

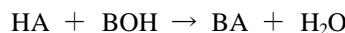
## X 水溶液中の酸塩基滴定

### 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。

**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、



$[\text{HA}]$  : 未中和の酸濃度       $[\text{BA}]$  : 生じた塩濃度       $[\text{BOH}]$  : 過剰の塩基濃度

とすると、

1)  $V_a > V_b$  のとき（当量点前）

$$[\text{HA}] = c \times \frac{V_a - V_b}{V_a + V_b} \quad \dots \quad ① \quad [\text{BA}] = c \times \frac{V_b}{V_a + V_b} \quad \dots \quad ②$$

2)  $V_a = V_b$  のとき（当量点）

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

3)  $V_a < V_b$  のとき（当量点過）

$$[\text{BOH}] = c \times \frac{V_b - V_a}{V_a + V_b} \quad \dots \quad ④ \quad [\text{BA}] = c \times \frac{V_a}{V_a + V_b} \quad \dots \quad ⑤$$

\* 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 ( $V_b < 100$ )

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

2) 当量点 ( $V_b = 100$ )

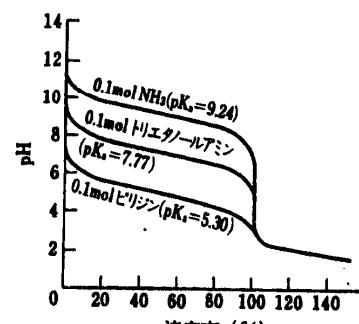
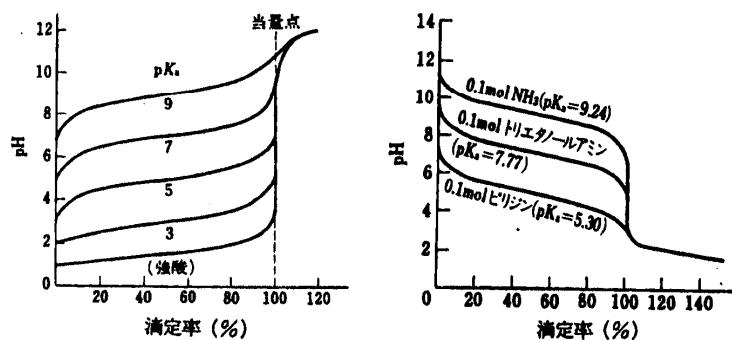
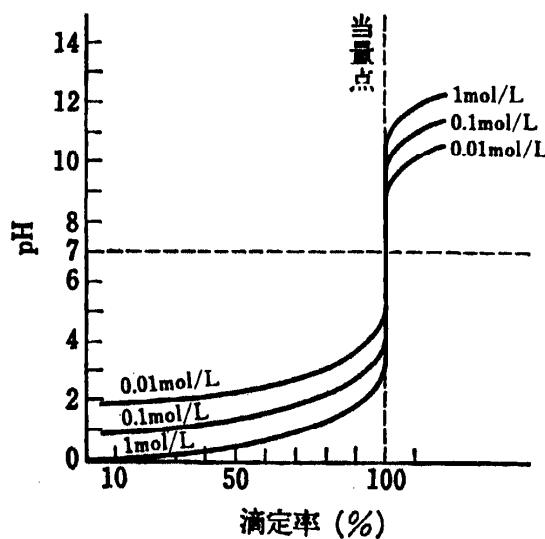
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

3) 当量点過 ( $V_b > 100$ )

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

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

滴定率 (%)	Vb (mL)	[H <sup>+</sup> ]	pH	pH Jump (ΔpH/ΔVb)
0	0	$1.00 \times 10^{-1}$	1.00	
50	50	$3.33 \times 10^{-2}$	1.48	0.0096
90	90	$5.26 \times 10^{-3}$	2.28	0.02
99	99	$5.03 \times 10^{-4}$	3.30	0.11
99.9	99.9	$5.00 \times 10^{-5}$	4.30	1.11
100	100	$1.00 \times 10^{-7}$	7.00	27.0
100.1	100.1	$2.00 \times 10^{-10}$	9.70	27.0
101	101	$2.01 \times 10^{-11}$	10.70	1.11
110	110	$2.10 \times 10^{-12}$	11.68	0.108
150	150	$5.00 \times 10^{-13}$	12.30	0.0155
200	200	$3.00 \times 10^{-13}$	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 ( <b>NaOH or KOH</b> )
B. 弱酸性物質 ( $K_a > 10^{-9}$ )	
C. 強塩基性物質	
D. 弱塩基性物質 ( $K_b > 10^{-9}$ )	強酸 ( <b>HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> )
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

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

#### B. 弱酸／強塩基の塩：塩基性

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

#### C. 強塩基／強酸の塩：Aと同じ

#### D. 弱塩基／強酸の塩：酸性

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

E. 追い出された弱酸の示すpH:  $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$  ( $c$  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

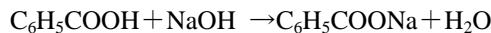
A. 強酸／強塩基の塩：省略

B. 弱酸／強塩基の塩：塩基性

B-1) 一価の弱酸

Ex. 安息香酸  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (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。

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

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

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

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

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

B-2) 多価の弱酸

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} > 10^4 \text{ and/or } \frac{K_{a_2}}{K_{a_3}} > 10^4 \text{ であれば、}$$

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 :  $K_{a_1} = 4.5 \times 10^{-7}$   $K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11} \rightarrow K_{a_1}/K_{a_2} \approx 10^4 \rightarrow \text{分別可}$

フタル酸 :  $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-3}$   $K_{a_2} = 3.9 \times 10^{-6} \rightarrow K_{a_1}/K_{a_2} \approx 300 \rightarrow \text{分別不可}$

リン酸 :  $K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3}$   $K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$   $K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13}$

$$\rightarrow K_{a_1}/K_{a_2} \approx 1.2 \times 10^5, K_{a_2}/K_{a_3} \approx 1.3 \times 10^5 \rightarrow \text{分別可}$$

【計算例】フタル酸  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$

1) 第一当量点

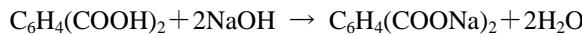
第一解離が完了する前に第二解離が始まってしまうため、第一当量点における pH jump が不明瞭となり、観察できない。ただし、理論的に求めることはできる！



(二価の弱酸の酸性塩)

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

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。

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

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

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

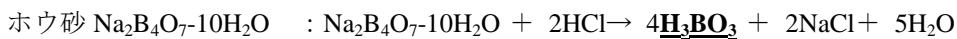
\* 加水分解してアルカリ性を呈する

\* 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  $\Leftrightarrow$  追い出し滴定ともいう

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

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



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

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

【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

$$c = 0.1 \times 4 \times \frac{1}{1 + \frac{0.1 \times 2}{0.5}} = 0.1 \times 4 \times \frac{5}{7}, \quad K_{a_1} = 5.8 \times 10^{-10} \text{ より,}$$

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

### X-3 終点指示法

#### X-3-1 物理的方法- 電位差法

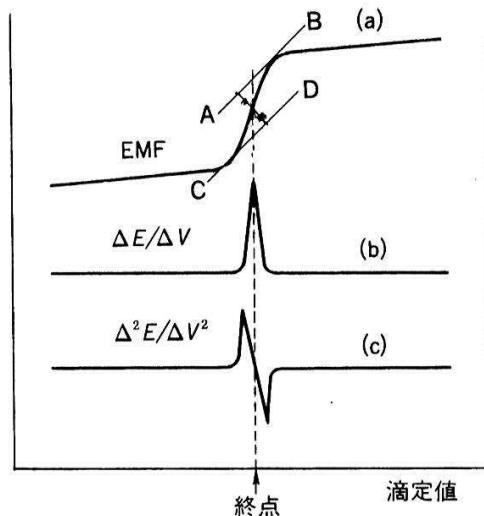
滴定値に対して pH を測定し、pH の急変する点を作図的に、または計算（微分）で求める。自動化された滴定装置もある。

**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

\*  $\text{H}^+$ を結合している酸型と、 $\text{H}^+$ 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 :  $\text{HIn}(\text{酸型}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^- (\text{塩基型})$

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

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

$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$  ( $K_{\text{In}}$  : 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）。