

## Ⅲ-2 酸・塩基の電離と水素イオン濃度

### Ⅲ-2-1 弱酸

Ex. 酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$

希薄水溶液 (0.1mol/L 以下) 中では、一部が解離し、大部分は分子状で存在



化学平衡の法則より、

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a : (\text{見かけの}) \text{酸解離定数 (電離定数)} :$$

値が小さい程酸は弱くなる

指数表示

$$\text{p}K_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a} : \text{値が大きい程酸は弱くなる}$$

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

#### 【参考】真の電離定数

濃厚溶液または異種イオンの共存するときは、電離定数は**イオン強度** (イオンの効果、濃度依存性) によって変化し、定数とならない。このようなときは、モル濃度ではなく、**活量 activity** ( $a$ ; 熱力学的に補正した有効濃度) を用いて表す。

$a = \gamma c$  ここで  $\gamma$ : 活量係数 (イオン強度依存性)、 $c$ : 重量モル濃度

Ex. 酢酸の解離

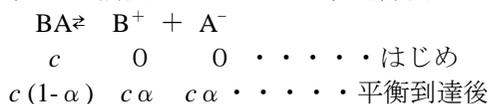
$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+], a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}[\text{CH}_3\text{COO}^-], a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

とすれば、

$$\begin{aligned} K_a^0 &= \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} : \text{真の電離定数 (電解質の強弱に依らず一定)} \\ &= \frac{\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \times \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \times \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \times K_a \end{aligned}$$

#### a-1) 電離定数の計算

Ex. 弱電解質 BA の濃度を  $c$  mol/L とし、電離度を  $\alpha$  とすると、



化学平衡の法則より、

$$K = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad : \quad \text{Ostwald の希釈律} \left( \frac{1}{V} = c : \text{希釈度} \right)$$

$$1-\alpha \doteq 1 \text{ であれば} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \text{または、} K = c\alpha^2$$

【例題 1】0.1mol/L 酢酸の電離度  $\alpha$  は 1.38%(18°C)である。酢酸の電離定数(酸解離定数  $K_a$ )を求めよ。  $1.93 \times 10^{-5}$  ( $1-\alpha \neq 1$  のとき) または  $1.90 \times 10^{-5}$  ( $1-\alpha \doteq 1$  のとき)

【例題 2】塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2 : 208.25$ ) の 3.4g/dL 溶液の沸点は 100.208°Cである。モル沸点上昇を 0.52°Cとしたとき、塩化バリウムの電離度はいくらになるか。  $\alpha = 0.725$

### a-2) 一価の弱酸の水素イオン濃度

弱酸を HA とすると、その水溶液中には次のような解離系が存在する



HA の分析濃度(全濃度)を  $c$  とすれば、

$$\text{質量の釣合} \quad c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$$\text{電荷} \quad // \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \cdots \cdots \textcircled{4}$$

解離定数を  $K_a$  とすると、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdots \cdots \textcircled{5}$$

⑤に③、④を代入すると、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+](c - [\text{A}^-])}{c - [\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+](c - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]))}{c - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])} \cdots \cdots \textcircled{6}$$

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

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (cK_a + K_w)[\text{H}^+] - K_aK_w = 0 \cdots \cdots \textcircled{7}$$

⑦式は一価の酸の厳密な pH を求める式であるが、複雑なので省略を考える。

1) 酸では一般に  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  である。もし、 $[\text{OH}^-]$  が  $[\text{H}^+]$  の 5% より小さければ、

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \doteq [\text{H}^+] \text{ とおける}$$

よって、⑥より、

$$K_a \doteq \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} \cdots \cdots \textcircled{8}$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - cK_a = 0 \cdots \cdots \textcircled{9}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + cK_a} \dots \dots \dots \textcircled{10}$$

2) さらに弱酸では、 $c \gg [\text{H}^+]$ である。もし、 $[\text{H}^+]$ が  $c$  の 5%より小さければ、

$$c - [\text{H}^+] \doteq c$$

とおけるから、⑧より、

$$K_a \doteq \frac{[\text{H}^+]^2}{c}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} \dots \dots \dots \textcircled{11}$$

3)  $K_a$  が非常に小さい (*i.e.* 液が中性に近い) か、 $c$  が非常に小さいときは、

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \doteq 0$$

であり、水の解離による $[\text{H}^+]$ が無視できなくなる。もし、 $([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$ が  $c$  の 5%より小さければ、

$$c - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \doteq c$$

とおけるから、⑥より、

$$K_a \doteq \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+] - [\text{H}^+][\text{OH}^-]}{c} = \frac{[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+][\text{OH}^-]}{c} = \frac{[\text{H}^+]^2 - K_w}{c}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a + K_w} \dots \dots \dots \textcircled{12}$$

4) まとめ⇨一価の弱酸 (濃度  $c$ ) の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求める手順

a. ⑩式により $[\text{H}^+]$ を求める。

b.  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  より、a. で求めた $[\text{H}^+]$ を用いて $[\text{OH}^-]$ を求める。もし、

$[\text{OH}^-]$ が $[\text{H}^+]$ の 5%より小さく

$[\text{H}^+]$ が  $c$  の 5%より小さければ

a. で求めた $[\text{H}^+]$  (⑩式) は十分正確

c. もし、 $[\text{OH}^-]$ は $[\text{H}^+]$ の 5%より小さいが、 $[\text{H}^+]$ が  $c$  の 5%より大きければ、

⇨⑩式で求める

d. もし、 $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ が  $c$  の 5%より小さければ、

⇨⑫式で求める

e. もし、 $[\text{OH}^-]$ が $[\text{H}^+]$ の 5%より大きく、 $[\text{H}^+]$ が  $c$  の 5%より大きければ、

⇨⑦式で求める

【例題 1】0.2mol/L 酢酸 ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。  $1.87 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

【例題 2】 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  酢酸 ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) の $[\text{H}^+]$ を求めよ。  $2.87 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

【例題 3】  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  青酸( $\text{HCN} : K_a = 7.20 \times 10^{-10}$ )の $[\text{H}^+]$ を求めよ。  $2.86 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

上記の解答例はいずれも 4) まとめの吟味をした結果である。

【参考】 “5%” の差を無視する根拠

通常の pH メーターの精度は  $\pm 0.02 \text{ pH}$  単位  $\rightarrow$  pH の差が 0.02

$[\text{H}^+]_1$  : 溶液 1 の水素イオン濃度       $[\text{H}^+]_2$  : 溶液 2 の水素イオン濃度とすると、

$\text{pH}_1 - \text{pH}_2 = 0.02$  であるから、

$$\text{pH}_1 - \text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_1 - (-\log[\text{H}^+]_2) = \log[\text{H}^+]_2 - \log[\text{H}^+]_1$$

$$= \log \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 0.02 \quad \Leftrightarrow \Leftrightarrow \quad \therefore \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 10^{0.02} = 1.047$$

よって、 $[\text{H}^+]_1$  と  $[\text{H}^+]_2$  の差は約 5%。すなわち、これ以下の差を問題にしても pH メーターで差が見分けられないから実用上意味がない。

【For your interest】 精度が  $\pm 0.001 \text{ pH}$  単位の pH メーターを用いるとき、無視し得る 2 つの水素イオン濃度の差は約何%になるか。 約 0.23%

### b-1) 多価の弱酸の電離 Polyprotic Acids

段階的に進行する (逐次電離)

Ex. 硫化水素酸  $\text{H}_2\text{S}$



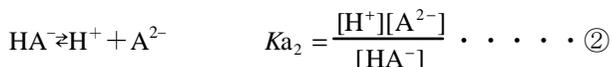
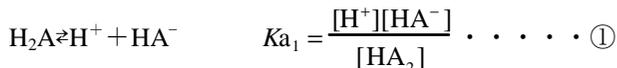
各段に化学平衡の法則を適用

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.02 \times 10^{-7} \quad (\text{p}K_{a1} = 6.99)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.21 \times 10^{-13} \quad (\text{p}K_{a2} = 12.92)$$

### b-2) 多価の弱酸の水素イオン濃度

Ex. 二価の弱酸  $\text{H}_2\text{A}$  (濃度:  $c$ ) について考える:



質量および電荷の均衡を考える

$$\text{質量} : c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$$\text{電荷} : [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \cdots \cdots \textcircled{4}$$

①、②を③に代入

$$c = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}} + [\text{HA}^-] + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} \cdot K_{a_2} = [\text{HA}^-] \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_1}} + 1 + \frac{K_{a_2}}{[\text{H}^+]} \right) \cdots \cdots \textcircled{5}$$

②を④に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{HA}^-] + 2 \cdot \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} \cdot K_{a_2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} &= [\text{HA}^-] \left( 1 + \frac{2K_{a_2}}{[\text{H}^+]} \right) \cdots \cdots \textcircled{6} \end{aligned}$$

⑤、⑥より $[\text{HA}^-]$ を消去、

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

これを $[\text{H}^+]$ について整理

$$[\text{H}^+]^4 + K_{a_1}[\text{H}^+]^3 + (K_{a_1}K_{a_2} - K_w - cK_{a_1})[\text{H}^+]^2 - (K_{a_1}K_w + 2K_{a_1}K_{a_2}c)[\text{H}^+] - K_{a_1}K_{a_2}K_w = 0 \cdots \textcircled{7}$$

⑦式は二価の弱酸の水素イオン濃度を求める最も厳密な式であるが、実用的見地から省略を考える。

水の解離による $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の寄与は小さいから、 $K_w$ を含む項は無視できる。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^4 + K_{a_1}[\text{H}^+]^3 + (K_{a_1}K_{a_2} - cK_{a_1})[\text{H}^+]^2 - 2cK_{a_1}K_{a_2}[\text{H}^+] &= 0 \\ [\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 + (K_{a_1}K_{a_2} - cK_{a_1})[\text{H}^+] - 2cK_{a_1}K_{a_2} &= 0 \cdots \cdots \textcircled{8} \end{aligned}$$

$K_{a_1} \gg K_{a_2}$ であれば、 $K_{a_2}$ を含む項は他項に比べて無視できる。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^3 + K_{a_1}[\text{H}^+]^2 - cK_{a_1}[\text{H}^+] &= 0 \\ [\text{H}^+]^2 + K_{a_1}[\text{H}^+] - cK_{a_1} &= 0 \cdots \cdots \textcircled{9} \end{aligned}$$

これは一価の弱酸の式と同じであるが、さらに $c \gg [\text{H}^+]$ であれば、 $K_{a_1}[\text{H}^+]$ は $cK_{a_1}$ に対して無視できるから、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 - cK_{a_1} &= 0 \\ \therefore [\text{H}^+] &= \sqrt{cK_{a_1}} \cdots \cdots \textcircled{10} \end{aligned}$$

ただし、 $K_{a_1}$ 、 $K_{a_2}$ に大差のないときは、⑧式を解く。

$$\begin{aligned} \text{Exs. シュウ酸} : K_{a_1} &= 6.5 \times 10^{-2} & K_{a_2} &= 6.1 \times 10^{-5} \\ \text{酒石酸} : K_{a_1} &= 9.6 \times 10^{-4} & K_{a_2} &= 2.9 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

【例題 1】0.05mol/L 硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S} : K_{a_1} = 1.02 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a_2} = 1.21 \times 10^{-13}$ ) の $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ を求めよ。  
 $[\text{H}^+] = 7.14 \times 10^{-5}$ 、 $[\text{S}^{2-}] = 1.21 \times 10^{-13}$

【例題 2】 1mol/L リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $K_{a1}=7.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}=4.8 \times 10^{-13}$ ) の  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]$  を求めよ。

$$[\text{H}^+] = 8.3 \times 10^{-2}, [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 8.7 \times 10^{-2}, [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}, [\text{PO}_4^{3-}] = 3.6 \times 10^{-19}$$

または、

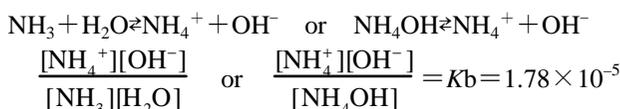
$$[\text{H}^+] = 8.7 \times 10^{-2}, [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 8.7 \times 10^{-2}, [\text{HPO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}, [\text{PO}_4^{3-}] = 3.4 \times 10^{-19}$$

【例題 3】 0.3mol/L 塩酸中の 0.05mol/L の硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の  $[\text{S}^{2-}]$  を求めよ。

$$[\text{S}^{2-}] = 6.86 \times 10^{-21}$$

### III-2-2 弱塩基の電離

Ex. アンモニア

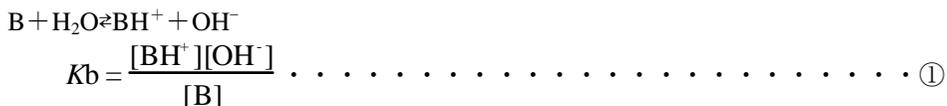


$K_b$  : 塩基解離定数

$pK_b$  : 塩基指数 (数値が大きい程弱塩基)

#### a-1) 一価の弱塩基の水素イオン濃度

弱塩基を B (濃度  $c$ ) とすれば、



質量と電荷の均衡を考える

$$\text{質量} : c = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

$$\text{電荷} : [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}^+] \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

①に②、③を代入

$$K_b = \frac{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])[\text{OH}^-]}{c - [\text{BH}^+]} = \frac{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])[\text{OH}^-]}{c - ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])} \dots \dots \dots \textcircled{4}$$

④は弱酸のときと同じ ( $[\text{OH}^-]$  についての三次式となる!)。近似を考える。

i) 弱塩基では一般に、 $c \gg [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$  であるから、

$$K_b \cong \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \quad \therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} \dots \dots \dots \textcircled{5}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{cK_b}} = \sqrt{\frac{K_w^2}{cK_b}}$$

ii)  $[\text{H}^+]$  が  $[\text{OH}^-]$  の 5% より小さければ、

$$K_b \cong \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + cK_b} \dots \dots \dots \textcircled{6}$$

iii) 液がほぼ中性 ( $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ が  $c$  の 5%より小さい) /  $K_b$  が非常に小さい /  $c$  が極めて小さく、水の解離による  $[\text{OH}^-]$  が無視できない とき

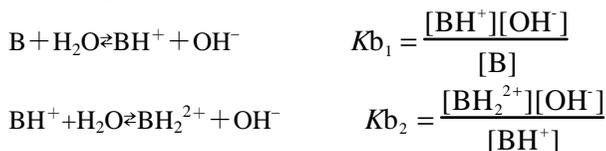
$$K_b = \frac{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])[\text{OH}^-]}{c - ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])} \cong \frac{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])[\text{OH}^-]}{c} = \frac{[\text{OH}^-]^2 - K_w}{c}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b + K_w} \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

【例題】 0.05mol/L アニリン ( $K_b = 4.2 \times 10^{-10}$ ) の pH を求めよ。 pH8.66

### a-2) 多価塩基の水素イオン濃度

塩基を B (濃度 :  $c$ ) とすれば、



水の解離を無視すれば、弱酸のときと同様に

$$[\text{OH}^-]^3 + K_{b1}[\text{OH}^-]^2 + (K_{b1}K_{b2} - cK_{b1})[\text{OH}^-] - 2cK_{b1}K_{b2} = 0$$

$K_{b1} \gg K_{b2}$  および  $c \gg [\text{OH}^-]$  であれば、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{b1}}$$

### 【参考】 強酸・強塩基の電離

強電解質は完全解離するため、モル濃度を用いる質量作用の法則は準用できない。

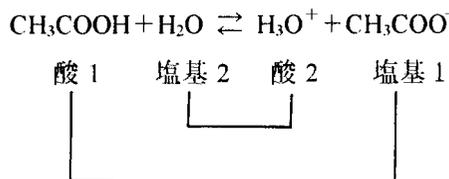
⇨  $K$  が無限大になってしまう



ただし、分析化学で用いる濃度は濃厚ではないため、モル濃度で近似して構わない。

## III-2-3 共役酸塩基対の $K_a$ と $K_b$

Ex.1



CH<sub>3</sub>COOH : 酸

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{or} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> : 塩基 (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ CH<sub>3</sub>COOH + OH<sup>-</sup>)

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{or} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$$

$$\therefore K_a \times K_b = K_w$$

$$\therefore \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$$

$$\text{Ex.2} \quad \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \cdots \cdots K_b \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \cdots K_a \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\therefore K_b \times K_a = [\text{OH}^-] \times [\text{H}^+] = K_w$$

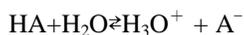
### Ⅲ-2-4 水平化効果 Leveling Effect

“すべてのプロトン移動反応は、弱い酸または弱い塩基を作る方向に進む”

*Brønsted の酸・塩基説*

水溶液中では

酸の強さがヒドロニウムイオン H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>より強ければ解離は完全に進行し、総て H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>に変わってしまう。

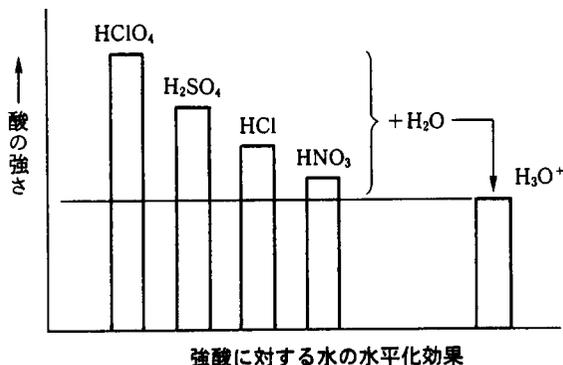


すなわち、水溶液中では、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>より強い酸は存在できない

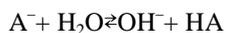
Ex. HClO<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HCl > HNO<sub>3</sub> : 酸としての強さの順

水溶液中では、酸性度はどれも H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>のレベルに下げられてしまう

## Leveling Effect



塩基についても同様



塩基の強さによらず、 $OH^-$  にすべて変えられてしまう。

【参考】 水平化効果を避けるために非水滴定が行われる

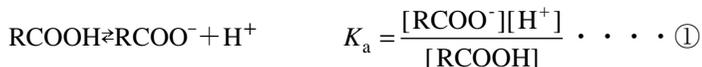
【問】 弱酸や弱塩基では水平化効果は見られない。その理由を説明せよ。

### Ⅲ-2-5 化学物質の水素イオン濃度による分子型、イオン型の変化

医薬品には電解質であるものが多いが、電解質は溶液の水素イオン濃度 (pH) によって、その分子型とイオン型 (解離型) の存在比率が異なる。医薬品が体内で生体成分と結合して運搬され、作用点で吸収されるとき、分子型であるかイオン型であるかによって大きな影響を受ける。従って、ある pH での医薬品の分子型とイオン型の存在比率を知ることはその薬効を考える上で非常に重要なことである。

#### Ⅲ-2-5-(1) 酸性医薬品

##### a) 一価の酸性医薬品



において、 $RCOOH$  を分子型、 $RCOO^-$  をイオン型 (解離型) という。いま、分子型とイオン型の比率 (モル分率) を各  $\alpha_0$ 、 $\alpha_-$  とすると、

$$\alpha_0 = \frac{[RCOOH]}{[RCOOH] + [RCOO^-]} \dots \dots \textcircled{2}$$

$$\alpha_- = \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}] + [\text{RCOO}^-]} = 1 - \alpha_0 \dots \dots \textcircled{3}$$

②、③に①を代入すれば、

$$\alpha_0 = \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOH}] + [\text{RCOO}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \dots \dots \textcircled{4}$$

$$\alpha_- = 1 - \alpha_0 = 1 - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \dots \dots \textcircled{5}$$

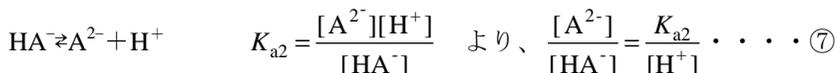
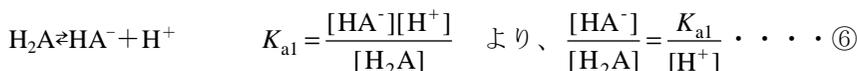
よって、それぞれのモル分率を水素イオン濃度の関数として表すことができた。

【例題 1】酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) を 90%以上イオン型とするには pH をいくら以上に保たねばならないか。 Ans. pH5.71 以上

【例題 2】アスピリン (アセチルサリチル酸,  $K_a = 3.27 \times 10^{-4}$ ) の血中 (pH7.4) における分子型とイオン型の存在比率 (モル%) を求めよ。

Ans. 分子型 : 0.01%, イオン型 : 99.99%

### 多価の酸性医薬品



分子型とイオン型の比率 (モル分率) を各  $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  とすると、

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \times \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \times \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \dots \dots \textcircled{8} \end{aligned}$$

同様に、

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \dots \dots \textcircled{9}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \dots \dots \textcircled{10}$$

三価以上の酸についても同様に考えればよい。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \dots \dots \textcircled{11}$$

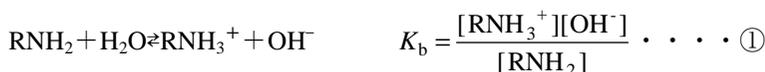
$$\alpha_{1-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \dots \dots \textcircled{12}$$

$$\alpha_{2-} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \dots \dots \textcircled{13}$$

$$\alpha_{3-} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \dots \dots \textcircled{14}$$

### Ⅲ-2-5 (2) 塩基性医薬品

一価のアミンについて考える



において、分子型とイオン型の比率を各  $\alpha_b$ 、 $\alpha_+$  とすると、

$$\alpha_b = \frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]} \dots \dots \textcircled{2}$$

$$\alpha_+ = \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]} = 1 - \alpha_b \dots \dots \textcircled{3}$$

②に①を代入すれば、

$$\begin{aligned} \alpha_b &= \frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{RNH}_2]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_b} \\ &= \frac{\frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{\frac{K_w}{[\text{H}^+]} + K_b} = \frac{K_w}{K_w + K_b[\text{H}^+]} \dots \dots \textcircled{4} \end{aligned}$$

または、 $\text{RNH}_2$ の共役酸の解離定数を  $K_a$  とすると④より、

$$\alpha_b = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{K_w}[\text{H}^+]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \dots \dots \textcircled{5}$$

③に④または⑤を代入すれば、

$$\textcircled{4} \text{より、} \quad \alpha_+ = 1 - \alpha_b = 1 - \frac{K_w}{K_w + K_b[\text{H}^+]} = \frac{K_b[\text{H}^+]}{K_w + K_b[\text{H}^+]} \dots \dots \textcircled{6}$$

$$\textcircled{5} \text{より、} \quad \alpha_+ = 1 - \alpha_b = 1 - \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \dots \dots \textcircled{7}$$

よって、塩基性医薬品についても同様にモル分率を水素イオン濃度の関数として表すことができた。