

1 mol/L NaOH液 1 mL = () mg $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1 mol/L NaOH液 1000 mL = $210.14 \times 1/3$ (g)

1 mol/L NaOH液 1 mL = $210.14 \times 1/3 \times 1/1000$ (g)
= $210.14 \times 1/3$ (mg)
= **75.05 mg**

1

<一塩基酸(HA)> K_a

強酸: H_3O^+ , HNO_3 , HCl , ...

弱酸: ギ酸, 酢酸, 乳酸, 安息香酸, ...

<二塩基酸(H_2A)> K_{a1} & K_{a2}

強酸: H_2SO_4

弱酸: H_2CO_3 , マレイン酸, ...

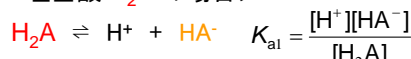
<三塩基酸(H_3A)> K_{a1} & K_{a2} & K_{a3}

弱酸: H_3PO_4 , クエン酸, ...

2

多塩基酸(p.51): 2個以上の H^+ を放出できる酸

<二塩基酸 H_2A の場合>



$$K_{a1} > K_{a2}$$



$K_{a1} \gg K_{a2}$ の場合に滴定曲線上で明瞭な pH 飛躍
(p.53, 図 2.6 参照)

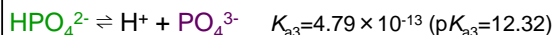
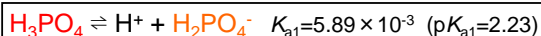
3

滴定の進行に伴うリン酸(H_3PO_4)溶液の pH 変化

0.1 mol/L NaOH 滴定量: V mL

0.1 mol/L H_3PO_4 容量: 25 mL

(p.308, 付表 1 参照)



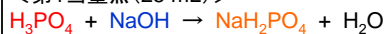
$$K_{a1}/K_{a2} \doteq 10^5, \quad K_{a2}/K_{a3} \doteq 10^5$$

4

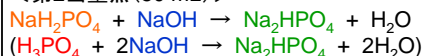
0.1 mol/L NaOH 滴定量: V mL

0.1 mol/L H_3PO_4 容量: 25 mL

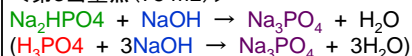
<第1当量点(25 mL)>



<第2当量点(50 mL)>



<第3当量点(75 mL)>



5

滴定開始前($V = 0$ mL)



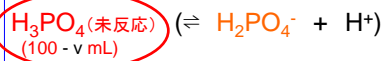
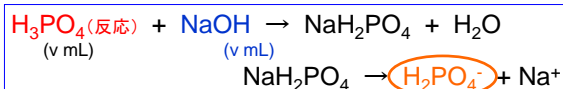
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 5.89 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+], \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] \doteq 0.1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = () \quad \text{pH} = ()$$

6

第1当量点前 (0 mL < V < 25 mL)



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \times K_{a1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \log \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

7

< V = 12.5 mL のとき (半当量点) >

$$[\text{H}_3\text{PO}_4(\text{未反応})] = 0.1 \times \frac{25 - 12.5}{25 + 12.5} \quad (= \text{未反応 } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 体積} / \text{溶液体積})$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.1 \times \frac{12.5}{25 + 12.5} \quad (= \text{反応した } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ 体積} / \text{溶液体積})$$

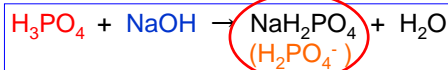
$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{12.5}{12.5} \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \times K_{a1} \quad \text{又は}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \log \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{より}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} = (\quad)$$

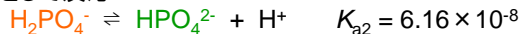
8

第1当量点 (V = 25 mL)

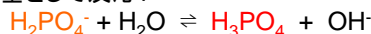


< 反応で生じた H₂PO₄⁻ は... > (p.8~9 参照)

1) 酸として反応:



2) 塩基として反応:

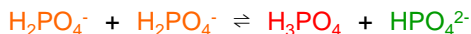


$$K_{b3} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{5.89 \times 10^{-3}} = 1.7 \times 10^{-12}$$

3) 不均化反応

9

3) 不均化反応



$$\left[K = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{6.16 \times 10^{-8}}{5.89 \times 10^{-3}} = 1.05 \times 10^{-5} \right]$$

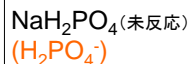
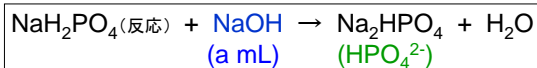


$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = [\text{H}^+]^2$$

$$\text{式を変形すると} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = (\quad)$$

10

第1当量点と第2当量点の間 (25 mL < V (=25+a) < 50 mL)



$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \times K_{a2}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.1 \times \frac{a}{25+v}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.1 \times \frac{25-a}{25+v}$$

11

< V = 37.5 mL のとき (半当量点) > a = 12.5 mL

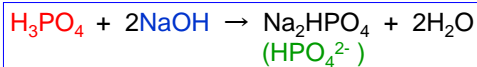
$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.1 \times \frac{12.5}{25+37.5} \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.1 \times \frac{25-12.5}{25+37.5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \text{p}K_{a2} - \log \frac{12.5}{12.5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} = (\quad)$$

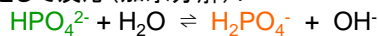
12

第2当量点 (V = 50 mL)



<反応で生じた HPO_4^{2-} は...>

塩基として反応(加水分解):



$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-], \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.1 \times \frac{25}{25+50} \text{ ゆえ}$$

$$[\text{OH}^-] = (\quad) \quad \text{pH} = (\quad)$$

13

二塩基酸 (H_2A) を強塩基 (MOH) で滴定 (まとめ)

<滴定開始前のpH>

H_2A の解離のみを考慮し、 K_{a1} 式より $\rightarrow [\text{H}^+]$

<第1当量点前のpH>

未反応 H_2A の濃度 ($[\text{H}_2\text{A}]$) と

反応で生じた HA^- 濃度 ($[\text{HA}^-]$) の比を K_{a1} 式に代入 $\rightarrow [\text{H}^+]$

<第1当量点のpH>

HA^- の不均化反応を考慮し、 $K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}^+]^2$ 式より計算

<第1~第2当量点間のpH>

未反応 HA^- の濃度 ($[\text{HA}^-]$) と

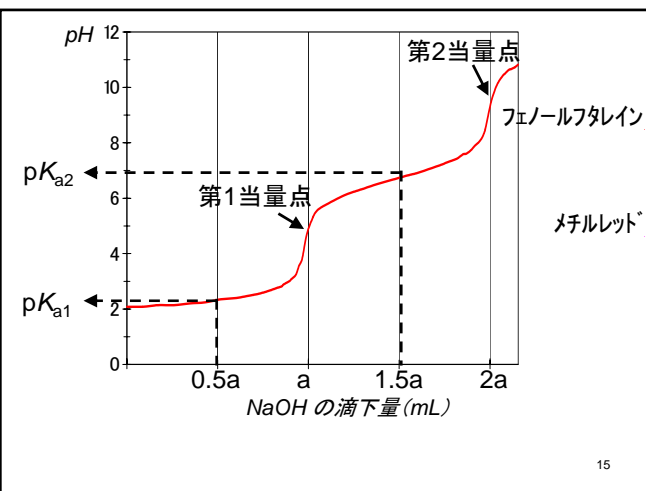
反応で生じた A^{2-} 濃度 ($[\text{A}^{2-}]$) の比を K_{a2} 式に代入 $\rightarrow [\text{H}^+]$

<第2当量点のpH>

反応で生じた A^{2-} の(塩基としての)解離のみを考慮

$[\text{A}^{2-}]$ 濃度を算出し、 K_{b2} 式 ($=K_w/K_{a1}$) へ代入 $\rightarrow [\text{OH}^-]$

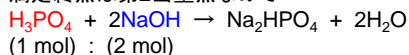
14



15

問) 濃度不明のリン酸溶液 25 mL にフェノールフタレイン試液を 3 滴加えて赤紅色を呈するまで 0.1 mol/L NaOH 液 ($f = 1.000$) で滴定した結果、20.00 mL を要した。リン酸 (MW:98) の濃度 (w/v%) は?

滴定終点は第2当量点なので



溶液 25 mL 中のリン酸含量を x g とすると

反応した NaOH の mol 数 : 反応した H_3PO_4 の mol 数 = 2 : 1

$$x = (\quad) \text{ g}$$

従って濃度は $x \text{ g} / 25 \text{ mL} = (\quad) \text{ w/v\% (=g/100mL)}$

16

混合酸 (強酸 + 弱酸) の同時滴定 (p.55, 図2.8)

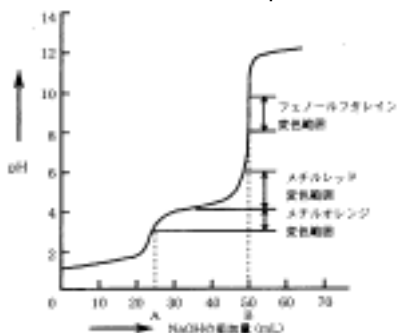


図 2.8 0.100 mol/L NaOH による 0.100 mol/L HCl と 0.100 mol/L CH_3COOH を含む溶液 (25 mL) の滴定曲線

17

宿題 (解説は次週行うので予習すること)

演習書 (p.39) 問題 11

→ 日本薬局方水酸化ナトリウムの定量 (Warder法による NaOH と Na_2CO_3 の同時定量)

* 教科書 p.54~「B.強酸による炭酸塩の滴定」も参考

18