高校化学 L01 第 108 講 滴定曲線と指示薬

この講でできるようになること

- 滴定曲線の形から、酸と塩基の強弱や当量点の位置を読み取れる。
- 当量点の pH が酸・塩基の組合せによって異なる理由を説明できる。
- 指示薬の変色域と滴定曲線の急激な pH 変化域を比較し、適切な指示薬を選択できる。

滴定曲線とは

滴定曲線とは、滴定剤を加えた体積と溶液の pH の関係を表したグラフである。 本講では、25℃、$K_{\mathrm{w}} = 1.0 \times 10^{-14}$、希薄理想水溶液モデルを扱う。初期試料は濃度$0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$、体積$20.0\,\mathrm{mL}$とし、滴定剤も濃度$0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$のものを用いる典型例を考える。

横軸は、それぞれの滴定で加えた滴定剤の体積である。縦軸は pH である。 当量点とは、酸と塩基が物質量の比に従ってちょうど反応した点である。

当量点は中性と同じ意味ではない。 例えば、強酸と強塩基の組合せでは当量点の pH は 25℃で 7.00 になる。一方、弱酸や弱塩基が関わる場合は、生成した塩のイオンが水と反応するため、当量点の pH は 7.00 からずれる。

代表的な 3 種類の滴定曲線

強酸HClを強塩基$NaOH$で滴定する場合、

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

となる。 強酸・強塩基では、当量点付近で急激に pH が変化し、当量点は中性付近になる。 弱酸である酢酸CH_3COOHを$NaOH$で滴定する場合は、

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

で中和が進む。 当量点では酢酸イオンCH_3COO^-が水と反応する。

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

そのため、当量点は塩基性になる。 一方、弱塩基であるアンモニアNH_3をHClで滴定する場合は、

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

で中和が進む。 当量点ではアンモニウムイオンNH_4^+が水と反応する。

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

そのため、当量点は酸性になる。

©ミライコーチング

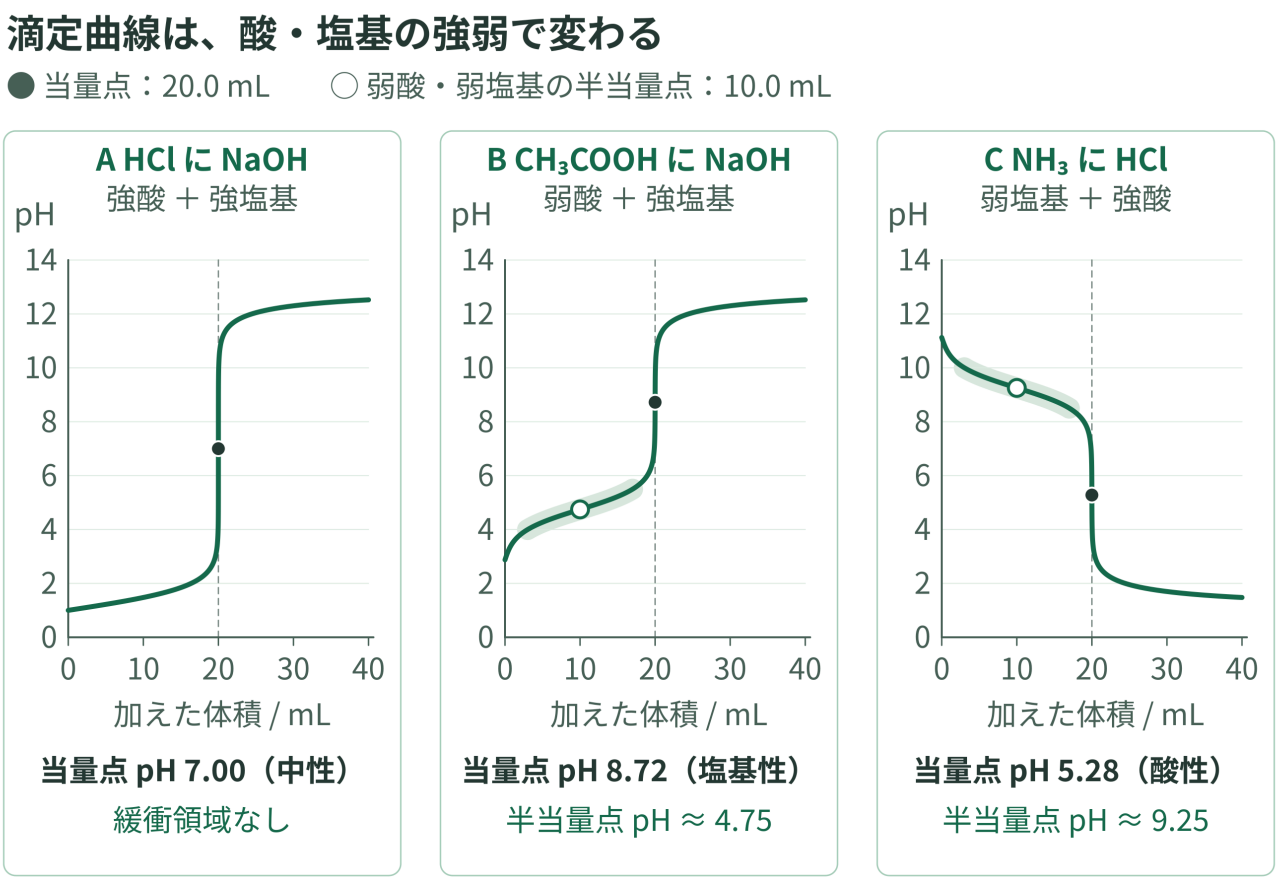

図 1　同じ濃度と試料体積でも、酸と塩基の強弱で当量点付近の pH が異なる。

当量点の液性と生成イオン

当量点では、酸と塩基そのものは反応しているが、生成した塩のイオンが残る。

滴定の種類	液性の判定で注目するイオン	イオンの反応	液性
強酸＋強塩基	Na^+、Cl^-など	水との反応を無視	中性
弱酸＋強塩基	CH_3COO^-	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$	塩基性
強酸＋弱塩基	NH_4^+	$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$	酸性

弱酸または弱塩基をそれぞれ強塩基または強酸で滴定するとき、当量点では中和によって酸・塩基が反応し、生成したイオンの加水分解によって液性が決まる。なお、平衡状態では微量の未解離成分も存在する。

指示薬の選択

指示薬は、一定の pH 範囲で色が変化する物質である。変色域は幅を持ち、理論上の当量点と完全に一致する必要はない。 重要なのは、本講の濃度条件と求める精度において、指示薬の色変化が当量点に十分近い滴下体積で起こるかである。

©ミライコーチング

変色域の全域が急変域に含まれることや、当量点 pH が変色域に近いことだけで機械的に判断せず、滴定曲線の急変域との関係で適否を判断する。 本講では、次の 3 種類の代表値を用いる。

指示薬	変色域	低 pH 側の色	高 pH 側の色
メチルオレンジ（MO）	pH3.1〜4.4	赤	黄
BTB	pH6.0〜7.6	黄	青
フェノールフタレイン（PP）	pH8.2〜10.0	無色	赤色

実際の終点では、完全な色の変化ではなく、中間色を含む観察によって判断する。例えば MO では赤から黄への途中で橙色になる。

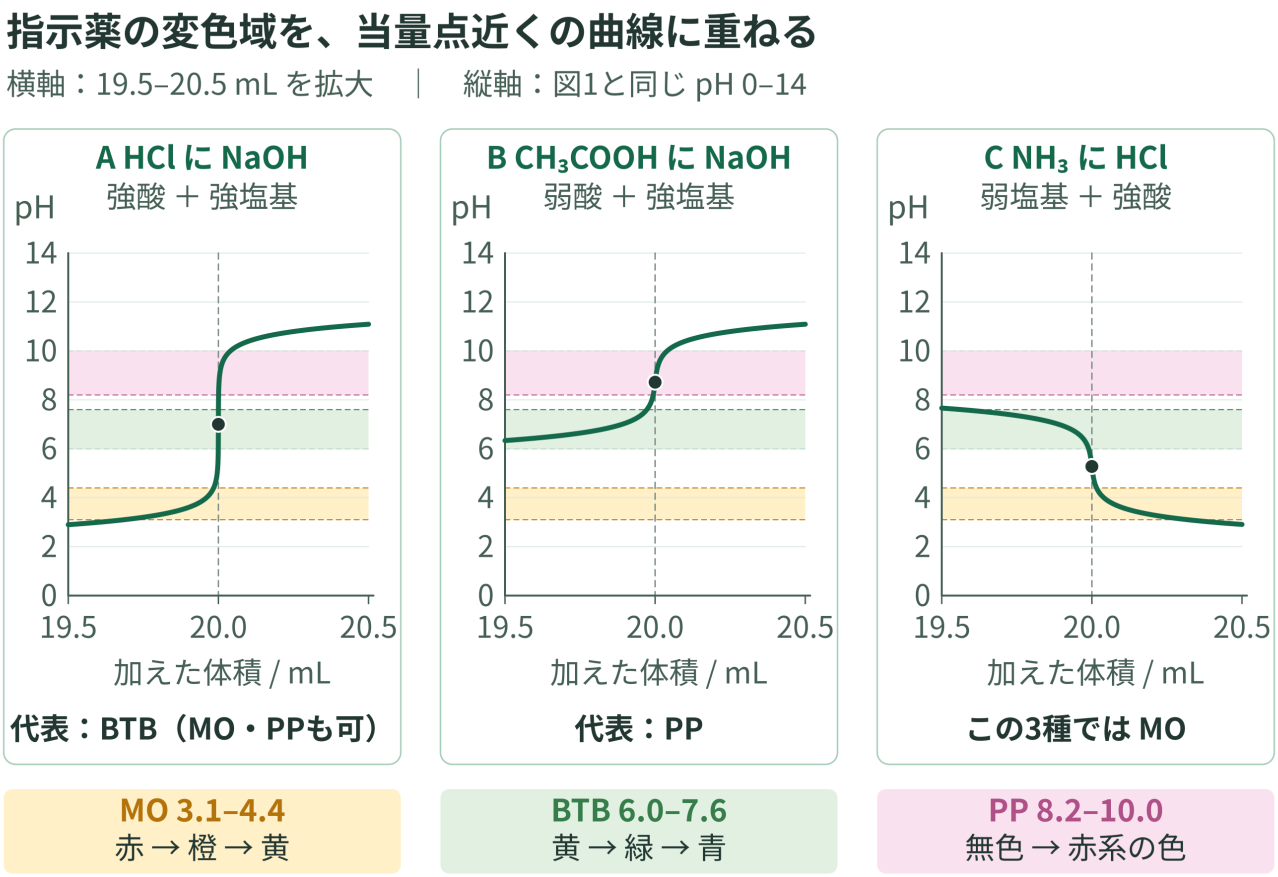

図 2　当量点付近の曲線と指示薬の変色域を重ね、少量の滴下で色が変わる範囲を比べる。

指示薬を選ぶ考え方

強酸を強塩基で滴定する場合は、当量点付近の pH 変化が大きいため、MO、BTB、PP のいずれも利用できる。 弱酸を強塩基で滴定する場合は、当量点が塩基性側へ移動する。そのため、PP の変色域が適している。

本講 C は、弱塩基を強酸で滴定する場合であり、当量点が酸性側へ移動する。そのため、MO の変色域が適している。 ただし、「当量点の pH が変色域に含まれる指示薬だけが正しい」という考え方は正しくない。

©ミライコーチング

急激な pH 変化が起こる範囲と変色域の位置を合わせて判断する必要がある。

滴定曲線を読む手順

滴定曲線を読むときは、次の順序で判断する。

1. 横軸が何を加えた体積か確認する。
2. 曲線が上昇するか下降するかを見る。
3. 急激な pH 変化部分から当量点を読み取る。
4. 液性を確認したうえで、試料と滴定剤の濃度、滴定曲線の急変域、指示薬の変色域を合わせ、適切な指示薬を判断する。

滴定曲線は、単なる計算結果ではなく、酸と塩基の性質や生成イオンの働きを視覚的に表したものである。

例題

指示薬は次の変色域を用いる。

指示薬	変色域	低 pH 側の色	高 pH 側の色
メチルオレンジ（MO）	pH3.1〜4.4	赤	黄
BTB	pH6.0〜7.6	黄	青
フェノールフタレイン（PP）	pH8.2〜10.0	無色	赤色

終点は指示薬の色変化を観察する点であり、理論上の当量点と完全に一致するとは限らない。指示薬は、本講の濃度条件と求める精度において、変色による終点が当量点に十分近い滴下体積で検出できるかで判断する。

©ミライコーチング

例題 1

25℃、濃度0.100 mol L^{-1}の塩酸HCl水溶液20.0 mLを、濃度0.100 mol L^{-1}の水酸化ナトリウム$NaOH$水溶液で滴定する。体積加算を用いる典型的な滴定曲線を考える。図 1「同じ濃度と試料体積でも、酸と塩基の強弱で当量点付近の pH が異なる滴定曲線」を参照する。

1. 滴定曲線の pH 変化の方向と、当量点となる滴定剤の体積、当量点の pH を答えよ。
2. MO、BTB、PP のうち利用できる指示薬を答え、理由を説明せよ。

解答・解説

1.
塩酸は酸、水酸化ナトリウムは塩基なので、$NaOH$を加えるにつれてH^+が中和され、pH は上昇する。

反応は、

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

である。 初めの塩酸の物質量は、

$$0.100 \times 0.0200 = 0.00200\,\mathrm{mol}$$

である。 $NaOH$も0.100 mol L^{-1}なので、同じ0.00200 mol加えたときに当量となる。 したがって、当量点は、

$$20.0\,\mathrm{mL}$$

である。 強酸と強塩基の組合せでは、生成したNa^+とCl^-は水とほぼ反応しないため、

$$\mathrm{pH} = 7.00$$

となる。

2.
当量点付近では pH が急激に変化するため、本講の濃度条件では 3 種類の指示薬はいずれも終点を十分近い滴下体積で検出できる。

したがって、

- MO
- BTB
- PP

はいずれも利用できる。 ただし、変色域の全範囲が同じ精度で利用できるわけではなく、求める精度に応じて適否を判断する。

例題 2

25℃、濃度0.100 mol L^{-1}の酢酸CH_3COOH水溶液20.0 mLを、濃度0.100 mol L^{-1}の水酸化ナトリウム$NaOH$水溶液で滴定する。体積加算を用いる典型的な滴定曲線を考える。

$$K_{\mathrm{a}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

とする。図 1 および図 2「当量点付近の曲線と指示薬の変色域」を参照する。

1. 当量点の pH は 7.00 より上か下か。酢酸イオンの加水分解式を用いて説明せよ。
2. MO、BTB、PP のうち適切な指示薬を答え、MO が不適切である理由を説明せよ。

解答・解説

1.
中和反応は、

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

である。 当量点では酢酸はほぼ酢酸イオンCH_3COO^-となる。 CH_3COO^-は弱酸である酢酸の共役塩基なので、水と反応する。

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

OH^-が生じるため、当量点の溶液は塩基性になる。 したがって、

$$\mathrm{pH} > 7.00$$

である。 この典型条件では当量点 pH は約 8.72 となる。

2.
当量点が塩基性側にあり、本講の濃度条件では PP の変色による終点が当量点に十分近い滴下体積で起こるため適切である。

PP の変色域は、

$$\mathrm{pH} = 8.2 \sim 10.0$$

である。 一方、MO の変色域は、

$$\mathrm{pH} = 3.1 \sim 4.4$$

であり、この条件では終点検出に適した急変域と合わない。 「当量点の pH そのものが変色域に含まれる指示薬だけが使える」という意味ではなく、終点となる色変化が当量点に十分近い滴下体積で起こるかで判断する。

例題 3

25℃、濃度0.100 mol L^{-1}のアンモニアNH_3水溶液20.0 mLを、濃度0.100 mol L^{-1}の塩酸HCl水溶液で滴定する。体積加算を用いる典型的な滴定曲線を考える。

$$K_{\mathrm{b}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

とする。図 1 および図 2 を参照する。

1. 滴定曲線の方向と、当量点の pH が 7.00 未満になる理由を加水分解式を用いて説明せよ。
2. MO、BTB、PP のうち適切な指示薬を答え、色変化の観察と過滴定について説明せよ。

解答・解説

1.
塩酸を加えるとアンモニアが中和されるため、pH は低下する。

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

そのため、滴定剤を加えるにつれて塩基性が弱まり、pH は下降する。 当量点では、アンモニアの大部分がNH_4^+になっている。 NH_4^+は弱塩基NH_3の共役酸であり、水と反応する。

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

H_3O^+が生じるため、当量点は酸性になる。 したがって、

$$\mathrm{pH} < 7.00$$

である。 この典型条件では当量点 pH は約 5.28 となる。

2.
当量点が酸性側にあり、本講の濃度条件では MO の色変化による終点が当量点に十分近い滴下体積で起こるため適切である。

MO の変色域は、

$$\mathrm{pH} = 3.1 \sim 4.4$$

である。 MO では、変色域より低 pH 側で赤、高 pH 側で黄を示し、変色域内では橙色を経る。この滴定では、黄から橙への変化を終点の目安とする。

さらに酸を加えて赤色になるまで滴定すると、当量点からの過剰量が増え、過滴定となる。 指示薬は当量点の pH と完全一致する必要はなく、当量点付近の急変域を、求める精度で十分近い滴下体積として検出できるものを選ぶ。

©ミライコーチング

演習問題

25℃、体積加算を用いる希薄理想濃度モデルで考える。3 種類の滴定では、試料は$0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$の水溶液$20.0\,\mathrm{mL}$、滴定剤は$0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$とする。図 1「同じ濃度と試料体積でも、酸と塩基の強弱で当量点付近の pH が異なる滴定曲線」と図 2「当量点付近の曲線と指示薬の変色域」を参照する。

対象は次の 3 系統である。

- A：HClを$NaOH$で滴定
- B：CH_3COOHを$NaOH$で滴定
- C：NH_3をHClで滴定

指示薬の変色域は以下を用いる。

指示薬	変色域
メチルオレンジ（MO）	pH3.1〜4.4
BTB	pH6.0〜7.6
フェノールフタレイン（PP）	pH8.2〜10.0

演習 1

図 1 の 3 種類の滴定曲線 A、B、C について考える。

1. A、B、C それぞれについて、滴定剤を加えたときの pH 変化の方向（上昇または下降）を答えよ。
2. A、B、C それぞれについて、当量点となる滴定剤の体積と、当量点の液性（酸性・中性・塩基性）を分類せよ。

演習 2

A のHClを$NaOH$で滴定する場合について考える。

1. MO、BTB、PP のうち利用できる指示薬をすべて答え、その理由を説明せよ。
2.「当量点の pH が指示薬の変色域に含まれない指示薬は必ず利用できない」という考えが適切でない理由を、滴定曲線の急変域と関連づけて説明せよ。

演習 3

B のCH_3COOHを$NaOH$で滴定する場合について考える。

$$K_\mathrm{a} = 1.80 \times 10^{-5}$$

である。

1. PP が適切な指示薬となる理由を、当量点付近の pH 変化と変色域から説明せよ。
2. 当量点で存在する酢酸ナトリウム由来のイオンが水と反応する式を書き、その反応によって当量点の液性がどのようになるか説明せよ。

©ミライコーチング

演習 4

C のNH_3をHClで滴定する場合について考える。

$$K_{\mathrm{b}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

である。

1. 適切な指示薬を答え、滴定中に観察される色変化の方向を説明せよ。
2. 指示薬が赤色になるまで滴定剤を加えた場合に過滴定となる理由を、変色域と当量点付近の pH 変化から説明せよ。

演習 5

滴定曲線と指示薬の関係について考える。

1. 当量点と終点の定義の違いを説明せよ。
2. 試料を十分に薄い濃度へ希釈した場合でも、同じ指示薬選択を無条件に適用できるか。滴定曲線の急変域の変化と関連づけて説明せよ。

演習 6

「酸と塩基が物質量の比に従って当量で反応した点は、すべて pH7 である」という説明を訂正せよ。

強酸と強塩基、弱酸と強塩基、強酸と弱塩基の 3 系統について、当量点の液性が異なる理由を比較して説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
A、B、C の滴定曲線の方向は次のようになる。

A のHClを$NaOH$で滴定する場合、加えたOH^-によってH_3O^+が中和されるため、滴定量が増えるほど pH は上昇する。 B のCH_3COOHを$NaOH$で滴定する場合も、酢酸が中和されて塩基性側へ変化するため、pH は上昇する。 C のNH_3をHClで滴定する場合は、酸を加えることで塩基性が弱まるため、pH は下降する。

2.
いずれも酸と塩基の物質量比が 1:1 で反応するため、当量点は滴定剤を20.0 mL加えた点である。

A では、

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

となり、生成したNa^+とCl^-は水とほぼ反応しないため、当量点は中性である。

$$\mathrm{pH} = 7.00$$

B では、当量点で生じるCH_3COO^-が水と反応する。

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

そのため、当量点は塩基性である。 C では、当量点で生じるNH_4^+が水と反応する。

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

そのため、当量点は酸性である。

解答 2

1.
A の強酸・強塩基滴定では、当量点付近で大きな pH 変化が起こる。本講の濃度条件では、MO、BTB、PP はいずれも終点を当量点に十分近い滴下体積で検出できるため利用できる。

- MO：pH3.1〜4.4
- BTB：pH6.0〜7.6
- PP：pH8.2〜10.0

2.
「当量点の pH が変色域に含まれる指示薬だけが利用できる」という考えは正しくない。

重要なのは、指示薬の変色による終点が、本講の濃度条件と求める精度において当量点に十分近い滴下体積で起こるかである。 また、変色域の全範囲が同じ精度で利用できるわけではなく、滴定曲線の急変域との関係で判断する。

解答 3

1.
酢酸を$NaOH$で滴定すると、当量点では酢酸イオンCH_3COO^-が生成する。

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

本講の条件では、当量点付近で pH が急激に変化し、PP の変色による終点が当量点に十分近い滴下体積で起こるため適切である。

2.
当量点ではCH_3COO^-が水と反応する。

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

OH^-が生じるため、当量点は塩基性側になる。 この条件では当量点 pH は約 8.72 である。生成したCH_3COO^-の加水分解によって液性が決まる。

解答 4

1.
NH_3をHClで滴定すると、酸を加えることで pH は下降する。

当量点では、

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

によって生じたNH_4^+が水と反応する。

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

そのため当量点は酸性側になる。 この条件では当量点 pH は約 5.28 であり、MO の色変化による終点が当量点に十分近い滴下体積で起こるため適切である。 MO では、変色域より低 pH 側で赤、高 pH 側で黄を示し、変色域内では橙色を経る。

この滴定では黄から橙への変化を終点の目安とする。

2.
赤色になるまで加えると、当量点を過ぎてさらに酸を加えた状態となり、過剰な滴定剤によって過滴定となる。

終点は指示薬の色変化を観察する点であり、理論上の当量点と完全一致するとは限らない。適切な指示薬は、本講の条件と求める精度において、色変化が当量点に十分近い滴下体積で起こるものを選ぶ。

©ミライコーチング

解答 5

1.
当量点とは、酸と塩基が物質量の比に従ってちょうど反応した理論上の点である。

一方、終点とは、指示薬の色変化などによって実際に滴定を終了すると判断する点である。 そのため、終点と当量点は完全に同じとは限らないが、適切な指示薬を選ぶことで十分近づけられる。

2.
十分薄い溶液では、同じ指示薬選択を無条件に適用することはできない。

濃度が低下すると、当量点付近の pH 変化が緩やかになる場合があり、指示薬の変色域が急変域を適切に捉えられなくなる可能性がある。 したがって、滴定曲線の急激な変化域と指示薬の変色域の関係を確認して判断する必要がある。

解答 6

1.
「酸と塩基が当量で反応した点はすべて pH7 である」という説明は誤りである。

強酸と強塩基の滴定では、当量点で生じるNa^+やCl^-が水とほぼ反応しないため、中性になる。 一方、弱酸と強塩基の滴定では、

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

のように生成した陰イオンが加水分解し、塩基性になる。 強酸と弱塩基の滴定では、

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

のように生成した陽イオンが加水分解し、酸性になる。 したがって、当量点の液性は酸と塩基の強弱、生成するイオンの性質によって決まり、すべて pH7 になるわけではない。