

酸, 塩基水溶液のpH

福岡教育大学 名誉教授
藏 源一郎

$[H^+]$; 水素イオン濃度, mol/L
[] ; 濃度を表わす

$$pH = -\log [H^+]$$

$$\log 10^x = x$$

$$\log 10^{-1} = -1$$

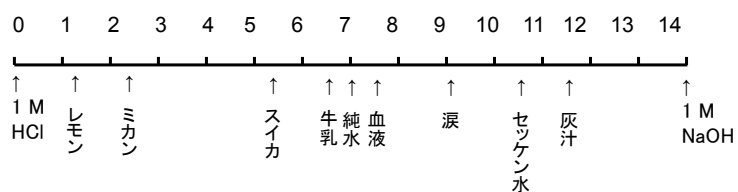
$$\log 10^{-2} = -2$$

$$\log 10^{-7} = -7$$

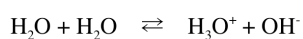
$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$pH 7 ; [H^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

身近な物質のpH



一般的に水溶液中では



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

水のイオン積

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

K_w は温度に依存する

中性 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

25°C の時 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = 10^{-13.996}$

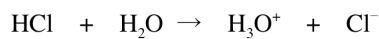
中性の水溶液の $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ pH = 7

100°C の時 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-12.31}$

中性の水溶液の $[\text{H}^+] = 10^{-6.16}$ pH = 6.16

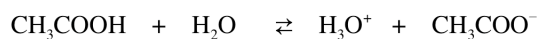
酸 : 強酸と弱酸

強酸



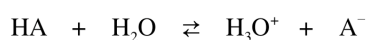
強酸の例 : $\text{HClO}_4, \text{HNO}_3, \text{HBr}, \text{HI}, \text{H}_2\text{SO}_4$

弱酸



弱酸の例 : $\text{HNO}_2, \text{NH}_4^+, \text{HCOOH}, \text{HF}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{S}$

酸の強さ 酸解離定数で決まる



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

酢酸 (CH_3COOH) の $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

アンモニウムイオン (NH_4^+) の $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$

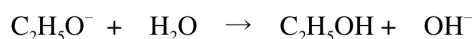
酸としては $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{NH}_4^+$

塩基 : 強塩基と弱塩基

強塩基

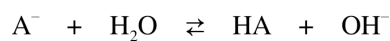


$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$



弱塩基の例 : $\text{NO}_2^-, \text{NH}_3, \text{HCOO}^-, \text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}$

塩基の強さ 塩基解離定数で決まる



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

酢酸イオン (CH_3COO^-) の $K_b = 5.6 \times 10^{-10}$

アンモニア (NH_3) の $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

塩基としては $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{COO}^-$

酸と塩基の水溶液の pH の計算

[1] 強酸 : HX

強酸の濃度; C_{HX} mol/L (M と略す)もし $C_{HX} > 10^{-6} M$ ならば

$$[H^+] = C_{MX}$$

$$pH = -\log C_{MX}$$

$$0.1 M HCl ; [H^+] = 0.1 = 10^{-1} \quad pH = -\log 10^{-1} = 1$$

$$0.001 M HCl ; [H^+] = 0.001 = 10^{-3} \quad pH = -\log 10^{-3} = 3$$

[2] 強塩基 : MOH

もし $C_{MOH} > 10^{-6} M$ ならば

$$[OH^-] = C_{MOH} \quad [H^+] = \frac{10^{-14}}{C_{MOH}}$$

$$pH = 14 + \log C_{MOH}$$

$$0.1 M NaOH ; [H^+] = 10^{-14}/0.1 = 10^{-13} \quad pH = 13$$

$$0.001 M NaOH ; pH = 11$$

[3] 弱酸とその共役塩基の混合物を含む水溶液の pH の計算

弱酸 (HA) とその共役塩基, $MA (M^+; Na^+, K^+, \dots)$ $HA \cdots \cdots C_A (M)$ 例; 酢酸 $MA \cdots \cdots C_B (M)$ 例; 酢酸ナトリウム

酸解離平衡

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

電気的中性

$$[H^+] + [M^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (2)$$

物質収支

$$[M^+] = C_B \quad (3)$$

$$[HA] + [A^-] = C_A + C_B \quad (4)$$

水のイオン積

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (5)$$

HA	A ⁻
M ⁺	H ⁺
OH ⁻	

(1) 式より

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (1')$$

[A⁻] は(2),(3) 式より $[A^-] = C_B + [H^+] - [OH^-]$ となるまた(4)式より $[HA] = C_A + C_B - [A^-]$ $= C_A + C_B - (C_B + [H^+] - [OH^-]) = C_A - [H^+] + [OH^-]$ となるのでこれらの [A⁻], [HA] の式を(1') に代入すると(6) 式が得られる

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (6)$$

この式で $C_A, C_B \gg [\text{H}^+], [\text{OH}^-]$ であるならば(6)式は

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_A}{C_B} \quad (7)$$

- ・ 酢酸と酢酸ナトリウムを 1 M ずつ含む水溶液の pH を計算する
 $C_A, C_B \gg [\text{H}^+], [\text{OH}^-]$ と仮定して(7)式を用いる

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{1}{1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.74$$

- ・ この水溶液 1 L に 0.1 mol の HCl を加えると

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{1}{0.9} = 2.2 \times 10^{-5}$$

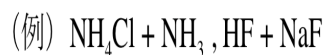
$$\text{pH} = 4.66$$

- ・ この水溶液 1 L に 0.1 mol の NaOH を加えると

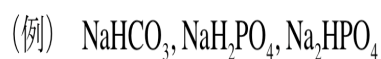
$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.9}{1.1} = 1.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.83$$

この例のように pH の変化を小さくするような作用をもつ溶液を緩衝溶液 (buffer solution) という。溶液を構成する物質を緩衝剤という。



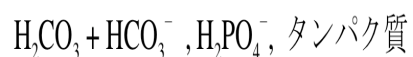
緩衝剤として弱酸とその共役混合物以外に両性物質がある。



人間の血液の pH : 7.38 ~ 7.46

健康な場合 $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{20}{1}$

血液に含まれる緩衝剤



両性物質の水溶液の pH の計算

二塩基性酸, H_2A の塩 $MHA(M^+, Na^+, K^+, \dots)$ の C mol/L 溶液の pH



A^- を水に加えた時プロトン条件により

$$[H_3O^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

$$[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

$$[H^+] = [OH^-] + [A^{2-}] - [H_2A]$$

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] + K_{a_2} \frac{[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a_1}} \\ &= \frac{K_w}{[H^+]} + K_{a_2} \frac{[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a_1}} \end{aligned}$$

分母をはらって整理すると

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[HA^-] + K_{a_1}K_w}{K_{a_1} + [HA^-]}$$

$[HA^-] = C$ と近似すると

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a_1}(K_{a_2}C + K_w)}{K_{a_1} + C}$$

近似; i) $C \gg Ka_1$ とし Ka_2C が K_w より大きくない時

$$[H^+]^2 = K_{a_1}K_{a_2} + \frac{K_{a_1}K_w}{C}$$

ii) $C \gg Ka_1$ で $Ka_2C \gg K_w$ の時

$$[H^+]^2 = K_{a_1}K_{a_2}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$$

(例)

• 0.1 M NaHCO₃

$$K_{a_1} = 4.5 \times 10^{-7}, \quad K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a_1}(K_{a_2}C + K_w)}{K_{a_1} + C}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 &= \frac{K_{a_1}(K_{a_2}C + K_w)}{K_{a_1} + C} = 4.5 \times 10^{-7} (4.7 \times 10^{-12} + 10^{-14}) \\ &= \frac{4.5 \times 10^{-7} \times 4.71 \times 10^{-12}}{0.1} = 21.2 \times 10^{-18} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{21.2 \times 10^{-18}} = 4.60 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8.34$$

0.1 M コハク酸水素カリウム, KOOCC₂H₄COOH

$$K_{a_1} = 6.2 \times 10^{-5}, \quad K_{a_2} = 2.3 \times 10^{-6}$$

$$C \gg K_{a_1}, \quad K_{a_2}C \gg K_w$$

であるから

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a_1}K_{a_2} = 1.43 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}^+] = 1.20 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.92$$

- 0.1 M フタル酸水素カリウム, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$

$$K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-3}, K_{a_2} = 3.9 \times 10^{-6}$$

$$C \gg K_{a_1}, K_{a_2}C \gg K_w$$

であるから

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a_1}K_{a_2} = 50.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}^+] = 7.12 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.15$$