0.10 \times 0.0052 & & \text{(mol)} \\ \text{(電離後)} & & 0.09948 & & 5.2 \times 10^{-4} & & 5.2 \times 10^{-4} \text{ (mol)} \end{array}$$

(2)
$$\begin{array}{ccccccc} \text{NH}_3 & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{NH}_4^+ & + & \text{OH}^- \\ \text{(電離前)} & & 1.0 & & 0 & & 0 \text{ (mol)} \\ \text{(変化量)} & & -1.0 \times 0.0042 & & +1.0 \times 0.0042 & & +1.0 \times 0.0042 \text{ (mol)} \\ \text{(電離後)} & & 0.9958 & & 4.2 \times 10^{-3} & & 4.2 \times 10^{-3} \text{ (mol)} \end{array}$$

(3)
$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{SO}_4 & \longrightarrow & 2\text{H}^+ & + & \text{SO}_4^{2-} & & \\ \text{(電離前)} & & 0.0010 & & 0 & & \text{(mol)} \\ \text{(変化量)} & & -0.0010 & & +2 \times 0.0010 & & +0.0010 \text{ (mol)} \\ \text{(電離後)} & & 0 & & 2.0 \times 10^{-3} & & 1.0 \times 10^{-3} \text{ (mol)} \end{array}$$

(4) モル濃度 [mol/L] は、溶液 1 L 当たりに含まれる物質の量を物質質量で表した濃度である。同じ溶液中で考える場合は、溶液の体積が同じなので、モル濃度を物質質量と同じように扱うことができる。したがって、電離度 α の定義は、次のように表すこともできる。

電離度 $\alpha = \frac{\text{電離した酸(塩基)のモル濃度}}{\text{溶かした酸(塩基)のモル濃度}}$ ($0 < \alpha \leq 1$)

酢酸は 1 価の弱酸なので、電離している酢酸のモル濃度は、水素イオンのモル濃度 [H⁺] と同じである。よって、電離度は、

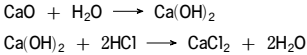
$$\frac{5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{0.010 \text{ mol/L}} = 0.050$$

【補足】 酸や塩基の電離によって生じる H⁺ や OH⁻ のモル濃度は、
価数×(モル)濃度×電離度 で求められる。

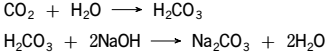
5 酸化物

【解答】 (1) [酸性酸化物] ア, エ [塩基性酸化物] イ, ウ, オ
(2) (a) イ, $\text{CaO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
ウ, $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
オ, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
(b) ア, $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
エ, $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(3) 両性酸化物

【解説】 (1) 酸性酸化物は酸が水を失うと生じ、水と反応すると酸になり、塩基と反応して塩を生じる酸化物で、非金属元素(陰性元素)の酸化物の多くが該当する。一方、塩基性酸化物は逆に塩基が水を失うと生じ、水と反応すると塩基になり、酸と反応して塩を生じる酸化物で、金属元素(陽性元素)の酸化物の多くが該当する。
(2) (a) 酸化物が酸と反応するとき生じる塩は、その酸化物が水と反応して生じる塩基が、酸と反応するとき生じる塩と同じである。



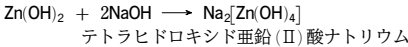
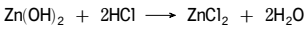
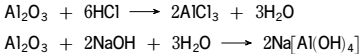
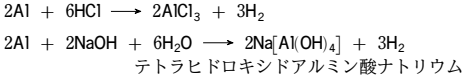
(b) 酸化物が塩基と反応するとき生じる塩は、その酸化物が水と反応して生じる酸が、塩基と反応するとき生じる塩と同じである。



【注】 炭酸 H₂CO₃ は単独に取り出すことはできない。しかし、炭酸塩や炭酸水素塩

は存在するなど、CO₂ の水中での性質を説明するのに便利で理解しやすいので、便宜上 H₂CO₃ の化学式を用いた。

(3) Al, Zn, Sn, Pb の単体、酸化物、水酸化物は、酸とも強塩基とも反応して塩を生じるので、これらの元素を両性金属、酸化物を両性酸化物、水酸化物を両性水酸化物という。



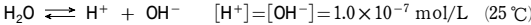
非金属元素の酸化物 …… 酸性酸化物 …… 塩基と反応
金属元素の酸化物 …… 塩基性酸化物 …… 酸と反応

Al, Zn, Sn, Pb の酸化物 …… 両性酸化物 …… 酸とも強塩基とも反応

6 [H⁺] と pH

【解答】 (a) 1.0×10⁻⁷ (b) n (c) 7 (d) < (e) 1 (f) >
(g) 水のイオン積 (h) 1.0×10⁻² (i) 1.0×10⁻¹² (j) 12
(4) 電解質の水溶液中には多くのイオンが存在しているが、純水の中にはイオンがわずかしかな存在しないから。

【解説】 純水は、わずかではあるが電離している。



このような小さな値は扱うのに不便であるので、pH を用いる。

[H⁺] = 1.0×10^{- n} mol/L のとき、pH = n
酸 性：[H⁺] > 1.0×10⁻⁷ mol/L > [OH⁻]、pH < 7
中 性：[H⁺] = 1.0×10⁻⁷ mol/L = [OH⁻]、pH = 7
塩基性：[H⁺] < 1.0×10⁻⁷ mol/L < [OH⁻]、pH > 7

(3) NaOH $\longrightarrow$ Na⁺ + OH⁻ と電離するので、
[OH⁻] = 0.010 mol/L = 1.0×10⁻² mol/L

$$\begin{array}{l} K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ より、} \\ [\text{H}^+] \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \\ [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 12 \end{array}$$

(4) 溶液が電気を通すためには、溶液中にある程度のイオンが存在しなければならない。純水の中に存在するイオンは、水の電離で生じるわずかな H⁺ と OH⁻ のみであるので、通常の電解質溶液と比べてイオンがほとんど存在していない。そのため、純水は電気をほとんど通さない。

7 溶液の pH

【解答】 (1) 1000 倍 (2) 3 (3) 7 (4) 99 L (5) 0.025 (6) 11
(7) 2.5×10⁻¹³ mol/L

【解説】 (1) pH = 2 のとき、[H⁺] = 1.0×10⁻² mol/L
pH = 5 のとき、[H⁺] = 1.0×10⁻⁵ mol/L

$$\frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^3 \text{ (倍)}$$

(2) pH=1 のとき、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 。これを 100 倍に薄めるから、

$$1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times \frac{1}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH}=3$$

(3) 水溶液を薄めていくと、pH=7 に近づく。薄めることによって、酸性溶液が塩基性溶液になったり、塩基性溶液が酸性溶液になったりすることはない。水溶液を薄めていくと、水の電離による H^+ や OH^- が無視できなくなる。

(4) pH=1 を pH=3 とするためには、100 倍に薄める必要がある。したがって、1.0 L の水溶液を 100 L にするために必要な水は、100 L−1.0 L=99 L である。

(5) pH=3 より、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。電離度を α とすると、

$$\frac{1 \times 0.040 \text{ mol/L} \times \alpha}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \alpha = 0.025$$

価数 濃度 電離度 $[\text{H}^+]$

(6) pH=13 のとき、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$
$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

これを 100 倍に薄めると、 $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$
$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad \text{pH}=11$$

(7) $[\text{H}^+] = 2 \times 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 1 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

価数 濃度 電離度

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$
$$[\text{OH}^-] = 2.5 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

8中和の化学反応式

- 【解答】 (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

【解説】 中和反応は、酸の出す H^+ と塩基の出す OH^- とが過不足なく結合して H_2O になる反応である。

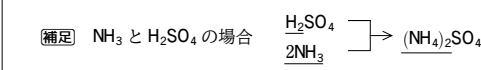
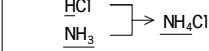
$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$$

酸から H^+ がとれた後の陰イオンと、塩基から OH^- がとれた後の陽イオンとの組合せの物質が塩である。

塩基が NH_3 のときは、酸からの H^+ と結合して NH_4^+ が生じ、酸から H^+ がとれた後の陰イオンとの組合せの物質（アンモニウム塩）が生じる。

- (1) $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa}$
- (2) $\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{2\text{KOH}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
- (3) $2\text{HCl} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2} 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$
- (4) 塩基が NH_3 のとき、酸の H^+ と過不足なく結合して NH_4^+ となり、残りの陰イオ

ンとの組合せの塩が生じる。



9塩の分類

【解答】 (1) ア、エ (2) エ

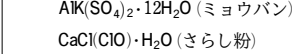
【解説】 酸の H^+ が反応しきれずに一部残ったり、塩基の OH^- が反応しきれずに一部残ったりした塩がある。前者が酸性塩、後者が塩基性塩で、 H^+ 、 OH^- とともに全部反応して生じた塩が正塩である。

(1)、(2) 塩はその組成 (化学式) から次の 3 つに分類される。

- ① 酸性塩 酸の H が残っている塩。2 価以上の酸の塩に存在する。
 NaHCO_3 , NaHSO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4
- ② 塩基性塩 塩基の OH が残っている塩。2 価以上の塩基の塩に存在する。
 $\text{MgCl}(\text{OH})$, $\text{CaCl}(\text{OH})$
- ③ 正塩 酸の H も塩基の OH も残っていない塩。
 NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , MgCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

【注】 これらは、塩の化学式からの分類で、塩の水溶液の液性とは関係がない。

【補足】 1 つの塩基が 2 種類の酸と中和した形の、2 種類の陰イオンを含む塩や、1 つの酸が 2 種類の塩基と中和した形の、2 種類の陽イオンを含む塩がある。これらは複塩とよばれている。



10塩の性質

【解答】 (a) エ、カ (b) ア、オ

【解説】 < 塩の水溶液の性質 >

強酸と強塩基からなる正塩 …… 中性

強酸と弱塩基からなる塩 …… 酸性

強酸と強塩基からなる正塩 …… 酸性

弱酸と強塩基からなる正塩 …… 塩基性

(ア) 弱酸 H_2CO_3 と強塩基 NaOH の正塩で塩基性 (アルカリ性)

(イ) 強酸 HNO_3 と強塩基 NaOH の塩 (正塩) で中性

(ウ) 強酸 H_2SO_4 と強塩基 KOH の塩 (正塩) で中性

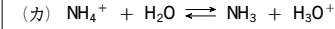
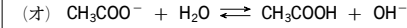
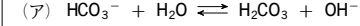
(エ) 強酸 H_2SO_4 と強塩基 NaOH の塩で、酸性塩 (H が残っている) であるから、酸性

$$\text{NaHSO}_4 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$

(オ) 弱酸 CH_3COOH と強塩基 NaOH の塩で塩基性 (アルカリ性)

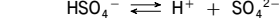
(カ) 強酸 HCl と弱塩基 NH_3 の塩で酸性

【参考】 (ア)、(オ) では弱酸の陰イオンと H_2O が反応して OH^- を生じるため、水溶液は塩基性を示す。(カ) では弱塩基の陽イオンと H_2O が反応して H_3O^+ を生じるため、水溶液は酸性を示す。



(ア)、(オ)、(カ) のような変化を塩の加水分解という。

(エ) HSO_4^- は強酸から生じたイオンで、まだ H をもっているので電離して水中に H^+ を出す。



HCO_3^- も H が残っているが、 H_2CO_3 は弱酸なので $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ とは電離せず、(ア) のように反応する。

11塩の加水分解

- 【解答】 (1) (a) 大きな (b) 塩基 (c) ナトリウムイオン (d) 酢酸イオン
(e) 水酸化物イオン (f) 加水分解 (g) 酸 (h) 塩基 (i) 中
- (2) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
- (3) イ、エ

【解説】 電離度の小さな弱酸に由来する陰イオンや弱塩基に由来する陽イオンは、一部が水と反応してもとの酸や塩基に戻り、 OH^- や H^+ を生じる。この反応を塩の加水分解という。したがって、塩を構成する酸や塩基に弱酸や弱塩基が含まれている場合には、正塩であっても水溶液が中性とはならない。

(3) (ア) 強酸と強塩基からなる正塩で、加水分解は起こらない。

(イ) 強酸と強塩基からなる酸性塩で、水溶液は酸性である。

(ウ) 弱酸と強塩基からなる酸性塩で、弱酸に由来する炭酸水素イオンの加水分解が起こり、水溶液は塩基性を示す。

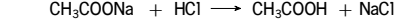
(エ) 強酸と強塩基からなる正塩で、加水分解は起こらない。

(オ) 強酸と弱塩基からなる正塩で、弱塩基に由来するアンモニウムイオンの加水分解が起こり、水溶液は酸性を示す。

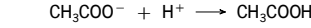
12塩の反応

【解答】 (a) 弱 (b) 強 (c) 水素イオン (d) 弱 (e) 強
(f) 水酸化物イオン (g) 酢酸 (h) アンモニア

【解説】 弱酸は電離度が小さくイオンになりにくいから、逆に弱酸の陰イオンと水素イオンがあると結合して、弱酸が生じる。すなわち、弱酸の塩に強酸を作用させると、弱酸が遊離して強酸の塩が生じる。例えば、酢酸ナトリウムと塩酸とを反応させると、次式になる。



これは混合水溶液中には CH_3COO^- 、 Na^+ 、 H^+ 、 Cl^- の 4 種類のイオンが含まれるが、 CH_3COO^- 、 H^+ は、

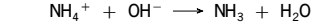


と結びついて弱酸 CH_3COOH 分子となり、水溶液中に Na^+ と Cl^- 、すなわち強酸の塩が残るのである。

また、弱塩基は電離度が小さくイオンになりにくいから、逆に弱塩基の陽イオンと水酸化物イオンがあると結合して、弱塩基が生じる。すなわち、弱塩基の塩に強塩基を作用させると、弱塩基が遊離して強塩基の塩が生じる。例えば、塩化アンモニウムに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、次式になる。

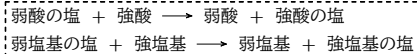


これは混合水溶液中には NH_4^+ 、 Cl^- 、 Na^+ 、 OH^- の 4 種類のイオンが含まれるが、 NH_4^+ と OH^- は弱塩基 NH_3 の電離により生じるものであるから、



と結びついて弱塩基となり、溶液中に Na^+ と Cl^- すなわち強塩基の塩が残るのであ

る。



[13]水溶液どうしの中和反応

【解答】 (1) 50 mL (2) 0.12 mol/L

【解説】 中和反応の本質は $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ であるから、酸の出す H^+ と塩基の出す OH^- の物質量が同じとき、すなわち、酸の価数×物質量＝塩基の価数×物質量のとき、ちょうど中和が完結する。

c [mol/L] の a 価の酸水溶液 v [mL] と、 c' [mol/L] の b 価の塩基水溶液 v' [mL] の中和では、酸の出す H^+ と塩基の出す OH^- の物質量が同じであるから、

$$a \times c \text{ [mol/L]} \times \frac{v}{1000} \text{ [L]} = b \times c' \text{ [mol/L]} \times \frac{v'}{1000} \text{ [L]}$$

$$(1) \quad 2 \times 0.25 \times \frac{20}{1000} = 1 \times 0.20 \times \frac{x}{1000}$$

$$x = 50 \text{ (mL)}$$

$$(2) \quad 1 \times x \times \frac{10}{1000} = 1 \times 0.10 \times \frac{12}{1000}$$

$$x = 0.12 \text{ (mol/L)}$$

<中和の量的関係>

$$\begin{aligned} a \times c \times \frac{v}{1000} &= b \times c' \times \frac{v'}{1000} \\ acv &= bc'v' \end{aligned}$$

[14]固体や気体が関与する中和反応

【解答】 (1) 50 mL (2) 50 mL

【解説】 酸と塩基が中和するとき、酸の出す H^+ と塩基の出す OH^- の物質量が同じである。この関係は酸、塩基が水溶液でなく、固体や気体として用いられた場合にも適用できるので、しっかり理解しておきたい。

酸、塩基の量が、水溶液の濃度と体積ではなく、固体の質量や気体の体積で与えられた場合は、「 H^+ と OH^- の物質量が等しい」ことより、次の形の式を用いる。

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

(1) Ca(OH)_2 (式量 74) は 2 価の塩基であるから、

$$2 \times \frac{3.7}{74} = 1 \times 2.0 \times \frac{x}{1000} \quad x = 50 \text{ (mL)}$$

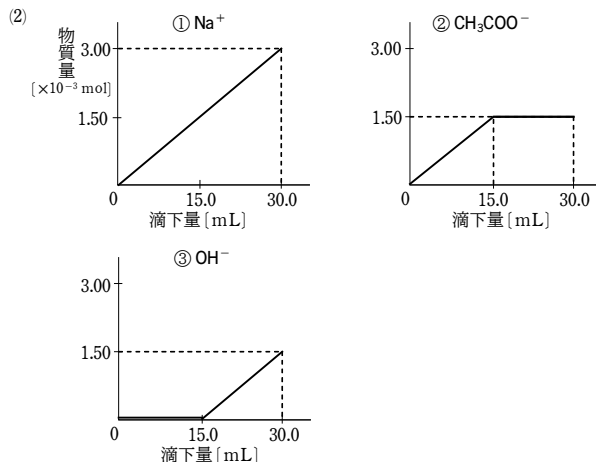
(2) 最初のアンモニアは $\frac{1.12}{22.4} = 0.0500$ (mol) で、中和に用いたのは、その $\frac{10}{100}$ の 0.00500 mol であるから、

$$1 \times 0.00500 = 1 \times 0.10 \times \frac{v}{1000} \quad v = 50 \text{ (mL)}$$

【補足】 弱酸や弱塩基は電離度が小さく、生じている H^+ 、 OH^- の量は少ないが、中和により H^+ 、 OH^- が消費されると、さらに酸、塩基が電離して中和に用いられるので、結局すべての酸、塩基が反応する。したがって、酸、塩基の中和の量的関係は、酸、塩基の強弱に関係なく成り立つ。

[15]中和とイオンの量

【解答】 (1) 0.150 mol/L



【解説】 酢酸は弱酸であり、水溶液中での水素イオン、酢酸イオンの量は少なく、グラフには表せない。水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると酢酸は中和され、酢酸ナトリウムが生じるが、水に溶けるので水溶液中の酢酸イオン、ナトリウムイオンは水酸化ナトリウムの滴下量に比例して増加する。水酸化物イオンは中和点までは中和反応で消費されて 0 とみなせるが、中和点以後水酸化ナトリウムの滴下量に比例して増加する。イオンの物質量は、溶質の物質量と同じくモル濃度と体積 (L) の積で求められる。

(1) 酢酸の濃度を x [mol/L] とすると、中和の公式より、

$$1 \times x \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times 0.100 \times \frac{15.0}{1000} \quad x = 0.150 \text{ (mol/L)}$$

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

① Na^+ は特に反応しないので、 NaOH 水溶液の滴下量に比例して増加する。よって 30.0 mL 滴下時は、 $0.100 \times \frac{30.0}{1000} = 3.00 \times 10^{-3}$ (mol) になる。

② 酢酸 CH_3COOH の電離度は小さく、最初の CH_3COO^- の量は 0 としてよい。

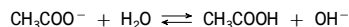
NaOH 水溶液の滴下に従い、 CH_3COOH が CH_3COO^- になり、中和点 (15.0 mL 滴下時) まで増加し、その後変化しない。

中和点では CH_3COOH が全て電離して CH_3COO^- になるため、中和点での CH_3COO^- の物質量は最初の CH_3COOH と同量である。また、 CH_3COO^- の物質量は中和点以降は増加せず、中和点の時と同量である。よって、30.0 mL 滴下時は、 $0.100 \times \frac{15.0}{1000} = 1.50 \times 10^{-3}$ (mol)

③ 中和点 (15.0 mL 滴下時) までは中和反応に消費されて、 OH^- の量は 0。中和点以後は滴下に伴って増加する。

よって 30.0 mL 滴下時は、 $0.100 \times \frac{30.0 - 15.0}{1000} = 1.50 \times 10^{-3}$ (mol) になる。

【参考】 ② CH_3COO^- と ③ OH^- の物質量は、塩の加水分解

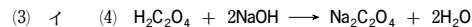


を考慮すると、中和点での ② の値は上の計算よりいくらか小さくなり、③ の値は 0 よりいくらか大きい。

[16]中和滴定

【解答】 (1) 0.0600 mol/L

(2) (a) メスフラスコ (b) ホールビペット (c) ビュレット



(5) 0.0960 mol/L

【解説】 シュウ酸は容易に純粋な状態で得られ、安定に保存できるので、酸の標準液をつくるのに用いられる。中和滴定には、高い精度の体積をはかることができるように工夫された器具を用いるので、正確な濃度を求めることができる。メスシリンダーや駒込ビペットなどは精度が低く、中和滴定には用いない。

(1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の式量は 126。シュウ酸の物質量は $\frac{1.89}{126} = 0.0150$ (mol)

$$\text{濃度は、} \frac{0.0150}{0.250} = 0.0600 \text{ (mol/L)}$$

(2) 滴定に用いる器具

一定濃度の試薬の調製 …… メスフラスコ

一定体積の溶液の採取 …… ホールビペット

溶液の滴下量の測定 …… ビュレット

(3) 器壁に接する部分の水面は盛り上がっているので、水面の底部の目盛りを読む。逆に水銀などは器壁に接する部分が引き下げられているので、液面の最上部の目盛りを読む。

(5) シュウ酸は 2 価の酸であるから、中和の公式 $ac \times \frac{v}{1000} = bc' \times \frac{v'}{1000}$ より、

$$2 \times 0.0600 \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times x \times \frac{12.5}{1000}$$

$$x = 0.0960 \text{ (mol/L)}$$

【参考】 水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度は、このようにシュウ酸のような標準液を中和滴定しなければ求められない。

【補足】 シュウ酸を水溶液から再結晶すると、結晶に水が含まれてくる。このようなことは硫酸銅 (Ⅱ) や炭酸ナトリウムなどのイオン化合物にも見られる。このときの水は、分子やイオンに結合し、分子やイオンと共に規則正しく配列していて、水和水とよばれている。溶質 1 mol に対する水和水の量は決まっていて、その数をつけて結晶の名称をいう。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸二水合物

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 硫酸銅 (Ⅱ) 五水合物

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 炭酸ナトリウム十水合物

(1) で、シュウ酸二水合物 1 mol 中にはシュウ酸 1 mol が含まれるので、シュウ酸二水合物の物質量を求めると、それがシュウ酸の物質量を表すことになる。

[17]食酢の濃度

【解答】 (1) 0.150 mol/L (2) 4.4 %

【解説】 食酢をそのまま滴定に用いると、濃度が濃く誤差が生じやすい。食酢中の酢酸の量を求めるときは 5 倍または 10 倍に希釈して滴定することが多く、得られた濃度を 5 倍または 10 倍してもとの酢酸の濃度を求める。中和滴定ではモル濃度が求められるから、 c [mol/L] 水溶液は、1 L = 1000 × d [g] の中に $M \times c$ [g] の溶質を含むことより、質量パーセント濃度に換算する (d : 密度 g/cm³, M : モル質量)。なお、1 cm³ = 1 mL であるから、1 g/cm³ は 1 g/mL と同じである。

(1) 中和の反応式は、

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$
$$ac \times \frac{v}{1000} = bc' \times \frac{v'}{1000} \text{ より,}$$
$$1 \times x \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times 0.120 \times \frac{12.5}{1000} \quad x = 0.150 \text{ (mol/L)}$$
(2) 食酢は A 液の 5 倍の濃度で 0.750 mol/L、食酢 1000 mL あたりで考えると、その質量は、 $1000 \times 1.02 \text{ g}$ 。溶質は CH_3COOH (分子量 60) 0.750 mol であるから、 $60 \times 0.750 \text{ g}$ 。

$$\text{質量パーセント濃度} = \frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100 = \frac{60 \times 0.750}{1000 \times 1.02} \times 100 \approx 4.4 \text{ (\%)}$$

[18] NaOH の純度

【解答】 96 %

【解説】 純度は不純物を含む水酸化ナトリウム中の水酸化ナトリウムの割合であるから、純度を x [%] とすると、水酸化ナトリウムの質量は $0.050x$ [g] となる。この量について、中和の量的関係を適用する。

NaCl は HCl と反応しないので、NaOH と HCl の中和だけ考えればよい。NaOH の純度を x [%] とすると、5.0 g 中の NaOH は、

$$5.0 \times \frac{x}{100} \text{ [g]} = 0.050x \text{ [g]}$$

よって、その物質量は $\frac{0.050x}{40}$ [mol]

200 mL の溶液のうち 10.0 mL を用いたから、中和の関係より、

$$1 \times \frac{0.050x}{40} \times \frac{10.0}{200} = 1 \times 0.50 \times \frac{12.0}{1000}$$
$$x = 96 \text{ (\%)}$$

[19] 滴定に用いる器具

【解答】 (1) (a) ウ、ホールビペット (b) エ、コニカルビーカー (c) オ、ビュレット

(2) (a) イ (b) カ (c) エ

【解説】 器具の内部が水にぬれていると、溶液の濃度や溶質の量が変わるので、それが不適当な場合は共洗いが必要である。すでに正確に溶質の量がはかり取られている場合は、ぬれたまま用いてよい。

ホールビペット、ビュレットは、中に入れる溶液で共洗いして用いる。メスフラスコ、コニカルビーカーは、純水でぬれたまま用いてよい。

[20] 滴定曲線

【解答】 [I] (A) ア (B) ウ (C) カ (D) イ (E) オ

[II] (A) a (B) d (C) b (D) c (E) c

【解説】 中和滴定曲線は、酸・塩基の強弱により特徴ある形をとる。強酸に強塩基を加える場合は、中和点での鉛直部は酸性～塩基性に長く伸びているが、強酸に弱塩基を加える場合は、鉛直部は酸性側だけであり、弱酸に強塩基を加える場合は塩基性側だけである。弱酸に弱塩基を加える場合は、鉛直部はなく、全体的に横に寝ている。また一方が 1 価で他方が 2 価のときは、鉛直部が 2 箇所ある階段状になる。

指示薬は、鉛直部に変色域があるものを選ぶ。ほんの少量の滴下量の変化により pH が大きく変わり、色が変わるからである。

[I] 中和点 (当量点) の前後で、強酸または強塩基が微量過剰のとき、pH は大きく変化し滴定曲線は鉛直になる。一方、弱酸または弱塩基が微量過剰のときは、pH の変化は小さく、滴定曲線は横になる。

(A) では、中和点の手前 (酸性側、pH が 7 より小さいところ) で滴定曲線が鉛直で、pH 変化が大きく、中和点の後 (塩基性側) で曲線は横になり、pH 変化が小さいので、強酸と弱塩基の滴定とわかる。(B) では、中和点の前後とも曲線が横になっているから、弱酸に弱塩基の滴定。(C) では中和点の手前で曲線が横になり、pH 変化が小さく、塩基性側 (pH が 7 より大きいところ) で曲線が鉛直で、pH 変化が大きいため (A) と逆)、弱酸に強塩基の滴定。(D) では、pH 変化が 7 の前後とも大きく、強酸に強塩基の滴定、とわかる。(E) では、酸の水溶液 a [mL] に対して $\frac{1}{2}$ の量の塩基の水溶液で中和点に達しているから、1 価の強酸と 2 価の強塩基の中和である (オ) とわかる。

なお、(A)～(D) とも中和に必要な塩基の量が酸の量と同じであるから酸と塩基の価数は同じであり、(エ)、(オ) は該当しない。

[II] フェノールフタレインの変色域は pH 8.0～9.8 (塩基性側) なので、弱酸と強塩基の滴定に適している。メチルオレンジの変色域は、pH 3.1～4.4 で、強酸と弱塩基の滴定に適している。強酸と強塩基では中和点付近の pH の変化量が大きいので、どちらの指示薬も使える。一方、弱酸と弱塩基の場合は、中和点前後の pH の変化が小さく、指示薬の色の変化が鋭敏でないため、指示薬の色の変化により中和点を求めることは困難である。

[21] 酸、酸化物、塩

【解答】 エ

【解説】 (ア) 正しい。

(イ) 正しい。アンモニウム塩は水と反応 (加水分解) して、オキシニウムイオンを生じる。

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

このとき NH_4^+ は H_2O に H^+ を与えているので、ブレンステッド・ローリーの定義による酸としてはたらく。

(ウ) 正しい。弱酸の電離度は濃度により異なり、濃度が薄いほど大きい。弱酸は電離しにくく、弱酸分子に対して水分子が多い (溶液が薄い) ほど、弱酸分子から H^+ が引き抜かれて H_3O^+ を生じる割合が高くなるのである。したがって、酸の強弱を比較するには濃度を同じにしておくはいけない。

(エ) 誤り。水と反応 (加水分解) しない。単に電離するだけである。

(オ) 正しい。2 価の弱酸の電離は 2 段階で行われる。

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad (\text{第一電離})$$
$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad (\text{第二電離})$$

一般に、2 価の弱酸の第二電離は第一電離に比べて電離度が低い。したがって、第二電離により生じる陰イオン (CO_3^{2-}) のほうが、第一電離により生じる陰イオン (HCO_3^-) よりも H_2O から H^+ を奪う傾向が強く塩基性が強い。

[22] 水の電離度、pH

【解答】 (1) 誤り (2) 誤り (3) 誤り

【解説】 純水は、ごくわずか電離しており、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。電離した水は少ないから、水 1 L のうち $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ の水が電離したと考えてよい。

水 1 L は何 mol かを考えよ。酸や塩基の水溶液中でも水は電離し、 H^+ と OH^- が同量生じているので、酸の水溶液では必ず $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ である。また pH は水素イオン濃度の指数をとり、符号を変えたものであるから、 $\text{pH} = a$ と b の液を同量混合した溶

液の pH は $\frac{a+b}{2}$ にはならないことに注意する。

(1) 誤り。純水の水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ であるから、水 1 L のうち $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ が電離していることになる。電離度 = 電離した溶質の物質質量 / 全溶質の物質質量 である。

水 1 L の物質質量は 1 L = 1000 g = $\frac{1000}{18} \text{ mol}$ であるから、

$$\text{電離度} = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{\frac{1000}{18}} = 18 \times 10^{-10} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ である。}$$

(2) 誤り。pH = 3 より $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

HCl の濃度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。これを 10 万倍に薄めると、

$$\frac{1.0 \times 10^{-3}}{10^5} = 1 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)} \quad [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L になる。}$$

これを pH = 8 とするのは誤りである。酸や塩基の水溶液中でも水はわずかに電離して同量の H^+ と OH^- を生じているから、必ず $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ となり、酸性を示すので、pH = 8 (塩基性) になることはない。

酸の水溶液は薄めても酸性であり、塩基性になることはない。

(3) 誤り。pH = 1 $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

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

2 液を v [L] ずつ混合すると、

$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-1} \times v + 1.0 \times 10^{-3} \times v}{2v} = 5.05 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

よって、pH は 1 と 2 の間となる。

【発展】 $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (5.05 \times 10^{-2}) = -\log_{10} 5.05 - \log_{10} 10^{-2} = 2 - 0.70 = 1.30$

[23] 濃度と pH

【解答】 (1) ウ (2) 3

【解説】 $[\text{H}^+] = a\alpha$ [mol/L]

$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-a} \text{ mol/L}$ のとき $\text{pH} = n$

$1.0 \times 10^{-a} \text{ mol/L} > [\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-b} \text{ mol/L}$ のとき $a < \text{pH} < b$

(1) $[\text{H}^+] = a\alpha = 1 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 0.15 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$

この値は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の間の値であり、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のときは pH = 3、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のときは pH = 4 であるから、 $[\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の pH の値は 3 と 4 の間の値である。

(2) pH は $[\text{H}^+]$ より求められ、 $[\text{H}^+] = a\alpha$ [mol/L] であるから、滴定前の酢酸水溶液のモル濃度 x [mol/L] を知ればよい。

中和の公式より、

$$1 \times x \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times 0.40 \times \frac{2.50}{1000} \quad x = 0.10 \text{ (mol/L)}$$
$$[\text{H}^+] = a\alpha = 1 \times 0.10 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

よって、pH = 3

[24] 中和と濃度

【解答】 11.7 %

【解説】 水溶液、溶質の量をグラム単位で表したのち物質質量単位に換算して生成量を計算し、再び質量パーセント濃度に換算する。

反応は $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
NaOH 水溶液 a [g] と HCl 水溶液 b [g] が反応したとすると、生じる NaCl 水溶液は $(a+b)$ [g]。

NaOH は、 $0.100a$ [g] = $\frac{0.100}{40} a$ [mol] = $0.00250a$ [mol]
HCl は、 $0.365b$ [g] = $\frac{0.365}{36.5} b$ [mol] = $0.0100b$ [mol]

中和の関係より、NaOH と HCl の物質量は同じであるから、
 $0.00250a = 0.0100b$ $a = 4b$
生じる NaCl も $0.0100b$ (= $0.00250a$) [mol] であるから、質量は $0.585b$ [g]。
よって、質量パーセント濃度は、

$\frac{0.585b}{a+b} \times 100 = \frac{0.585b}{5b} \times 100 = 11.7$ (%)

25中和と濃度

【解答】 塩酸：0.300 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液：0.400 mol/L

【解説】 塩酸 50.0 mL と水酸化ナトリウム水溶液 37.5 mL が中和するので、塩酸 1.00 L をちょうど中和するのに必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積は、

$\frac{37.5}{1000} \text{ L} \times \frac{1.00 \text{ L}}{\frac{50.0}{1000} \text{ L}} = 0.750 \text{ L}$

したがって、塩酸 1.00 L に水酸化ナトリウム水溶液 0.500 L を加えた混合溶液では、水酸化ナトリウムがすべて反応し、未反応の塩酸が残っている。
生成した塩化ナトリウム 11.7 g の物質量は、

$\frac{11.7 \text{ g}}{58.5 \text{ g/mol}} = 0.200 \text{ mol}$

これは、水酸化ナトリウム水溶液 0.500 L 中の水酸化ナトリウムの物質量と同じであるから、水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 y [mol/L] は、

$y = \frac{0.200 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 0.400 \text{ mol/L}$

塩酸のモル濃度 x [mol/L] は、中和の関係式 $acV = bc'V'$ より、

$$\frac{1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{50.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.400 \text{ mol/L} \times \frac{37.5}{1000} \text{ L}}{\text{HCl から生じる H}^+ \qquad \text{NaOH から生じる OH}^-}$$
$$x = 0.300 \text{ mol/L}$$

26混合溶液の [H⁺]

【解答】 (1) 0.10 mol/L (2) 0.44 mol/L (3) 1.0×10^{-13} mol/L

【解説】 (1) HCl は 1 価の強酸であるから、HCl から生じる H⁺ は、

$1 \times 0.30 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ L} = 0.30 \text{ mol}$

NaOH は 1 価の強塩基であるから、NaOH から生じる OH⁻ は、

$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ L} = 0.10 \text{ mol}$

よって、混合溶液は酸が過剰であるから、

$$[\text{H}^+] = \frac{0.30 \text{ mol} - 0.10 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

(2) NaOH 水溶液の濃度を x [mol/L] とすると、生じる OH⁻ は、

$1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{20}{1000} \text{ L}$

H₂SO₄ から生じる H⁺ は、

$2 \times 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

混合溶液の体積は 120 mL (= 0.12 L) で、pH = 2.0 より H⁺ が過剰であることがわかる。よって、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} - 1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{20}{1000} \text{ L}}{0.12 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$x = 0.44 \text{ mol/L}$

(3) HCl から生じる H⁺ は 0.050 mol。NaOH から生じる OH⁻ は、

$1 \times 0.20 \text{ mol/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} = 0.10 \text{ mol}$

よって、混合溶液は塩基が過剰であるから、

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.10 \text{ mol} - 0.050 \text{ mol}}{0.50 \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ より、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.10 \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

27pHの大小

【解答】 (c) < (b) < (a)

【解説】 [H⁺] が大きいと pH は小さい。中性 (pH = 7) よりも塩基性のほうが pH は大きい。

(a) [H⁺] = $ac\alpha = 1 \times 0.01 \times 0.04 = 4 \times 10^{-4}$ (mol/L) pH = 4

(b) HCl は 1 価の強酸であるから、
pH = 2 $\Rightarrow$ [H⁺] = 1.0×10^{-2} mol/L

これを水で 10 倍に薄める $\Rightarrow$ [H⁺] = 1.0×10^{-3} mol/L pH = 3

(c) HCl から生じる H⁺ は、

$1 \times 0.01 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

NaOH から生じる OH⁻ は、

$1 \times 0.005 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$

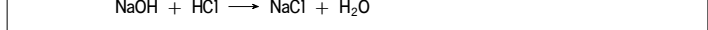
混合溶液の体積は 20 mL (= 0.020 L) で、H⁺ が過剰であるから、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} - 5 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0.020 \text{ L}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

よって、[H⁺] について、(c) > (b) > (a) pH について、(c) < (b) < (a)

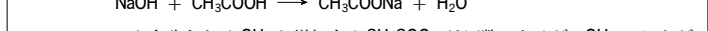
28中和と電流

【解答】 (a) イ [理由] 中和点までの反応は、



このとき失われる OH⁻ と増加する Cl⁻ は同数であるが、OH⁻ のほうが Cl⁻ より電気伝導度が大きいため、溶液の電気伝導度は次第に減少する。中和点以降は Cl⁻ と電気伝導度の大きい H⁺ が増加するため、溶液の電気伝導度は次第に増加する。

(b) カ [理由] 中和点までの反応は、



このとき失われる OH⁻ と増加する CH₃COO⁻ は同数であるが、OH⁻ のほうが電気伝導度が大きいため、溶液の電気伝導度は次第に減少する。中和点以降は CH₃COOH が増加するが、電離度が小さいためイオンの増加は少なく、溶

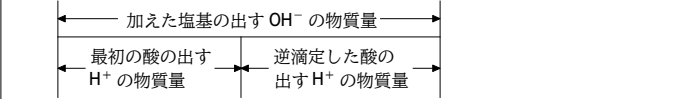
液の電気伝導度はほとんど変わらない。

【解説】 電気の通しやすさはイオンの数ばかりでなく、イオンの種類にも関係する。陽イオンでは H⁺、陰イオンでは OH⁻ が特に電気を通しやすいので、水酸化ナトリウム水溶液に塩酸を加える場合のように、イオンの総数は変わらなくても電流値には極小値が現れる。このため、電流値の変化から、中和点を知ることができる。

29逆滴定

【解答】 7.5 mL

【解説】 逆滴定の原理は、次のように表される。



ゆえに、酸の (価数 × 物質量) の総和 = 塩基の (価数 × 物質量) の総和 が成り立つ。溶質の物質量は、溶液のモル濃度と溶液の体積の積で求められるから、逆滴定の原理より、

$$\begin{array}{ccc} \text{酢酸の出す H}^+ & \text{硫酸の出す H}^+ & \text{NaOH の出す OH}^- \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ 1 \times 1.0 \times \frac{15.0}{1000} + 2 \times 0.60 \times x & = & 1 \times 2.0 \times \frac{12.0}{1000} \quad x = 0.0075 \text{ (L)} = 7.5 \text{ (mL)} \end{array}$$

$$\text{酸の (価数} \times \text{物質量) の総和} = \text{塩基の (価数} \times \text{物質量) の総和}$$

< 逆滴定の原理 >

30混合物の中和

【解答】 (1) 塩酸 25 mL 硫酸：10 mL (2) 1.20 g

【解説】 酸・塩基を 2 種類以上用いて中和させたときも、酸の出す H⁺ の総物質量と塩基

の出す OH⁻ の総物質量は等しい。したがって、中和の関係は、
(酸の価数 × 物質量) の総和 = (塩基の価数 × 物質量) の総和 となる。

(1) 最初とった塩酸を x [mL] とすると、硫酸は $0.035 \text{ L} - x$ [L] になる。

酸の出す H⁺ の総物質量 = 塩基の出す OH⁻ の総物質量 より、

$$1 \times 0.10 \times x + 2 \times 0.10 \times (0.035 \text{ L} - x) = 1 \times 0.10 \times \frac{45}{1000}$$

$$x = 0.025 \text{ (L)} = 25 \text{ (mL)}$$

硫酸は、 $35 - 25 = 10$ (mL)

(2) NaOH も KOH も 1 価の塩基であるから、NaOH を x [mol]、KOH を y [mol] とすると、
質量の関係より、 $40.0x + 56.0y = 2.32$... ①

中和の量的関係より、 $1 \times (x + y) = 1 \times 1.00 \times \frac{50.0}{1000}$... ②

①、② より、 $x = 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$
 $40.0 \times 3.00 \times 10^{-2} = 1.20$ (g)

【別解】 NaOH を a [g]、KOH を b [g] とおくと、
質量の関係より、 $a + b = 2.32$... ①

中和の関係より、 $1 \times \left(\frac{a}{40.0} + \frac{b}{56.0} \right) = 1 \times 1.00 \times \frac{50.0}{1000}$... ②

①、② より、 $a = 1.20$ g

【参考】 以上のように未知数を物質質量単位、質量単位のどちらで表しても解答できるが、ふつうは物質質量単位で表すほうが式が簡単になる。

＜混合物の中和の関係＞
(酸の価数×物質質量)の総和=(塩基の価数×物質質量)の総和

【31】逆滴定

【解答】 (1) 1.7 mg (2) 8.0 g
(3) アンモニアは水に溶けやすい気体なので、水上置換で捕集して体積を正確に測定することができないから。

【解説】 (1) 起こった反応は、
 $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
発生した NH_3 を x [mol] とすると、
(酸の価数×物質質量)の総和=(塩基の価数×物質質量)の総和 より、

$$\frac{2 \times 0.025 \text{ mol/L} \times \frac{15.0}{1000} \text{ L} = 1 \times x \text{ [mol]} + 1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{13.0}{1000} \text{ L}}{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ から生じる H}^+ \qquad \text{NH}_3 \text{ から生じる OH}^- \qquad \text{NaOH から生じる OH}^-}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

NH_3 の質量は、

$$17 \text{ g/mol} \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ g} = 1.7 \text{ mg}$$

(2) (1)の NH_3 中の N 原子の質量は、

$$1.7 \text{ mg} \times \frac{\text{N}}{\text{NH}_3} = 1.7 \text{ mg} \times \frac{14}{17} = 1.4 \text{ mg}$$

つまり、この食品 17.5 mg 中に窒素が 1.4 mg 含まれているので、100 g 中では、

$$1.4 \text{ mg} \times \frac{100 \text{ g}}{17.5 \text{ mg}} = 8.0 \text{ g}$$

(3) NH_3 は水に溶けやすい気体なので、水上置換で捕集して体積を正しく測定することができない。また、水に通すだけで完全に溶かすことも難しい。中和反応を利用して酸の水溶液に吸収させれば、発生した NH_3 すべてを溶液中に捕集することができるうえに、本問のような中和滴定により発生量も正しく測定することができる。

【32】 Na_2CO_3 の二段階中和

【解答】 (1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

(2) (a) 赤色→無色 (b) 黄色→赤色

(3) $x=0.060$, $y=15$

【解説】 炭酸ナトリウムの炭酸イオンのように1個のイオンが2個の水素イオンと反応できるとき、滴定曲線を見ると水素イオン1個と反応したところでpHの急な変化が起こり、2個目の水素イオンと反応したところで、再びpHの急な変化が起こる。これを二段階中和といい、適当な指示薬を用いると別々に滴定できる。

(1), (2) NaHCO_3 の水溶液の塩基性は弱く (pH 8.3)、フェノールフタレインではほとんど呈色しない。したがって、フェノールフタレインを指示薬として Na_2CO_3 水溶液に塩酸を滴下すると、 NaHCO_3 になったところで溶液は無色になる。

一方メチルオレンジの変色域は酸性側にあるので、メチルオレンジを指示薬として滴定をさらに続行でき、 NaHCO_3 が NaCl (と H_2O と CO_2) になったところで溶液は変色する。

(3) 最初の Na_2CO_3 と第一段階の反応で生じる NaHCO_3 の物質質量は等しいので、第一

段階と第二段階での塩酸の滴下量は同じである。よって、 $2y=30$ $y=15$ (mL)
 Na_2CO_3 と HCl の物質質量は等しいから、

$$x \times \frac{25}{1000} = 0.10 \times \frac{15}{1000} \qquad x = 0.060 \text{ (mol/L)}$$

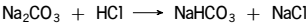
【33】混合物の中和

【解答】 炭酸水素ナトリウム：3.4 g 気体の体積：134 mL

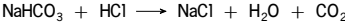
【解説】 NaHCO_3 はフェノールフタレインで呈色しないので、第1中和点までは Na_2CO_3 が NaHCO_3 になる反応である。

これにメチルオレンジを加えると黄色になるので、さらに中和が進み、第2中和点では NaCl ($+\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) になる。

pH 8.3 (弱塩基性) で中和点を示す指示薬は、フェノールフタレイン (変色域 (無) 8.0～9.8 (赤)) で、第1中和点までの反応は、



pH 3.6 (弱酸性) で中和点を示す指示薬はメチルオレンジ (変色域 (赤) 3.1～4.4 (黄)) で、第1中和点～第2中和点の反応は、



混合溶液 10.0 mL 中の Na_2CO_3 を x [mol]、 NaHCO_3 を y [mol] とすると、第1中和点までの中和について、

$$x = 1.00 \times \frac{4.00}{1000} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

Na_2CO_3 x [mol] から生じる NaHCO_3 は x [mol] であるから、第1中和点～第2中和点の中和について、

$$x + y = 1.00 \times \frac{6.00}{1000} = 6.00 \times 10^{-3}$$

$$y = 6.00 \times 10^{-3} - 4.00 \times 10^{-3} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

もとの溶液 200 mL 中の NaHCO_3 は、 $2.00 \times 10^{-3} \times \frac{200}{10.0} = 4.00 \times 10^{-2}$ (mol)

よって、炭酸水素ナトリウムの質量は、 $84 \times 4.00 \times 10^{-2} = 3.36 \approx 3.4$ (g)

発生する CO_2 は 6.00×10^{-3} mol で、 $22400 \times 6.00 \times 10^{-3} \approx 134$ (mL)

【34】酸の混合物の中和

【解答】 塩化水素：0.15 mol/L、酢酸：0.30 mol/L

【解説】 塩化水素 HCl と酢酸 CH_3COOH の混合溶液では、 HCl がまず中和され、 HCl がなくなったときに第1中和点である。このときの水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (2価)の滴下量が5.0 mLであるから、 HCl の濃度を x [mol/L] とすると、

$$\frac{1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 2 \times 0.15 \text{ mol/L} \times \frac{5.0}{1000} \text{ L}}{\text{HCl から生じる H}^+ \qquad \text{Ba(OH)}_2 \text{ から生じる OH}^-}$$

$$x = 0.15 \text{ mol/L}$$

次に CH_3COOH が中和され、 CH_3COOH がなくなったときに第2中和点である。

CH_3COOH の中和に要した $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液の量は、15.0 mL－5.0 mL＝10.0 mL である。よって、 CH_3COOH の濃度を y [mol/L] とすると、

$$\frac{1 \times y \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 2 \times 0.15 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L}}{\text{CH}_3\text{COOH から生じる H}^+ \qquad \text{Ba(OH)}_2 \text{ から生じる OH}^-}$$

$$y = 0.30 \text{ mol/L}$$

【35】酸性雨

【解答】 (1) 15 mol (2) 3.0×10^{-5} mol/L

【解説】 $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ と変化するから、2000 台分のガソリン中の硫黄の物質量が硫酸の物質量となる。さらに $1.0 \text{ km}^2 = (1000 \text{ m})^2 = 1.0 \times 10^6 \text{ m}^2$ 、 $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$ より、雨の体積と H_2SO_4 のモル濃度が求められる。

(1) 自動車 2000 台の排出する硫黄は、

$$0.75 \text{ (kg/L)} \times 4.0 \text{ (L/台)} \times \frac{0.0080}{100} \times 2000 \text{ (台)} = 0.480 \text{ (kg)} = 480 \text{ (g)}$$

$$\text{硫黄 } 480 \text{ g の物質質量は、} \frac{480 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 15 \text{ mol}$$

H_2SO_4 分子1個中に含まれる S 原子は1個なので、硫酸も 15 mol が生じる。

(2) $1.0 \text{ km}^2 = 1.0 \times 10^6 \text{ m}^2$ 、 $1.0 \text{ mm} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、 $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$ であるから、降った雨の体積は、

$$1.0 \times 10^6 \text{ (m}^2\text{)} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ (m)} = 1.0 \times 10^3 \text{ (m}^3\text{)} = 1.0 \times 10^6 \text{ (L)}$$

よって、硫酸のモル濃度は、

$$\frac{15 \text{ (mol)}}{1.0 \times 10^6 \text{ (L)}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

硫酸 H_2SO_4 は2価の強酸であるから

$$[\text{H}^+] = 2 \times 1.5 \times 10^{-5} \times 1 = 3.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

【参考】 $[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-5}$ mol/L のとき、

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

$$= -\log_{10} (3.0 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10} 3.0 = 5 - 0.48 \approx 4.52$$

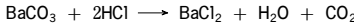
自然の雨水の pH は 5.6 程度で、これより pH が小さい雨を酸性雨という。

【36】空気中の CO_2

【解答】 (1) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (2) 0.037 %

【解説】 (1) CO_2 は酸性酸化物で、2 価の酸として強塩基の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と中和反応をする。

(2) 炭酸は弱酸なので、 BaCO_3 は強酸の塩酸と反応する。



したがって、過剰の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を滴定するには BaCO_3 をろ過して除かねばならない。滴定に用いた塩酸はろ液 20.0 mL についてのものであるから、ろ液全体の中和に必要な量は、 $16.96 \times \frac{100}{20.0}$ mL。

乾燥空気に含まれていた CO_2 を x [mol] とすると、逆滴定の原理より、

$$2x + 1 \times 0.0100 \times 16.96 \times \frac{100}{20.0} \times 10^{-3} = 2 \times 0.00500 \times \frac{100}{1000}$$

$$x = 7.6 \times 10^{-5} \text{ (mol)}$$

1 mol の気体は 27℃、 1.013×10^5 Pa で 24.6 L であるから、 $24.6 \times 7.6 \times 10^{-5}$ L の CO_2 が乾燥空気 5.00 L に含まれていたことになる。

よって、その体積百分率は、

$$\frac{24.6 \times 7.6 \times 10^{-5}}{5.00} \times 100 \approx 0.037 \text{ (\%)}$$