

分析化学講義資料（酸と塩基）

林 譲 (Lin, Rang)

酸塩基平衡を説明できる

酸・塩基の電離平衡

電離度

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{\text{電離した電解質の物質質量}}{\text{溶けた電解質全体の物質質量}}$$

25°C, 0.1mol/l 水溶液の場合

塩酸 $\alpha = 0.91$

酢酸 $\alpha = 0.013$ (参考 $\text{p}K_a = 4.76$)

弱酸である酢酸の解離は、強酸の解離の 1/100 位である。すると、弱酸の pH を計算する時には、弱酸の解離と水の解離を同時に考える必要がある。しかし、実際の計算では、弱酸の解離だけを考えれば十分である。以下に、実例をあげて、これを検証する。

弱酸に関連する pH の計算

$K_a = 1 \times 10^{-5}$ の弱酸 0.1mol/l 水溶液を考える。以下に示す典型的な場合はすべて、水の解離は無視し、弱酸またはその共役塩基の解離だけを考えればよい。

🚦 弱酸を溶かした場合

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3}$$

この値は水の解離に由来する $[\text{H}^+] (= 10^{-7})$ より格段に大きい。

🚦 弱酸が緩衝作用を示す場合 (弱酸が 1/2 だけ解離)

$$\text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5}$$

この値は水の解離に由来する $[\text{H}^+] (= 10^{-7})$ より格段に大きい。

🚦 弱酸と強塩基の塩を溶かした場合 (弱酸の共役塩基を溶かした場合)

$$\text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

この値は水の解離に由来する $[\text{OH}^-] (= 10^{-7})$ より格段に大きい。

分析濃度と平衡濃度

c を全濃度 (or 分析濃度), $[]$ で表したものを平衡濃度という。

溶液の pH を計算できる

強酸と強塩基

酸、塩基または塩の濃度を C とする。

強酸の pH

$$[H^+] = C$$

強塩基の pH

$$[OH^-] = C$$

より、

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C}$$

弱酸の pH

$$[H^+] = \sqrt{CK_a}$$

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

弱塩基の pH

$$[OH^-] = \sqrt{CK_b}$$

$[OH^-]$ を $[H^+]$ に変換するには、次の式を使う：

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

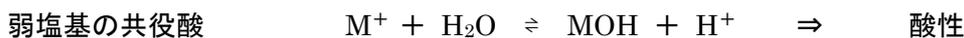
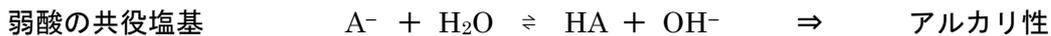
【例題】 0.05mol/L アニリン ($K_b=4.2 \times 10^{-10}$) の pH を求めよ。

pH8.66

塩の加水分解

加水分解：塩を水に溶かしたとき、塩が水と反応して、その一部が元の酸や塩基に戻るため、その溶液が酸性または塩基性を示すことをいう。

加水分解の一般形式

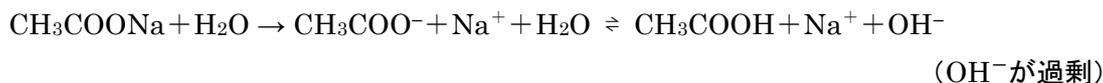


強酸と強塩基の塩 \Rightarrow 中性

Ex. NaCl

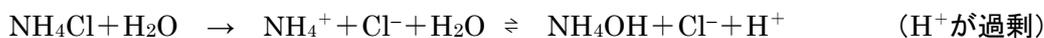
弱酸と強塩基の塩 \Rightarrow アルカリ性 \rightarrow **弱酸の塩基解離**

Exs. CH_3COONa 、KCN



強酸と弱塩基の塩 ⇒ **酸性** → **弱塩基の酸解離**

Exs. NH₄Cl, CuSO₄, AlCl₃



弱酸と弱塩基の塩 ⇒ **液性は3通り**

Exs. CH₃COONH₄ (ほぼ中性)、HCOONH₄ (酸性)、NH₄CN (塩基性)



弱酸と強塩基から生じる塩 (K_bは弱酸の塩基解離定数)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b} \quad \leftarrow \text{弱酸の塩基解離}$$

【例題 1】 0.05mol/L 酢酸ナトリウムの[H⁺]を求めよ。ただし、酢酸の酸解離定数を K_a=1.75×10⁻⁵とする。 *Ans.* 1.87×10⁻⁹mol/L

【例題 2】 0.1mol/L 酢酸 (K_a=1.75×10⁻⁵) と 0.1mol/L 水酸化ナトリウムの等量混液の水素イオン濃度[H⁺]および pH を求めよ。 *Ans.* 1.87×10⁻⁹mol/L (注: c=0.05)

強酸と弱塩基から生じる塩 (K_aは弱塩基の酸解離定数)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{CK_a} \quad \leftarrow \text{弱塩基の酸解離}$$

【例題】 0.2mol/L アンモニア水 (K_b=1.78×10⁻⁵) を 0.1mol/L 塩酸で中和したときの pH を求めよ。 *Ans.* pH5.21 (注: c=0.2× $\frac{1}{3}$, [H⁺]=6.12×10⁻⁶)

弱酸と弱塩基から生じる塩 (K'_aは弱塩基の酸解離定数)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a K'_a} \quad \leftarrow \text{弱酸と弱塩基の酸解離 (相乗平均)}$$

【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。