

4 | 酸塩基平衡

4-1 | 平衡濃度の計算

化学反応式は化学反応にかかわるイオン，分子の化学量論的（stoichiometric）な関係を表す。化学反応が起きると，物質の濃度は最初に加えた濃度（初濃度または分析濃度と呼ぶ）から変化して，反応の平衡では，異なる濃度（平衡濃度）になる。前述 3-3 のように平衡の取り扱いでは濃度と活量を使い分ける必要がある。しかし，以下の 4 酸塩基平衡，5 沈殿平衡，6 錯形成平衡では，活量係数は 1 と仮定して扱うことで煩雑さをさけることにする。

例題 1 酢酸（HA）濃度が 0.10 mol/L のとき， $\mu=0.10 \text{ mol/L}$ における HA の解離度（%）を求めなさい。イオン強度 0.10 mol/L における解離定数の値は $K=2.4 \times 10^{-5}$ である。

解

	HA	H ⁺	A ⁻
初濃度	0.10	0	0
変化分	-x	x	x
平衡濃度	0.10-x	x	x

濃度平衡定数の式に平衡濃度を代入すると

$$\frac{x \times x}{0.10 - x} = 2.4 \times 10^{-5}$$

$x \ll 0.10$ と考えられるので

$$\frac{x \times x}{0.10} = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 2.4 \times 10^{-6}$$

$$x = 1.5 \times 10^{-3}$$

検算： 1.5×10^{-3} は 0.10 に対して十分に小さいので上記の仮定は成り立つ。

HA の解離度 (%) は

$$\text{解離度} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 = 1.5\%$$

となる。

問 1

- ① 弱酸 HA の 0.10 mol/L 溶液がある。溶液中の H^+ 及び A^- の平衡濃度を計算しなさい。ただし、解離定数は $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ である
- ② ①の溶液に NaA をあらかじめ 0.20 mol/L になるように加えた場合、 H^+ 及び A^- の平衡濃度はいくらか。

解

① H^+ と A^- の平衡濃度は未知なので x とおくと、平衡における HA の濃度は、初濃度から x を差し引いたものとなる。

	HA	H^+	A^-
初濃度	0.10	0	0
変化分	$-x$	x	x
平衡濃度	$0.10 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 2.0 \times 10^{-5}$$

K_a が小さいので、 x は 0.10 に対して無視できる。

$$K_a = \frac{x \times x}{0.10 - x} \cong \frac{x^2}{0.10} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 2.0 \times 10^{-6}$$

x について解くと、 $x = \pm 1.4 \times 10^{-3}$ mol/L となるが、濃度がマイナスの値をとることはないので負の値は解ではない。 x の値は 0.10 より十分小さいので上記の仮定は成り立つ。

② 溶液中に A^- があらかじめ 0.20 mol/L 含まれている。

	HA	H^+	A^-
初濃度	0.10	0	0.20
変化分	$-x$	x	x
平衡濃度	$0.10-x$	x	$0.20+x$

x は小さいと考えられるので、HA の平衡濃度は 0.10、 A^- の平衡濃度は 0.20 と近似できる。

したがって

$$K_a = \frac{x \times 0.20}{0.10} = \frac{0.20x}{0.10} = 2.0 \times 10^{-5}$$

x について解くと、 $x=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ となる。①と比べると、 H^+ の濃度は共通イオン効果により約 100 分の 1 に減少したことになる。

4-2 | 物質収支と電荷均衡

1) 物質収支 (mass balance)

系に加えられた物質は化学反応によって形が変わっても、その総和は加えた量と同じでなければならないことを示す。

2) 電荷均衡 (charge balance)

電気中性の原理 (electroneutrality principle) とも呼ばれ、溶液中の正電荷の総和と負電荷の総和は等しくなければならないことに基づく。

物質収支と電荷均衡は化学平衡の定量的取り扱いにおいて基礎となる化学量論的關係である。

例題 2 濃度が C_a である HCN 水溶液について物質収支と電荷均衡を示しなさい。

解

HCN の水溶液では次の平衡が成り立っている。



したがってシアン化物の物質収支は

$$C_a = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$$

溶液中の陽イオンは H^+ だけであり、陰イオンは CN^- と OH^- である。したがって電荷均衡は

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-]$$

例題 3 次の水溶液の物質収支及び電荷均衡を示しなさい。

- ① HCl (0.10 mol/L)
- ② NH_4Cl (0.10 mol/L)

解

① 水溶液では次の平衡が成り立っている。



$$\text{物質収支} \quad 0.10 \text{ mol/L} = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{電荷均衡} \quad [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

② NH_4Cl は強電解質で完全解離し、次の平衡が成り立っている。



化学種 NH_4Cl は事実上存在しないのでその濃度はゼロとする。

$$\text{物質収支} \quad 0.10 \text{ mol/L} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

$$\text{電荷均衡} \quad [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

問 2 次の溶液（濃度 C ）の物質収支と電荷均衡を示しなさい。

- ① HNO_3
- ② H_2S
- ③ H_3PO_4

解

- ① 質量均衡 $C = [\text{NO}_3^-]$
電荷均衡 $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$
- ② 質量均衡 $C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$
電荷均衡 $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$
- ③ 質量均衡 $C = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$
電荷均衡 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$

問 3 全濃度が C_b の CH_3COONa の水溶液について物質収支と電荷均衡を示しなさい。

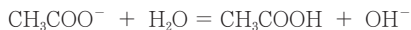
解

CH_3COONa は強電解質で完全解離する。



したがって $C_b = [\text{Na}^+]$

CH_3COO^- イオンは弱塩基として次のような平衡にある。



また、水の解離平衡によって



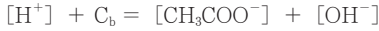
したがって質量均衡は

$$C_b = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

電荷均衡は

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

または



となる。

4-3 | pH の計算

水溶液の pH を計算するための基本式及び簡略式を以下に示す。

$$\text{強酸} \quad \text{pH} = -\log C_A \quad (1)$$

$$\text{弱酸} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_A) \quad (2)$$

$$\text{弱塩基} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log C_B \quad (3)$$

$$\text{強塩基} \quad \text{pH} = 14 + \log C_B \quad (4)$$

$$\text{緩衝溶液} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A} \quad (5)$$

$$\text{両性塩} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (6)$$

$$\text{弱酸の塩} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w C_A^-}{K_a}} \quad (7)$$

$$\text{弱塩基の塩} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{B^+}} \quad (8)$$

簡略式を用いて pH の計算をする際には、計算結果が簡略式を導く際に用いた仮定を満足していることを確認する必要がある。(7) 式を変形すると (3) 式に、(8) 式は (2) 式になることにも注意せよ。