

<酸・塩基No. 6>

・ NaHCO_3 は、炭酸と水酸化ナトリウムが中和してできた塩である。この水溶液が中性でない
なぜだろうか。

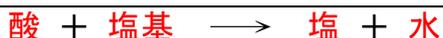
中和反応と塩の生成

1. 中和反応と塩 Neutralization reaction and Formation of salts

酸と塩基が反応して、互いにその性質を打ち消し合うことを 中和 といい、その反応を 中和
反応 という。例えば、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液とを混合すると、次の反応が起こり、塩化
ナトリウムと水を生じる。



中和反応において、酸の陰イオンと塩基の陽イオンとから生成する化合物を 塩 salt という。
したがって、中和反応は、次のようにまとめることができる。



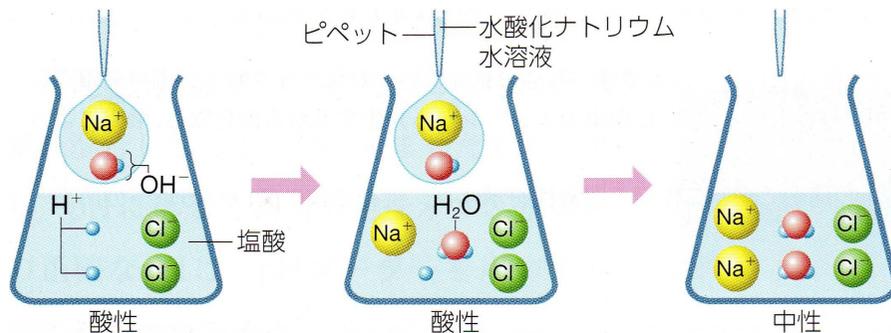
HCl , NaOH , NaCl はいずれも水溶液中では完全に電離しているので、 HCl と NaOH の中和の反応式
をイオンの反応として表すと、次のように書ける。



Na^+ と Cl^- は反応の前後で変化しないので、両辺から除くと次式を得る。



このように、中和と
は、酸から生じる H^+ と
塩基から生じる OH^- と
が結合して H_2O を生成
する反応であるとい
える。



▲図15 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和反応のしくみ

問12 次の酸と塩基が完全に中和するときの化学反応式を示せ。

- (1) CH_3COOH と NaOH $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
- (2) HCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) H_2SO_4 と NaOH $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2. 塩の種類と水溶液の性質

《正塩・酸性塩・塩基性塩》 normal salts, acid salts and basic salts

硫酸 H_2SO_4 と水酸化ナトリウム NaOH とからできる塩には、硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 と硫酸
ナトリウム Na_2SO_4 の2種類がある。 Na_2SO_4 のように、酸の中の電離できる H も塩基の OH も残
っていない塩を 正塩 といい、 NaHSO_4 のように、酸の H が残った塩を 酸性塩 という。

また、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と塩酸 HCl とからできる塩には、正塩の塩化カルシウム
 CaCl_2 と塩化水酸化カルシウム $\text{CaCl}(\text{OH})$ がある。 $\text{CaCl}(\text{OH})$ のように OH が残った塩を 塩基性塩
という。

▼表 4 塩の種類 これらの塩の種類は塩の組成から分類されたものである。

種類	組成	例	
正塩	酸のHも塩基のOHも残っていない塩	塩化ナトリウム NaCl 酢酸ナトリウム CH ₃ COONa	塩化アンモニウム NH ₄ Cl 硫酸銅(II) CuSO ₄
酸性塩	酸のHが残っている塩	炭酸水素ナトリウム NaHCO ₃ リン酸水素二ナトリウム Na ₂ HPO ₄	硫酸水素ナトリウム NaHSO ₄ リン酸二水素ナトリウム NaH ₂ PO ₄
塩基性塩	塩基のOHが残っている塩	塩化水酸化カルシウム CaCl(OH)* 塩化水酸化マグネシウム MgCl(OH)	

*塩基性塩の化学式は、2種類の陰イオンをアルファベット順に並べて書き、陽イオンに近い方の陰イオンから順に読んだものを名称とする。

問13 次の塩は、正塩、酸性塩、塩基性塩のいずれか。

- (1) (NH₄)₂SO₄ (2) CuCl(OH) (3) NaHCO₃ (4) CH₃COONa
- 正塩 塩基性塩 酸性塩 正塩

《塩の水溶液の性質》

正塩、酸性塩、塩基性塩という塩の分類は、その塩の水溶液が実際に示す性質とは必ずしも一致しない。例えば、硫酸水素ナトリウムNaHSO₄と炭酸水素ナトリウムNaHCO₃はともに酸性塩であるが、NaHSO₄の水溶液は酸性を示し、NaHCO₃の水溶液は塩基性を示す。正塩の水溶液の性質は、その塩をつくるもととなった酸・塩基の強弱によって決まる①。例えば、酢酸ナトリウムCH₃COONaは正塩であるが、水溶液は塩基性を示す。

強酸 + 強塩基 → 塩 ……水溶液は中性
 強酸 + 弱塩基 → 塩 ……水溶液は酸性
 弱酸 + 強塩基 → 塩 ……水溶液は塩基性

★強酸と強塩基でできた酸性塩の水溶液は、さらに電離するため酸性を示す。

問14 次の塩について、名称とどのような酸と塩基の中和で生じたものか。それぞれ化学式で記せ。また、その水溶液は酸性、塩基性、中性のいずれを示すかを答えよ。

	物質名	酸	塩基	液性
(1) K ₂ SO ₄	硫酸カリウム	H ₂ SO ₄	KOH	中性
(2) CaCl ₂	塩化カルシウム	HCl	Ca(OH) ₂	中性
(3) (NH ₄) ₂ SO ₄	硫酸アンモニウム	H ₂ SO ₄	NH ₃	酸性
(4) Ba(NO ₃) ₂	硝酸バリウム	HNO ₃	Ba(OH) ₂	中性
(5) NaHCO ₃	炭酸水素ナトリウム	H ₂ CO ₃	NaOH	塩基性
(6) Na ₃ PO ₄	リン酸ナトリウム	H ₃ PO ₄	NaOH	塩基性
(7) (CH ₃ COO) ₂ Ca	酢酸カルシウム	CH ₃ COOH	Ca(OH) ₂	塩基性

①弱酸と弱塩基からできる正塩は、弱酸と弱塩基の種類によって酸性にも塩基性にもなりうるが、多くの場合中性に近い。

<酸・塩基No. 7>

《 塩の加水分解 》 salt hydrolysis reaction

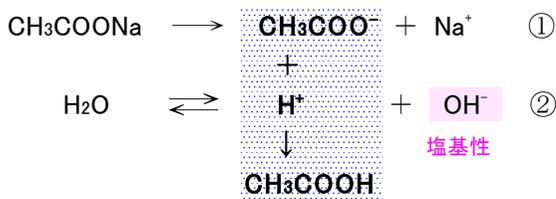
酢酸ナトリウム CH_3COONa は正塩であるが、水溶液は塩基性を示す。その理由は、塩を構成するイオンと水の反応による。

CH_3COONa は水溶液中で、ほぼ完全に Na^+ と CH_3COO^- に電離する。

一方、酢酸は弱酸なので電離度は小さく、生じた CH_3COO^- の一部は水と反応して CH_3COOH になる。その結果、水溶液中の H^+ が減り、塩基性を示すことになる。



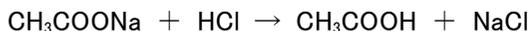
このような反応を**塩の加水分解**という。しかし、塩化ナトリウム NaCl のような、強酸と強塩基の中和で生じた塩は加水分解せず、水溶液は中性を示す。



《弱酸の遊離》

弱酸の塩である酢酸ナトリウムの水溶液に、強酸である塩酸を加えると、酢酸が生成し刺激臭がしてくる。これは、酢酸ナトリウムの電離で生成した酢酸イオン CH_3COO^- が、塩酸の電離で生成した H^+ を受け取り、酢酸分子になるためである。

このように、弱酸の塩に強酸を加えると、弱酸の分子が遊離し強酸の塩を生じる。このような反応を**弱酸の遊離**という。



《弱塩基の遊離》

弱塩基の塩である塩化アンモニウム水溶液に、強塩基の水酸化ナトリウムを加えると、アンモニアが生成する。これは、塩化アンモニウムの電離で生成した NH_4^+ が、水酸化ナトリウムから生じた OH^- に H^+ を受け渡し、水と同時に NH_3 を生成するためである。

このように、弱塩基の塩に強塩基を加えると、弱塩基の分子が遊離し強塩基の塩を生じる。このような反応を**弱塩基の遊離**という。



弱酸や弱塩基が遊離する反応で、遊離する弱酸や弱塩基がそのまま水溶液に存在できない場合は、気体として発生することが多い。

表5 弱酸や弱塩基の遊離

弱酸の塩 + 強酸	弱塩基の塩 + 強塩基
弱酸の塩 + 強酸 \rightarrow 弱酸 + 強酸の塩 (遊離)	弱塩基の塩 + 強塩基 \rightarrow 弱塩基 + 強塩基の塩 (遊離)
$2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (酢酸が生成)	$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ (アンモニアが生成)

中和滴定

Neutralization titrations

1. 中和反応の量的関係

酸から生じる H^+ の物質量と塩基から生じる OH^- の物質量が等しいとき、酸と塩基が過不足なく中和する。

酸から生じる H^+ の物質量 = 塩基から生じる OH^- の物質量

ここで、 H^+ や OH^- の物質量は、酸や塩基の物質量に、それぞれの価数をかけたものなので、。

酸の価数 × 酸の物質量 = 塩基の価数 × 塩基の物質量

┌── H^+ の物質量 ──┐ ┌── OH^- の物質量 ──┐

例えば、1価の塩基である水酸化ナトリウム NaOH 1 mol をちょうど中和するのに要する酸の物質量は、1 価の塩化水素 HCl ならば 1 mol, 2価の硫酸 H_2SO_4 ならば 0.5 mol である。

問15 次の中和反応の反応式を書き、計算して答えよ。

(1) 硫酸 1 mol と過不足なく反応する水酸化ナトリウムは何molか。 2 mol



(2) 水酸化バリウム 2 mol と過不足なく反応する硝酸は何molか。 4 mol



(3) 水酸化カリウム 6 mol と過不足なく反応するリン酸は何molか。 2 mol



['] は
プライム

濃度 c [mol/L], a 価の酸の溶液, 体積 V [L] を,

濃度 c' [mol/L], b 価の塩基の溶液, 体積 V' [L] でちょうど中和するとき,

$$\text{H}^+ \text{ の物質量 [mol] } = a \times c \times V \qquad \text{OH}^- \text{ の物質量 [mol] } = b \times c' \times V'$$

であるから、次式が成立する。

$$a c V = b c' V'$$

例題 2 濃度のわからない希硫酸 10.0 mL を完全に中和するのに、0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 16.4 mL 要した。この希硫酸の濃度は何mol/Lか。

(解) 希硫酸の濃度を x [mol/L] とする。硫酸 H_2SO_4 は 2 価の酸, 水酸化ナトリウム NaOH は 1 価の塩基だから、酸・塩基が過不足なく中和する条件は、

(酸の出す H^+ の物質量) = (塩基の出す OH^- の物質量) より、

$$2 \times x \times 10.0 \text{ mL} = 1 \times 0.100 \text{ mol/L} \times 16.4 \text{ mL}$$

$$x = 8.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

問16 (1) 0.050 mol/L の塩酸 20 mL をちょうど中和するのに、0.10 mol/L 水酸化バリウム水溶液は何mL必要か。

$$acV = bcV \text{ より, } 1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 0.020 \text{ L} = 2 \times 0.10 \text{ mol/L} \times x \qquad x = 0.0050 \text{ L} = 5.0 \text{ mL}$$

(2) 水酸化ナトリウム 2.0 g をちょうど中和するのに、1.0 mol/L 硫酸は何mL必要か。

$\text{NaOH} = 40$ とする。

酸の価数 × 酸の物質量 = 塩基の価数 × 塩基の物質量より、

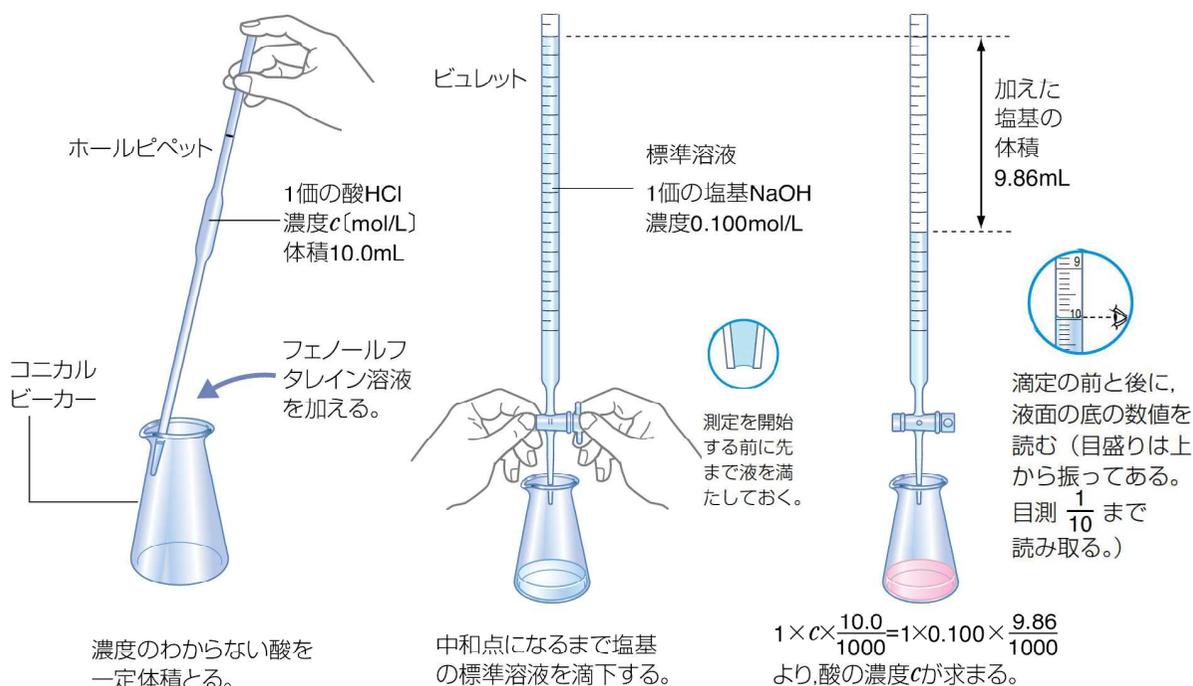
$$2 \times 1.0 \text{ mol/L} \times x \text{ [L]} = 1 \times 2.0 \text{ g} / 40 \text{ g/mol} \qquad x = 0.025 \text{ L} = 25 \text{ mL}$$

<酸・塩基No. 8>

0.1 mol/L酢酸水溶液中の $[H^+] = 0.0017$ mol/Lである。この水溶液 1 LにNaOHを0.0017 mol/L加えれば中和するだろうか。

2. 中和滴定 (酸塩基滴定 acid-base titration)

中和反応における酸と塩基の量的関係を利用して、濃度のわからない酸や塩基の水溶液の濃度を求めることができる。この操作を **中和滴定** neutralization titrationという。図15のように、濃度のわからない酸の濃度を求めるときは、一定体積の酸の水溶液を容器にとり、濃度が正確にわかっている塩基の水溶液を少しずつ滴下する。中和反応が終了するまでに要した標準溶液の体積から、未知の酸の濃度を計算することができる。



▲図15 中和滴定に用いる器具とその操作 フェノールフタレイン溶液は酸性では無色で、中和点近くになって溶液が赤く着色し始めるので、中和点が見やすい指示薬として用いられることが多い。この場合、コニカルビーカーに酸の溶液を入れて、フェノールフタレイン溶液を少量加え、ビュレットには強塩基の水溶液を入れる。

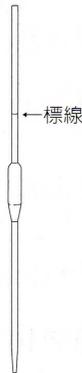
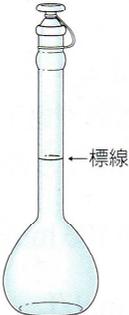
正確に濃度がわかっている溶液を **標準溶液** standard solutionという。これが濃度の基準となる。

酸と塩基が過不足なく反応して、中和反応が完了する点を **中和点** neutralization pointという。中和に用いる酸・塩基の種類により、中和点のpHは必ずしも7とはならない^①。しかし、中和点の前後では溶液のpHが急激に変化するので、そのpH変化の範囲内に变色域をもつ指示薬を加えておくと、 **指示薬** の色の変化により中和点^②を知ることができる。

①中和反応によって生成する塩が塩の加水分解を起こし、 H^+ または OH^- を生じる場合があるため。

②正確には、指示薬の変色により滴定操作を終了する点を中和点と区別して **終点** end pointという。指示薬は終点ができるだけ中和点に一致するように選ぶ。

▼表6 中和滴定に使用する主な器具

	ホールピペット	ビュレット	メスフラスコ	コニカルビーカー
目的など	一定体積の溶液をはかり取る器具。標線まで入れた溶液を別の容器に移すと、その溶液の体積(流出量)が器具に表示された体積になる。	滴下した溶液の体積をはかる器具。滴下前後の目盛りの差から滴下された溶液の体積を求める。目盛りは上が0に、下が大きくなるように振ってある。	一定濃度の標準溶液をつくったり、溶液を一定の割合で希釈するとき用いる器具。標線まで入れた溶液の体積(内容量)が、器具に表示された体積になる。	中和反応を行う器具。濃度を調べたい水溶液を入れる。三角フラスコでも代用できる。
器具				
洗浄方法	純水でぬれた状態で器具を用いると、中に入れる溶液が純水で薄まってしまう。そこで、これから使用する溶液で器具の内壁を数回洗浄してから使用する。この操作を共洗いという。		純水でぬれたまま使用してもよい。たとえ純水で薄まっても、溶液中の溶質の物質量がすでに決定されているので、滴定結果には影響しないからである。	
乾燥	体積を正確に測定するガラス器具は、加熱乾燥してはいけない。加熱するとガラスの熱膨張によって変形し、体積が正しくはかかれなくなるからである。			加熱乾燥してよい。

3. 滴定曲線 Neutralization titration curve

中和滴定において、加えた酸、塩基の水溶液の体積(横軸)と、混合水溶液のpHの変化(縦軸)の関係を示した曲線を、滴定曲線という。

《強酸—強塩基》

図16(i)に、塩酸の水酸化ナトリウム水溶液による滴定曲線を示す。強酸と強塩基との中和滴定では、中和点の前後で、pHは3→11と急激に変化する。そのため、変色域がこの範囲にあるメチルオレンジとフェノールフタレインのいずれを用いても正確に中和点を知ることができる。

《弱酸—強塩基》

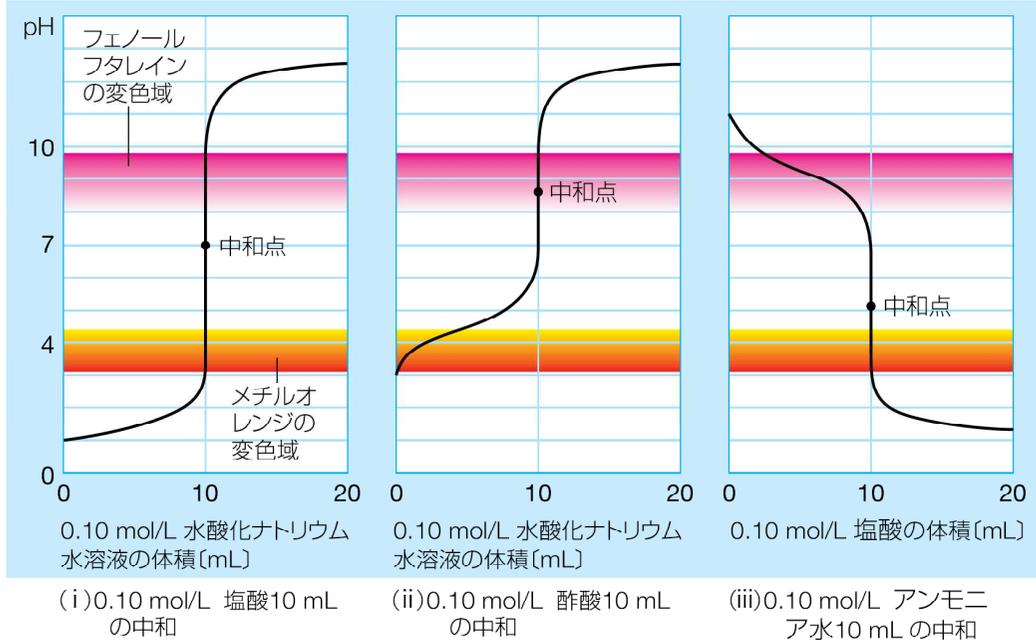
図16(ii)の酢酸と水酸化ナトリウムのように、弱酸の強塩基による中和では中和点での水溶液のpHの急激な変化は塩基性側に偏り^①、中和点付近でpHの変化は6→11とやや小さい。この場合の指示薬としては、変色域がこの範囲からずれるメチルオレンジは不适当で、塩基性側に変色域をもつフェノールフタレインを用いる必要がある。

《弱塩基—強酸》 アンモニアのような弱塩基の水溶液を、塩酸のような強酸で滴定するときは、中和点での水溶液のpHの急激な変化は酸性側に偏り、中和点付近でのpHの変化は8→3とやや小さい^②。この場合の指示薬としては、変色域がこの範囲からずれるフェノールフタレインは不适当で、酸性側に変色域をもつメチルオレンジを用いる必要がある。

① 中和点に達したときの反応液は酢酸ナトリウムの水溶液で、塩の加水分解のために塩基性を示す。

② 中和点に達したときの反応液は塩化アンモニウムの水溶液で、塩の加水分解のために酸性を示す。

<酸・塩基No. 9>



▲図16 中和滴定曲線

問17 0.050 mol/Lのシュウ酸水溶液を10.0 mLとり、フェノールフタレインを指示薬として加え、濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、中和点までに12.5 mLを要した。次の問いに答えよ。

(1) 中和点の前後で、溶液は何色から何色に変化するか。

無色 → 赤色

(2) 滴定に用いた水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

$$acV = bc'V' \text{ より}$$

$$2 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ mL} = 1 \times x \times 12.5 \text{ mL}$$

$$8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

■電気伝導度を利用した中和滴定

中和滴定では、水溶液のpHの変化をpH指示薬の色の変化によって調べることが多く、また簡便でもある。一方、水溶液中のイオン濃度を、溶液の電気伝導度（電気の通しやすさ）で測定し、電気伝導度の変化から中和点を求めることもできる。塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ という中和反応によって、 H^+ の濃度が低下する。また、中和点を超えると OH^- の濃度が上昇する。溶液中には Cl^- や Na^+ もあるが、 H^+ や OH^- の方が電気を伝えやすいので、

H^+ や OH^- の濃度の変化が溶液の電気伝導度の変化として現れる。

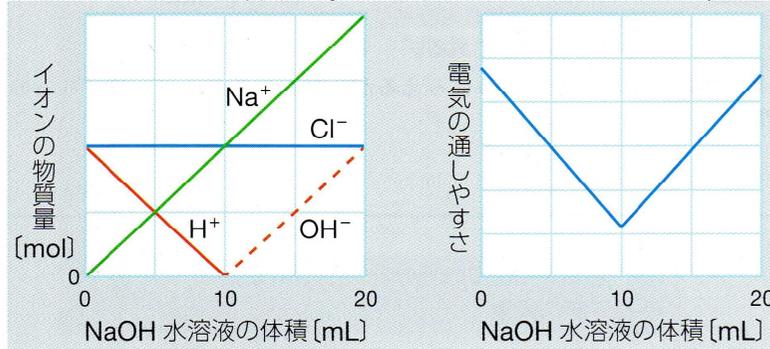


図 塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合のイオンの物質量と電流の変化 中和点で電気伝導度が最も低くなる。

・指示薬を使った中和滴定の中和点で、塩基を1滴加えるだけで明瞭に変色をするのは、なぜだろうか。

■ Na_2CO_3 の2段階中和

炭酸ナトリウムは、 NaOH （強塩基）と CO_2 （弱酸）との正塩で、水溶液は塩基性を示す。塩酸による炭酸ナトリウム水溶液の中和反応では、2か所でpHが急激に変化する。つまり2つの中和点が存在することがわかる。

これは、 Na_2CO_3 と HCl の中和反応が、下式のように2段階で進行することを示す。つまり、①の反応が完了してからでない②の反応は起こらない^①。



1回目の中和点を**第一中和点**といい、生じた NaHCO_3 のため、水溶液は $\text{pH}=8.3$ 程度の弱塩基性を示す。この点は、フェノールフタレインの変色（赤色→無色）で判定できる。

2回目の中和点を**第二中和点**といい、生じた CO_2 のため、水溶液は $\text{pH}=4.0$ 程度の弱酸性を示す。この点は、メチルオレンジの変色（黄色→赤色）で判定できる。

①これは、 CO_3^{2-} は HCO_3^- よりも H^+ を受け取りやすいためである。

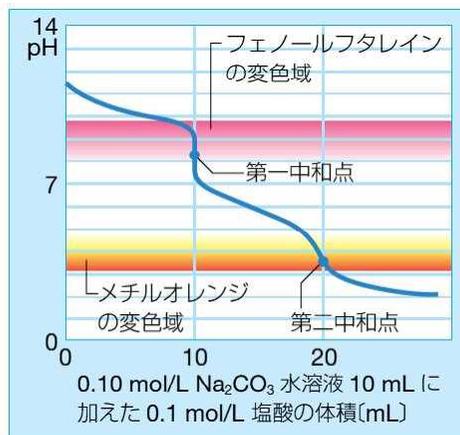


図17
 Na_2CO_3 の二段階中和

■ なぜ、中和滴定の標準溶液にはシュウ酸が用いられるのか？

濃度が正確にわかった酸または塩基の水溶液（標準溶液）を調製することは、なかなか難しい。酸では、硫酸は空気中の水分を吸収しやすい性質（吸湿性）があり、塩酸は溶質の塩化水素が蒸発しやすい性質（揮発性）があるので、ともに濃度が変化しやすい。そこで、中和滴定の酸の標準溶液には、シュウ酸水溶液がよく用いられる。

①シュウ酸二水合物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶は、高純度のものが得やすいこと

②空気中の二酸化炭素とも反応せず、安定に存在すること

③固体であるため、その質量を正確に量ることができること

などがその理由として挙げられる。

一方、塩基では、代表的な物質である水酸化ナトリウムは固体であっても、

①空気中の水分を吸収する性質（潮解性）が強く、正確に質量を量ることができない。

②一般に塩基は空気中の二酸化炭素と反応してしだいに変質していく。

などの欠点がある。したがって、一般に、塩基の標準溶液を調製することは難しい。

しかし、濃度不明の酸の水溶液の濃度を決定するには、どうしても塩基の標準溶液が必要となる。この場合、これから使用しようとする水酸化ナトリウム水溶液を、直前にシュウ酸の標準溶液で中和滴定して、正確な濃度を決定しておけばよい。短時間ならば、空気中の二酸化炭素による水酸化ナトリウム水溶液の濃度変化は無視することができるので、塩基の標準溶液として使用することができる。

最初につくったシュウ酸水溶液を**一次標準溶液**といい、それとの中和滴定によって濃度を決定した水酸化ナトリウム水溶液を**二次標準溶液**という。

<酸・塩基No. 6>

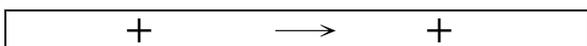
・ NaHCO_3 は、炭酸と水酸化ナトリウムが中和してできた塩である。この水溶液が中性でない
なぜだろうか。

中和反応と塩の生成

1. 中和反応と塩 Neutralization reaction and Formation of salts

酸と塩基が反応して、互いにその性質を打ち消し合うことを.....といい、その反応を.....
.....という。例えば、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液とを混合すると、次の反応が起こり、塩化
ナトリウムと水を生じる。

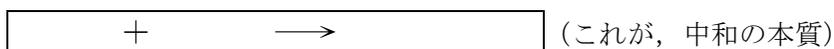
中和反応において、酸の陰イオンと塩基の陽イオンとから生成する化合物を.....saltという。
したがって、中和反応は、次のようにまとめることができる。



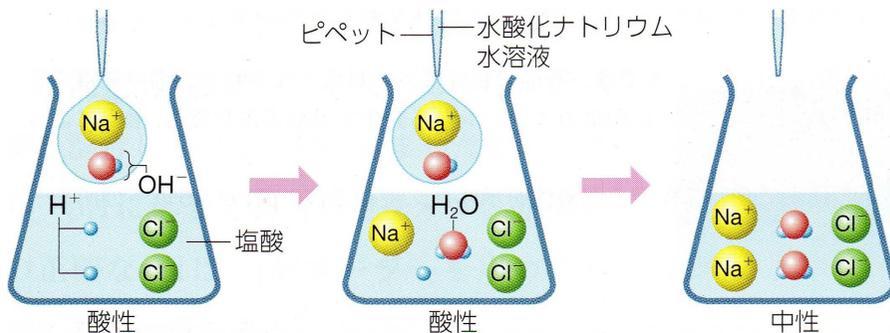
HCl , NaOH , NaCl はいずれも水溶液中では完全に電離しているので、 HCl と NaOH の中和の反応式
をイオンの反応として表すと、次のように書ける。



Na^+ と Cl^- は反応の前後で変化しないので、両辺から除くと次式を得る。



このように、中和と
は、酸から生じる H^+ と
塩基から生じる OH^- と
が結合して H_2O を生成
する反応であるとい
える。



▲図15 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和反応のしくみ

問12 次の酸と塩基が完全に中和するときの化学反応式を示せ。

- (1) CH_3COOH と NaOH
- (2) HCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- (3) H_2SO_4 と NaOH

2. 塩の種類と水溶液の性質

《正塩・酸性塩・塩基性塩》 normal salts, acid salts and basic salts

硫酸 H_2SO_4 と水酸化ナトリウム NaOH とからできる塩には、硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 と硫
酸ナトリウム Na_2SO_4 の2種類がある。 Na_2SO_4 のように、酸の中の電離できる H も塩基の OH も残
っていない塩を.....といい、 NaHSO_4 のように、酸の H が残った塩を.....という。

また、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と塩酸 HCl とからできる塩には、正塩の塩化カルシウム
 CaCl_2 と塩化水酸化カルシウム $\text{CaCl}(\text{OH})$ がある。 $\text{CaCl}(\text{OH})$ のように OH が残った塩を.....
という。

▼表 4 塩の種類 これらの塩の種類は塩の組成から分類されたものである。

種類	組成	例	
正塩	酸のHも塩基のOHも残っていない塩	塩化ナトリウム NaCl 酢酸ナトリウム CH ₃ COONa	塩化アンモニウム NH ₄ Cl 硫酸銅(Ⅱ) CuSO ₄
酸性塩	酸のHが残っている塩	炭酸水素ナトリウム NaHCO ₃ リン酸水素二ナトリウム Na ₂ HPO ₄	硫酸水素ナトリウム NaHSO ₄ リン酸二水素ナトリウム NaH ₂ PO ₄
塩基性塩	塩基のOHが残っている塩	塩化水酸化カルシウム CaCl(OH)* 塩化水酸化マグネシウム MgCl(OH)	

*塩基性塩の化学式は、2種類の陰イオンをアルファベット順に並べて書き、陽イオンに近い方の陰イオンから順に読んだものを名称とする。

問13 次の塩は、正塩、酸性塩、塩基性塩のいずれか。

- (1) (NH₄)₂SO₄ (2) CuCl(OH) (3) NaHCO₃ (4) CH₃COONa

《塩の水溶液の性質》

正塩、酸性塩、塩基性塩という塩の分類は、その塩の水溶液が実際に示す性質とは必ずしも一致しない。例えば、硫酸水素ナトリウムNaHSO₄と炭酸水素ナトリウムNaHCO₃はともに酸性塩であるが、NaHSO₄の水溶液は酸性を示し、NaHCO₃の水溶液は塩基性を示す。正塩の水溶液の性質は、その塩をつくるもととなった酸・塩基の強弱によって決まる①。例えば、酢酸ナトリウムCH₃COONaは正塩であるが、水溶液は塩基性を示す。

強酸 + 強塩基 → 塩 ……水溶液は中性
 強酸 + 弱塩基 → 塩 ……水溶液は酸性
 弱酸 + 強塩基 → 塩 ……水溶液は塩基性

★強酸と強塩基でできた酸性塩の水溶液は、さらに電離するため酸性を示す。

問14 次の塩について、名称とどのような酸と塩基の中和で生じたものか。それぞれ化学式で記せ。また、その水溶液は酸性、塩基性、中性のいずれを示すかを答えよ。

物質名 酸 塩基 液性

- (1) K₂SO₄
 (2) CaCl₂
 (3) (NH₄)₂SO₄
 (4) Ba(NO₃)₂
 (5) NaHCO₃
 (6) Na₃PO₄
 (7) (CH₃COO)₂Ca

①弱酸と弱塩基からできる正塩は、弱酸と弱塩基の種類によって酸性にも塩基性にもなりうるが、多くの場合中性に近い。

<酸・塩基No. 7>

《塩の加水分解》 salt hydrolysis reaction

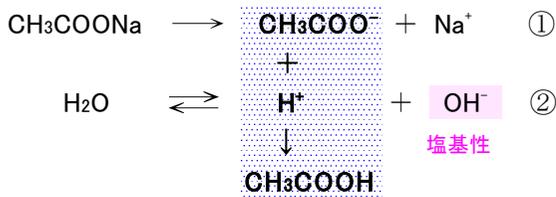
酢酸ナトリウム CH_3COONa は正塩であるが、水溶液は塩基性を示す。その理由は、塩を構成するイオンと水の反応による。

CH_3COONa は水溶液中で、ほぼ完全に Na^+ と CH_3COO^- に電離する。

一方、酢酸は弱酸なので電離度は小さく、生じた CH_3COO^- の一部は水と反応して CH_3COOH になる。その結果、水溶液中の H^+ が減り、塩基性を示すことになる。



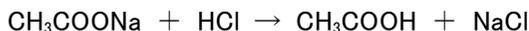
このような反応を**塩の加水分解**という。しかし、塩化ナトリウム NaCl のような、強酸と強塩基の中和で生じた塩は加水分解せず、水溶液は中性を示す。



《弱酸の遊離》

弱酸の塩である酢酸ナトリウムの水溶液に、強酸である塩酸を加えると、酢酸が生成し刺激臭がしてくる。これは、酢酸ナトリウムの電離で生成した酢酸イオン CH_3COO^- が、塩酸の電離で生成した H^+ を受け取り、酢酸分子になるためである。

このように、弱酸の塩に強酸を加えると、弱酸の分子が遊離し強酸の塩を生じる。このような反応を**弱酸の遊離**という。



《弱塩基の遊離》

弱塩基の塩である塩化アンモニウム水溶液に、強塩基の水酸化ナトリウムを加えると、アンモニアが生成する。これは、塩化アンモニウムの電離で生成した NH_4^+ が、水酸化ナトリウムから生じた OH^- に H^+ を受け渡し、水と同時に NH_3 を生成するためである。

このように、弱塩基の塩に強塩基を加えると、弱塩基の分子が遊離し強塩基の塩を生じる。このような反応を**弱塩基の遊離**という。



弱酸や弱塩基が遊離する反応で、遊離する弱酸や弱塩基がそのまま水溶液に存在できない場合は、気体として発生することが多い。

表5 弱酸や弱塩基の遊離

弱酸の塩 + 強酸	弱塩基の塩 + 強塩基
弱酸の塩 + 強酸 → 弱酸 + 強酸の塩 (遊離)	弱塩基の塩 + 強塩基 → 弱塩基 + 強塩基の塩 (遊離)
$2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (酢酸が生成)	$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ (アンモニアが生成)

中和滴定

Neutralization titrations

1. 中和反応の量的関係

酸から生じる ___ の物質量と塩基から生じる _____ の物質量が等しいとき、酸と塩基が過不足なく中和する。

$$\text{酸から生じるH}^+\text{の物質量} = \text{塩基から生じるOH}^-\text{の物質量}$$

ここで、 H^+ や OH^- の物質量は、酸や塩基の物質量に、それぞれの価数をかけたものなので、。

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

$$\left[\text{H}^+ \text{の物質量} \right] = \left[\text{OH}^- \text{の物質量} \right]$$

例えば、1価の塩基である水酸化ナトリウム NaOH 1 mol をちょうど中和するのに要する酸の物質量は、1 価の塩化水素 HCl ならば ___ mol, 2価の硫酸 H_2SO_4 ならば _____ mol である。

問15 次の中和反応の反応式を書き、計算して答えよ。

(1) 硫酸 1 mol と過不足なく反応する水酸化ナトリウムは何molか。

(2) 水酸化バリウム 2 mol と過不足なく反応する硝酸は何molか。

(3) 水酸化カリウム 6 mol と過不足なく反応するリン酸は何molか。

['] は
プライム

濃度 c [mol/L] , a 価の酸の溶液, 体積 V [L] を,
濃度 c' [mol/L] , b 価の塩基の溶液, 体積 V' [L] でちょうど中和するとき,

$$\text{H}^+ \text{の物質量 [mol]} = \text{OH}^- \text{の物質量 [mol]} =$$

であるから、次式が成立する。

$$=$$

例題2 濃度のわからない希硫酸 10.0 mL を完全に中和するのに、0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 16.4 mL 要した。この希硫酸の濃度は何mol/Lか。

(解) 希硫酸の濃度を x [mol/L] とする。硫酸 H_2SO_4 は 2 価の酸, 水酸化ナトリウム NaOH は 1 価の塩基だから、酸・塩基が過不足なく中和する条件は、
(酸の出す H^+ の物質量) = (塩基の出す OH^- の物質量) より、

問16 (1) 0.050 mol/L の塩酸 20 mL をちょうど中和するのに、0.10 mol/L 水酸化バリウム水溶液は何mL必要か。

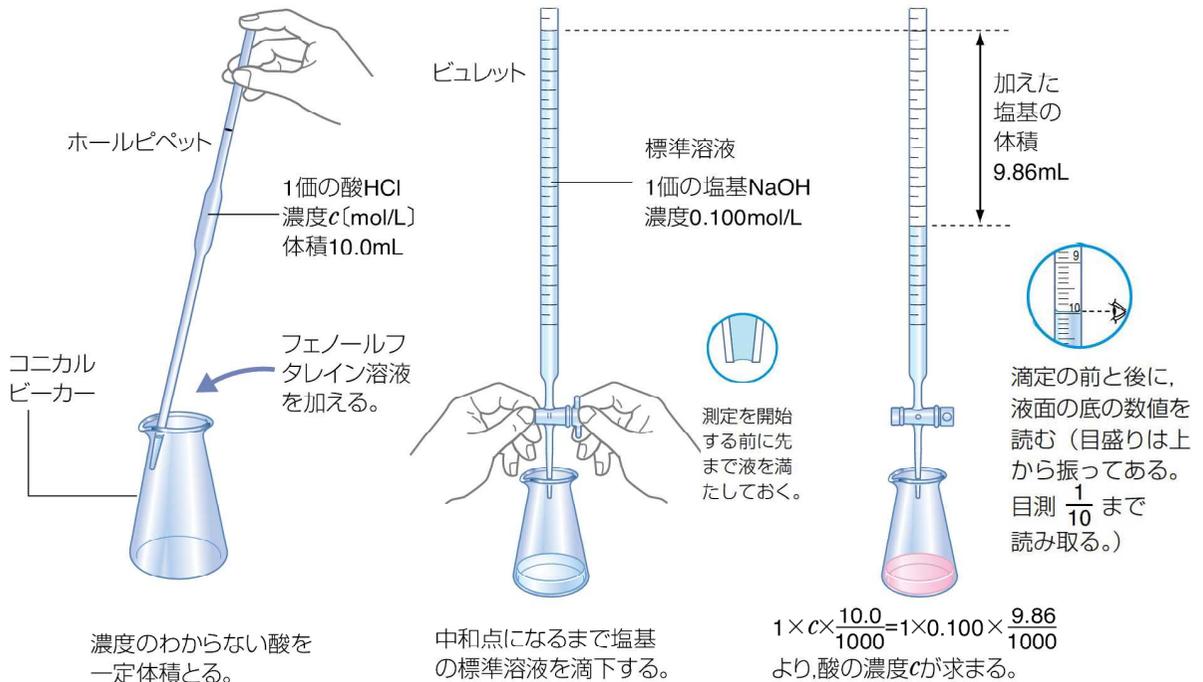
(2) 水酸化ナトリウム 2.0 g をちょうど中和するのに、1.0 mol/L 硫酸は何mL必要か。
 $\text{NaOH} = 40$ とする。

<酸・塩基No. 8>

0.1 mol/L酢酸水溶液中の $[H^+] = 0.0017$ mol/Lである。この水溶液 1 LにNaOHを0.0017 mol/L加えれば中和するだろうか。

2. 中和滴定 (酸塩基滴定 acid-base titration)

中和反応における酸と塩基の量的関係を利用して、濃度のわからない酸や塩基の水溶液の濃度を求めることができる。この操作を _____ neutralization titrationという。図15のように、濃度のわからない酸の濃度を求めるときは、一定体積の酸の水溶液を容器にとり、濃度が正確にわかっている塩基の水溶液を少しずつ滴下する。中和反応が終了するまでに要した標準溶液の体積から、未知の酸の濃度を計算することができる。



▲図15 中和滴定に用いる器具とその操作 フェノールフタレイン溶液は酸性では無色で、中和点近くになって溶液が赤く着色し始めるので、中和点が見やすい指示薬として用いられることが多い。この場合、コニカルビーカーに酸の溶液を入れて、フェノールフタレイン溶液を少量加え、ビュレットには強塩基の水溶液を入れる。

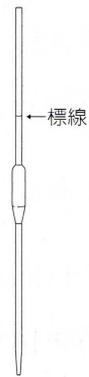
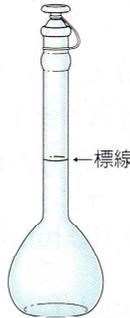
正確に濃度がわかっている溶液を _____ standard solutionという。これが濃度の基準となる。

酸と塩基が過不足なく反応して、中和反応が完了する点を _____ neutralization pointという。中和に用いる酸・塩基の種類により、中和点のpHは必ずしも7とはならない^①。しかし、中和点の前後では溶液のpHが急激に変化するので、そのpH変化の範囲内に变色域をもつ指示薬を加えておくと、 _____ の色の変化により中和点^②を知ることができる。

①中和反応によって生成する塩が塩の加水分解を起こし、 H^+ または OH^- を生じる場合があるため。

②正確には、指示薬の变色により滴定操作を終了する点を中和点と区別して _____ end pointという。指示薬は終点ができるだけ中和点に一致するように選ぶ。

▼表6 中和滴定に使用する主な器具

	ホールピペット	ビュレット	メスフラスコ	コニカルビーカー
目的など	一定体積の溶液をはかり取る器具。標線まで入れた溶液を別の容器に移すと、その溶液の体積(流出量)が器具に表示された体積になる。	滴下した溶液の体積をはかる器具。滴下前後の目盛りの差から滴下された溶液の体積を求める。目盛りは上が0に、下が大きくなるように振ってある。	一定濃度の標準溶液をつくったり、溶液を一定の割合で希釈するとき用いる器具。標線まで入れた溶液の体積(内容量)が、器具に表示された体積になる。	中和反応を行う器具。濃度を調べたい水溶液を入れる。三角フラスコでも代用できる。
器具				
洗浄方法	純水でぬれた状態で器具を用いると、中に入れる溶液が純水で薄まってしまう。そこで、これから使用する溶液で器具の内壁を数回洗浄してから使用する。この操作を共洗いという。		純水でぬれたまま使用してもよい。たとえ純水で薄まっても、溶液中の溶質の物質量がすでに決定されているので、滴定結果には影響しないからである。	
乾燥	体積を正確に測定するガラス器具は、加熱乾燥してはいけない。加熱するとガラスの熱膨張によって変形し、体積が正しくはかかれなくなるからである。			加熱乾燥してよい。

3. 滴定曲線 Neutralization titration curve

中和滴定において、加えた酸、塩基の水溶液の体積(横軸)と、混合水溶液のpHの変化(縦軸)の関係を示した曲線を、_____という。

《強酸—強塩基》

図16(i)に、塩酸の水酸化ナトリウム水溶液による滴定曲線を示す。強酸と強塩基との中和滴定では、中和点の前後で、pHは3→11と急激に変化する。そのため、変色域がこの範囲にある_____と_____のいずれを用いても正確に中和点を知ることができる。

《弱酸—強塩基》

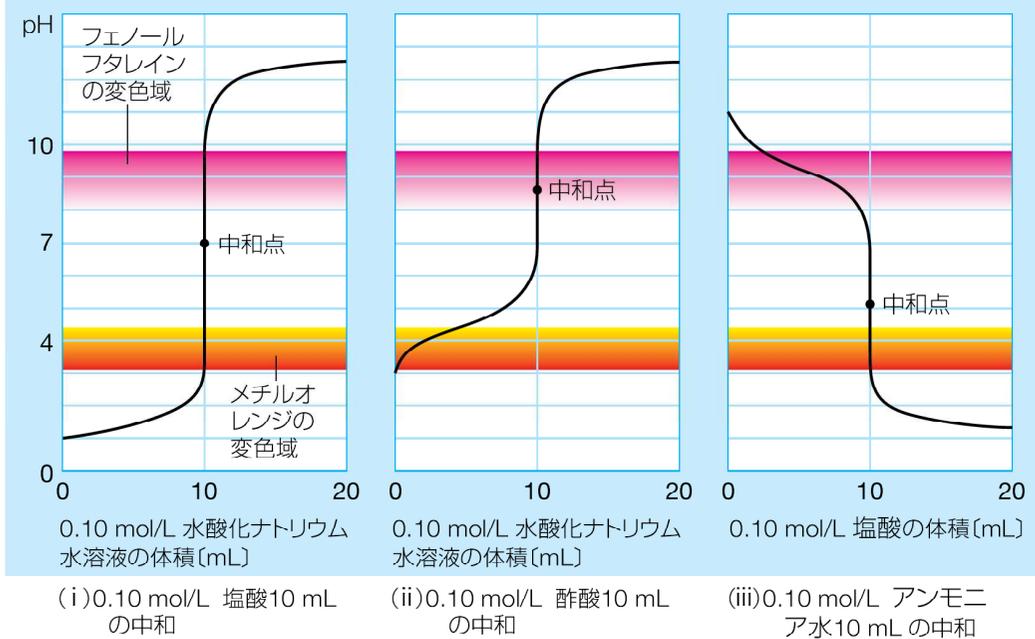
図16(ii)の酢酸と水酸化ナトリウムのように、弱酸の強塩基による中和では中和点での水溶液のpHの急激な変化は塩基性側に偏り^①、中和点付近でpHの変化は6→11とやや小さい。この場合の指示薬としては、変色域がこの範囲からずれるメチルオレンジは不適當で、塩基性側に変色域をもつ_____を用いる必要がある。

《弱塩基—強酸》 アンモニアのような弱塩基の水溶液を、塩酸のような強酸で滴定するときは、中和点での水溶液のpHの急激な変化は酸性側に偏り、中和点付近でのpHの変化は8→3とやや小さい^②。この場合の指示薬としては、変色域がこの範囲からずれるフェノールフタレインは不適當で、酸性側に変色域をもつ_____を用いる必要がある。

① 中和点に達したときの反応液は酢酸ナトリウムの水溶液で、塩の加水分解のために塩基性を示す。

② 中和点に達したときの反応液は塩化アンモニウムの水溶液で、塩の加水分解のために酸性を示す。

<酸・塩基No. 9>



▲図16 中和滴定曲線

問17 0.050 mol/Lのシュウ酸水溶液を10.0 mLとり、フェノールフタレインを指示薬として加え、濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、中和点までに12.5 mLを要した。次の問いに答えよ。

- (1) 中和点の前後で、溶液は何色から何色に変化するか。
- (2) 滴定に用いた水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

■電気伝導度を利用した中和滴定

中和滴定では、水溶液のpHの変化をpH指示薬の色の変化によって調べることが多く、また簡便でもある。一方、水溶液中のイオン濃度を、溶液の電気伝導度（電気の通しやすさ）で測定し、電気伝導度の変化から中和点を求めることもできる。塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ という中和反応によって、 H^+ の濃度が低下する。また、中和点を超えると OH^- の濃度が上昇する。溶液中には Cl^- や Na^+ もあるが、 H^+ や OH^- の方が電気を伝えやすいので、

H^+ や OH^- の濃度の変化が溶液の電気伝導度の変化として現れる。

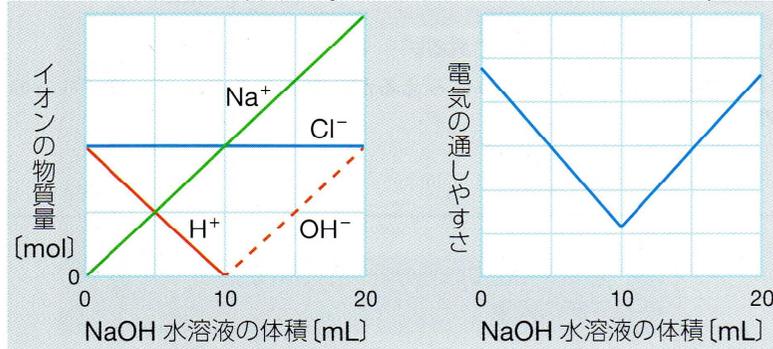


図 塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合のイオンの物質量と電流の変化 中和点で電気伝導度が最も低くなる。

・指示薬を使った中和滴定の中和点で、塩基を1滴加えるだけで明瞭に変色をするのは、なぜだろうか。

■ Na_2CO_3 の2段階中和

炭酸ナトリウムは、 NaOH （強塩基）と CO_2 （弱酸）との正塩で、水溶液は塩基性を示す。塩酸による炭酸ナトリウム水溶液の中和反応では、2か所でpHが急激に変化する。つまり2つの中和点が存在することがわかる。

これは、 Na_2CO_3 と HCl の中和反応が、下式のように2段階で進行することを示す。つまり、①の反応が完了してからでない②の反応は起こらない^①。



1回目の中和点を**第一中和点**といい、生じた NaHCO_3 のため、水溶液は $\text{pH}=8.3$ 程度の弱塩基性を示す。この点は、フェノールフタレインの変色（赤色→無色）で判定できる。

2回目の中和点を**第二中和点**といい、生じた CO_2 のため、水溶液は $\text{pH}=4.0$ 程度の弱酸性を示す。この点は、メチルオレンジの変色（黄色→赤色）で判定できる。

①これは、 CO_3^{2-} は HCO_3^- よりも H^+ を受け取りやすいためである。

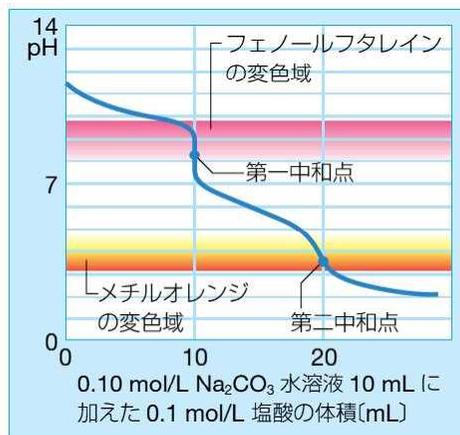


図17
 Na_2CO_3 の二段階中和

■ なぜ、中和滴定の標準溶液にはシュウ酸が用いられるのか？

濃度が正確にわかった酸または塩基の水溶液（標準溶液）を調製することは、なかなか難しい。酸では、硫酸は空気中の水分を吸収しやすい性質（吸湿性）があり、塩酸は溶質の塩化水素が蒸発しやすい性質（揮発性）があるので、ともに濃度が変化しやすい。そこで、中和滴定の酸の標準溶液には、シュウ酸水溶液がよく用いられる。

①シュウ酸二水合物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶は、高純度のものが得やすいこと

②空気中の二酸化炭素とも反応せず、安定に存在すること

③固体であるため、その質量を正確に量ることができること

などがその理由として挙げられる。

一方、塩基では、代表的な物質である水酸化ナトリウムは固体であっても、

①空気中の水分を吸収する性質（潮解性）が強く、正確に質量を量ることができない。

②一般に塩基は空気中の二酸化炭素と反応してしだいに変質していく。

などの欠点がある。したがって、一般に、塩基の標準溶液を調製することは難しい。

しかし、濃度不明の酸の水溶液の濃度を決定するには、どうしても塩基の標準溶液が必要となる。この場合、これから使用しようとする水酸化ナトリウム水溶液を、直前にシュウ酸の標準溶液で中和滴定して、正確な濃度を決定しておけばよい。短時間ならば、空気中の二酸化炭素による水酸化ナトリウム水溶液の濃度変化は無視することができるので、塩基の標準溶液として使用することができる。

最初につくったシュウ酸水溶液を**一次標準溶液**といい、それとの中和滴定によって濃度を決定した水酸化ナトリウム水溶液を**二次標準溶液**という。