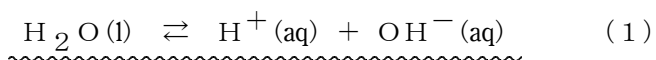


第12章 酸塩基平衡

§ 1. 水の解離平衡

[平衡反応]



[化学ポテンシャル]

$$\underline{\underline{\mu(\text{H}_2\text{O}, l) = \mu^*(\text{H}_2\text{O}, l) + RT \ln\{a(\text{H}_2\text{O}, l)\}}} \quad (2)$$

$$\underline{\underline{\mu(\text{H}^+, \text{aq}) = \mu^*(\text{H}^+, \text{aq}) + RT \ln\{a(\text{H}^+, \text{aq})\}}} \quad (3)$$

$$\underline{\underline{\mu(\text{OH}^-, \text{aq}) = \mu^*(\text{OH}^-, \text{aq}) + RT \ln\{a(\text{OH}^-, \text{aq})\}}} \quad (4)$$

[補足1] 液体の活量はモル分率，水溶液(電解質溶液)の活量は重量モル濃度である。水溶液中の水の活量は "1" である。

[補足2] 各イオンの量は，活量によって表わされている。しかしながら，低濃度では，活量は重量モル濃度に等しい。また，重量モル濃度と容量モル濃度は，水溶液の場合には，ほとんど等しい。したがって，この章では「活量」や「重量モル濃度」と等しい量として，「容量モル濃度 [mol/L]」を使うことにする。

[反応自由エネルギー]

$$\underline{\underline{\Delta G_r = \mu(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu(\text{OH}^-, \text{aq}) - \mu(\text{H}_2\text{O}, l)}} \quad (5)$$

[平衡条件]

$$\underline{\underline{\Delta G_r = 0}} \quad (6)$$

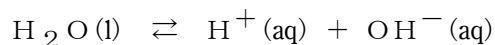
[平衡関係式]

$$\underline{\underline{K_w = \exp(-\Delta G_r^*/RT)}} \quad (7)$$

$$\underline{\underline{\Delta G_r^* \equiv \mu^*(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu^*(\text{OH}^-, \text{aq}) - \mu^*(\text{H}_2\text{O}, l)}} \quad (8)$$

$$\underline{\underline{K_w \equiv \{a(\text{H}^+, \text{aq})\}\{a(\text{OH}^-, \text{aq})\}}} \quad (9)$$

[問1] つぎの反応から $a(\text{H}^+, \text{aq})$ と $a(\text{OH}^-, \text{aq})$ との積を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-, \text{aq}) = -157.30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle\langle 1.009 \times 10^{-14} \rangle\rangle$$

[水溶液]

$$\underline{\underline{a(\text{H}^+, \text{aq}) a(\text{OH}^-, \text{aq}) = 1.00 \times 10^{-14}}} \quad (10)$$

[問2] つぎの場合について計算せよ。ここで，容量モル濃度は [] で囲んで表わす。

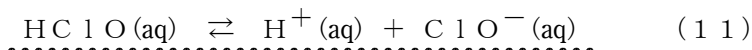
(a) $[\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のときの OH^- の濃度

(b) $[\text{OH}^-] = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のときの H^+ の濃度

(c) $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ のときの H^+ の濃度

$$\langle\langle 4.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}, 2.5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \rangle\rangle$$

§ 2. 酸の解離平衡

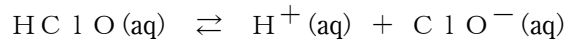


$$K_a = \exp(-\Delta G_r^*/RT) \quad (12)$$

$$\Delta G_r^* \equiv \mu^*(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu^*(\text{ClO}^-, \text{aq}) - \mu^*(\text{HClO}, \text{aq}) \quad (13)$$

$$K_a \equiv \frac{\{a(\text{H}^+, \text{aq})\}\{a(\text{ClO}^-, \text{aq})\}}{a(\text{HClO}, \text{aq})} \quad (14)$$

[問3] 次亜塩素酸(HClO)の解離反応について、その平衡定数を求めよ。

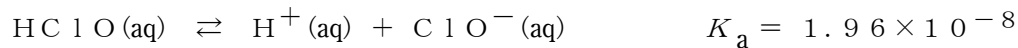


$$\Delta G_{f,298}^0(\text{HClO}, \text{aq}) = -80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ClO}^-, \text{aq}) = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle 1.96 \times 10^{-8} \rangle$$

[問4] 0.1 mol/Lの次亜塩素酸(HClO)溶液がある。この溶液のpHを求めよ。

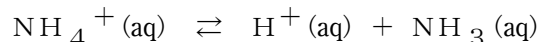


$$\langle 4.35 \rangle$$

[補足3] pHは次式で定義される。

$$\text{pH} \equiv -\log[\text{H}^+]$$

[問5] つぎの反応の平衡定数を求めよ。

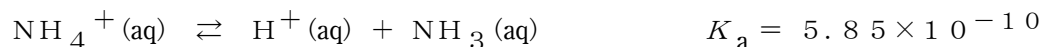


$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_4^+, \text{aq}) = -79.50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{aq}) = -26.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle 5.85 \times 10^{-10} \rangle$$

[問6] 0.1 mol/Lの塩化アンモニウム(NH₄Cl)溶液中のアンモニア濃度を求めよ。ただし、塩化アンモニウムを溶解すると、そのすべてが、NH₄⁺(アンモニウムイオン)とCl⁻イオンになる。生じたアンモニウムイオンから、つぎに示す平衡反応により、少量の水素イオンとアンモニアが生成する。



$$\langle 7.65 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \rangle$$

[補足4] $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$

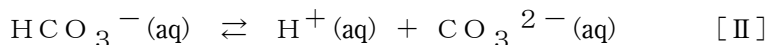
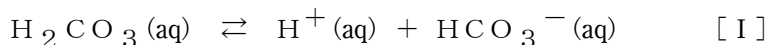
容量モル濃度 [mol/L] で表わした平衡定数

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

で、平衡定数の値がきわめて小さいので、アンモニウムイオン全量に対するアンモニアへの分解量は無視できる。したがって、 $[\text{NH}_4^+] \doteq 0.1 \text{ mol/L}$ である。生じたアンモニアの濃度を x とすると、 $[\text{NH}_3] = x$ である。水溶液中の水素イオン濃度は、水の解離平衡によって生じた水素イオン濃度とアンモニウムイオンの分解によって生じた水素イオン濃度の合計である。「水の解離平衡によって生じた水素イオン濃度」は「アンモニウムイオンの分解によって生じた水素イオン濃度」に比べて非常に小さいので、無視できる。したがって、「アンモニウムイオンの分解によって生じた水素イオン濃度」は、アンモニアの濃度にほとんど等しい。すなわち、 $[\text{H}^+] \doteq x$ である。以下の式からアンモニア濃度が計算できる。

$$K_a = \frac{x^2}{0.1}$$

[問7] つぎの反応について、それぞれの平衡定数を求めよ。



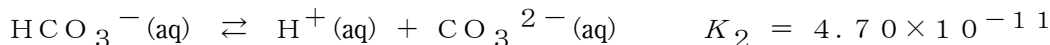
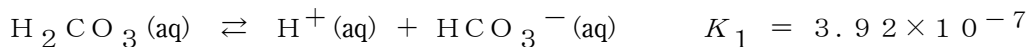
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) = -623.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) = -586.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) = -527.90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

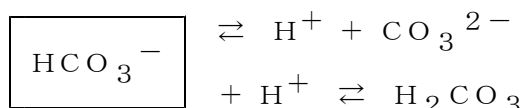
《 3.92×10^{-7} , 4.70×10^{-11} 》

[問8] 1 atmの二酸化炭素と平衡状態にある水の中には 0.034 mol/L の濃度まで二酸化炭素が溶解する。この溶解した二酸化炭素が、すべて炭酸(H_2CO_3)になっているとき、この水溶液のpHを求めよ。

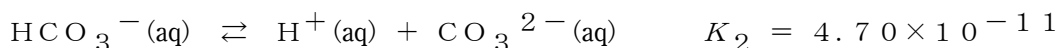
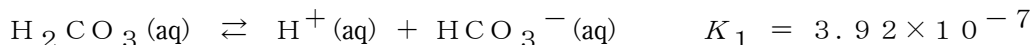


[ヒント: この溶液中では、 H_2CO_3 が大部分である。 HCO_3^- の生成量は僅かで、 CO_3^{2-} の生成量はほとんどない。 H^+ の生成量は、 HCO_3^- の生成量にほぼ等しい。したがって、 $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 0.034 \text{ mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = x \text{ mol/L}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = x \text{ mol/L}$ 《3.94》

[問9] 0.1 mol/L の炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)溶液のpHを求めよ。ただし、炭酸水素ナトリウムを溶解すると、 Na^+ イオンと HCO_3^- イオンが生成する。生成した HCO_3^- から H^+ と CO_3^{2-} を生じる。また、そのとき生じた H^+ は HCO_3^- と反応して、 H_2CO_3 が生じる。

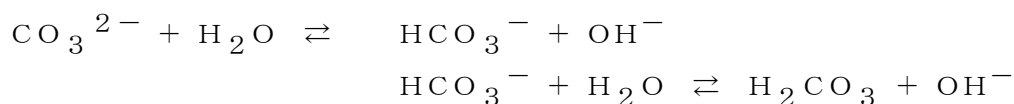


ただし、炭酸の平衡定数を下に示す。

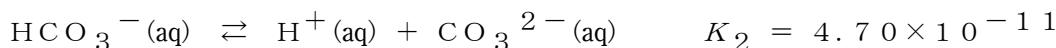
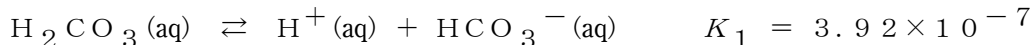


[ヒント: この溶液中では、 HCO_3^- が大部分である。 CO_3^{2-} の生成量は僅かで、 H_2CO_3 の生成量と、ほぼ等しい。 $[\text{HCO}_3^-] \approx 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = x \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = x \text{ mol/L}$ 《8.37》

[問10] 0.1 mol/L の炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)溶液のpHを求めよ。ただし、炭酸水素ナトリウムを溶解すると、 Na^+ イオンと CO_3^{2-} イオンが生成する。生成した CO_3^{2-} は H_2O と反応して、 HCO_3^- が生じる。その HCO_3^- は更に H_2O と反応して、 H_2CO_3 が生じる。

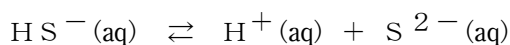
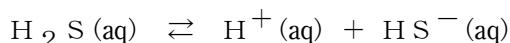


ただし、炭酸の平衡定数を下に示す。



[ヒント: この溶液中では、 CO_3^{2-} が大部分で、 HCO_3^- の生成はほんの僅かで、 H_2CO_3 はほとんど生成しない。したがって、 $[\text{CO}_3^{2-}] \approx 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = x \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-] = x \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 0 \text{ mol/L}$ 《11.66》

[問11] つぎの反応について、それぞれの平衡定数を求めよ。



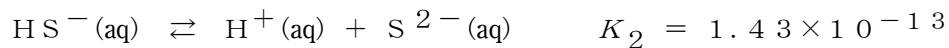
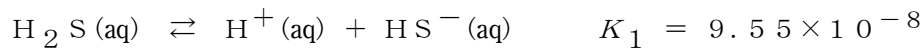
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{aq}) = -27.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{HS}^-, \text{aq}) = 12.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{S}^{2-}, \text{aq}) = 86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

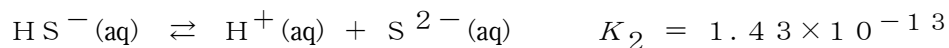
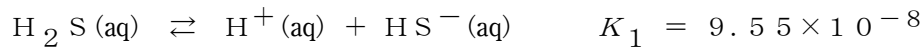
《 9.55×10^{-8} , 1.43×10^{-13} 》

[問12] 硫化水素ガス H_2S を 0.103 mol/L の濃度になるように溶解した。この溶液の pH を求めよ。



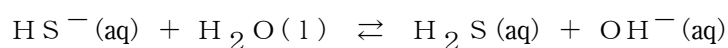
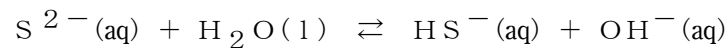
[ヒント: この溶液中では、 H_2S が大部分である。 HS^- の生成量は僅かで、 S^{2-} の生成量はほとんどない。 H^+ の生成量は、 HS^- の生成量にほぼ等しい。したがって、 $[\text{H}_2\text{S}] \doteq 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{HS}^-] = x \text{ mol/L}$, $[\text{S}^{2-}] \doteq 0 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = x \text{ mol/L}$ 《4.00》

[問13] 硫化水素ガス (H_2S) を水に吹き込むと、 H_2S のモル濃度が 0.103 mol/L になるまで溶け込む。 S^{2-} イオンの濃度を求めよ。



《 $1.4 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ 》

[問14] つぎの反応について、それぞれの平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{S}^{2-}, \text{aq}) = 86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{HS}^-, \text{aq}) = 12.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

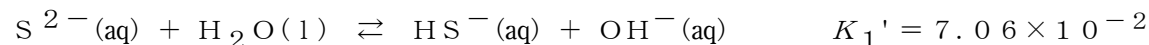
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-, \text{aq}) = -157.30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{aq}) = -27.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《 7.06×10^{-2} , 1.06×10^{-7} 》

[問15] (a) $\text{HS}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \quad K_2 = 1.43 \times 10^{-13}$

の平衡反応と



の平衡反応で、それらの平衡定数の積 ($K_2 \times K_1'$) が、水の解離反応の平衡定数 K_w ($= 1.00 \times 10^{-14}$) に等しくなる理由を考えよ。

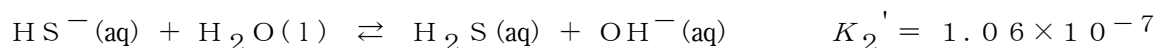
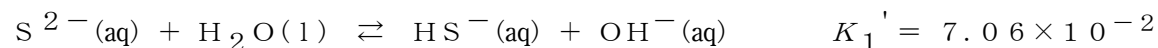
(b) $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq}) \quad K_1 = 9.55 \times 10^{-8}$

の平衡反応と

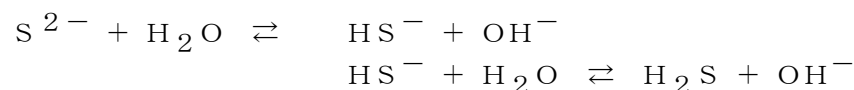


の平衡反応で、それらの平衡定数の積 ($K_1 \times K_2'$) が K_w に等しくなる理由を考えよ。

[問16] 硫化ナトリウム Na_2S を 0.103 mol/L の濃度になるように溶解した。この溶液の pH を求めよ。



[ヒント: 平衡反応は、



で、溶液中では S^{2-} が大部分であるが、 HS^- は『ある程度の量』が生成する。 H_2S はほとんど生成しない。 S^{2-} の濃度は HS^- の生成量だけ少ない。したがって、 $[\text{HS}^-] = x \text{ mol/L}$ とすると、 $[\text{S}^{2-}] \doteq (0.1 - x) \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{S}] \doteq 0 \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-] \doteq x \text{ mol/L}$ 《12.76》

§ 3. 塩基の解離平衡

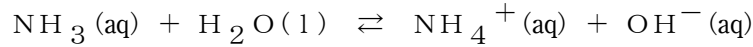


$$K_b = \exp(-\Delta G_r^*/RT) \quad (16)$$

$$\Delta G_r^* \equiv \mu^*(\text{NH}_4^+, \text{aq}) + \mu^*(\text{OH}^-, \text{aq}) - \{\mu^*(\text{NH}_3, \text{aq}) + \mu^*(\text{H}_2\text{O}, l)\} \quad (17)$$

$$K_b \equiv \frac{\{a(\text{NH}_4^+, \text{aq})\}\{a(\text{OH}^-, \text{aq})\}}{a(\text{NH}_3, \text{aq})} \quad (a(\text{H}_2\text{O}, l) = 1) \quad (18)$$

[問17] つぎの反応について平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{aq}) = -26.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

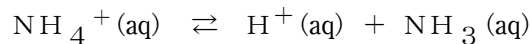
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_4^+, \text{aq}) = -79.50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

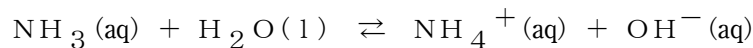
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-, \text{aq}) = -157.30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《 1.72×10^{-5} 》 (参考: 文献値は 1.74×10^{-5})

[問18] アンモニウムイオンの平衡反応

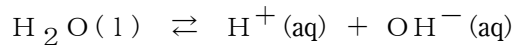


の平衡定数 K_a は 5.85×10^{-10} で、アンモニアの平衡反応



の平衡定数 K_b は 1.72×10^{-5} である。

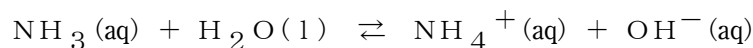
K_a と K_b の積を求めると 1.0×10^{-14} となり、水の解離平衡反応



の平衡定数 K_w 1.00×10^{-14} に等しい。この理由を考えよ。

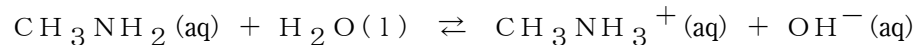
[問19] 0.1 mol/L の濃度にアンモニウム(NH_3)を溶解した溶液中のアンモニウムイオンの濃度と、その溶液の pH を求めよ。

ただし、アンモニアの平衡反応



の平衡定数 K_b は 1.72×10^{-5} である。 《 $1.31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 11.12 》

[問20] 弱塩基であるメチルアミン(CH_3NH_2)の平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{aq}) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

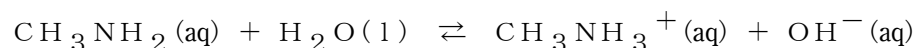
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{NH}_3^+, \text{aq}) = -40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{OH}^-, \text{aq}) = -157.30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《 4.34×10^{-4} 》

[問21] メチルアミン(CH_3NH_2)の濃度が 0.1 mol/L である溶液を調製した。平衡状態での CH_3NH_3^+ イオンの濃度と、その溶液の pH を求めよ。

ただし、メチルアミンの平衡反応



の平衡定数は 4.34×10^{-4} である。 《 $6.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 11.82 》

