

第10章 酸と塩基 (分析化学参照)
10.1 酸と塩基の定義

1) アレニウスの定義

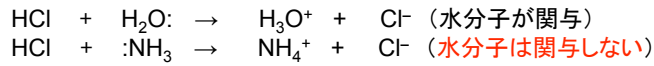
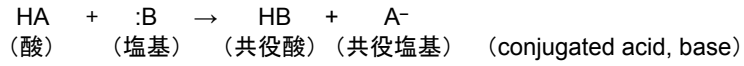
酸: 水に溶けてヒドロニウムイオン H_3O^+ を生じる物質
 $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

塩基: 水に溶けて水酸化物イオン OH^- を生じる物質
 $\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

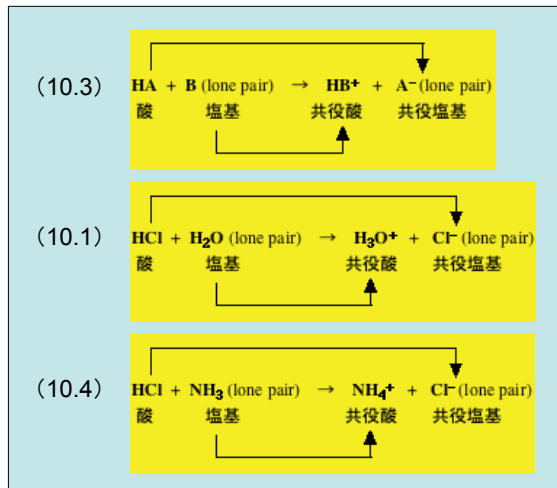
2) ブレンステッド-ローリーの定義

酸: プロトン H^+ を与えるもの(プロトン供与体)

塩基: プロトン H^+ を受け取るもの(プロトン受容体, 孤立電子対をもつ)



○ブレンステッド-ローリーの定義での酸・塩基と、共役酸・共役塩基との関係, [塩基では孤立電子対(lone pair)が存在]



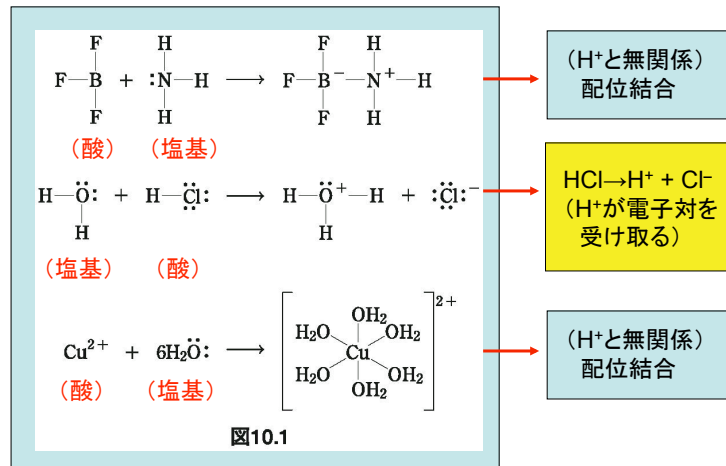
・弱塩基(NH_3)の共役酸である(NH_4^+)の解離定数(K_a)
 $K_a K_b = K_w$

・弱酸(CH_3COOH)の共役塩基である(CH_3COO^-)の解離定数(K_b)
 $K_a K_b = K_w$

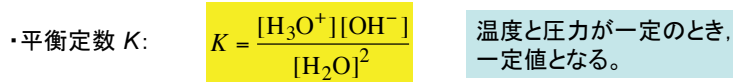
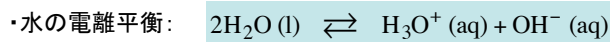
↓
 (後述)
 K_a : 酸解離定数
 K_b : 塩基解離定数
 K_w : 水のイオン積

3) ルイスの定義

酸: 電子対を受け取る物質(電子対受容体)
 塩基: 電子対を与える物質(電子対供与体)



10.2 水の自己イオン化とpH



・水のイオン積(水の自己プロトリス定数) K_w (表10.1)

$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ (温度上昇とともに増加)

$t/^\circ\text{C}$	$K_w / \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$	中性における $[\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol dm}^{-3}$	中性のpH
0	1.15×10^{-15}	3.39×10^{-8}	7.47
25	1.00×10^{-14}	1.00×10^{-7}	7.00
50	5.30×10^{-14}	2.30×10^{-7}	6.64
100	4.99×10^{-13}	7.06×10^{-7}	6.15

水の電離反応: $\Delta H = 56.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, 吸熱反応

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の大小で, 酸性・塩基性(アルカリ性)・中性

- ・ヒドロニウムイオン H_3O^+ (水素イオン H^+)濃度と pH
 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ の値が小さいので、酸性・塩基性の程度を表すのに、pHを用いる。

$$\text{pH} = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{値を正にするため})$$

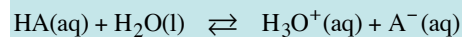
at 25 °C:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] &= 1 \times 10^{-14} \\ \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-] &= -14 \\ -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] &= 14 \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \quad (\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]) \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \end{aligned}$$

酸性: $\text{pH} < 7$, 中性: $\text{pH} = 7$, アルカリ性: $\text{pH} > 7$

10.3 強い酸と弱い酸—酸解離定数

- ・ブレンステッド酸の解離平衡(弱酸) [強酸は完全解離]



・平衡定数: $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$

・酸解離定数: $K_a = K \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\text{p}K_a = \log_{10} \frac{1}{K_a} = -\log_{10} K_a$

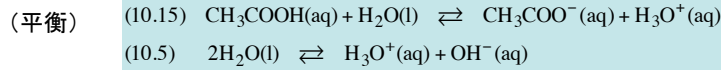
(表10.2)

酸	分子式	$K_a / \text{mol dm}^{-3}$	$\text{p}K_a$
塩酸	HCl	-	-
硝酸	HNO_3	-	-
硫酸	H_2SO_4^*	-	-
		0.010 (K_{a2})	1.99
炭酸	H_2CO_3^*	4.5×10^{-7} (K_{a1})	6.35
		4.7×10^{-11} (K_{a2})	10.33
ギ酸	HCOOH	1.8×10^{-4}	3.75
酢酸	CH_3COOH	1.75×10^{-5}	4.756
安息香酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.25×10^{-5}	4.204
フェノール	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1.0×10^{-10}	9.99

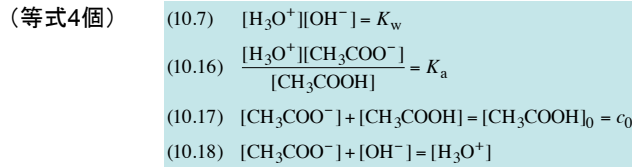
二塩基酸

(強酸)
完全解離
(弱酸)
解離平衡

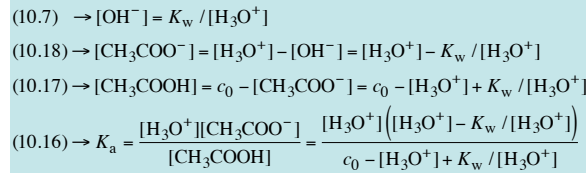
・酢酸(弱酸)水溶液の $[H_3O^+]$ (pH)の求め方(厳密解)



(未知濃度の数4個) $[CH_3COOH], [CH_3COO^-], [H_3O^+], [OH^-]$



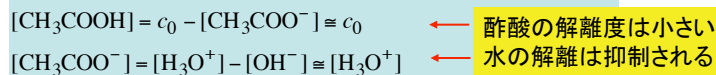
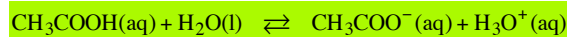
($[H_3O^+]$ に関する方程式)



(10.19) $[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (c_0K_a + K_w)[H_3O^+] - K_aK_w = 0$

[3次方程式-(高次方程式の解法)-ニュートンの近似法]

・酢酸(弱酸)水溶液の $[H_3O^+]$ (pH)の求め方(近似解-1)



$\therefore K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0} (= K_a)$ 未知数の数は1個

$\therefore [H_3O^+] = \sqrt{c_0 K_a}$

(近似解の正しさの確認: 酢酸の濃度 $c_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, 比較的高濃度)

$c_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}, K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
 $\therefore [H_3O^+] = \sqrt{c_0 K_a} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (degree of dissociation: 1.3%)

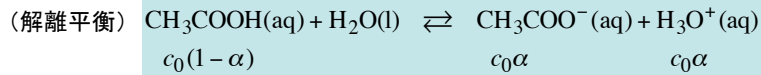
$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-3}}{1.32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} = 7 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$ 小さな値

$\therefore [CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] = (1.32 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-12}) \text{ mol dm}^{-3}$
 $\approx 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = [H_3O^+]$ (近似は成立)

$pH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$

酢酸(弱酸)水溶液の $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (pH)の求め方(近似解-2)

酢酸の解離度 α を考える(酢酸の全濃度を c_0)



(ただし, 水の解離平衡を無視している: $[\text{OH}^-] = 0$)

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+] \cong c_0\alpha \quad \text{未知数の数は1個}(\alpha)$$

$$\text{(酸解離定数)} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cong \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

(酢酸の解離度 α を K_a から求める)

$$\alpha \ll 1 \rightarrow K_a = c_0\alpha^2, \quad \therefore \alpha = \sqrt{K_a/c_0}$$

($[\text{H}_3\text{O}^+]$ とpH) \rightarrow (スライド8の近似解-1と同じ)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0\alpha = c_0 \cdot \sqrt{K_a/c_0} = \sqrt{c_0K_a}$$

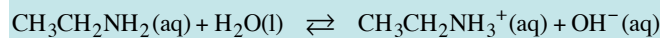
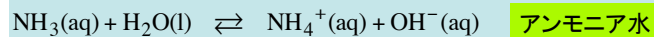
$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -(1/2)\log(c_0K_a) = (1/2)[\text{p}K_a - \log c_0]$$

10.4 強い塩基と弱い塩基

強塩基(完全解離)



弱塩基(解離平衡)



アンモニア水: 塩基解離定数 K_b と水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ (近似解-1)

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-], \quad [\text{NH}_3] = c_0, \quad \therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{c_0K_b}$$

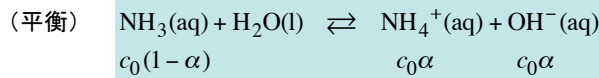
ブレンステッド酸(NH_4^+)としての酸解離平衡 K_a [共役酸]: 酸としてまとめる



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

弱塩基と
その共役酸
 \downarrow
($K_aK_b = K_w$)

・アンモニア水: 反応度 α を考えて, 水酸化物イオンの濃度を求める (近似解-2)



(ただし, 水の解離平衡を無視している: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$)

$$[\text{NH}_4^+] \cong [\text{OH}^-] = c_0\alpha \quad \text{未知数の数は1個}(\alpha)$$

$$\text{(塩基解離定数)} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

(アンモニアの反応度 α を K_b から求める)

$$\alpha \ll 1 \rightarrow K_b = c_0\alpha^2, \quad \therefore \alpha = \sqrt{K_b/c_0}$$

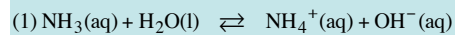
(水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ とpOH, pH) \rightarrow (スライド10の近似解-1と同じ)

$$[\text{OH}^-] = c_0\alpha = c_0 \cdot \sqrt{K_b/c_0} = \sqrt{c_0K_b}$$

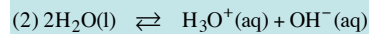
$$\therefore \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -(1/2)[\log K_b + \log c_0] = (1/2)[\text{p}K_b - \log c_0]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$$

・ブレンステッド酸(NH_4^+)としての酸解離平衡 K_a と, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ の決定
弱塩基の共役酸として, 水と反応(加水分解)



$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$



$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \cdot \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

$$= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} K_a$$

弱塩基とその共役酸 $\rightarrow (K_a K_b = K_w, K_b \text{小} \rightarrow K_a \text{大})$

塩基性が弱いものほどプロトンを受け取る傾向が小さい。したがって, その共役酸の酸性が強い。

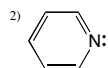
↓
 NH_4^+ 単独のとき (NH_4Cl) の加水分解では, 水溶液は酸性を示す (10.6)。

アンモニア水の場合は, NH_3 分子の濃度が高いので, NH_4^+ の加水分解はほとんど生じない。(ル・シャトリエの原理)

表 10.3 (25 °Cの値)

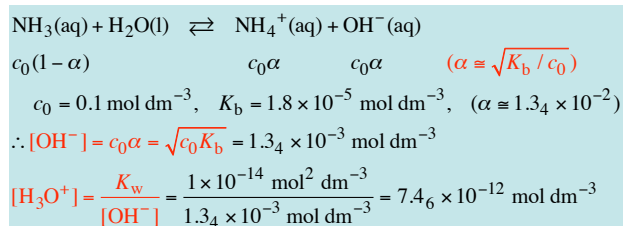
塩基	分子式/組成式	K_b / mol dm ⁻³	K_a / mol dm ⁻³	p <i>K</i> _a
水酸化ナトリウム	NaOH	-	-	-
水酸化カリウム	KOH	-	-	-
水酸化バリウム	Ba(OH) ₂ ¹⁾	-	-	-
アンモニア	NH ₃	1.8 × 10 ⁻⁵	5.6 × 10 ⁻¹⁰	9.25
ヒドロキシルアミン	NH ₂ OH	8.7 × 10 ⁻⁹	1.1 × 10 ⁻⁶	5.94
エチルアミン	C ₂ H ₅ NH ₂	4.5 × 10 ⁻⁴	2.2 × 10 ⁻¹¹	10.65
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	7.4 × 10 ⁻¹⁰	1.3 × 10 ⁻⁵	4.87
ピリジン ²⁾	C ₅ H ₅ N	1.7 × 10 ⁻⁹	5.9 × 10 ⁻⁶	5.23

¹⁾ 2 molの酸と反応する塩基は2 酸塩基と呼ばれる。

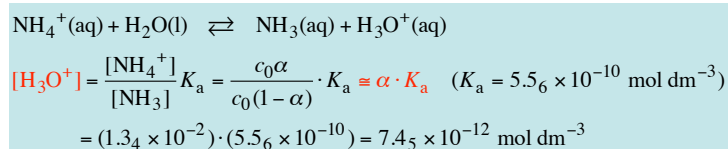


・アンモニア(弱塩基)水溶液の[H₃O⁺] (pH)の2通りの求め方(近似解)

(1) 塩基解離定数*K*_b から(通常の方法-スライド11)



(2) 共役酸の酸解離定数*K*_a から(スライド12)

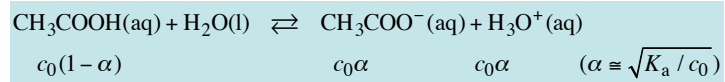


(1)と(2)は同じ: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_a K_b}{\sqrt{c_0 K_b}} = K_a \cdot \sqrt{\frac{K_b}{c_0}} = \alpha \cdot K_a$ ($K_w = K_a K_b$)

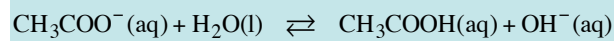
$$\text{pOH} = 2.87, \quad \text{pH} = 11.13$$

- ・ブレンステッド塩基(CH_3COO^-)としての塩基解離平衡 K_b と、 $[\text{OH}^-]$ の決定
弱酸の共役塩基として、水と反応(加水分解)

(弱酸の解離平衡)-(スライド9参照)



(共役塩基である CH_3COO^- と水との反応)



(共役塩基としての塩基解離定数 K_b と $[\text{OH}^-]$, $\alpha \ll 1$ と近似)

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}, \quad \therefore [\text{OH}^-] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} K_b \approx \alpha \cdot K_b$$

ここで、弱酸とその共役塩基の解離定数は、 $K_a K_b = K_w$: 確かめよ。

(上の第2式は、弱酸の解離平衡から求めた $[\text{OH}^-]$ と同じ:スライド8, 9参照)

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a K_b}{\sqrt{c_0 K_a}} = K_b \cdot \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \alpha \cdot K_b$$