高校化学 L01 第 51 講 酸塩基滴定の原理

この講でできるようになること

- 酸塩基滴定で使う主な器具の役割を区別できる。
- ビュレット、ホールピペット、メスフラスコ、三角フラスコの正しい扱いを説明できる。
- 標準溶液の調製・標定と、滴定操作の流れを理解できる。
- ビュレットの目盛から滴下体積を求め、当量関係と結び付けて試料の量を判断できる。

滴定では器具の役割を分けて考える

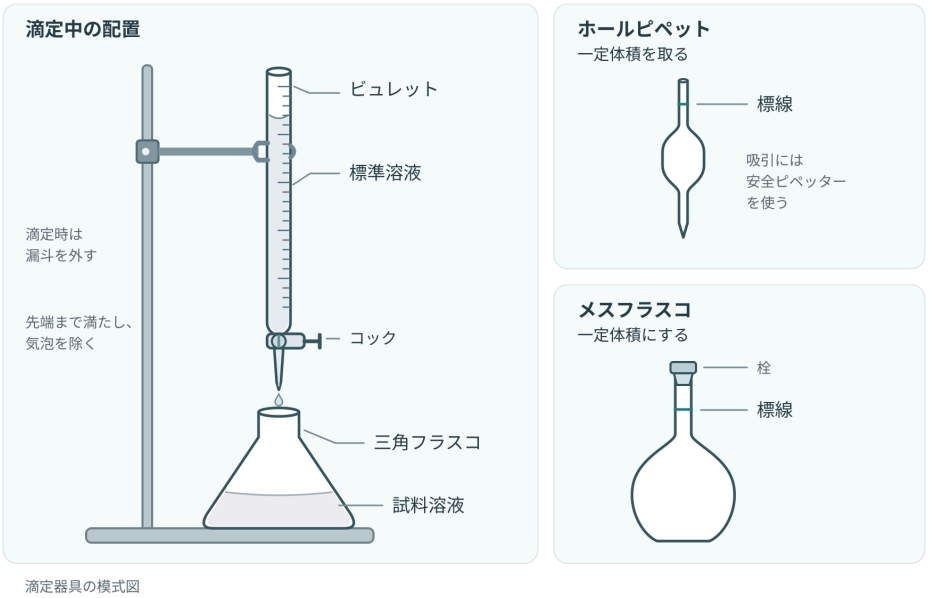
4 つの役割を区別する

酸塩基滴定では、器具ごとに役割が異なる。

- **正確な一定体積を取る**：ホールピペット
- **溶液を一定体積にする**：メスフラスコ
- **加えた体積を測る**：ビュレット
- **混ぜながら反応させる**：三角フラスコ

三角フラスコは反応容器として使うもので、精密な体積測定には用いない。

滴定の装置と体積を量る器具



滴定器具の模式図

図 1　滴定器具の役割。ビュレットで加えた量を測り、三角フラスコで反応させる。

器具	主な役割	使い方の要点
ビュレット	加えた溶液の体積を正確に測る	開始目盛と終了目盛の差から滴下量を求める
ホールピペット	一定体積の試料を正確に取る	1 本の標線まで合わせ、決められた体積を移す
メスフラスコ	溶液を一定体積に調製する	最後に標線まで液面を合わせる
三角フラスコ	試料を受け取り、混ぜながら反応させる	精密な体積測定には用いない

©ミライコーチング

ビュレットの目盛の読み方

開始目盛が 0.00 である必要はない

ビュレットでは、目盛の数値は下へ行くほど大きくなる。
滴下した体積は、**終了目盛から開始目盛を引いて**求める。
たとえば開始目盛が1.20 mL、終了目盛が13.20 mLなら、滴下量は$13.20 - 1.20 = 12.00$ mLである。
開始時に必ず0.00 mLへ合わせる必要はない。

器具の洗浄と共洗い

残った水が測定に影響するかで考える

器具は適切に洗浄し、まず純水ですすぐ。
その後に共洗いが必要かどうかは、器具内に残った純水が溶液の濃度や物質量に影響するかで判断する。

器具	使用前の扱い	理由
ビュレット	入れる標準溶液で少量ずつ共洗いする	残留水で標準溶液が薄まるのを防ぐ
ホールピペット	取る試料溶液で少量ずつ共洗いする	残留水で試料溶液が薄まるのを防ぐ
メスフラスコ	純水で濡れていてよい	最後に標線まで全体積を合わせるため
三角フラスコ	純水で濡れていてよい	正確に取った試料の物質量は変わらないため

三角フラスコは試料溶液で共洗いしない

三角フラスコを試料溶液で共洗いすると、ホールピペットで正確に量り取った分とは別に試料が加わってしまう。
そのため、三角フラスコは試料溶液で共洗いしない。

標準溶液とは

標準溶液

濃度が正確に分かっている溶液を**標準溶液**という。

調製と標定を区別する

純度などが適切な標準物質を正確に量り取り、一定体積の溶液にして濃度を定める方法がある。
一方、調製した溶液の濃度を、濃度が正確に分かっている別の標準溶液との反応から正確に決める操作を**標定**という。
NaOH は吸湿しやすく、空気中の CO_2 も吸収するため、固体を量り取っただけで正確な濃度の標準溶液とするのは適切ではない。
本講で滴定に用いる NaOH 水溶液は、標定済みで濃度が正確に分かっているものとする。

©ミライコーチング

固体から溶液を正確に調製する

最後に全体積を標線へ合わせる

固体から一定濃度の溶液を調製するときは、次のように行う。

1. 固体をビーカーに入れ、少量の純水で完全に溶かす。
2. 溶液をメスフラスコへ移し、ビーカーなどを少量の純水で洗い、その洗液もメスフラスコへ加える。
3. 必要に応じて室温まで戻し、純水を標線近くまで加える。
4. 凹形メニスカスの下端を、眼の高さで標線に合わせる。
5. 栓をして、転倒させながら十分に混ぜる。

先にメスフラスコを標線まで水で満たしてから固体を加えるのではない。

既知濃度の溶液を希釈するときも、正確な一定量を取ってメスフラスコへ移し、最後に**溶液全体の体積**を標線へ合わせる。

滴定操作の流れ

標準溶液を少しずつ加えて終点を見つける

標定済み NaOH 水溶液で HCl 水溶液を滴定する場合、操作の流れは次のようになる。

1. 共洗いしたビュレットに NaOH 水溶液を入れ、コックより下の先端まで液で満たして気泡を除く。
2. 充填に使ったろうとを外し、ビュレットの初期目盛を記録する。
3. 共洗いしたホールピペットで HCl 試料を一定体積取り、三角フラスコへ移す。
4. フェノールフタレインを少量加える。
5. 三角フラスコを振り混ぜながら NaOH 水溶液を滴下する。
6. 終点近くでは 1 滴ずつ加え、薄い赤色が振り混ぜても短時間、約 30 秒を目安に残るところで止める。
7. 終了目盛を記録し、終了目盛から開始目盛を引いて滴下体積を求める。

試料を入れた後、三角フラスコの内壁についた液を少量の純水で洗い込んでも、試料そのものの物質量は変わらない。

滴定は何回か行い、近い滴定値が得られていることを確認する。

安全に器具を扱う

ホールピペットは口で吸わず、安全ピペッターを使用する。

また、保護眼鏡などを着用し、器具や試薬ごとに定められた扱い方に従う。

©ミライコーチング

当量点と終点

当量点

反応式の係数比に対応して、酸と塩基がちょうど反応する理論上の点を**当量点**という。

終点

指示薬の色の変化などを実際に観測し、滴定を終了する点を**終点**という。

適切な指示薬で当量点の近くを捉える

滴定では、終点が当量点の近くになるように適切な指示薬を選ぶ。
HCl を NaOH で滴定するとき、フェノールフタレインは酸性側では無色で、塩基性側では薄い赤色を示す。
終点と当量点が必ず完全に一致するわけではない。また、塩の性質によっては当量点が必ず pH 7 になるとは限らない。

滴定量と当量関係を結び付ける

HCl と NaOH では 1 : 1

HCl と NaOH の反応は次のように 1 : 1 で進む。

$$\mathrm{HCl} + \mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{NaCl} + \mathrm{H_2O}$$

たとえば、標定済み$0.100\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$の NaOH 水溶液を用い、HCl 試料$10.00\ \mathrm{mL}$を滴定したとする。
ビュレットの開始目盛が$1.20\ \mathrm{mL}$、終了目盛が$13.20\ \mathrm{mL}$なら、NaOH 水溶液の滴下量は
$12.00\ \mathrm{mL} = 0.01200\ \mathrm{L}$である。
NaOH の物質量は$0.100 \times 0.01200 = 1.20 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$なので、HCl も$1.20 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$である。
したがって、HCl の濃度は$\frac{1.20 \times 10^{-3}}{0.01000} = 0.120\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$と求められる。

例題

例題 1

酸塩基滴定で使用する器具として、ビュレット、ホールピペット、メスフラスコ、三角フラスコがある。

1. 試料溶液を正確に10.00 mL取りたいときに使う器具と、溶液を正確に100.0 mLに調製するときに使う器具をそれぞれ答えよ。
2. 4 つの器具のうち、使用する溶液で共洗いする必要がある 2 つを答え、その理由を説明せよ。

解答・解説

1.
試料溶液を正確に10.00 mL取るには**ホールピペット**を使う。
溶液を正確に100.0 mLに調製するには**メスフラスコ**を使う。
2.
共洗いが必要なのは**ビュレットとホールピペット**である。
ビュレット内に純水が残っていると、入れた標準溶液が薄まる。
ホールピペット内に純水が残っていると、吸い取った試料溶液が内部で薄まる。
そのため、それぞれ実際に使用する溶液を少量用いて共洗いする。

例題 2

HCl 水溶液10.00 mLを、標定済み0.100 $\mathrm{mol\,L^{-1}}$の NaOH 水溶液で滴定した。
HCl と NaOH は 1 : 1 で反応し、終点が当量点と一致するとしてよい。ビュレットの開始目盛は1.20 mL、終了目盛は13.20 mLだった。

1. NaOH 水溶液の滴下体積を求めよ。
2. HCl 水溶液のモル濃度を求めよ。

解答・解説

1.
滴下体積は終了目盛から開始目盛を引いて求める。
$13.20 - 1.20 = 12.00$ mLより、滴下体積は**12.00 mL**である。
2.
12.00 mL $= 0.01200$ Lなので、加えた NaOH の物質量は$0.100 \times 0.01200 = 1.20 \times 10^{-3}$ molである。
HCl と NaOH は 1 : 1 で反応するので、HCl 試料の物質量も1.20×10^{-3} molである。
HCl 試料の体積は10.00 mL $= 0.01000$ Lなので、濃度は$\frac{1.20 \times 10^{-3}}{0.01000} = 0.120$ $\mathrm{mol\,L^{-1}}$である。
したがって、HCl 水溶液のモル濃度は**0.120 $\mathbf{mol\,L^{-1}}$**である。

例題 3

標定済み NaOH 水溶液を用いて、同じ HCl 試料を滴定する。HCl 試料はホールピペットで毎回正確に10.00 mL取り、指示薬による終点の誤差は無視する。他の条件は同じとする。

1. HCl 試料を入れた三角フラスコ内に少量の純水が残っていた。この純水は滴定に必要な NaOH の量に影響するか。理由も答えよ。
2. ビュレットを NaOH 水溶液で共洗いせず、内部に残った純水によって NaOH 水溶液だけが薄まった。しかし計算では薄まる前の標定済み濃度を使った。このとき、実際の滴定体積と、計算で求める HCl 濃度は正しい場合と比べてそれぞれどうなるか。

解答・解説

1.
三角フラスコ内の少量の純水は、必要な NaOH の量には**影響しない**。
純水によって HCl 水溶液の濃度は薄くなるが、ホールピペットで取った HCl そのものの物質量は変わらない。
中和に必要な NaOH の物質量は HCl の物質量で決まるためである。
2.
NaOH 水溶液が残留水によって薄まると、同じ物質量の NaOH を加えるために必要な滴定体積は**大きくなる**。
ところが計算では、実際より大きい元の NaOH 濃度をその大きな滴定体積に掛けるため、NaOH の物質量を実際より多く見積もる。
HCl と NaOH は 1 : 1 で反応するとして HCl 量も多く見積もるため、求める HCl 濃度は**過大**になる。

演習問題

演習 1

酸塩基滴定で、ビュレット、ホールピペット、メスフラスコ、三角フラスコを使う。

1. 標準溶液を少しずつ加え、その滴下量を測る器具と、試料溶液を受けて反応させる器具をそれぞれ答えよ。
2. 一定量の溶液を正確に取る器具と、溶液全体を一定体積に調製する器具をそれぞれ答え、役割の違いを説明せよ。

演習 2

ホールピペットと三角フラスコの洗浄について考える。
ホールピペット内には純水が残っており、三角フラスコについては試料溶液で共洗いした場合を考える。

1. ホールピペットを試料溶液で共洗いせず、純水で濡れたまま試料を取ると、ピペット内で試料の濃度と、実際に移す酸の物質量はどうなるか。
2. 三角フラスコを試料溶液で共洗いしてはいけない理由を、正確に量り取った試料以外の追加という点から説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

固体から一定濃度の溶液をメスフラスコで調製する。次の 4 操作を正しい順に並べる。

- A：栓をして転倒混和する
- B：固体を少量の純水に完全に溶かす
- C：メスフラスコへ定量的に移し、元の容器の洗液も加える
- D：純水を加え、最後に液面を標線へ合わせる

1. A〜D を正しい順に並べよ。
2. 固体を溶かしたビーカーなどの洗液もメスフラスコへ移す理由を説明せよ。

演習 4

標定済み$0.100\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$の NaOH 水溶液で、HCl 水溶液$20.00\ \mathrm{mL}$を滴定した。HCl と NaOH は 1 : 1 で反応し、終点の誤差は無視する。
ビュレットの開始目盛は$2.40\ \mathrm{mL}$、終了目盛は$18.40\ \mathrm{mL}$だった。

1. NaOH 水溶液の滴下体積を求めよ。
2. HCl 試料に含まれていた HCl の物質量を求めよ。

演習 5

酸塩基滴定における当量点と終点について考える。HCl を NaOH 水溶液で滴定し、指示薬としてフェノールフタレインを用いるものとする。

1. 当量点と終点の違いを説明せよ。
2. 薄い赤色が振り混ぜた後も残る付近で滴定を止め、濃い赤色になるまで NaOH を加え続けない理由を説明せよ。

演習 6

HCl 試料を NaOH 水溶液で滴定した。開始時、ビュレット先端に気泡が残っていたが、滴定中に気泡が消えて先端が NaOH 水溶液で満たされた。
ビュレット内で減った液量の一部は先端を満たすために使われており、その分は三角フラスコ内の試料には入っていない。HCl の試料量、NaOH の実際の濃度、その他の条件は正常とする。
記録した「終了目盛−開始目盛」の体積をすべて試料へ加えた NaOH の体積として計算すると、求める HCl 濃度は正しい値に比べて過大・過小・不変のどれになるか。理由も説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

標準溶液を少しずつ加え、その滴下量を測る器具は**ビュレット**である。
試料溶液を受けて反応させる器具は三**角フラスコ**である。

2.

一定量の溶液を正確に取る器具は**ホールピペット**である。
溶液全体を一定体積に調製する器具は**メスフラスコ**である。
ホールピペットは決められた体積の試料を取り出して移すために使い、メスフラスコは溶質を含む溶液全体の体積を標線まで合わせるために使う。

解答 2

1.

ホールピペット内に純水が残っていると、内部で試料溶液が薄まるため、ピペット内の**試料濃度は低くなる**。
ホールピペットから移される液中の酸の物質量も、本来正しく共洗いした場合より**少なくなる**。

2.

三角フラスコを試料溶液で共洗いすると、内壁に残った試料溶液が、ホールピペットで正確に量り取った試料に追加される。
その結果、三角フラスコ内に入る試料の物質量が、測り取った値より多くなってしまうため、試料溶液では共洗いしない。

解答 3

1.

正しい順序は **B → C → D → A** である。
まず固体を少量の純水に完全に溶かし、次にメスフラスコへ定量的に移す。
その後、純水を加えて最後に液面を標線へ合わせ、栓をして十分に転倒混和する。

2.

ビーカーなどに溶質が残ったままだと、メスフラスコへ移した溶質の物質量が、量り取った量より少なくなる。
洗液も加えることで、量り取った溶質をできるだけすべてメスフラスコへ移し、正しい濃度の溶液を調製できる。

©ミライコーチング

解答 4

1.

滴下体積は$18.40 - 2.40 = 16.00\ \ \mathrm{mL}$である。
したがって、NaOH 水溶液の滴下体積は$\mathbf{16.00\ \ mL}$である。

2.

$16.00\ \ \mathrm{mL} = 0.01600\ \ \mathrm{L}$なので、加えた NaOH の物質量は$0.100 \times 0.01600 = 1.60 \times 10^{-3}\ \ \mathrm{mol}$である。
HCl と NaOH は 1 : 1 で反応するため、HCl 試料に含まれていた HCl も$\mathbf{1.60 \times 10^{-3}\ \ mol}$である。

解答 5

1.

当量点は、反応式の係数比に対応して酸と塩基がちょうど反応した理論上の点である。
終点は、指示薬の色の変化などを実際に観測して滴定を止める点である。
適切な指示薬を用いて、終点が当量点の近くになるようにする。

2.

HCl を NaOH で滴定すると、終点付近では少量の NaOH の追加で指示薬の色が変化する。
薄い赤色が混和後も残る付近を終点とし、さらに NaOH を加えて濃い赤色にすると、必要量を超えて NaOH を加えることになる。
そのため、濃い赤色になるまで滴下を続けない。

解答 6

求める HCl 濃度は**過大**になる。
ビュレットの目盛では、先端を満たすために使われた NaOH 水溶液も滴下量として数えられる。
しかし、その分は三角フラスコ内の HCl 試料には加わっていない。
それにもかかわらず、記録した体積すべてが HCl と反応したと考えて NaOH の物質量を計算すると、実際に反応した NaOH 量を多く見積もる。
HCl と NaOH の当量関係から HCl 量も多く見積もるため、計算される HCl 濃度は正しい値より大きくなる。

©ミライコーチング