

7 中和と塩

(p.82~93)

ドリルの解答

- A** (1) $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 (2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^①
 (3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$
 (4) $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
B (1) HCl と NaOH (2) HNO_3 と KOH (3) HCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 (4) H_2SO_4 と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (5) HCl と NH_3

C 酸の価数×酸の物質質量＝塩基の価数×塩基の物質質量が成り立つ。求める物質質量を x [mol] とする。

- (1) HCl は 1 価の酸, NaOH は 1 価の塩基なので,
 $1 \times 1 \text{ mol} = 1 \times x$ [mol] $x = 1 \text{ mol}$
 (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は 2 価の塩基, H_3PO_4 は 3 価の酸なので,
 $3 \times x$ [mol] = $2 \times 3 \text{ mol}$ $x = 2 \text{ mol}$
 (3) CH_3COOH は 1 価の酸, NaOH は 1 価の塩基なので,
 $1 \times 0.1 \text{ mol} = 1 \times x$ [mol] $x = 0.1 \text{ mol}$
 (4) NH_3 は 1 価の塩基, H_2SO_4 は 2 価の酸なので,
 $2 \times x$ [mol] = $1 \times 1 \text{ mol}$ $x = 0.5 \text{ mol}$
 (5) CO_2 は 2 価の酸^②, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は 2 価の塩基なので,
 $2 \times 0.25 \text{ mol} = 2 \times x$ [mol] $x = 0.25 \text{ mol}$

- D** $a \times c$ [mol/L] $\times V$ [L] = $a' \times c'$ [mol/L] $\times V'$ [L]
 $\left[\begin{array}{l} a, a': \text{酸} \cdot \text{塩基の価数} \quad c, c': \text{酸} \cdot \text{塩基の水溶液のモル濃度} \\ V, V': \text{酸} \cdot \text{塩基の水溶液の体積} \end{array} \right]$

水酸化ナトリウム NaOH は 1 価の塩基である。 NaOH 水溶液の体積を V [L] とする。

- (1) 硝酸は 1 価の酸なので, 次式が成り立つ。

$$1 \times 0.30 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V \text{ [L]} \quad V = \frac{30}{1000} \text{ L} \quad 30 \text{ mL}$$

- (2) 酢酸は 1 価の酸なので, 次式が成り立つ。

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V \text{ [L]} \quad V = \frac{20}{1000} \text{ L} \quad 20 \text{ mL}$$

- (3) 硫酸は 2 価の酸なので, 次式が成り立つ。

$$2 \times 0.20 \text{ mol/L} \times \frac{25}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V \text{ [L]} \quad V = \frac{100}{1000} \text{ L} \quad 1.0 \times 10^2 \text{ mL}$$

- (4) シュウ酸は 2 価の酸なので, 次式が成り立つ。

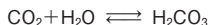
$$2 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{30}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V \text{ [L]} \quad V = \frac{60}{1000} \text{ L} \quad 60 \text{ mL}$$

145. 中和

- 解答** (1) $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (2) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (3) $(\text{COOH})_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow (\text{COONa})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$
 (4) $2\text{HNO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

① NH_3 の中和の反応式には, 水は含まれない。

② CO_2 は次のように反応するため, 2 価の酸とみなされる。



中和

酸+塩基→塩+水

中和では, 水を生じない場合もある。

例 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

解説 中和では、酸の H^+ と塩基の OH^- が結合して、 H_2O を生じる。このとき、酸と塩基の価数が同じであれば、反応する酸と塩基の物質質量も同じなので、反応式中の酸と塩基の係数は等しい。価数が異なる場合は、係数も異なる点に注意する。

146. 酸・塩基と塩

解答 (1) 硫酸とアンモニア (2) 酢酸と水酸化ナトリウム
(3) 塩化水素と水酸化銅(Ⅱ) (4) 炭酸と水酸化カルシウム
(5) 硫化水素と水酸化鉄(Ⅱ)

解説 塩は、酸の H^+ を他の陽イオンで置き換えたものである。したがって、塩の化学式中の陽イオンを H^+ で置き換えると、もとの酸ができる。また、塩は塩基の OH^- を他の陰イオンで置き換えたものともみなせるので、塩の化学式中の陰イオンを OH^- で置き換えると、もとの塩基になる。ただし、アンモニウム塩は塩基が NH_3 である。

147. 塩の分類

解答 (1) 酸性塩 (2) 正塩 (3) 塩基性塩 (4) 正塩 (5) 酸性塩

解説 正塩は、酸や塩基の H^+ や OH^- がすべて他のイオンで置き換えられたものであり、酸性塩は、酸の H^+ が化学式中に残っているものである。また、塩基性塩は、塩基の OH^- が化学式中に残っているものをいう。塩の名称は、陰イオン → 陽イオンの順に表記する^①。

Check 塩の分類

正塩……化学式中に酸の H も塩基の OH も残っていない塩
酸性塩……化学式中に酸の H が残っている塩
塩基性塩……化学式中に塩基の OH が残っている塩

148. 酸化物の反応

解答 (1) (ア) 酸性酸化物 (イ) 塩基性酸化物

(ウ) 塩基性酸化物 (エ) 酸性酸化物

(2) (ア) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (イ) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

(ウ) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH}$

解説 (1) 非金属元素の酸化物のうち、水や塩基と反応するものを酸性酸化物という。金属元素の酸化物のうち、水や酸と反応するものを塩基性酸化物という。

149. 塩の水溶液の性質

解答	酸性	(ア) NH_4Cl	(ウ) NaHSO_4
	中性	(イ) KNO_3	(エ) Na_2SO_4
	塩基性	(オ) NaHCO_3	(カ) CH_3COONa

解説 塩の水溶液の性質(液性)は、塩を構成する酸と塩基の強弱で考える。

- ①強酸と強塩基の塩…正塩は中性、酸性塩は酸性、塩基性塩は塩基性^①
- ②強酸と弱塩基の正塩…酸性
- ③弱酸と強塩基の正塩…塩基性



酸 HA と塩基 BOH の中和で、塩 BA が生じる。

①塩の化学式は陽イオン、陰イオンの順に示し、塩の名称は、陰イオン、陽イオンの順に示す。
例: $\text{NaCl}(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$
塩化ナトリウム

①塩基性塩には水に溶けにくいものが多い。

(ア)～(カ)を構成する酸と塩基およびそれぞれの強弱を次に示す。

(ア) $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{HCl}$ (強)と NH_3 (弱)からなる正塩⇒酸性

(イ) $\text{KNO}_3 : \text{HNO}_3$ (強)と KOH (強)からなる正塩⇒中性

(ウ) $\text{NaHSO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (強)と NaOH (強)からなる酸性塩⇒酸性

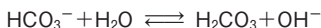
NaHSO_4 は電離によって、 H^+ を生じ、その水溶液は酸性を示す。



(エ) $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (強)と NaOH (強)からなる正塩⇒中性

(オ) $\text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{CO}_3$ (弱)と NaOH (強)からなる酸性塩⇒塩基性

NaHCO_3 は電離で生じた HCO_3^- が水と反応し、 OH^- を生じる^②ため、その水溶液は塩基性を示す。



(カ) $\text{CH}_3\text{COONa} : \text{CH}_3\text{COOH}$ (弱)と NaOH (強)からなる正塩⇒塩基性

Check 塩の水溶液の性質

正塩	水溶液の性質
強酸+強塩基	中性
強酸+弱塩基	酸性
弱酸+強塩基	塩基性

酸性塩…硫酸水素ナトリウム

NaHSO_4 水溶液は酸性を示す。

炭酸水素ナトリウム NaHCO_3
水溶液は塩基性を示す。

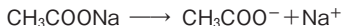
150. 塩の加水分解

解答 (ア) 水酸化物 (イ) 塩基 (ウ) オキシニウム(水素)

(エ) 酸 (オ) 加水分解



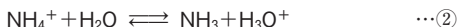
解説 弱酸からなる塩の水溶液は、弱酸の陰イオンの一部が水と反応して水酸化物イオン OH^- を生じ、塩基性を示す。たとえば、酢酸ナトリウム CH_3COONa を水に溶かすと、電離して酢酸イオン CH_3COO^- を生じる。



この酢酸イオンが次のように水と反応して、水酸化物イオンを生じる。



一方、弱塩基からなる塩の水溶液では、弱塩基の陽イオンの一部が水と反応して水素イオン H^+ (オキシニウムイオン H_3O^+)を生じ、酸性を示す。たとえば、塩化アンモニウム NH_4Cl の水溶液では、電離で生じたアンモニウムイオン NH_4^+ が次のように水と反応して、オキシニウムイオンを生じる。



①や②のように、塩が水に溶けて電離し、弱酸の陰イオンや弱塩基の陽イオンの一部が水と反応して、 OH^- や H_3O^+ を生じる変化を塩の加水分解という。

Check 塩の加水分解

塩の電離で生じる弱酸の陰イオンや弱塩基の陽イオンの一部が水と反応し、 OH^- や H_3O^+ を生じる変化。

②このような反応を塩の加水分解という。

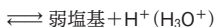


塩の加水分解

弱酸の陰イオン + H_2O



弱塩基の陽イオン + H_2O



151. 弱酸・弱塩基の遊離

解答 (ア) $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$

(イ) ×

(ウ) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

(エ) $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$

解説 塩を構成するもとの酸と塩基の強弱と、作用させる酸または塩基の強弱を考える。

弱酸からなる塩に強酸を作用させると、強酸の塩を生じ、弱酸が遊離する。このとき、強酸から弱酸の塩に水素イオン(陽子) H^+ が移動している。また、弱塩基からできた塩に強塩基を作用させると、強塩基の塩を生じ、弱塩基が遊離する。このとき、強塩基から弱塩基の塩に水酸化物イオン OH^- が移動(もしくは強塩基に弱塩基の塩から水素イオン H^+ が移動)している^①。

(ア) 塩化アンモニウム(弱塩基の塩) + 水酸化カルシウム(強塩基)

⇒ アンモニア(弱塩基)が遊離

(イ) 塩化ナトリウム(強酸と強塩基からなる塩) + 酢酸水溶液(弱酸)

⇒ 反応しない

(ウ) 炭酸カルシウム(弱酸の塩) + 塩酸(強酸) ⇒ 炭酸(弱酸)が遊離^②

(エ) 硫化鉄(Ⅱ)(弱酸の塩) + 希硫酸(強酸) ⇒ 硫化水素(弱酸)が遊離

Check 弱酸・弱塩基の遊離

弱酸の遊離…弱酸の塩に強酸を作用させると、弱酸が遊離する。

弱酸の塩 + 強酸 $\longrightarrow$ 強酸の塩 + 弱酸

弱塩基の遊離…弱塩基の塩に強塩基を作用させると、弱塩基が遊離する。

弱塩基の塩 + 強塩基 $\longrightarrow$ 強塩基の塩 + 弱塩基

152. 中和の量的関係(1)

解答 (1) 20 mL (2) 2.5 mL (3) 25 mL (4) 2.5×10^2 mL

解説 中和の量的関係では、次の式が成り立つ。

酸から生じる H^+ の物質質量 = 塩基から生じる OH^- の物質質量^①

また、 c [mol/L] の酸 (α 価) の水溶液 V [L] と c' [mol/L] の塩基 (α' 価) の水溶液 V' [L] が完全に中和するとき、次式が成り立つ。

$$\alpha \times c \text{ [mol/L]} \times V \text{ [L]} = \alpha' \times c' \text{ [mol/L]} \times V' \text{ [L]}$$

酸から生じる H^+ の物質質量 塩基から生じる OH^- の物質質量

(1) 必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を V [L] とすると、塩化水素は 1 価の酸、水酸化ナトリウムは 1 価の塩基なので、

$$1 \times 1.0 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.50 \text{ mol/L} \times V \text{ [L]} \quad V = \frac{20}{1000} \text{ L}$$

HCl から生じる H^+

NaOH から生じる OH^-

(2) 必要な希硫酸の体積を V [L] とすると、硫酸は 2 価の酸、アンモニアは 1 価の塩基なので、

$$2 \times 0.20 \text{ mol/L} \times V \text{ [L]} = 1 \times 0.20 \text{ mol/L} \times \frac{5.0}{1000} \text{ L} \quad V = \frac{2.5}{1000} \text{ L}$$

H_2SO_4 から生じる H^+

NH_3 が受け取る H^+

① 強酸の塩に弱酸、もしくは強塩基の塩に弱塩基を作用させても、強酸の遊離、強塩基の遊離は起こらない。

② 炭酸 H_2CO_3 が遊離すると、分解して水と二酸化炭素が生じる。

① 塩基が受け取る H^+ の物質質量でもある。

(3) 必要な塩酸の体積を $V[\text{L}]$ とすると、塩化水素は 1 価の酸、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (モル質量 74 g/mol) は 2 価の塩基なので、

$$1 \times 2.0 \text{ mol/L} \times V[\text{L}] = 2 \times \frac{1.85 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}} \quad V = \frac{25}{1000} \text{ L}$$

HCl から生じる H^+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から生じる OH^-

(4) 必要な希硫酸の体積を $V[\text{L}]$ とすると、硫酸は 2 価の酸、アンモニアは 1 価の塩基なので、

$$2 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V[\text{L}] = 1 \times \frac{1.12 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \quad V = \frac{250}{1000} \text{ L}$$

H_2SO_4 から生じる H^+ NH_3 が受け取る H^+

Check 中和の量的関係

$$a \times c \times V = a' \times c' \times V' \quad \left(\begin{array}{l} a, a' \cdots \text{酸, 塩基の価数} \\ c, c' \cdots \text{酸, 塩基の水溶液のモル濃度} [\text{mol/L}] \\ V, V' \cdots \text{酸, 塩基の水溶液の体積} [\text{L}] \end{array} \right)$$

153. 中和の量的関係 (2)

解答 (1) $1.0 \times 10^2 \text{ mL}$ (2) 15 mL

解説 (1) 0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 5.6 L のアンモニア NH_3 は

$$\frac{5.6 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.25 \text{ mol} \text{ であり, これを溶かして } 250 \text{ mL} \text{ にした水溶液の}$$

10 mL 中には $0.25 \text{ mol} \times 10/250$ のアンモニアが含まれる。 NH_3 も HCl も 1 価なので、必要な塩酸の体積を $V[\text{L}]$ とすると、次式が成立する。

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V[\text{L}] = 1 \times 0.25 \text{ mol} \times \frac{10}{250} \quad V = \frac{100}{1000} \text{ L}$$

HCl から生じる H^+ NH_3 が受け取る H^+

(2) 硫酸 H_2SO_4 から生じた H^+ の物質量と、アンモニア NH_3 および NaOH が受け取った H^+ の物質量が等しい^①ので、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液の体積を $V[\text{L}]$ とすると、次式が成り立つ。

$$2 \times 0.20 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times \frac{56}{22.4 \times 10^3} \text{ mol} + 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times V[\text{L}]$$

H_2SO_4 から生じる H^+ NH_3 が受け取る H^+ NaOH が受け取る H^+

$$V = \frac{15}{1000} \text{ L}$$

154. 酸の比較

解答 (1) $b > a > c$ (2) $c > a = b$ (3) $a = b = c$

解説 (1) 塩化水素 HCl は 1 価の強酸、酢酸 CH_3COOH は 1 価の弱酸、硫酸 H_2SO_4 は 2 価の強酸である。したがって、1 価どうしの場合、電離度の大きい強酸の水溶液の方が酸性は強く、 pH は小さい。強酸どうしの HCl と H_2SO_4 では、価数が大きい方が酸性は強く、 pH は小さい。
(2) 中和の量的関係は次式で示される^①。

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

同じモル濃度の酸の水溶液が同体積あるとき、含まれる酸の物質量は等しい。したがって、価数が同じ HCl と CH_3COOH では、必要な塩基の量は等しい。また、2 価の H_2SO_4 では、2 倍の塩基を必要とする。

① 逆滴定では次の関係を用いる。

(酸から生じた
 H^+ の総物質量)
= (塩基が受け取った
 H^+ の総物質量)

① 酸、塩基の強弱は電離度 α によって決まるが、中和の量的関係は電離度とは無関係である。

(3) 中和の化学反応式は、それぞれ次のようになる。



したがって、同じ物質量の酸から生じる塩の物質量は、互いに等しい。

155. 中和滴定の実験器具

解答 (1) (ア) **ビュレット** (イ) **ホールピペット**

(ウ) **コニカルビーカー** (エ) **メスフラスコ** (2) (エ) (3) (イ)

(4) (ア), (イ)

解説 (2), (3) ビーカーやメスシリンダー、こまごめピペットなどは、およその体積をはかり取ることができるが、目盛りが厳密には正確でない。このため、これらの器具は、正確なモル濃度の溶液の調製や、一定体積の溶液を正確にはかり取る際には用いない。

(4) (ア)のビュレットと(イ)のホールピペットは、内部が水でぬれていると、中に入れる溶液の濃度が変化してしまう^①ため、使用する溶液で内部をよく洗浄して、濃度変化を避ける必要がある。これに対して、(ウ)のコニカルビーカーや(エ)のメスフラスコは、決まった量の溶質をはかり取って入れるので、水でぬれていても溶質量は変化しない。

156. 中和滴定

解答 (1) X…**メスフラスコ** Y…**ホールピペット**

(2) **フェノールフタレイン**, 無色から淡赤色に変化

(3) **$7.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$** (4) **4.3%**

解説 (1) 一定モル濃度の溶液を調製したり、溶液を正確にうすめたりするとき使用する器具がメスフラスコである。また、一定体積の溶液を移しとるときには、ホールピペットを用いる。

(2) 中和点で生じた酢酸ナトリウム CH_3COONa は、弱酸と強塩基からなる塩なので、加水分解してその水溶液は塩基性を示す。したがって、変色域が塩基性側にあるフェノールフタレイン^①を用いる。

(3) うすめた食酢を $c[\text{mol/L}]$ とすると、ともに1 価の酸と塩基の中和なので、次式が成り立つ。

$$1 \times c[\text{mol/L}] \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 9.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{16.0}{1000} \text{ L}$$

$$c = 7.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(4) もとの食酢は10倍濃いので、 0.720 mol/L である。水溶液 1000 mL は $1.0 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3 = 1.0 \times 10^3 \text{ g}$ であり^②、この中に CH_3COOH (モル質量 60 g/mol) を 0.720 mol 含むので、その質量パーセント濃度^③は、

$$\text{質量パーセント濃度}[\%] = \frac{60 \text{ g/mol} \times 0.720 \text{ mol}}{1.0 \times 10^3 \text{ g}} \times 100 = 4.32$$

157. 中和滴定曲線

解答 (1) (イ) (2) (ウ) (3) **$4.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$**

解説 (1) 中和滴定曲線の最初の pH が弱酸性、最後の pH が強塩基性を示すものを選ぶ。また、中和で生じた酢酸ナトリウムは、加水分解して弱塩基性を示すので、中和点が塩基性側にあるものを選んでよい。



ビュレット、ホールピペット、コニカルビーカー、メスフラスコなど、中和滴定に用いる器具は、その形状と名称、および使用法について覚えておく。

①たとえば、ビュレットの内部を純水で洗浄し、そのまま用いると、ビュレットに入れた溶液の濃度が小さくなるため、滴定値は真の値よりも小さくなる。

①フェノールフタレインは変色域が塩基性側にあり、pH が 8.0 以下では無色、9.8 以上では赤色である。

②溶液の質量は
密度 $[\text{g/cm}^3] \times$ 体積 $[\text{cm}^3]$
で求められる。

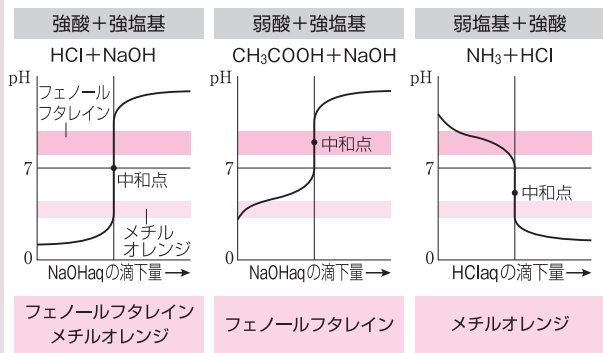
③溶液 1L について、
 $\frac{\text{溶質の質量}[\text{g}]}{\text{溶液 1L の質量}[\text{g}]} \times 100$
を求めればよい。

- (2) グラフ中の pH が急激に変化する範囲に変色域をもつ指示薬^①を選ぶ。中和点が塩基性なので、塩基性側で変色するフェノールフタレインが最適である。
- (3) 酢酸を $c[\text{mol/L}]$ とすると、酸も塩基も 1 価なので次式が成立する。

$$1 \times c [\text{mol/L}] \times \frac{25}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10.5}{1000} \text{ L}$$

$$c = 4.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Check 中和滴定曲線と使用可能な指示薬



158. 中和滴定

解答 (1) $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (2) $2.45 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$
 (3) $7.60 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

(4) メスフラスコは、内部が水でぬれていても、正確にはかり取った物質の量が変化しないのに対して、ビュレットやホールピペットでは、使用する溶液で洗浄しないと、中に入れた溶液のモル濃度が変化してしまうから。(98字)

解説 (1) シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (モル質量 126 g/mol) の 6.30 g 中の $(\text{COOH})_2$ の物質量は、 $6.30/126 \text{ mol}$ である^①。これを 1 L のメスフラスコで調製したので、シュウ酸標準水溶液のモル濃度は、

$$\frac{6.30}{126} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(2) シュウ酸 $(\text{COOH})_2$ は 2 価の酸、水酸化ナトリウム NaOH は 1 価の塩基なので、水酸化ナトリウム水溶液を $c[\text{mol/L}]$ とすると、

$$2 \times 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{25.0}{1000} \text{ L} = 1 \times c [\text{mol/L}] \times \frac{10.20}{1000} \text{ L}$$

$$c = 0.2450 \text{ mol/L}$$

補足 水酸化ナトリウムには潮解性があり、空気中の水分を吸収する。また、空気中の二酸化炭素も吸収する。このため、純粋な水酸化ナトリウムは得られにくく、質量を正確にはかって水溶液にしても、正確な濃度を知ることはできない。さらに、水溶液も二酸化炭素を吸収するので、一定の濃度に保つことは難しい。したがって、水酸化ナトリウム水溶液

① 指示薬の変色域

酸性側：メチルレッド
メチルオレンジ

塩基性側：
フェノールフタレイン

① 1 mol の $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ には 1 mol の $(\text{COOH})_2$ が含まれるので、その物質量は、

$$\frac{6.30 \text{ g}}{126 \text{ g/mol}} = \frac{6.30}{126} \text{ mol}$$
 となる。

の正確なモル濃度は、この実験のように、使用する直前にシュウ酸標準水溶液で滴定して求める必要がある。

(3) 希釈前の酢酸の水溶液を c' [mol/L] とすると、5 倍に希釈した水溶液の濃度は $c'/5$ [mol/L] と表される。したがって、次式が成立する。

$$1 \times \frac{c'}{5} [\text{mol/L}] \times \frac{25.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.2450 \text{ mol/L} \times \frac{15.50}{1000} \text{ L}$$

$$c' = 0.7595 \text{ mol/L}$$

補足 酢酸水溶液 1000 mL 中に酢酸 CH_3COOH (モル質量 60 g/mol) が 0.760 mol 含まれているので、食用酢の密度を 1.0 g/cm^3 とすると、質量パーセント濃度は、次のように求められる。

$$\frac{\text{溶質}[\text{g}]}{\text{溶液}[\text{g}]} \times 100 = \frac{60 \text{ g/mol} \times 0.760 \text{ mol}}{1.0 \times 10^3 \text{ g}} \times 100 = 4.56$$

(4) ホールピペットやビュレットは、内部が水でぬれていると、中に入れた溶液のモル濃度が変化してしまうので、使用前に使用する溶液で内部を洗浄する必要がある^②。一方、メスフラスコやコニカルビーカーは、一定量の溶質を正確にはかり取ったのちにこれらに移し取るので、水でぬれていても支障はない。

159. 塩の性質

解答 (1) (c), (e) (2) (e)

(3) (c) : $\text{NaHSO}_4 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

電離して水素イオンを生じるので酸性を示す。

(d) : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

加水分解してオキソニウムイオンを生じるので酸性を示す。

(4) (b) : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

加水分解して水酸化物イオンを生じるので塩基性を示す。

(e) : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

加水分解して水酸化物イオンを生じるので塩基性を示す。

解説 各化合物の化学式は、次のようになる。

(a) Na_2SO_4 (b) CH_3COONa (c) NaHSO_4

(d) NH_4Cl (e) NaHCO_3

(1) 化学式中に酸の H^+ の一部が残っているものを**酸性塩**という。したがって、酸性塩は(c)の NaHSO_4 と(e)の NaHCO_3 である。

(2) 弱酸の塩に強酸を加えると、弱酸が遊離する。(b)と(e)に希硫酸を加えると、(b)では酢酸(液体)、(e)では二酸化炭素(気体)が遊離する。

(b) $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

(e) $2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$

(3), (4) 各塩の水溶液の性質は、次のようになる^①。

(a) 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 は強酸と強塩基からなる正塩で、水溶液は中性を示す。

(b) 酢酸ナトリウム CH_3COONa は、弱酸の酢酸 CH_3COOH と強塩基の水酸化ナトリウムから生じた正塩である。水溶液中では、電離で生じた酢酸イオン CH_3COO^- が水と反応(加水分解)して水酸化物イオン OH^- を生じるので、その水溶液は塩基性を示す。

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

(c) 硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 は、強酸の硫酸と強塩基の水酸化ナ

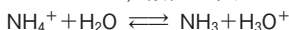
^②この操作を**共洗い**という。

^①強酸と強塩基からできた正塩 → **中性**
強酸と弱塩基からできた正塩 → **酸性**
弱酸と強塩基からできた正塩 → **塩基性**
酸性塩のうち、硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 は酸性、炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 は塩基性を示す。

トリウムから生じた酸性塩である。水溶液中では、電離して水素イオンを生じるので、酸性を示す。



(d) 塩化アンモニウム NH_4Cl は、強酸の塩化水素 HCl と弱塩基のアンモニア NH_3 から生じた正塩である。水溶液中では、電離で生じたアンモニウムイオン NH_4^+ が水と反応(加水分解)してオキシニウムイオン H_3O^+ を生じるので、酸性を示す。



(e) 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 は、弱酸の炭酸 H_2CO_3 と強塩基の水酸化ナトリウムから生じた酸性塩である。水溶液中では、電離で生じた炭酸水素イオン HCO_3^- が水と反応(加水分解)して水酸化物イオンを生じるので、塩基性を示す^②。



160. アンモニアの定量

解答 (1) $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

(2) $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (3) $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$

解説 アンモニアなどの気体を直接中和滴定し、定量することは難しい。そこで、アンモニアを過剰の酸に反応させ、未反応の酸を滴定すると、アンモニアの量が決定できる。このような方法を**逆滴定**という。

(1) 硫酸がアンモニアを吸収するときの変化は次式で表される。



(2) この中和で滴下した水酸化ナトリウムの物質量は、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{12}{1000} \text{ L} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(3) H_2SO_4 から生じた H^+ の物質量と、 NH_3 および NaOH が受け取った H^+ の物質量が等しいので、 NH_3 の物質量を $x [\text{mol}]$ とすると、

$$2 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 1 \times x [\text{mol}] + 1 \times 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ から生じる } \text{H}^+ \quad \text{NH}_3 \text{ が受け取る } \text{H}^+ \quad \text{NaOH が受け取る } \text{H}^+$$

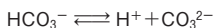
$$x = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

補足 硫酸水溶液に気体のアンモニアを吸収させた水溶液では、反応せずに残った硫酸 H_2SO_4 と硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が混在する。この混合水溶液に水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を滴下していくと、次のように反応する。

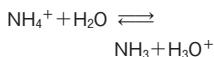


ただし、まず②式の中和だけがおこり、この中和が完了するまで③式の反応はおこらない。したがって、硫酸を完全に中和した時点では、混合水溶液中に硫酸ナトリウム Na_2SO_4 と硫酸アンモニウムが混在している。 Na_2SO_4 は強酸と強塩基の塩であり、その水溶液は中性を示すが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は強酸と弱塩基の塩であり、その水溶液は酸性を示す^①ので、②式の中和の終点では、水溶液は弱い酸性を示す。したがって、この中和の指示薬には、酸性側に変色域をもつメチルオレンジを使用する^②。メチルオレンジは、終点の前後で赤色から黄色に変わる。

② H_2CO_3 は 2 価の酸であるが、次式で示される 2 段階目の電離はほとんどおこらない。



① 電離で生じた NH_4^+ が次のように反応(加水分解)する。



② 逆滴定で、 NH_3 の正確な量を求めるには、③式の反応がおこってはならない。指示薬にフェノールフタレインを用いると、③式の反応がおこったのちに変色する。そのため、必要な水酸化ナトリウム水溶液の量が増え、 NH_3 の量が実際よりも少なくなってしまう。

161. 電気伝導度による中和点の測定

解答 (1) (ア) ② (イ) ① (2) ②

解説 水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と硫酸 H_2SO_4 の中和は、次の化学反応式で表される。



このとき生じる硫酸バリウム BaSO_4 は、水に非常に溶けにくい。

(1) 水酸化バリウム水溶液に電圧を加え、希硫酸を滴下しながら、水溶液中を流れる電流を測定するとき、その変化は次のようになる。

① **滴定前**：希硫酸の滴下量 0

水溶液中には、 Ba^{2+} と OH^- が存在する。

② **中和点前**：希硫酸の滴下量が 0 ~ 25 mL

希硫酸を加えていくと、次の変化がおり、 Ba^{2+} と OH^- が減少する。



したがって、中和点までは水溶液中のイオンが減少していくため、徐々に電流が流れにくくなる。

③ **中和点**：希硫酸の滴下量が 25 mL

Ba^{2+} と SO_4^{2-} 、 H^+ と OH^- が過不足なく反応し、水溶液中のイオンがほぼなくなるため、電流がほぼ流れなくなる。このとき、電流値は最小の値をとる。

④ **中和点后**：希硫酸の滴下量が 25 mL 以降

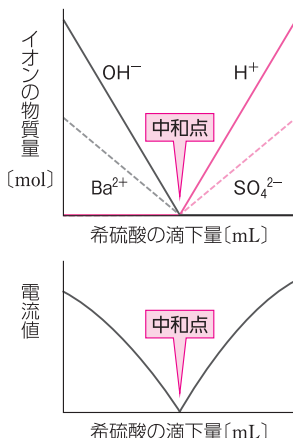
H^+ と SO_4^{2-} が水溶液中に増加していき、再び電流が流れるようになる。

これらのことから、水溶液中の各イオンの物質量的変化と、電流値の変化をグラフに表すと、図のようになる。

(2) 水酸化バリウム水溶液の濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると、中和の量的関係から、次式が成り立つ^①。

$$2 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{25}{1000} \text{ L} = 2 \times c [\text{mol/L}] \times \frac{50}{1000} \text{ L}$$

$$c = 0.050 \text{ mol/L}$$



^① 硫酸は2価の酸、水酸化バリウムは2価の塩基である。

162. 中和滴定曲線

解答 (1) NH_3 : $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$: $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

(2) 2.0×10^{-2}

(3) $c \rightarrow d$ では徐々に豆電球は暗くなり、点 d で点灯しなくなる。

$d \rightarrow e$ では徐々に豆電球は明るくなる。

(4) 中和点 b : メチルオレンジ 理由 : 中和点が酸性側なので、変色域が酸性側にある指示薬を用いなければならないから。

中和点 d : どちらでもよい 理由 : 中和点が中性であり、どちらの変色域も pH の急激な変化がおこる範囲内に入っているから。

解説 アンモニア NH_3 、水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のそれぞれの滴定前と中和点の pH に着目すると、 NH_3 のグラフでは、滴定前は弱塩基性、中和点は酸性側にあり、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ のグラフでは、滴定前は強塩基性、中和点は中性である。

(1) アンモニア水のグラフでは、中和点 b は硫酸水溶液^①を 5.0 mL 滴下したときと読める。アンモニア水のモル濃度を x [mol/L] とすると、アンモニアは 1 価の塩基なので、次式が成り立つ。

$$2 \times 0.0500 \text{ mol/L} \times \frac{5.0}{1000} \text{ L} = 1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L}$$

$$x = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

水酸化バリウム水溶液のグラフでは、中和点 d は硫酸水溶液を 10.0 mL 滴下したときと読める。水酸化バリウム水溶液のモル濃度を y [mol/L] とすると、水酸化バリウムは 2 価の塩基なので、次式が成り立つ。

$$2 \times 0.0500 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 2 \times y \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L}$$

$$y = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \textcircled{2}$$

(2) $\text{pH} = 11.00$ から、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ である。水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ から、 $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ なので、電離度 α について、次式が成立する。

$$5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \alpha = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \alpha = 0.020$$

(3) 水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と硫酸 H_2SO_4 の中和では、極めて水に溶けにくい硫酸バリウム BaSO_4 を生じる。



そのため、滴定の進行に伴って、混合水溶液中のイオンは減少していき、水溶液は電気を導きにくくなる。中和点 d では、混合水溶液中の硫酸イオンやバリウムイオンがほぼ沈殿し、水素イオンや水酸化物イオンは水分子となっているため、電気を導かなくなる。中和点を過ぎると、水溶液中にイオンが増加していくため、再び電気を導くようになる。

163. 混合物の中和

解答 (1) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $\text{CaO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(2) 0.12 mol/L (3) $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (4) 40%

解説 (1) 炭酸カルシウム CaCO_3 を加熱すると次の反応が起こり、二酸化炭素 CO_2 の発生とともに酸化カルシウム CaO の固体が生成する。



したがって、加熱後の固体には、未反応の CaCO_3 と CaO が含まれ、これに塩酸を加えるとそれぞれ次のように反応する^①。



(2) 下線部で調製した溶液中の塩化水素 HCl の濃度を c [mol/L] とすると、この溶液 25.0 mL^②の中和に 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液が 30.0 mL 必要であったので、次式が成り立つ。

$$1 \times c \text{ [mol/L]} \times \frac{25.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{30.0}{1000} \text{ L}$$

$$c = 0.12 \text{ mol/L}$$

^① 硫酸は 2 価の酸である。

^② 結果的にアンモニア水と水酸化バリウム水溶液のモル濃度は同じであるが、価数に違いがあるため、中和に必要な硫酸水溶液の量が水酸化バリウム水溶液では 2 倍になっている。

^③ この中和で水溶液中のイオンは BaSO_4 と H_2O に変化している。

^① CaCO_3 と CaO の化学反応式は、まとめて示さずに別々に示す。

^② 下線部で調製した塩酸 250 mL のうち、25.0 mL を中和滴定に使用しているので、いずれの水溶液の濃度も c [mol/L] である。

(3) はじめに加えた塩酸中の塩化水素の物質量は、

$$0.40 \text{ mol/L} \times \frac{200}{1000} \text{ L} = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

反応せずに残った塩化水素の物質量は、(2)から、

$$0.12 \text{ mol/L} \times \frac{250}{1000} \text{ L} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

したがって、2.06 g の固体との反応で消費された塩化水素の物質量は、

$$8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} - 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

(4) 2.06 g の固体に含まれる炭酸カルシウム CaCO_3 (モル質量 100 g/mol) の物質量を x [mol], 酸化カルシウム CaO (モル質量 56 g/mol) の物質量を y [mol] とすると、

$$100 \text{ g/mol} \times x [\text{mol}] + 56 \text{ g/mol} \times y [\text{mol}] = 2.06 \text{ g} \quad \cdots \textcircled{4}$$

また、②、③の化学反応式の係数から、1 mol の CaCO_3 、1 mol の CaO のいずれも 2 mol の塩化水素 HCl と反応するので、(3)から、

$$(x + y) [\text{mol}] \times 2 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \cdots \textcircled{5}$$

④、⑤式を解くと、 $x = 0.015 \text{ mol}$ 、 $y = 0.010 \text{ mol}$ となる。

①の反応式から、1 mol の CaCO_3 の分解で 1 mol の CaO が生じるので、加熱によって分解した CaCO_3 は CaO と同じ 0.010 mol となる。したがって、はじめの CaCO_3 のうち分解した割合 [%] は、

$$\frac{0.010 \text{ mol}}{0.015 \text{ mol} + 0.010 \text{ mol}} \times 100 = 40$$

164. 二段階滴定

解答 (1) (ア) ホールピペット (イ) ビュレット (ウ) メチルオレンジ

(2) ① $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



② $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

(3) $\text{NaOH} : 6.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説 (1) (ア) 一定体積の水溶液をはかり取るには、ホールピペットを用いる。

(イ) コニカルビーカー中の混合水溶液に希塩酸を滴下する際に用いる器具はビュレットである。

(ウ) 第2中和点は酸性側にあるため、変色域が酸性側にあるメチルオレンジを用いる^①。

(2)、(3) 混合水溶液中の NaOH のモル濃度を x [mol/L], Na_2CO_3 のモル濃度を y [mol/L] とする。

下線部①で、フェノールフタレインを指示薬として試料水溶液を塩酸で滴定すると、指示薬の変色までに次の2つの変化がおこる。



したがって、 Na_2CO_3 および NaOH の物質量と HCl の物質量の間に次式が成立する。

$$x [\text{mol/L}] \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} + y [\text{mol/L}] \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{16.0}{1000} \text{ L} \quad \cdots \text{(ア)}$$



はじめの塩化水素の物質量から、反応せずに残った塩化水素の物質量を引いて求める。

①第1中和点は塩基性側にあり、指示薬としてフェノールフタレインが用いられる。

問題 165

下線部②で、メチルオレンジを指示薬として塩酸で滴定すると、指示薬の変色までに次の変化がおこる。



このとき反応する NaHCO_3 は、(b)式において Na_2CO_3 から生じたものなので、 Na_2CO_3 と同じ物質質量である。したがって、 NaHCO_3 の物質質量と HCl の物質質量の間に次式が成立する。

$$y [\text{mol/L}] \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{2.8}{1000} \text{ L} \cdots (\text{イ})$$

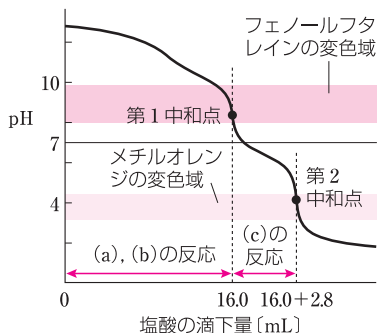
(ア), (イ)から, x, y は次のように求められる。

$$x = 6.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad y = 1.40 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

補足 この問題で扱う水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液は、水酸化ナトリウムを長時間空気中に放置すると、空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を生じることによってできる。このときの変化は、次の化学反応式で示される。



また、固体の水酸化ナトリウム NaOH を長時間空気中に放置すると、空気中の水分を吸収して湿り気を帯び、ついには水溶液となる^②。



②このような現象を潮解という。