

2 酸塩基滴定(中和滴定)

先生 「この PART 2 には、酸塩基滴定に関する出題から、計算に関する部分が集められている」

生徒 「THEME 4 の例題 9 は最も標準的な滴定が題材ですね。滴定の対象である食酢を薄めて試料溶液としたり、食酢の滴定に用いる水酸化ナトリウム水溶液についても、使用前に標準液を用いてより正確な濃度を確認したり、きちんと読めば、滴定の操作手順についての勉強にもなりますね」

先生 「THEME 5 の問題は、すべて二段階滴定(二段階中和)が題材だ」

生徒 「二段階滴定は、どのような場合に役立つのでしょうか」

先生 「水酸化ナトリウム NaOH 水溶液に二酸化炭素 CO_2 を吸収させると、
 “ $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合水溶液”から、“ Na_2CO_3 水溶液”を経由して、“ $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 混合水溶液”へと変化していく。この3つの水溶液の滴定には二段階滴定が有効だ。言い方をかえると、二段階滴定を用いると、 NaOH がどれくらい CO_2 を吸収したかを知ることができるというわけだね」

生徒 「そうか、それならば、二段階滴定の問題に使われる素材は、その大半が、“ $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合水溶液”、“ Na_2CO_3 水溶液”、“ $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 混合水溶液”のいずれかだということでもありますね」

先生 「そうだね。さて、次の THEME 6 の問題は、すべて逆滴定が題材だ」

生徒 「逆滴定という手法は、どのような場合に役立つのですか」

先生 「標準演習 5 や標準演習 6 を見てごらん。気体の滴定をしているだろう。気体の滴定って、簡単だと思うかい」

生徒 「いいえ、簡単だとは思いません。気体を容器内に閉じ込めて、そこに素早く標準液を滴下するなんて、無理だとさえ思えます」

先生 「その通りだね。逆滴定とは、気体のように直接には滴定しにくかったり、固体のように反応に時間がかかる物質の滴定をする際などに有効な方法なんだ。もちろん、そればかりではないけれどね」

「酸塩基滴定」で用いる手順と式



手順

STEP 1 情報の整理

- ① 滴定の内容を把握する。
- ② 滴定に用いた酸の物質量(mol)について整理する。
- ③ 滴定に用いた塩基の物質量(mol)について整理する。

STEP 2 式への代入

- ① STEP 1 で整理した情報を、以下の式に代入する。
- ② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

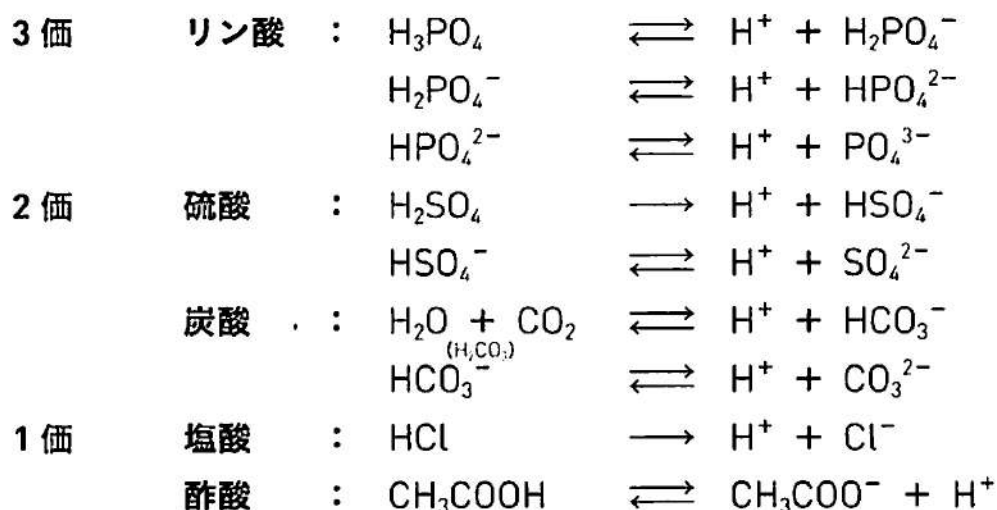


式

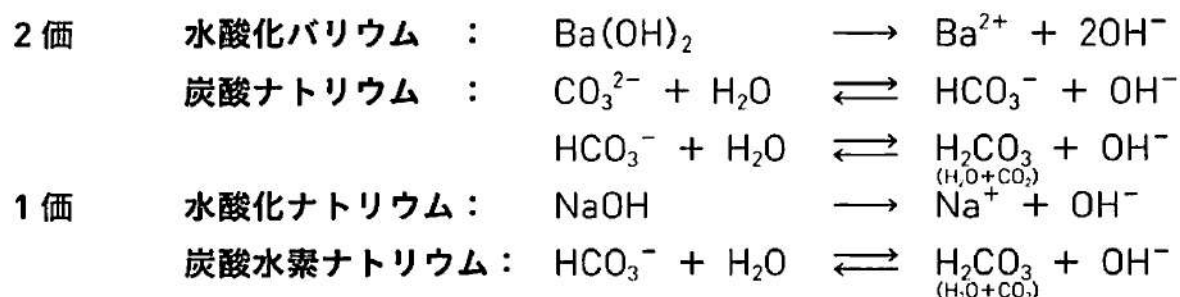
$$\text{酸の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{塩基の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

「酸塩基滴定」で必要な知識

代表的な酸とその価数



代表的な塩基(塩基として働く物質)とその価数



THEME
4

中和滴定の基本

例題1 CH_3COOH 水溶液の滴定

食酢中の酢酸の濃度を知る目的で、操作1～3のように実験を行った。

〔操作1〕 シュウ酸標準溶液の調製：シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を水に溶解して 0.0500 mol/L のシュウ酸標準溶液 1 L を調製した。

〔操作2〕 水酸化ナトリウム水溶液の調製：水酸化ナトリウム 1 g を 200 mL の水に溶解した。この溶液の濃度を決定するために、シュウ酸標準溶液 20.0 mL を正確にビーカーにとり、指示薬としてフェノールフタレインを加えたのち、ビーカー内の溶液の色が無色から淡赤色に変化するまで水酸化ナトリウム水溶液をビュレットから滴下した。同様の操作を数回繰り返したところ、平均滴下量は 21.8 mL であった。

〔操作3〕 食酢中の酢酸濃度の決定：食酢を水で正確に10倍に希釈した。この液 20.0 mL を正確にビーカーにとり、指示薬としてフェノールフタレインを加えたのち、操作2で調製した水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定したところ、平均滴下量は 15.6 mL であった。

問1 操作2で求めた水酸化ナトリウム水溶液の濃度(mol/L)を、有効数字3桁で答えよ。

問2 問1で求めた濃度は、実際にはかりとった水酸化ナトリウムの量から求められる濃度とは必ずしも一致しない。その理由を記せ。

問3 食酢中の酢酸の濃度(質量%)を、有効数字2桁で答えよ。食酢の密度は 1.0 g/cm^3 とし、食酢中の酸はすべて酢酸とする。

注 滴定における標準溶液

試料の濃度決定の際に標準として用いられる、濃度がはっきりわかっている溶液のこと。

京都府大/改



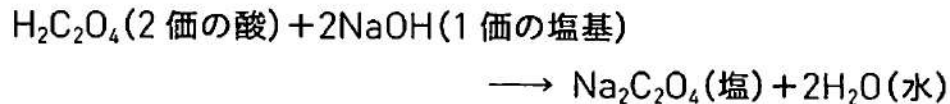
もっとも典型的かつ重要な中和滴定の問題です。操作3で食酢中の酢酸の濃度を水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定していますが、それに先立って、操作2でその水酸化ナトリウム水溶液の濃度をシュウ酸標準溶液を用いて滴定していることに注意しましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『滴定の内容を把握しよう』

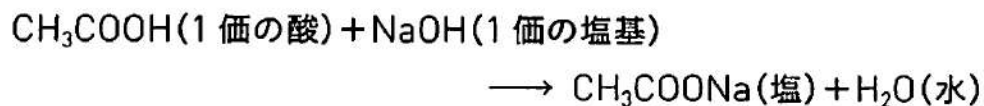
〈操作 2 における滴定(以下、滴定㉔)〉

まず、濃度未知($x(\text{mol/L})$)の水酸化ナトリウム水溶液を、 0.0500 mol/L のシュウ酸標準溶液で滴定する。

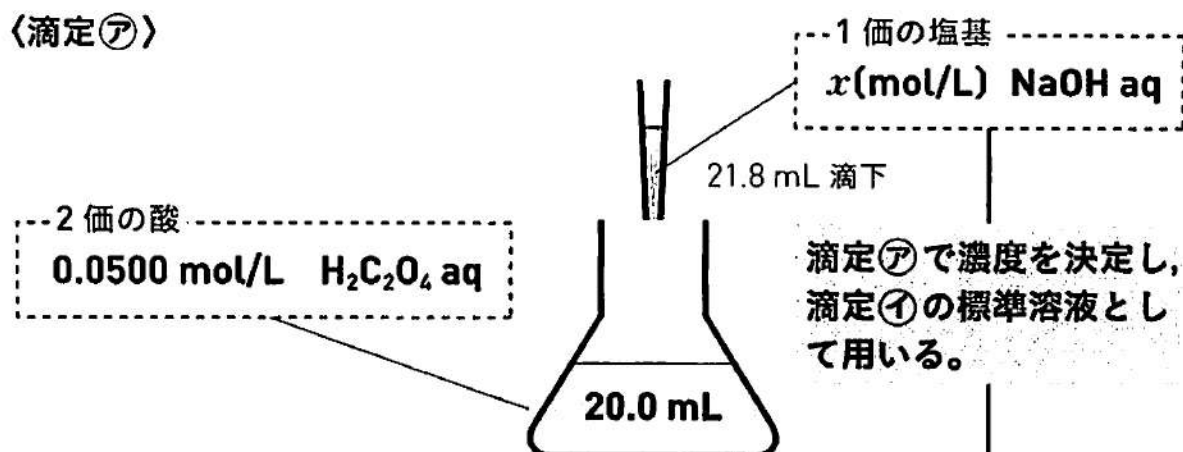


〈操作 3 における滴定(以下、滴定㉕)〉

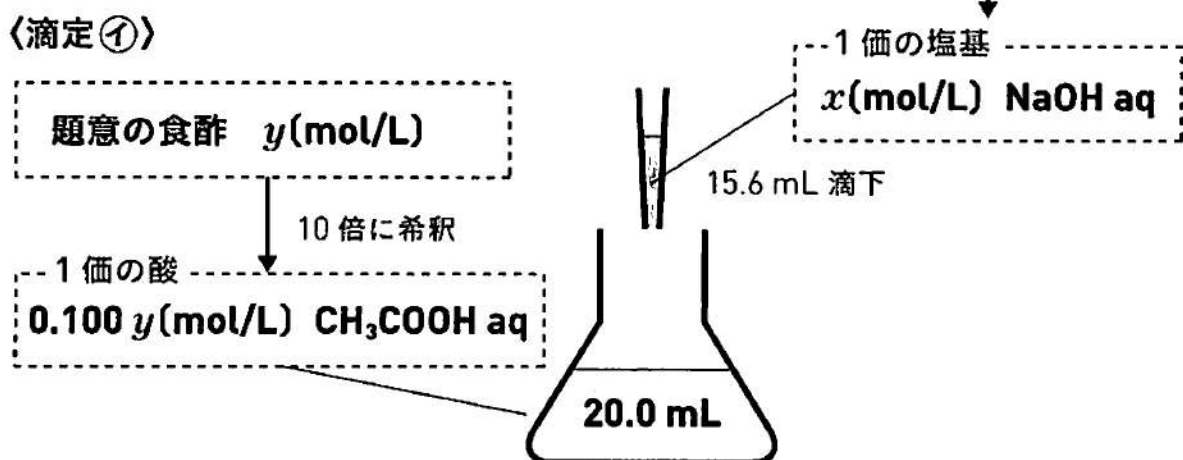
次に、濃度未知($y(\text{mol/L})$)の食酢を 10 倍に希釈して得た酢酸水溶液 ($0.100y(\text{mol/L})$) を、滴定㉔で濃度の明らかになった水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。



〈滴定㉔〉



〈滴定㉕〉



② 『酸の物質量(mol)は?』

〈滴定⑦〉

0.0500 mol/L の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{aq}$ 20.0 mL を滴定に用いたので、

$$\text{酸} \Rightarrow 0.0500 \times \frac{20.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

〈滴定⑧〉

0.100y (mol/L) の CH_3COOHaq 20.0 mL を滴定したので、

$$\text{酸} \Rightarrow 0.100y \times \frac{20.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-3} y (\text{mol})$$

③ 『塩基の物質量(mol)は?』

〈滴定⑦〉

x (mol/L) の NaOHaq 21.8 mL を滴下したので、

$$\text{塩基} \Rightarrow x \times \frac{21.8}{1000} = 2.18 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

〈滴定⑧〉

x (mol/L) の NaOHaq 15.6 mL を滴下したので、

$$\text{塩基} \Rightarrow x \times \frac{15.6}{1000} = 1.56 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{塩基の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈滴定⑦〉

$$2(\text{価}) \times 1.00 \times 10^{-3} (\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 2.18 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

〈滴定⑧〉

$$1(\text{価}) \times 2.00 \times 10^{-3} y (\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 1.56 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

という2つの等式が得られる。これらの等式を連立させて解くと、

$$x = 9.174 \times 10^{-2} (\text{mol/L}), \quad y = 7.155 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$$

が求められる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

問3では、求めた酢酸水溶液の濃度(mol/L)を、さらに質量%に換算することが求められている。質量%濃度をモル濃度(体積モル濃度)から求めるためには、1 L (=1000 mL = 1000 cm³)の溶液について考えるとよい。

(モル濃度から質量パーセント濃度への換算)

$$\text{質量\%} = \frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100 = \frac{\text{溶質のモル質量} \times \text{溶液のモル濃度}}{1000(\text{cm}^3) \times \text{溶液の密度}(\text{g/cm}^3)} \times 100(\%)$$

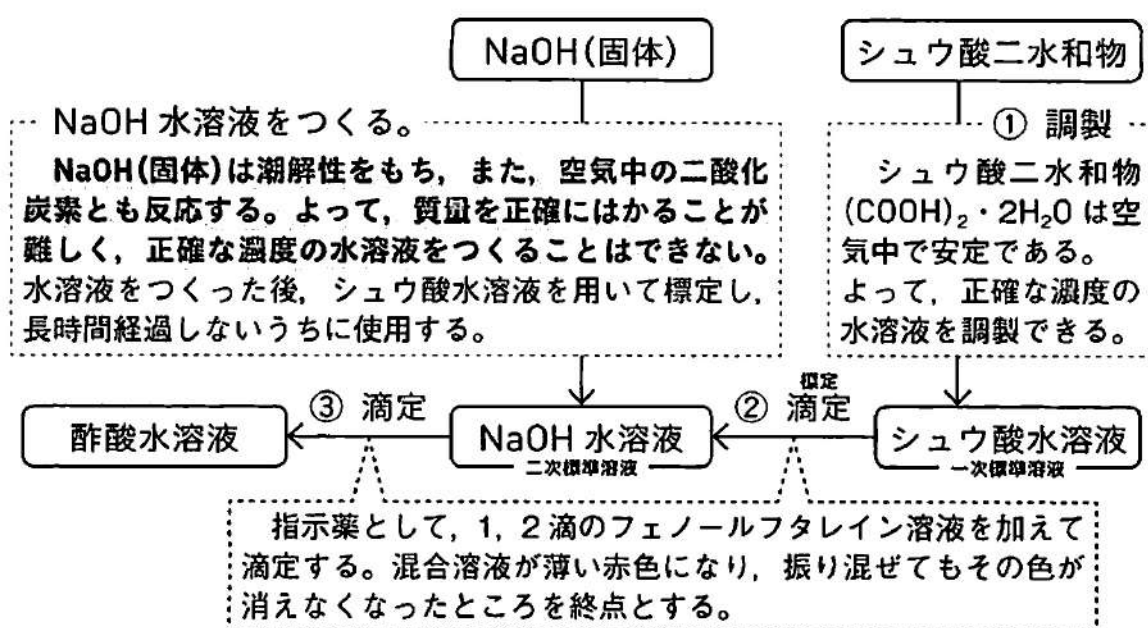
酢酸 CH_3COOH のモル質量は 60 g/mol 、食酢の密度は 1.0 g/cm^3 、前述の結果より食酢のモル濃度は $7.15 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ であるから、

$$\text{最初の食酢の質量\%} = \frac{60 \times 7.15 \times 10^{-1}}{1000 \times 1.0} \times 100 = 4.29(\%)$$

となる。

質問 目的は酢酸水溶液の滴定だが、その前に、用いる NaOH 水溶液の濃度を明確にしておく必要があるということですね？

その通りです。以上の手順を流れ図にして示すと、次のようになります。



【解答】 問 1 $9.17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

問 2 水酸化ナトリウムは強い潮解性をもつので、その質量をはかりとっている間にも空気中の水分を吸収してしまう(また、水酸化ナトリウムは強塩基であるので、空気中の二酸化炭素などの酸性気体も吸収してしまう)。よって、秤量された値に十分な信頼がおけないため、予定した濃度に正しく溶液を調製できないから。

問 3 4.3%

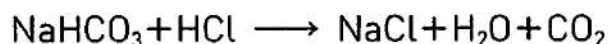
THEME
5

二段階滴定

【例題10】 Na_2CO_3 水溶液の滴定

次の文を読み、以下の各問いに答えよ。

$a(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムを含む水溶液にフェノールフタレイン溶液を数滴加えると、溶液は赤色を示す。この溶液に、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 加えると、炭酸ナトリウムはすべて炭酸水素ナトリウムに変わり、溶液は無色になった。次に、この溶液にメチルオレンジを数滴加え、同じ濃度の塩酸を溶液が赤色に変化するまで加えたところ、さらに $V_2(\text{mL})$ を要した。このとき溶液内では次の反応が起こった。



問1 V_1 と V_2 の間にはどのような関係が成立するか。

問2 a を、 b 、 V_1 のいずれか、または両方を用いて表せ。

問3 a を、 b 、 V_2 のいずれか、または両方を用いて表せ。 京都府大/改



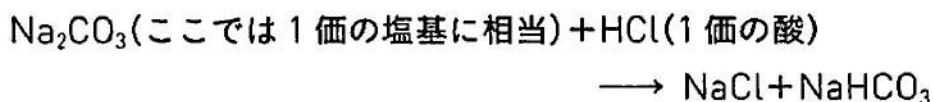
まずは基本的な、炭酸ナトリウム単独の問題からです。

STEP 1 情報の整理

① 『滴定の内容を把握しよう』

〈フェノールフタレインが変色するまで(以下、滴定②)〉

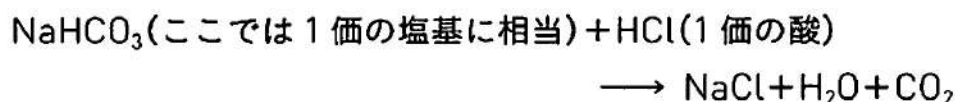
まず、 $a(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムを含む水溶液に、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 加える。ここでの反応は以下の通り。



すると、 $a(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが生成する。

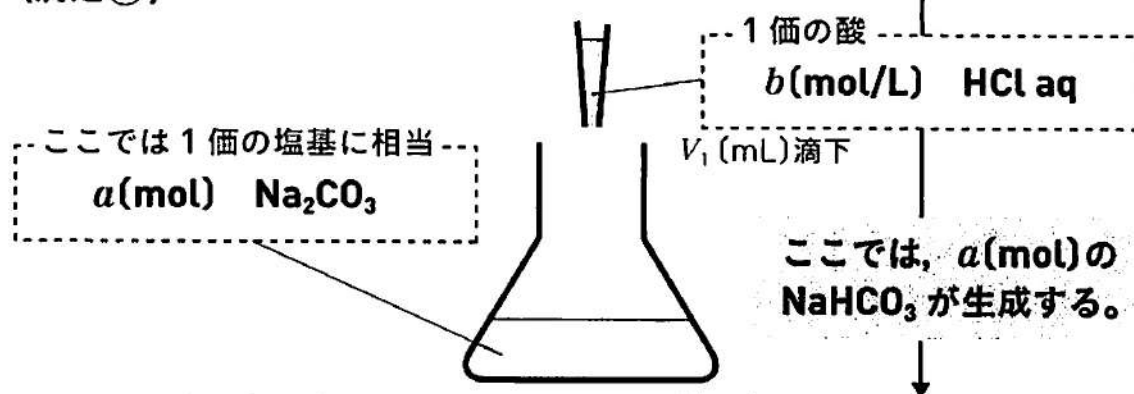
〈滴定②終了後、メチルオレンジが変色するまで(以下、滴定①)〉

$a(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液に、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_2(\text{mL})$ 加える。ここでの反応は以下の通り。



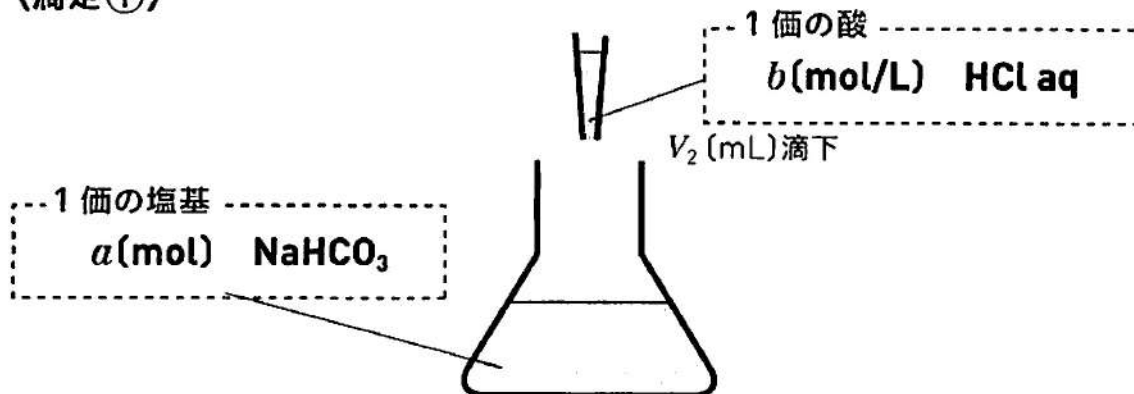
指示薬として、フェノールフタレインを数滴加える。

〈滴定⑦〉



指示薬として、メチルオレンジを数滴加える。

〈滴定⑧〉



② 『酸の物質量(mol)は?』

〈滴定⑦〉

$b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 滴下したので、

$$\text{酸(HCl)} \Rightarrow b \times \frac{V_1}{1000} = bV_1 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

〈滴定⑧〉

$b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_2(\text{mL})$ 滴下したので、

$$\text{酸(HCl)} \Rightarrow b \times \frac{V_2}{1000} = bV_2 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

③ 『塩基の物質量(mol)は?』

〈滴定⑦〉

$a(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムが存在するので、

$$\text{塩基}(\text{Na}_2\text{CO}_3: \text{ここでは1価}) \Rightarrow a(\text{mol})$$

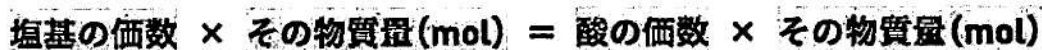
〈滴定⑧〉

$a(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが存在するので、

$$\text{塩基}(\text{NaHCO}_3: 1 \text{ 価}) \Rightarrow a(\text{mol})$$

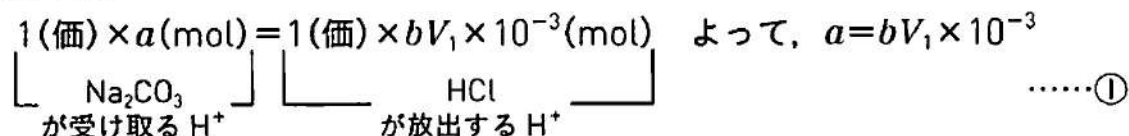
STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、



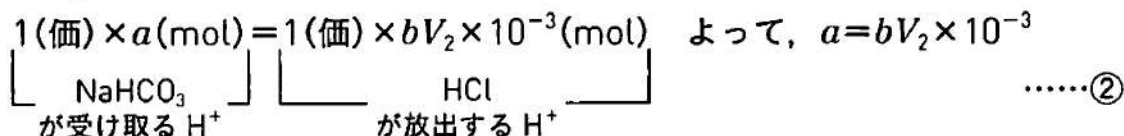
に代入する。

〈滴定⑦〉



という等式が得られる。

〈滴定⑧〉



という等式が得られる。

①式と②式を対比すれば明らかに、 $V_1 = V_2$ である。

【解答】 問1 $V_1 = V_2$ 問2 $a = bV_1 \times 10^{-3}$ 問3 $a = bV_2 \times 10^{-3}$

例題11 Na_2CO_3 , NaHCO_3 混合水溶液の滴定

次の文を読み、以下の各問いに答えよ。

$c(\text{mol/L})$ の Na_2CO_3 溶液1Lと $d(\text{mol/L})$ の NaHCO_3 溶液1Lとの混合液を、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を用いて、例題10と同様の手順で滴定した。

問1 c を、 b , V_1 , V_2 のうち必要なものを用いて表せ。

問2 d を、 b , V_1 , V_2 のうち必要なものを用いて表せ。

京都府大/改



さて、今度は、炭酸ナトリウムに加えて、炭酸水素ナトリウムが混合されています。どう対処したらいいかな？

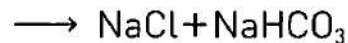
STEP 1 情報の整理

② 『滴定の内容を把握しよう』

〈フェノールフタレインが変色するまで(以下、滴定⑦)〉

まず、 $c(\text{mol/L}) \times 1\text{L} = c(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムを含む水溶液に、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 加える。ここでの反応は以下の通り。

Na_2CO_3 (ここでは1価の塩基に相当) + HCl (1価の酸)



すると, $c(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが生成する。

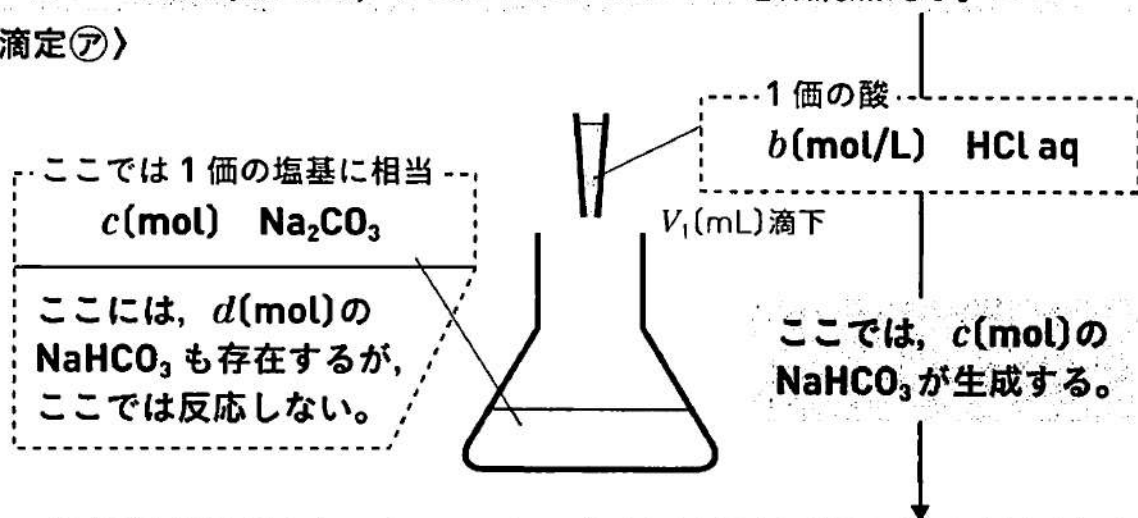
〈滴定②終了後, メチルオレンジが変色するまで(以下, 滴定①)〉

最初から存在した $d(\text{mol/L}) \times 1 \text{ L} = d(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムと, 滴定②で生成した $c(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウム(合計: $c+d(\text{mol})$)を含む水溶液に, $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_2(\text{mL})$ 加える。ここでの反応は以下の通り。



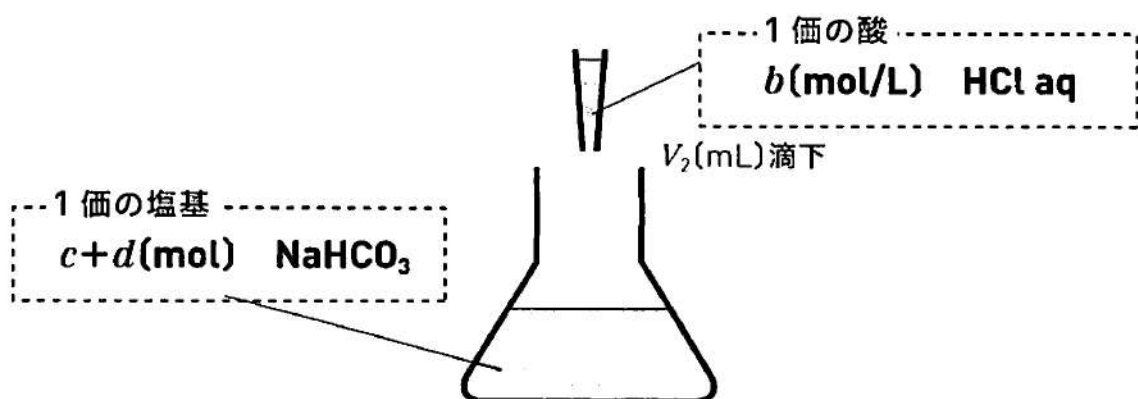
指示薬として, フェノールフタレインを数滴加える。

〈滴定②〉



指示薬として, メチルオレンジを数滴加える。

〈滴定①〉



② 『酸の物質量(mol)は?』

〈滴定②〉

$b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 滴下したので,

$$\text{酸(HCl)} \Leftrightarrow b \times \frac{V_1}{1000} = bV_1 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

〈滴定①〉

$b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_2(\text{mL})$ 滴下したので、

$$\text{酸(HCl)} \Rightarrow b \times \frac{V_2}{1000} = bV_2 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

③ 『塩基の物質量(mol)は?』

〈滴定②〉

$c(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムが存在するので、

塩基(Na_2CO_3 :ここでは1価) $\Rightarrow c(\text{mol})$

〈滴定③〉

$c+d(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが存在するので、

塩基(NaHCO_3 :1価) $\Rightarrow c+d(\text{mol})$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、

$$\text{塩基の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{酸の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈滴定②〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times c(\text{mol})}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times bV_1 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

という等式が得られる。

〈滴定③〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times (c+d)(\text{mol})}_{\text{NaHCO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times bV_2 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

という等式が得られる。①式と②式を連立させて解くと、

$$c = bV_1 \times 10^{-3} \quad d = b(V_2 - V_1) \times 10^{-3}$$

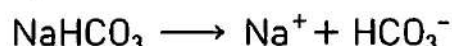
が得られる。

$$\boxed{\text{解答}} \quad \text{問1} \quad c = bV_1 \times 10^{-3} \quad \text{問2} \quad d = b(V_2 - V_1) \times 10^{-3}$$

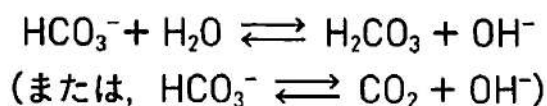
質問

酸性塩である NaHCO_3 水溶液の液性は?

炭酸と水酸化ナトリウムとの塩(酸性塩)である炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 の水溶液は“弱い塩基性”を示します。それは、炭酸水素ナトリウムは水溶液中で、



のようにナトリウムイオン Na^+ と炭酸水素イオン HCO_3^- とに完全に電離し、さらに少量の炭酸水素イオンが、



のように加水分解を起こし、その結果として水酸化物イオン OH^- がいくぶんか生成するから(または、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ の加水分解より多く起こり、その結果として OH^- の方が水素イオン H^+ よりも多く生成するから)です。

例題 12 NaOH, Na_2CO_3 混合水溶液の滴定

次の文を読み、以下の各問いに答えよ。

NaOH と Na_2CO_3 を含む水溶液 10 mL を、0.10 mol/L の塩酸を用い、例題10と同様の手順で滴定したところ、 $V_1=9.0$ mL、 $V_2=4.0$ mL となった。解答は整数値で答えよ。ただし、 $\text{H}=1$ 、 $\text{C}=12$ 、 $\text{O}=16$ 、 $\text{Na}=23$ とする。

問1 この溶液 10 mL に含まれる NaOH は何 mg か。

問2 この溶液 10 mL に含まれる Na_2CO_3 は何 mg か。

京都府大/改



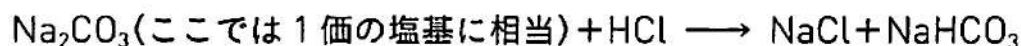
最も頻出と思われる、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液の問題です。でも、もちろん、考え方は例題10、11と同じです。ただし、水酸化ナトリウムは、フェノールフタレインが変色するまでに反応し終わります。

STEP 1 情報の整理

① 『滴定の内容を把握しよう』

〈フェノールフタレインが変色するまで(以下、滴定②)〉

まず、10 mL 中に $x(\text{mol})$ の水酸化ナトリウムと、 $y(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムとを含む水溶液に、0.10 mol/L の塩酸を 9.0 mL 加える。ここでの反応は以下の通り。



すると、 $y(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが生成する。

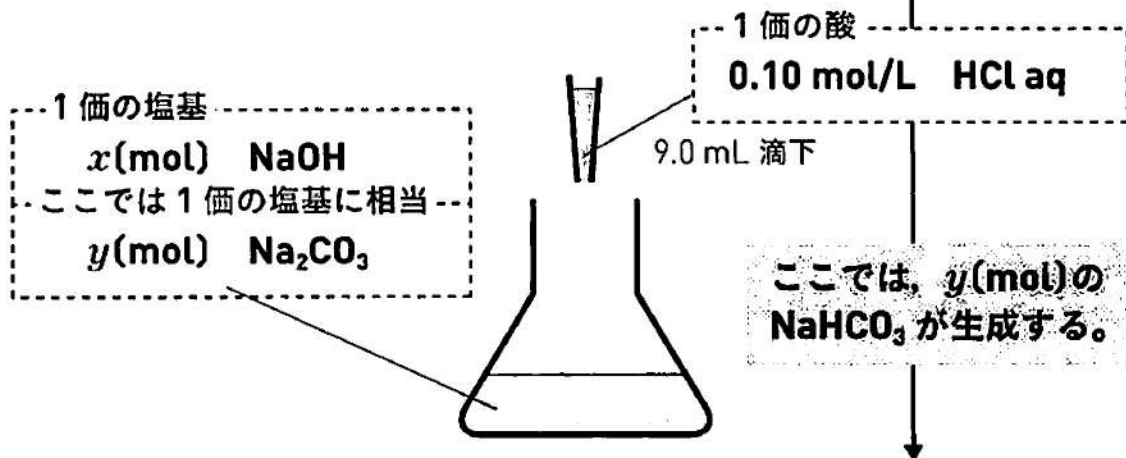
〈滴定②終了後、メチルオレンジが変色するまで(以下、滴定③)〉

$y(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液に、0.10 mol/L の塩酸を 4.0 mL 加える。ここでの反応は以下の通り。



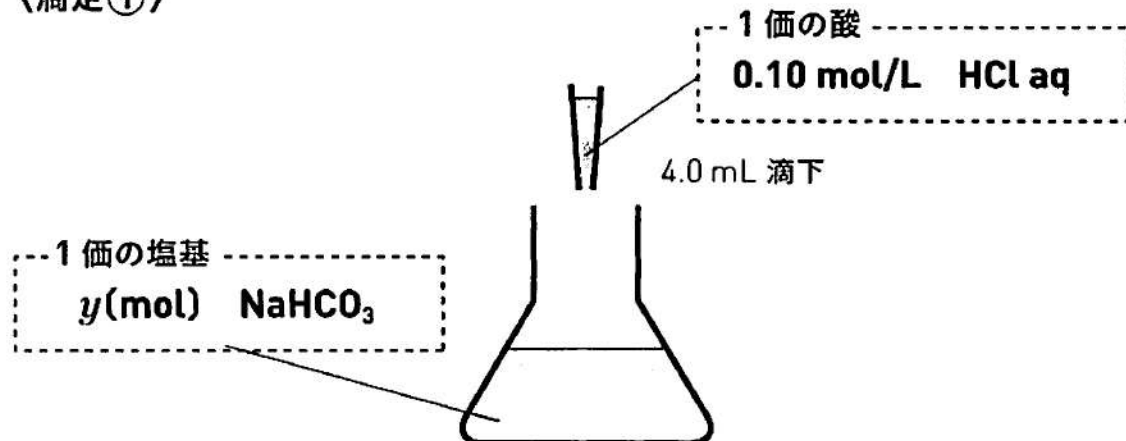
指示薬として、フェノールフタレインを数滴加える。

〈滴定⑦〉



指示薬として、メチルオレンジを数滴加える。

〈滴定①〉



② 『酸の物質量(mol)は?』

〈滴定⑦〉

0.10 mol/L の塩酸を 9.0 mL 滴下したので,

$$\text{酸(HCl)} \Rightarrow 0.10 \times \frac{9.0}{1000} = 9.0 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

〈滴定①〉

0.10 mol/L の塩酸を 4.0 mL 滴下したので,

$$\text{酸(HCl)} \Rightarrow 0.10 \times \frac{4.0}{1000} = 4.0 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

⑬ 『塩基の物質量(mol)は?』

〈滴定⑦〉

$x(\text{mol})$ の水酸化ナトリウムと $y(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムとが存在するので、

塩基(NaOH : 1価) $\Rightarrow x(\text{mol})$

塩基(Na_2CO_3 : ここでは1価) $\Rightarrow y(\text{mol})$

〈滴定①〉

$y(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが存在するので、

塩基(NaHCO_3 : 1価) $\Rightarrow y(\text{mol})$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、

$$\text{塩基の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{酸の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈滴定⑦〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times x(\text{mol})}_{\text{NaOH}} + \underbrace{1(\text{価}) \times y(\text{mol})}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times 9.0 \times 10^{-4}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

という等式が得られる。

〈滴定①〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times y(\text{mol})}_{\text{NaHCO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times 4.0 \times 10^{-4}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

という等式が得られる。①式と②式を連立させて解けば、

$$x = 5.0 \times 10^{-4}(\text{mol}), \quad y = 4.0 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

である。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

$$\text{NaOH(式量: 40)の質量} = 40 \times 10^3 \times 5.0 \times 10^{-4} = 20.0(\text{mg})$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{式量: 106)の質量} = 106 \times 10^3 \times 4.0 \times 10^{-4} = 42.4(\text{mg})$$

【解答】 問 1 20 mg 問 2 42 mg

THEME
6

逆滴定

例題 13 HCl 水溶液の滴定

濃度のわからない塩酸がある。この塩酸の濃度を求めるために次のような実験をした。塩酸 50.0 mL をとり、0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、15.0 mL 加えたら中和点を越えてしまった。そこで、この溶液を 0.0100 mol/L の硫酸溶液でさらに滴定したところ、12.0 mL で中和した。

問 塩酸の濃度を求めよ。答は有効数字 2 桁で記せ。

山形大



まずは、逆滴定の基本問題からです。

STEP 1 情報の整理

① 『滴定(操作)の内容を把握しよう』

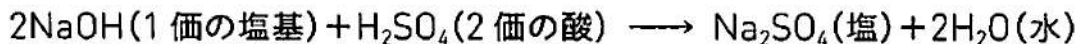
〈前半における操作(以下、操作②)〉

まず、濃度未知(x (mol/L))の塩酸を、0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定操作した。ところが水酸化ナトリウム水溶液を余分に加えてしまった(失敗)。



〈後半における滴定操作(以下、滴定①)〉

次に、過剰量の水酸化ナトリウムを、0.0100 mol/L の硫酸水溶液で滴定する。



② 『酸の物質量(mol)は?』

〈操作②〉

x (mol/L)の HCl aq 50.0 mL を滴定したので、

$$\text{酸}(\text{HCl}) \Rightarrow x \times \frac{50.0}{1000} = 5.00 \times 10^{-2} x (\text{mol})$$

〈滴定①〉

0.0100 mol/L の H_2SO_4 aq 12.0 mL を滴定に用いたので、

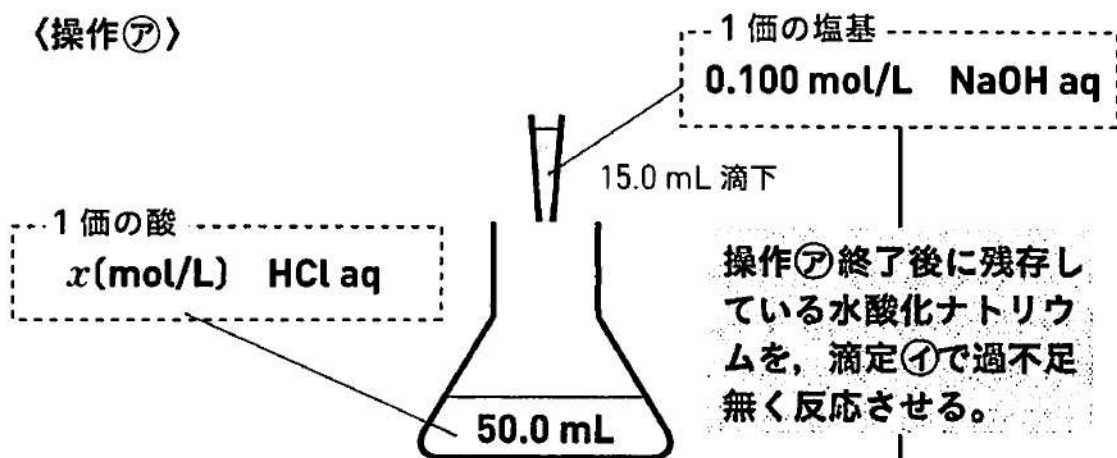
$$\text{酸}(\text{H}_2\text{SO}_4) \Rightarrow 0.0100 \times \frac{12.0}{1000} = 1.20 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

③『塩基の物質量(mol)は?』

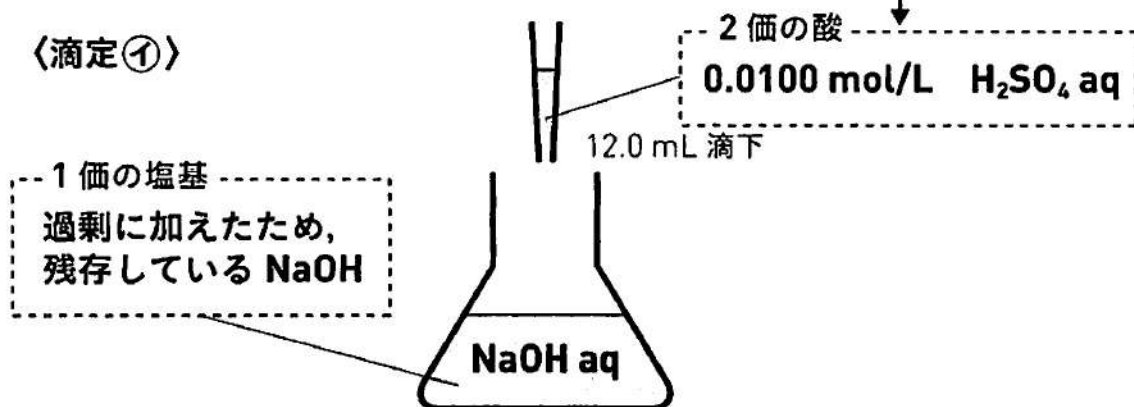
0.100 mol/L の NaOH aq 15.0 mL を加えたので、

$$\text{塩基} \Rightarrow 0.100 \times \frac{15.0}{1000} = 1.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

〈操作⑦〉



〈滴定①〉



塩基の価数 × その物質量 →	NaOH の OH ⁻ (mol)
	⇕ 等しい!
酸の価数 × その物質量 →	HCl の H ⁺ (mol) H ₂ SO ₄ の H ⁺ (mol)

STEP 2 式への代入

④ 情報を整理した結果を、

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{塩基の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈操作⑦と滴定①とを合わせて〉

$$1(\text{価}) \times 5.00 \times 10^{-2} x (\text{mol}) + 2(\text{価}) \times 1.20 \times 10^{-4} (\text{mol}) = 1(\text{価}) \times 1.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

という等式が得られる。この等式を解くと、

$$x = 2.52 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$$

が求められる。

【解答】 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

例題 14 Ba(OH)₂ 水溶液の滴定

ある濃度の水酸化バリウム水溶液 50 mL に 0.020 mol/L の硫酸を 50 mL 加えたところ、白色の沈殿が生じた。この沈殿を除いた溶液を 10 mL 取り出し、0.010 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和に要した水酸化ナトリウム水溶液は 4.0 mL であった。

問 はじめの水酸化バリウム水溶液に含まれるバリウムイオンの濃度 (mol/L) を求めよ。有効数字は 2 桁とする。

群馬大



沈殿の形成が気になるかもしれませんが、この問題では、これは滴定に影響を与えません。ですから、この問題もまた、逆滴定の基本問題といえそうです。ただし、溶液の量には十分に注意して下さい。『この沈殿を除いた溶液を 10 mL 取り出し』という文章を見落とさないように！

生徒 「水酸化バリウムと硫酸との反応で、沈殿が生成します。この沈殿がとても気になるんですが」

先生 「確かに、沈殿が残りその沈殿が酸または塩基と反応する場合には、以降の滴定において指示薬の選択などに十分な注意が必要になることがある。だから、気にすることは悪くないね。とはいえ、この場合の沈殿は硫酸バリウム BaSO₄ であり、酸とも塩基とも反応しないよ」

生徒 「そうですね。それに、この問題の場合には、生成した沈殿は取り除かれてしまうので、あまり神経質になる必要はなさそうですね」

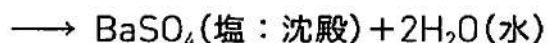
STEP 1 情報の整理

① 『滴定の内容を把握しよう』

〈操作②〉

まず、濃度未知 (x (mol/L)) の水酸化バリウム水溶液に、0.020 mol/L の硫酸を 50 mL 加える。

過剰に加えた！

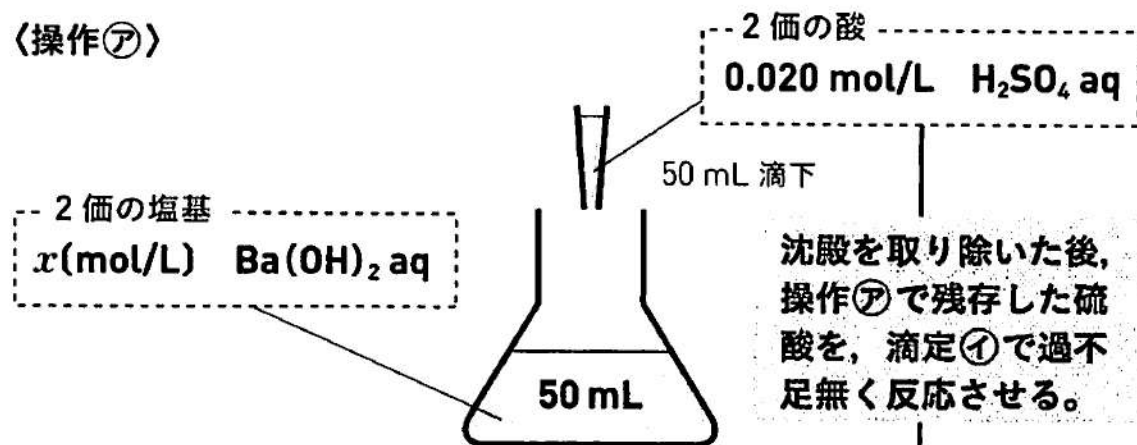


〈滴定①〉

沈殿を取り除いた後も過剰に加えた硫酸が残っているので、操作②後の溶液 (50+50=100 mL) から 10 mL を取り、0.010 mol/L の水酸化ナトリウム 4.0 mL で滴定した。



〈操作②〉

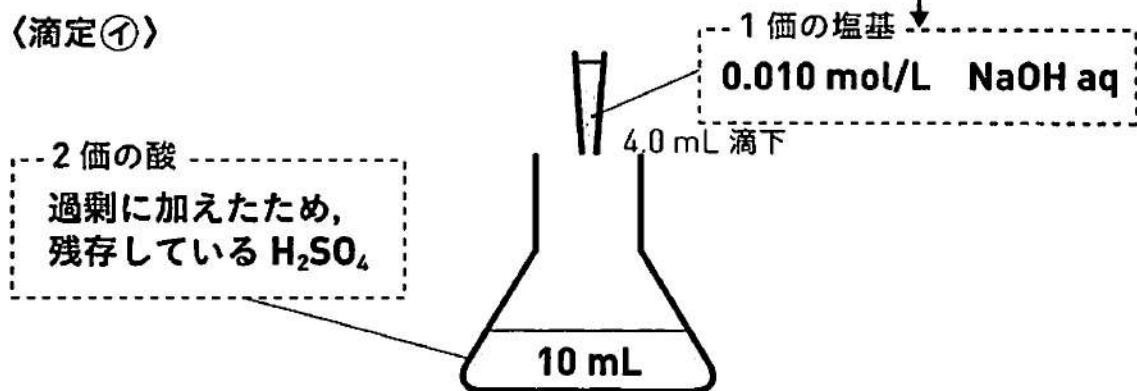


生成した沈殿 BaSO_4 を、完全に、取り除く。

操作②後の溶液 (50+50=100 mL) 中の 10 mL だけを残す。

※ここは、ちょっとしたポイント！

〈滴定①〉



酸の価数 × その物質質量 →	H_2SO_4 の H^+ (mol)
	⇕ 等しい！
塩基の価数 × その物質質量 →	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ の OH^- (mol) 100 mL に加えた NaOH の OH^- (mol)

② 『酸の物質質量 (mol) は？』

0.020 mol/L の H_2SO_4 aq 50 mL を加えたので、

$$\text{酸}(\text{H}_2\text{SO}_4) \Rightarrow 0.020 \times \frac{50}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

③『塩基の物質量(mol)は?』

〈操作㉔〉

$x(\text{mol/L})$ の $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{aq}$ 50 mL が存在したので,

$$\text{塩基}(\text{Ba}(\text{OH})_2) \Rightarrow x \times \frac{50}{1000} = 5.0 \times 10^{-2}x(\text{mol})$$

〈滴定㉕〉

操作㉔の残存液(水酸化バリウム水溶液 50 mL に硫酸 50 mL を加えた $\rightarrow$ 50+50=100 mL)中の 10 mL に対して, 0.010 mol/L の NaOHaq 4.0 mL を滴定に用いたので,

その 10 mL に対しては,

$$\text{塩基}(\text{NaOH}) \Rightarrow 0.010 \times \frac{4.0}{1000} = 4.0 \times 10^{-5}(\text{mol})$$

だから, 操作㉔の残存液 100 mL に対しては,

$$\text{塩基}(\text{NaOH}) \Rightarrow 4.0 \times 10^{-5} \times \frac{100}{10} = 4.0 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を,

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質量(mol)} = \text{塩基の価数} \times \text{その物質量(mol)}$$

に代入する。

〈操作㉔と滴定㉕とを合わせて〉

$$\underbrace{2(\text{価}) \times 1.0 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{硫酸}}$$

$$= \underbrace{2(\text{価}) \times 5.0 \times 10^{-2}x(\text{mol})}_{\text{水酸化バリウム}} + \underbrace{1(\text{価}) \times 4.0 \times 10^{-4}(\text{mol})}_{\text{水酸化ナトリウム}}$$

という等式が得られる。この等式を解くと,

$$x = 1.60 \times 10^{-2}(\text{mol/L})$$

が求められる。解答すべきバリウムイオンの濃度は, 次式に示すように, 求めた水酸化バリウム水溶液の濃度に等しい。



$$\boxed{\text{解答}} \quad 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$