

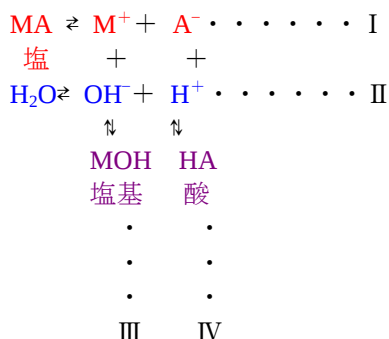
Ⅲ-3 塩の水素イオン濃度

Ⅲ-3-1 加水分解 Hydrolysis

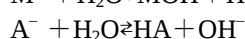
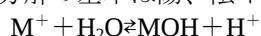
塩は水溶液中で電離し、陽・陰イオンを生ずる。これらの一部が水と反応すること。

塩の水溶液が酸性、塩基性または中性を示す根拠

加水分解の一般形式

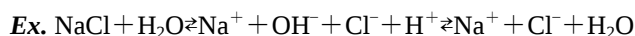


加水分解の基本は陽、陰イオンと水との反応



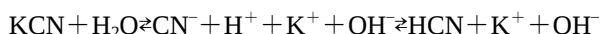
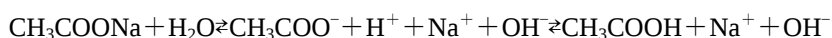
Ⅲ-3-2 タイプ別塩の水素イオン濃度

a) **強酸+強塩基の塩：中性**



*Ⅲ、Ⅳで水酸化ナトリウム、塩酸が生成しても、これらは強電解質であるから、反応は↑に進み、結果的には加水分解は起こらない。∴中性

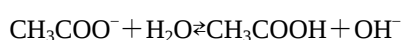
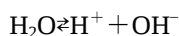
b) **強塩基と弱酸の塩：アルカリ性**



*Ⅳの反応のみ↓に進み、 $[\text{OH}^-]$ が $[\text{H}^+]$ より過剰になる。∴アルカリ性

【定量的説明】

CH_3COONa の濃度を c とし、酢酸の酸解離定数を K_a 、その共役塩基 (CH_3COO^-) の解離定数を K_b とすると、



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdots \cdots \text{①}$$

質量と電荷の釣合を考える

$$\text{質量: } c = [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdots \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$\text{電荷: } [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \cdots \cdots \cdots \textcircled{3}$$

①に②、③を代入して整理すると、

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

ここで、 $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ 、 $c \gg [\text{OH}^-]$ であるから、

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

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_a}}$$

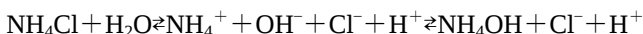
$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c}} \quad \therefore \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log c)$$

【例題 1】0.05mol/L 酢酸ナトリウムの $[\text{H}^+]$ を求めよ。 Ans. 1.87×10^{-9} mol/L

【例題 2】0.1mol/L 酢酸と 0.1mol/L 水酸化ナトリウムの等量混液の $[\text{H}^+]$ および pH を求めよ。 Ans. 1.87×10^{-9} mol/L (注: $c=0.05$)

c) 弱塩基と強酸の塩：酸性

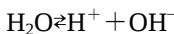
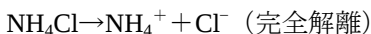
Exs. NH_4Cl , CuSO_4 , AlCl_3



* III の反応のみ↓に進み、 $[\text{H}^+]$ が $[\text{OH}^-]$ より過剰になる。∴酸性

【定量的説明】

NH_4Cl の濃度を c とし、アンモニアの塩基解離定数を K_b 、その共役酸 (NH_4^+) の酸解離定数を K_a とすると、



$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \quad K_a = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdots \cdots \cdots \textcircled{1}$$

質量と電荷の釣合を考える

$$\text{質量: } c = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \cdots \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$\text{電荷: } [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \cdots \cdots \cdots \textcircled{3}$$

①に②、③を代入して整理すると、

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

ここで、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ 、 $c \gg [\text{H}^+]$ であるから、

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

$$\therefore [H^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_b}}$$

$$\therefore pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + \log c)$$

【例題】0.2mol/L アンモニア水を 0.1mol/L 塩酸で中和したときの pH を求めよ。

$$\text{Ans. pH} 5.21 \quad (\text{注} : c = 0.2 \times \frac{1}{3}, [H^+] = 6.12 \times 10^{-6})$$

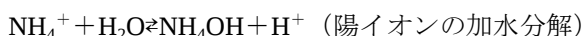
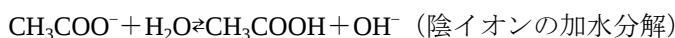
d) 弱酸と弱塩基の塩：液性は3通り

Exs. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (ほぼ中性)、 HCOONH_4 (酸性)、 NH_4CN (塩基性)

＊Ⅲ、Ⅳの反応が共に↓に進み、酸、塩基を同時に生ずるが、強い方の液性が表われる。

【定量的説明】

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ の濃度を c とし、酢酸の酸解離定数を K_a 、アンモニアの塩基解離定数を K_b とすると、



質量と電荷の釣合を考える

$$\text{質量} : c = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad \dots \dots \dots \text{①}$$

$$\text{電荷} : [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \quad \dots \dots \dots \text{②}$$

酢酸とアンモニアの解離より、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots \dots \dots \text{③}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots \dots \dots \text{④}$$

①、②、③、④を整理して $[H^+]$ に関する方程式とすると、

$$K_b[H^+]^4 + \{K_b(c + K_a) + K_w\}[H^+]^3 + K_w(K_a - K_b)[H^+]^2 - K_w\{K_a(c + K_b) + K_w\}[H^+] - K_aK_w^2 = 0 \quad \dots \dots \text{⑤}$$

酢酸、アンモニアとも弱電解質であるから、その塩の溶液は中性に近い。すなわち、

$$c \gg [H^+], \quad c \gg [\text{OH}^-]$$

このとき、⑤の第一項、最終項は各 $[H^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ について最も次数が高いから他に対して無視できる。すなわち、

$$\begin{aligned} &\{K_b(c + K_a) + K_w\}[H^+]^3 + K_w(K_a - K_b)[H^+]^2 - K_w\{K_a(c + K_b) + K_w\}[H^+] = 0 \\ &\{K_b(c + K_a) + K_w\}[H^+]^2 + K_w(K_a - K_b)[H^+] - K_w\{K_a(c + K_b) + K_w\} = 0 \quad \dots \dots \dots \text{⑥} \end{aligned}$$

$K_a \doteq K_b$ とすれば ($\Leftrightarrow K_a - K_b$ が他項と比べて小さい)

$$\begin{aligned} & \{K_b(c+K_a)+K_w\}[H^+]^2 - K_w\{K_a(c+K_b)+K_w\} = 0 \\ \therefore [H^+]^2 &= \frac{K_w\{K_a(c+K_b)+K_w\}}{K_b(c+K_a)+K_w} \dots\dots\dots ⑦ \end{aligned}$$

$c \gg K_a, c \gg K_b$ であれば⑦より、

$$\begin{aligned} [H^+]^2 &\doteq \frac{K_w\{K_a c + K_w\}}{K_b c + K_w} \doteq \frac{K_w K_a c}{K_b c} = \frac{K_w K_a}{K_b} \\ \therefore [H^+] &= \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \quad \text{or} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_b) \end{aligned}$$

よって、この pH は濃度に関係となる。

【例題】塩化ナトリウムと酢酸アンモニウムはいずれも水に溶けて中性を示すが、その機構は異なっている。機構の違いを説明せよ。

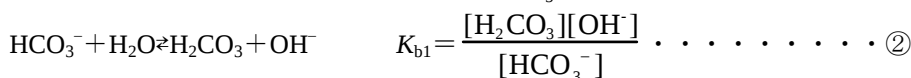
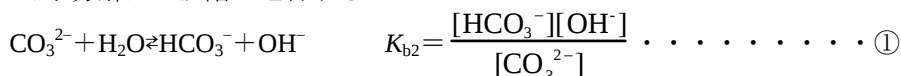
e) 二価酸の正塩

Ex. Na_2CO_3 (分析濃度を c とする)

Na_2CO_3 は完全解離をするものとすれば、



CO_3^{2-} の加水分解は二段階で進行する



* K_{b1}, K_{b2} は $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-$ の各共役塩基の解離定数である。

$$\therefore K_{a1} \times K_{b1} = K_w \quad (K_{a1} = 4.47 \times 10^{-7})$$

$$K_{a2} \times K_{b2} = K_w \quad (K_{a2} = 4.68 \times 10^{-11})$$

$K_{b2} \gg K_{b1}$ であるから、第二段階の加水分解を無視できる。従って、

$$c = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \doteq [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

$c \gg [\text{HCO}_3^-]$ であれば、 $c \doteq [\text{CO}_3^{2-}]$ となり、水の解離による $[\text{OH}^-]$ を無視すれば、①式より、

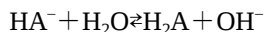
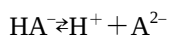
$$K_{b2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \doteq \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \quad \therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_{b2}}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_{a2}}{c}} \quad \therefore \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \log c)$$

【例題】0.02mol/L H_2CO_3 を 0.02mol/L 水酸化ナトリウムで完全に中和したときの pH を求めよ。
Ans. pH11.08 (注: $c = 0.02 \times \frac{1}{3}, [\text{H}^+] = 8.38 \times 10^{-12}$)

f) 弱酸の酸性塩 Ex. NaHCO_3

f-1) 二価弱酸 H_2A の酸性塩 MHA (濃度: c)



弱酸 H_2A の解離より、

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \dots\dots\dots \textcircled{1} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

質量と電荷のバランスより、

$$c = [\text{M}^+] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

$$[\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] \dots\dots\dots \textcircled{4}$$

①、②、③、④より、

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a1}K_w + K_{a1}K_{a2}[\text{HA}^-]}{K_{a1} + [\text{HA}^-]} \doteq \frac{K_{a1}K_w + cK_{a1}K_{a2}}{K_{a1} + c}$$

加水分解による寄与は小さいので K_w を含む項を無視し、 $c \gg K_{a1}$ とすると、

$$[\text{H}^+]^2 \doteq \frac{cK_{a1}K_{a2}}{K_{a1} + c} \doteq \frac{cK_{a1}K_{a2}}{c} = K_{a1}K_{a2} \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

よって、弱酸の酸性塩水溶液の pH は濃度に依存しない。

【Challenge】 「弱酸の酸性塩水溶液の pH は濃度に依存しない」が成り立つのは正確にはある濃度以上のときである。炭酸水素ナトリウムの場合、何 mol/L 以上のとき濃度の影響を受けないと言えるか。
Ans. $4.28 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以上

f-2) 三価弱酸 H_3A の 2 水素塩(酸性塩) MH_2A (濃度: c)

Ex. リン酸 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$

この水溶液中に存在する解離系は、



質量および電荷の均衡を考える

$$\text{質量: } c = [\text{M}^+] = [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] \dots\dots\dots \textcircled{6}$$

$$\text{電荷: } [\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}] + [\text{OH}^-] \dots\dots\dots \textcircled{7}$$

⑦に⑥を代入し、③の解離を無視すると、

$$[\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{HA}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots \dots \dots \textcircled{8}$$

H_3A の酸解離定数 K_{a1} 、 K_{a2} を使い、 $[\text{H}_2\text{A}^-] \doteq c$ であることを考慮すると、

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{cK_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_w}{c + K_{a1}} \doteq \frac{cK_{a1}K_{a2}}{c} = K_{a1}K_{a2} \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

よって、これも濃度に依存しない。

f -3) 三価弱酸 H_3A の 1 水素塩(酸性塩) M_2HA (濃度: c)

Ex. リン酸 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

この水溶液中に存在する解離系は、



質量および電荷の均衡を考える

$$\text{質量: } c = [\text{M}^+]/2 = [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] \quad \dots \dots \dots \textcircled{6}$$

$$\text{電荷: } [\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

③、⑤の加水分解を無視すると、⑥、⑦より、

$$[\text{H}_2\text{A}^-] - [\text{A}^{3-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad \dots \dots \dots \textcircled{8}$$

H_3A の酸解離定数 K_{a2} 、 K_{a3} を使い、 $[\text{H}_2\text{A}^-] \doteq c \gg K_{a2}$ であることを考慮すると、

$$[\text{H}^+]^2 \doteq \frac{cK_{a2}K_{a3}}{c} = K_{a2}K_{a3} \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2}K_{a3}}$$

よって、これも濃度に依存しない。

【例題】 0.1mol/L リン酸 10mL に 0.1mol/L 水酸化ナトリウムを次の割合で混合したときの混液の pH を求めよ: 0、10、20、30、40mL。

Ans. 0mL : pH1.56、10mL : pH4.67、20mL : pH9.76

30mL : pH12.36* (注: $c = 0.1 \times \frac{1}{4}$ 、 $[\text{H}^+] = 4.38 \times 10^{-13}$)

40mL : pH12.30** (注: $[\text{OH}^-] = 0.1 \times \frac{10}{50} = 0.02$)

$$* \quad \text{三価の弱酸の正塩として計算} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a3}}{c}}$$

** 過剰の水酸化ナトリウムの解離のみを考慮