

Ⅲ 酸・塩基平衡論

Ⅲ-1 電解質

水溶液中で電離（イオンに解離）する物質。電解質溶液の化学平衡を電離平衡という。

- ①モル濃度から予想されるより異常に高い浸透圧を示す
- ② " 高い沸点上昇 "
- ③ " 低い氷点降下 "
- ④電気を伝導すると同時に電気により分解される（電解現象）
- ⑤少なくとも2種以上の独立成分から成るように行動する（イオン化）

2種類の電解質がある

- 1) イオン結晶：固体のときに既にイオンとなっているもの（イオン結合、塩）

Exs. NaCl, (NH₄)₂SO₄

- 2) イオン性共有結合分子：水に溶けてイオンを出すもの。水が無ければ酸でも塩基でもない。

Exs. HCl, HgCl₂, NH₃, CH₃COOH

強電解質：イオン結合性のものすべて

弱電解質：共有結合性のもの

Ⅲ-1-1 酸・塩基・塩 Acids・Bases・Salts

a) 酸・塩基の定義

a-1) Arrhenius の定義

酸：水に溶けて H⁺を生ずるもの $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

塩基： " OH⁻を生ずるもの $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$

定義の拡張

それ自身は OH⁻を持たないが、水に溶けて OH⁻濃度を増すものも塩基とする

Exs. アミン類 $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ ：加水分解

Bのことを **pseudo-base**（擬塩基）という。

拡張された Arrhenius の定義は、水溶液中の酸・塩基反応の説明には十分であるが、非水溶液中の反応には適用できない。

a-2) Brønsted (ブレンステッド) の定義

酸 : Proton を生ずるもの $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

塩基 : " を受け取るもの $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

Arrhenius 説との相異

- ① Arrhenius 説では溶媒として水が必要であるが、Brønsted 説によれば溶媒は何でもよい。
- ② 塩基の概念が拡張されている (OH⁻ は塩基の一つ)

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ において、A⁻は塩基

$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ において、BH⁺は酸

よって、

酸 \rightleftharpoons 塩基 + H⁺

と書くことができる。この酸と塩基を**共役酸塩基対 conjugate acid-base pair** という。

Ex. $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ においては、HCl が酸で、Cl⁻が塩基

酸・塩基の電荷

いかなる値もとれる。ただし、酸の電荷はその共役塩基の電荷より必ず+1 だけ大きい。

<i>Exs.</i>	<u>Acids</u>	<u>Bases</u>
	$H_3N^+CH_2CH_2NH_3^+$	$\rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2NH_3 + H^+$
	$H_2NCH_2CH_2NH_3^+$	$\rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2NH_2 + H^+$
	$CH_3NH_3^+$	$\rightleftharpoons CH_3NH_2 + H^+$
	CH_3COOH	$\rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
	H_2SO_4	$\rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$
	HSO_4^-	$\rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$

* $H_2NCH_2CH_2NH_3^+$ 、 HSO_4^- は**両性物質** (酸、塩基両方の性質)

溶媒の役割

酸 \rightleftharpoons 塩基 + H⁺

この反応は、H⁺の反応性が高く溶液中で孤立して存在できないため、H⁺の受容体が必要なければ進まない。従って、この反応が進むためには、H⁺を受け取る系としてのもう一つの共役酸塩基対が必要。溶媒 (水) がその役を果たす。

Exs. CH_3COOH (Acid 1) + H_2O (Base 2) \rightleftharpoons CH_3COO^- (Base 1) + H_3O^+ (Acid 2)

NH_3 (Base 1) + H_2O (Acid 2) \rightleftharpoons NH_4^+ (Acid 1) + OH^- (Base 2)

H_3O^+ : hydronium ion or oxonium ion

水はプロトンの受容体でもあり、供与体でもあり、両性物質である！

a-3) Lewis (ルイス) の定義

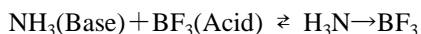
最も広義の定義

酸 : 電子対受容体

塩基 : 電子対供与体 (=プロトン受容体)

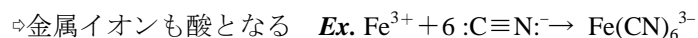
この定義では、塩基の概念は不変であるが、酸の概念は大きく変わる。

Ex. 水素原子を含まない物質も酸となり得る :



* BF_3 は非プロトン酸またはルイス酸と呼ばれる

* ルイス酸は、分子の空席軌道に電子対を受け入れて共有結合を成立させる



ルイス説の適用 :

- ① 配位結合による錯体生成反応
- ② 非プロトン溶媒 (非水溶媒) 中での指示薬の反応
- ③ 水溶液中の酸塩基反応の説明には広義過ぎる (*Brønsted* 説で十分)。

3 説をまとめると

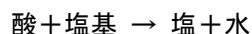
Theory	Acid	Base
Arrhenius	Proton donor	Hydroxide donor
<i>Brønsted</i>	Proton donor	Proton acceptor
<i>Lewis</i>	Electron-pair acceptor	Electron-pair donor

b) 塩 Salts

* 酸と塩基が化合して生ずる化合物

* 酸の H^+ を金属原子で、または塩基の OH^- を酸基で置換したもの

cf. 中和 : 酸と塩基を適当な割合で混和したとき、どちらの性質も示さなくなること



中和、即中性ではないことに注意せよ!

b-1) 正塩 (中性塩)

* 多価の酸のイオン化し得る H^+ の全てが金属原子で置換されたもの

* 多価の塩基の OH^- を全て酸基で置換したもの

* 必ずしも中性を示すものではない!

Exs. NaCl (中性) Na₂CO₃ (塩基性) Na₃PO₄ (塩基性) AlCl₃ (酸性)

b-2) 酸性塩

*H⁺の一部を金属原子で置換したもの (H⁺が残っている)

*必ずしも酸性を示すものではない!

塩基性を示すものもあるが、中性を示すものはない!

Exs. NaHSO₃ (酸性) NaH₂PO₄ (酸性) Na₂HPO₄ (塩基性) NaHCO₃ (塩基性)

b-3) 塩基性塩

*OH⁻の一部を酸基で置換したもの (OH⁻が残っている)

*必ずしも塩基性を示すものではない!

酸性を示すものもあるが、中性を示すものはない!

Ex. Mg(OH)Cl (酸性) : 塩化水酸化マグネシウム

III-1-2 電離と電離度

Arrhenius の電離説によれば、酸、塩基、塩は水溶液中で、少なくとも一部は帯電原子または原子団に解離している。

- ①解離は可逆的である
- ②陽イオン (cation) と陰イオン (anion)
- ③溶液は全体としては電氣的に中性

電離度 Degree of Ionization (解離度) : α

$$\alpha = (\text{電離した溶質のモル数}) / (\text{溶質の全モル数})$$

Ex. 0.1mol/L 酢酸の電離度は 1.38% である。0.1mol/L 酢酸中の H⁺イオン濃度 [H⁺] を求めよ。 *Ans. $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$*

電離度の測定は次のような方法で行なう :

- * 氷点降下度の測定
- * 沸点上昇度 "
- * 浸透圧 "
- * 電気伝導度 "

Ⅲ-1-3 水の電離平衡

a) 水のイオン積 Ionic Product

水は僅かに解離する： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

化学平衡の法則より：
$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

$[\text{H}_2\text{O}] = 55.39 \text{ mol/L}$ で一定であるから、

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$ とおく。

ここで、

K_w : 水のイオン積 (温度一定で一定 ; 常温で $\sim 1 \times 10^{-14}$)

$\text{p}K_w = -\log K_w = 14$

水の解離定数に及ぼす温度の影響

°C	0	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100
pK _w	14.94	14.53	14.35	14.17	14.00	13.83	13.53	13.26	13.02	12.63	12.29

【問 1】 前ページ表のデータを用いて、100°Cにおける水の解離定数は、0°Cにおける水の解離定数の 400 倍以上になることを確認せよ。

【問 2】 同じデータを用いて、中性の水の 100°C、25°C、0°Cにおける pH を求めよ。

Ans. 6.145、7.00、7.47

b) 水素イオン濃度と pH

Sørensen の定義 (1909)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{同様に} \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{よって、} [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

純水では、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であるから、

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14} \text{ (常温)}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad \therefore \text{pH} = 7 \text{ (中性)}$$

【問 3】 「pH には 0 はない」、「負の pH はない」、「pH は 14 を越えることはない」はいずれも誤った考えである。どこが誤っているのかを指摘せよ。

c) 水による希釈と pH

Ex. 塩酸を水でどんなに希釈しても pH は 7 以上にならないことを証明せよ。
塩酸の濃度を c mol/L とすると、塩酸は完全解離 ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) するので、

$$[\text{Cl}^-] = c$$

電荷の均衡を考えると、

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$
 を代入して整理すると、

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{Cl}^-][\text{H}^+] + K_w = c[\text{H}^+] + K_w$$

限りなく希釈することは、 $c \rightarrow 0$ とすることであるから、

$$[\text{H}^+]^2 \rightarrow K_w = 10^{-14}$$

よって、 $[\text{H}^+] \rightarrow 10^{-7}$ となるから、塩酸を水でいくら希釈しても pH 7 以上にはならない。これは水が僅かにではあるが解離することによる。

【問 4】 水酸化ナトリウム水溶液を水でいくら希釈してもその pH は 7 以下にはならないことを同様に証明せよ。

【問 5】 濃塩酸 (36%、 $d=1.180$ 、 $M.W.=36.47$) は何倍以上希釈したら中性 ($\text{pH}7.00 \pm 0.02$) になるか。水の解離を考慮した場合と考慮しない場合とで比較せよ。ただし、塩酸は完全解離するものとする。

Ans. 考慮しないとき : 1.11×10^8 倍以上 考慮したとき : 1.26×10^9 倍以上