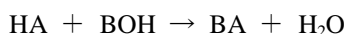


X 水溶液中の酸塩基滴定

X-1 滴定曲線 Titration Curve

滴定値（縦軸）に対して pH（横軸）を plot したものの。

Ex. 一価の酸 HA (c mol/L) の V_a mL を一価の塩基 BOH (c mol/L) で滴定するとき、
滴定値を V_b mL とする。このとき、



[HA] : 未中和の酸濃度 [BA] : 生じた塩濃度 [BOH] : 過剰の塩基濃度
とすると、

1) $V_a > V_b$ のとき（当量点前）

$$[\text{HA}] = c \times \frac{V_a - V_b}{V_a + V_b} \dots\dots ①$$

$$[\text{BA}] = c \times \frac{V_b}{V_a + V_b} \dots\dots ②$$

2) $V_a = V_b$ のとき（当量点）

$$[\text{BA}] = c \times \frac{V_a}{V_a + V_b} = c \times \frac{V_b}{V_a + V_b} \dots\dots ③$$

3) $V_a < V_b$ のとき（当量点過）

$$[\text{BOH}] = c \times \frac{V_b - V_a}{V_a + V_b} \dots\dots ④$$

$$[\text{BA}] = c \times \frac{V_a}{V_a + V_b} \dots\dots ⑤$$

* 当量点の pH / 指示薬の選択

* pH 飛躍 (pH jump) : 濃度依存性 / K_a or K_b 依存性

X-1-1 強酸を強塩基で滴定

Ex. 0.1mol/L HCl 100mL を 0.1mol/L NaOH で滴定する。

1) 当量点前 ($V_b < 100$)

$$\textcircled{1} \text{より} \quad [\text{HA}] \doteq [\text{H}^+] = 0.1 \times \frac{100 - V_b}{100 + V_b}$$

2) 当量点 ($V_b = 100$)

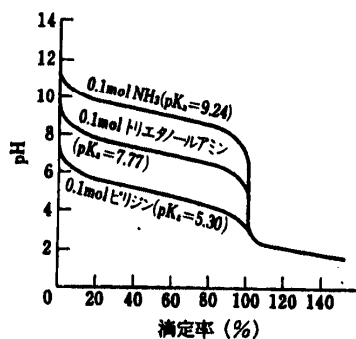
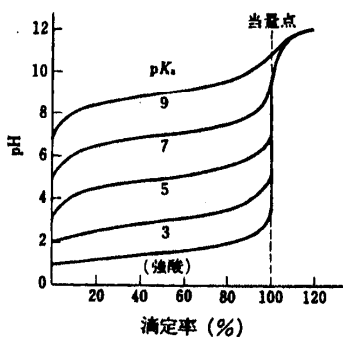
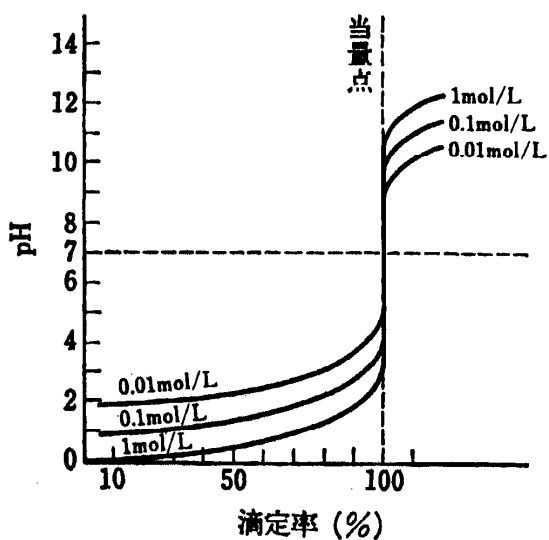
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

3) 当量点過 ($V_b > 100$)

$$\textcircled{4} \text{より} \quad [\text{NaOH}] \rightleftharpoons [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 0.1 \times \frac{Vb - 100}{100 + Vb}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{0.1} \times \frac{100 + Vb}{Vb - 100}$$

滴定率 (%)	Vb (mL)	[H ⁺]	pH	pH Jump ($\Delta \text{pH} / \Delta Vb$)
0	0	1.00×10^{-1}	1.00	
50	50	3.33×10^{-2}	1.48	0.0096
90	90	5.26×10^{-3}	2.28	0.02
99	99	5.03×10^{-4}	3.30	0.11
99.9	99.9	5.00×10^{-5}	4.30	1.11
100	100	1.00×10^{-7}	7.00	27.0
100.1	100.1	2.00×10^{-10}	9.70	27.0
101	101	2.01×10^{-11}	10.70	1.11
110	110	2.10×10^{-12}	11.68	0.108
150	150	5.00×10^{-13}	12.30	0.0155
200	200	3.00×10^{-13}	12.52	0.0044



X-1-2 その他の組合せ

⇨ See 教科書 pp.126~127

Exs. 弱酸 vs. 強塩基 (b) 強塩基 vs. 強酸 or 弱塩基 vs. 強酸 (c)

弱塩基 (弱酸) vs. 弱酸 (弱塩基) (d)

X-2 試料と標準液及び当量点の pH

試 料	標 準 液
A. 強酸性物質	強塩基 (NaOH or KOH)
B. 弱酸性物質 ($K_a > 10^{-9}$)	
C. 強塩基性物質	強 酸 (HCl or H_2SO_4)
D. 弱塩基性物質 ($K_b > 10^{-9}$)	
E. 極弱酸 ($K_a < 10^{-9}$) と強塩基との塩	

* 上記以外の組合せは、実用上は存在しない。

Exs. ①標準液として弱酸または弱塩基を用いることはない！

②極弱酸 ($K_a < 10^{-9}$) ⇨ ⇨ pH jump が観察されない。

③極弱塩基 ($K_b < 10^{-9}$) と強酸の塩 ⇨ ⇨ 非水滴定

当量点の pH

A. 強酸／強塩基の塩：中性

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad \therefore \text{pH } 7.0$$

B. 弱酸／強塩基の塩：塩基性

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{c}} \quad (c \text{ はモル濃度。滴定による体積増加 (希釈) に注意する})$$

C. 強塩基／強酸の塩：A と同じ

D. 弱塩基／強酸の塩：酸性

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c \cdot K_w}{K_b}} \quad (c \text{ に関する注意は B と同じ})$$

E. 追い出された弱酸の示す pH: $[H^+] = \sqrt{cK_a}$ (c に関する注意は B と同じ)

X-2-1 各種滴定例と当量点の pH

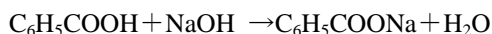
A. 強酸／強塩基の塩：省略

B. 弱酸／強塩基の塩：塩基性

B-1) 一価の弱酸

Ex. 安息香酸 C_6H_5COOH (M.W.: 122.0, $K_a = 6.31 \times 10^{-5}$)

安息香酸 (0.5g) / エタノール (25mL) + 水 (25mL) : 0.1mol/L NaOH で滴定



【計算例】当量点の pH はいくらになるか。

$$\text{滴定前の安息香酸のモル濃度} : \frac{0.5}{122.0} \times \frac{1000}{25+25} = 0.0820 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{滴定値} : \frac{0.0820 \times 50}{0.1} = 41.0 \text{ (mL)} \quad \text{最終液量} : 50 + 41 = 91 \text{ (mL)}$$

$$\text{安息香酸ナトリウムのモル濃度} : 0.0820 \times \frac{50}{91} = 0.045 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{よって、} [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c}} \quad \text{において、} c = 0.045 \quad \text{であるから}$$

$$[H^+] = 3.74 \times 10^{-9}、\text{よって、pH} 8.43 \rightarrow \text{フェノールフタレイン}$$

B-2) 多価の弱酸

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 10^4 \text{ and/or } \frac{K_{a2}}{K_{a3}} > 10^4 \text{ であれば、}$$

第一当量点と第二当量点 and/or 第二当量点と第三当量点の分別が可能。

Exs. 炭酸 : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \rightarrow K_{a1}/K_{a2} \approx 10^4 \rightarrow \text{分別可}$

フタル酸 : $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6} \rightarrow K_{a1}/K_{a2} \approx 300 \rightarrow \text{分別不可}$

リン酸 : $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$

$$\rightarrow K_{a1}/K_{a2} \approx 1.2 \times 10^5、K_{a2}/K_{a3} \approx 1.3 \times 10^5 \rightarrow \text{分別可}$$

【計算例】フタル酸 $C_6H_4(COOH)_2$

1) 第一当量点

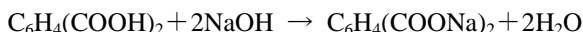
第一解離が完了する前に第二解離が始まってしまうため、第一当量点における pH jump が不明瞭となり、観察できない。ただし、理論的に求めることはできる！



(二価の弱酸の酸性塩)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = 7.12 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4.15$$

2) 第二当量点：二価の酸の正塩が示す pH が当量点の pH として観察される。



Ex. 0.1mol/L フタル酸を 0.1mol/L NaOH で滴定したときの当量点の pH はいくらか。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_{a2}}{c}} \quad \text{において、} c = \frac{0.1}{3} \quad \text{であるから}$$

$$[\text{H}^+] = 1.08 \times 10^{-9}、\text{よって、pH} 8.97 \Rightarrow \text{フェノールフタレイン}$$

C. 強塩基／強酸の塩：省略

D. 弱塩基／強酸の塩：省略

E. 極めて弱い酸と強塩基との塩

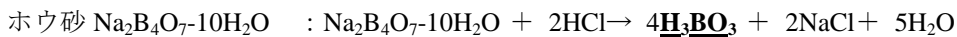
*加水分解してアルカリ性を呈する

*遊離する酸が極めて弱いため、強酸で滴定可能。

*当量点は、弱酸が完全に遊離した点 \Rightarrow 追い出し滴定ともいう

*当量点の pH は、弱酸の示す pH : $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$

Exs. シアン化カリウム KCN : $\text{KCN} + \text{HCl} \rightarrow \underline{\text{HCN}} + \text{KCl}$



これらの滴定の指示薬としては M.R. (pH4.2~6.3) が用いられる

【計算例 1】 0.1mol/L KCN を 0.1mol/L HCl で滴定したときの当量点の pH はいくらか

$$c = 0.1 \times \frac{1}{2}, K_a = 7.2 \times 10^{-10} \text{ より、} [\text{H}^+] = 6.0 \times 10^{-6}、\text{よって、pH} 5.2 \text{ (M.R.)}$$

【計算例 2】 0.1mol/L ホウ砂を 0.5mol/L HCl で滴定したときの当量点の pH はいくらか

$$c = 0.1 \times 4 \times \frac{1}{1 + \frac{0.1 \times 2}{0.5}} = 0.1 \times 4 \times \frac{5}{7}, K_{a1} = 5.8 \times 10^{-10} \text{ より、}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-5}, \text{ よって、pH} 4.9 \text{ (M.R.)}$$

X-3 終点指示法

X-3-1 物理的方法- 電位差法

滴定値に対して pH を測定し、pH の急変する点を作図的に、または計算（微分）で求める。自動化された滴定装置もある。

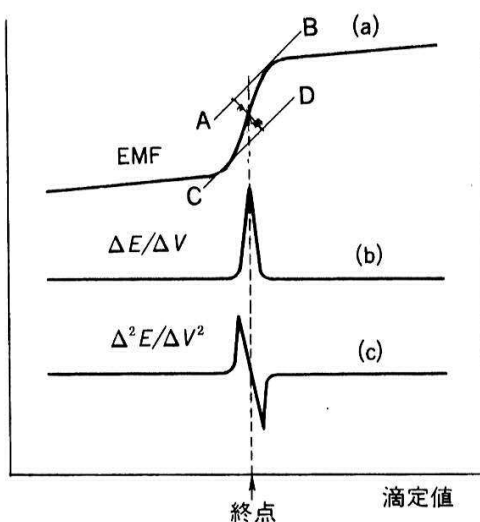
pH の測定：電位差計（pH meter）による

水素イオン濃度の差により生ずる電位を水素イオンに感応する **指示電極** で検出し、これを一定の電位を示す電極（**参照電極**）に対して測定する。

実際には、指示電極 | 検液 || 参照電極のような電池を構成し、両電極間の起電力を測定。指示電極：**ガラス電極**（ガラスの薄膜でできたもの）

参照電極：飽和カロメル電極（SCE）または銀・塩化銀電極

特徴：指示薬法（後述）と比べると、客観的で個人差が少なく、着色溶液や混濁溶液にも適用できる。



X-3-2 化学的方法- 指示薬法

酸・塩基指示薬 Acid-Base Indicator or pH Indicator

*それ自身、芳香族または芳香族性複素環化合物に属する弱酸、弱塩基または両性化合物

⇨ 指示薬誤差の原因となる

* H^+ を結合している酸型と、 H^+ を電離した共役塩基型で、共役系が変化し色調が異なる。

⇨ 教科書 p.131 参照

(1) 酸性指示薬： $HIn(\text{酸型}) \rightleftharpoons H^+ + In^-(\text{塩基型})$

Phenolphthalein(PP), Phenol Red(PR), Thymol Blue(TB), Bromocresol Green(BCG)

(2) 塩基性指示薬 : $\text{In}(\text{塩基型}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HIn}^+(\text{酸型})$

Methyl Orange(MO), Methyl Red(MR), Neutral Red(NR)

(3) 変色域 **Transition Interval**

pH 指示薬の変色は次のように、約 2pH 単位に渡って徐々に起こる ;

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1 \quad (K_{\text{In}} : \text{指示薬の酸解離定数 or 指示薬定数})$$

(4) 変色域を左右する因子

温度、指示薬濃度、有機溶媒など滴定系の化学平衡を移動させるような因子や、タンパク質のように色素を吸着するもの (タンパク質誤差 **metachromasy**)。