

第5章 酸, 塩基および塩

[この章の学習目標] 酸と塩基に関する知識

(1) 酸と塩基の定義

酸 (acid) , 塩基 (base)

アーレニウス (Arrhenius) の定義, H^+ の遊離, OH^- の遊離

ブレンステッド (Brønsted) - ローリー (Lowry) の定義, H^+ (proton) 供与体, H^+ 受容体

ルイス (Lewis) の定義, 電子対 (electron pair) 受容体, 電子対供与体

[問1] 一致する欄に“○”を, そうではない欄に“×”を書いて, つぎの表を完成せよ。ただし, A : アーレニウスの定義, B-L : ブレンステッド-ローリーの定義, L : ルイスの定義を表す。

	酢酸イオン (例)	NH_3	Fe^{3+}	BF_3	CN^-	NH_4^+	HCN
Aの酸	×						
Aの塩基	×						
B-Lの酸	×						
B-Lの塩基	○						
Lの酸	×						
Lの塩基	○						

(2) 水素イオン濃度, 水酸化物イオン濃度とpH

$$pH \equiv -\log[H^+] \quad \dots\dots (1)$$

$$K_w \equiv [H^+][OH^-] \quad \dots\dots (2)$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ C) \quad \dots\dots (3)$$

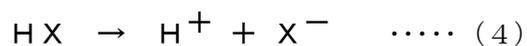
[問2] 酢酸(CH_3COOH)濃度 0.1 mol/L の溶液に含まれている水素イオン濃度 $[H^+]$ は, $1.65 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。この溶液のpHを求めよ。 《 2.78 》

[問3] アンモニア(NH_3)濃度 1 mol/L の溶液に含まれている水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は, $4.19 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。この溶液のpHを求めよ。 《 11.62 》

[問4] pHが3.6の溶液がある。この溶液中の $[H^+]$ と $[OH^-]$ を求めよ。
《 $[H^+] = 2.51 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[OH^-] = 3.98 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 》

(3) 強酸の溶液

強酸



[問5] つぎの溶液のpHを求めよ。

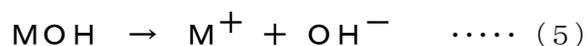
(a) 塩酸(HCl)濃度0.01mol/Lの溶液

(b) 硝酸(HNO₃)濃度0.001mol/Lの溶液

《 2.0, 3.0 》

(4) 強塩基の溶液

強塩基



[問6] つぎの溶液のpHを求めよ。

(a) 水酸化ナトリウム(NaOH)濃度0.01mol/Lの溶液

(b) 水酸化カリウム(KOH)濃度0.001mol/Lの溶液

《 12.0, 11.0 》

(5) 共役の酸と塩基



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \dots\dots (7)$$



$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \quad \dots\dots (9)$$

$$K_a \times K_b = K_w \quad \dots\dots (10)$$

[問7] K_a と K_b の積が K_w になることを確かめよ。[問8] アンモニアの平衡反応($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$)の平衡定数 K_b は,

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

で表され、 K_b の値は 1.74×10^{-5} である。

アンモニウムイオンの平衡反応

の平衡定数 K_a を式で表し、 K_a の値を求めよ。

$$\langle K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}, 5.75 \times 10^{-10} \rangle$$

(6) 弱酸, 弱塩基の溶液

弱酸溶液



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \cdots \cdots (12)$$

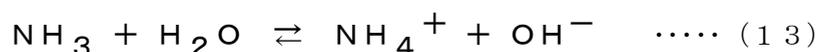
[問9] つぎの溶液のpHを求めよ。

(a) フッ化水素(HF) 0.1 mol/Lの溶液 (フッ化水素の K_a の値は 6.76×10^{-4})

(b) 酢酸(CH_3COOH) 0.1 mol/Lの溶液 (酢酸の K_a の値は 2.75×10^{-5})

[ヒント:(a)では F^- の生成は僅かで, $[\text{H}^+] \doteq [\text{F}^-]$ であり, (b)では CH_3COO^- の生成は僅かで, $[\text{H}^+] \doteq [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ であること] 《2.10, 2.78》

弱塩基溶液



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \cdots \cdots (14)$$

[問10] つぎの溶液のpHを求めよ。

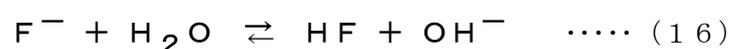
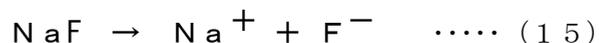
(a) アンモニア(NH_3) 0.1 mol/Lの溶液 (アンモニアの K_b の値は 1.74×10^{-5})

(b) メチルアミン(CH_3NH_2) 0.1 mol/Lの溶液 (メチルアミンの K_b の値は 4.37×10^{-4})

[ヒント:(a) NH_4^+ , (b) CH_3NH_3^+ の生成は僅かであること] 《11.12, 11.81》

(7) 弱酸塩, 弱塩基塩の溶液

弱酸塩溶液



$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \quad \cdots \cdots (17)$$

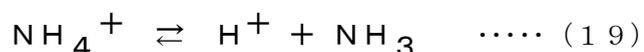
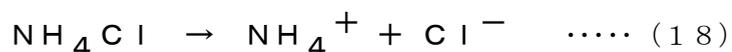
[問11] つぎの溶液のpHを求めよ。

(a) フッ化ナトリウム(NaF) 0.1 mol/Lの溶液 (フッ化水素の K_a の値は 6.76×10^{-4})

(b) 酢酸ナトリウム(CH_3COONa) 0.1 mol/Lの溶液 (酢酸の K_a の値は 2.75×10^{-5})

[ヒント:(a)HF, (b) CH_3COOH の生成は僅かであること] 《8.09, 8.78》

弱塩基塩溶液



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \cdots \cdots (20)$$

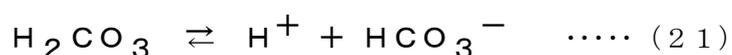
[問12] つぎの溶液のpHを求めよ。

(a) 塩化アンモニウム(NH_4Cl) 0.1 mol/Lの溶液 (アンモニアの K_b の値は 1.74×10^{-5})

(b) メチルアミン塩酸塩($\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$) 0.1 mol/Lの溶液 (メチルアミンの K_b の値は 4.37×10^{-4})

[ヒント:(a) NH_3 , (b) CH_3NH_2 の生成は僅かであること] 《5.12, 5.82》

(8) 二塩基酸の溶液



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \cdots (22)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \cdots (24)$$

[問13] 1気圧の二酸化炭素と平衡にある水には0.032 mol/Lの炭酸 (H_2CO_3) が存在する。この溶液のpHを求めよ。炭酸の第1段階の酸解離定数 (K_{a1}) は 4.47×10^{-7} , 第2段階目の酸解離定数 (K_{a2}) は 4.68×10^{-11} である。 [ヒント: H_2CO_3 が大部分, HCO_3^- はほんの僅か, CO_3^{2-} はほとんど零] 《3.92》

[問14] 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, 炭酸の第1段階の酸解離定数 (K_{a1}) は 4.47×10^{-7} , 第2段階目の酸解離定数 (K_{a2}) は 4.68×10^{-11} である。 [ヒント: H_2CO_3 と CO_3^{2-} は, ほぼ等しい濃度] 《8.34》

[問15] 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, 炭酸の第1段階の酸解離定数 (K_{a1}) は 4.47×10^{-7} , 第2段階目の酸解離定数 (K_{a2}) は 4.68×10^{-11} である。 [ヒント: CO_3^{2-} が大部分, HCO_3^- はほんの僅か, H_2CO_3 はほとんど零] 《11.67》



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \cdots (26)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad \cdots (28)$$

[問16] 硫化水素ガス (H_2S) を0.1 mol/Lの濃度になるまで溶解した。この溶液のpHを求めよ。ただし, 硫化水素の第1段階目の酸解離定数 (K_{a1}) は 9.55×10^{-8} , 第2段階目の酸解離定数 (K_{a2}) は 1.20×10^{-15} である。 [ヒント: CO_2 を溶解したときと同じ条件] 《4.01》

[問17] 硫化ナトリウム (Na_2S) 0.1 mol/Lと塩酸 (HCl) 0.1 mol/Lを含む溶液のpHを求めよ。ただし, 硫化水素の第1段階目の酸解離定数 (K_{a1}) は 9.55×10^{-8} , 第2段階目の酸解離定数 (K_{a2}) は 1.20×10^{-15} である。 [ヒント: NaHCO_3 を溶解したときと同じ条件] 《10.97》

[問18] 硫化ナトリウム (Na_2S) を0.1 mol/L含む溶液のpHを求めよ。ただし, 硫化水素の第1段階目の酸解離定数 (K_{a1}) は 9.55×10^{-8} , 第2段階目の酸解離定数 (K_{a2}) は 1.20×10^{-15} である。 《12.99》
[注意: Na_2CO_3 を溶解したときの場合を当てはめてみたいが, この溶液の場合には, K_{b2} ($= K_w/K_{a2}$) の値から推測して, S^{2-} の濃度に対して HS^- の濃度は無視できない程度に大きい。 H_2S の存在については無視できる。 S^{2-} の濃度は0.1 mol/Lではなくて, 0.1 mol/Lから HS^- の濃度分だけ少ない。]

[補足1] $\text{p}K_a \equiv -\log(K_a)$

$\text{p}K_b \equiv -\log(K_b)$

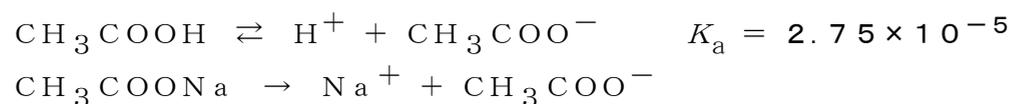
で定義される $\text{p}K_a$, $\text{p}K_b$ で解離定数が表わされることが多い。 $\text{p}K_a = 7.02$ であれば, $K_a = 9.55 \times 10^{-8}$ であり, $\text{p}K_b = 4.76$ であれば, $K_b = 1.74 \times 10^{-5}$ であることを確かめよ。

(9) 共役酸塩基溶液とpHの緩衝作用

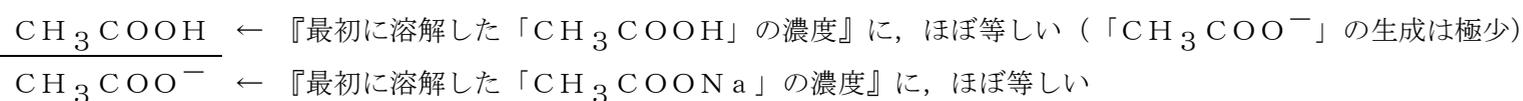
CH₃COOH, CH₃COONa, 共役酸塩基溶液

[問19] 0.02 mol/Lの酢酸 (CH₃COOH) と, 0.1 mol/Lの酢酸ナトリウムを含む水溶液のpHを求めよ。ただし, 酢酸の K_a は 2.75×10^{-5} である。《5.26》

[補足2] 「CH₃COOH」と「CH₃COONa」を溶解した共役酸塩基溶液では,



この場合には,



から, 次式により, 水素イオン濃度を求める。

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

[問20] 0.02 mol/Lのアンモニア (NH₃) と, 0.1 mol/Lの塩化アンモニウム (NH₄Cl) を含む水溶液のpHを求めよ。ただし, アンモニアの K_b は 5.75×10^{-10} である。《8.54》

[補足3] 「NH₃」と「NH₄Cl」を溶解した共役酸塩基溶液では, つぎの関係から求める。



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

緩衝作用, 緩衝溶液

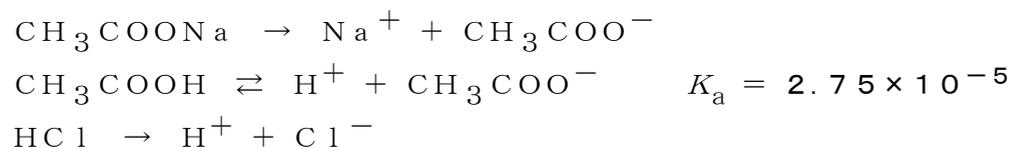
[問21] (a) 0.02 mol/Lの酢酸, 0.1 mol/Lの酢酸ナトリウム, および塩酸 (HCl) 濃度が0.001 mol/Lになるように塩酸を加えた溶液のpHを求めよ。ただし, 酢酸の K_a の値は 2.75×10^{-5} である。

(b) 5.50×10^{-6} mol/Lの塩酸溶液 (この溶液のpHは, 5.26である) に, 更に, 塩酸を0.001 mol/Lの濃度の分だけ更に加えたとき, この溶液のpHを求めよ。

(c) 緩衝溶液 (0.02 mol/Lの酢酸と0.1 mol/Lの酢酸ナトリウムの混合溶液) に塩酸を加えた場合にはpHの緩衝作用があり, そうでない溶液 (塩酸溶液) では緩衝作用がないことを確かめよ。

《5.23, 3.00, 5.26→5.23 と 5.26→3.00 の違いに注目》

[補足4] 酢酸-酢酸ナトリウム溶液に塩酸を加えた場合には,



この場合には,



であるから, 『減少したH⁺の濃度相当分』を未知数として, 次式により求める。

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

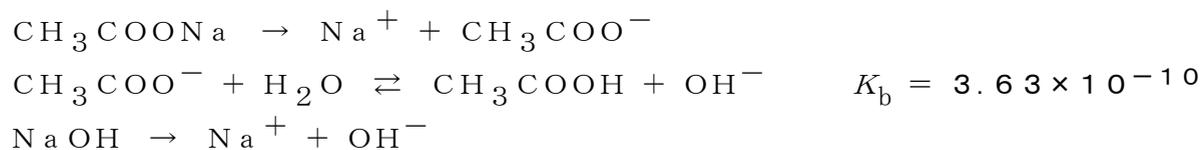
[問22] (a) 0.02 mol/Lの酢酸 (CH₃COOH), 0.1 mol/Lの酢酸ナトリウム (CH₃COONa), および水酸化ナトリウム (NaOH) 濃度が0.001 mol/Lになるように水酸化ナトリウムを加えた溶液のpHを求めよ。ただし, 酢酸のK_aの値は2.75 × 10⁻⁵である。

(b) 5.50 × 10⁻⁶ mol/Lの塩酸溶液 (この溶液のpHは, 5.26である) に, 水酸化ナトリウム濃度が0.001 mol/Lになるように水酸化ナトリウムを加えたとき, この溶液のpHを求めよ。

(c) 緩衝溶液 (この場合には, 酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液) に水酸化ナトリウムを加えた場合にはpHの緩衝作用があり, そうでない溶液 (この場合には, 塩酸溶液) では緩衝作用がないことを確かめよ。

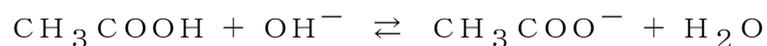
《5.28, 11.00, 5.26 → 5.28 と 5.26 → 11.00 の違いに注目》

[補足5] 酢酸-酢酸ナトリウム溶液に水酸化ナトリウムを加えた場合には,



この場合には,

$\underline{\text{OH}^-}$ ← 『最初に溶解した「NaOH」の濃度』 - 『(下に示す平衡反応により) 減少したOH⁻の濃度相当分』



$\underline{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ ← 『最初に溶解した「CH₃COONa」の濃度』 + 『減少したOH⁻の濃度相当分』

$\underline{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ← 『最初に溶解した「CH₃COOH」の濃度』 - 『減少したOH⁻の濃度相当分』

であるから, 『減少したOH⁻の濃度相当分』を未知数として, 次式により求める。

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

(10) pH指示薬(pH indicator)

メチルオレンジ (methyl orange)

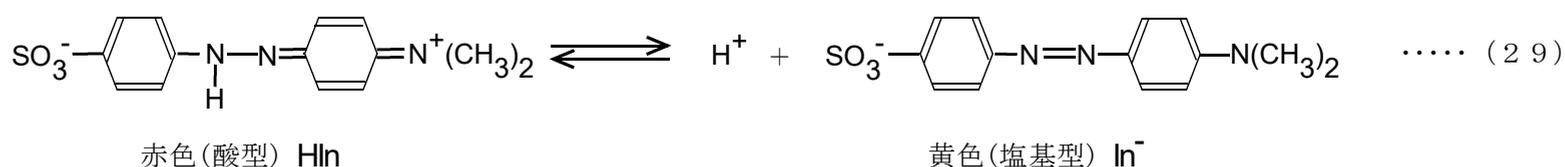
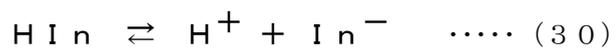


図1. メチルオレンジ



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots\dots (31)$$

[問23] メチルオレンジの酸解離定数 K_aは 2 × 10⁻⁴ であり, 酸性側は赤色, アルカリ性側は黄色である。

(a) pHが3.0のとき (すなわち, [H⁺]=1.0 × 10⁻³ mol/Lのとき), [HIn] と [In⁻] の比は, 1 : 0.20 であることを確かめよ。

(b) この時の溶液の色は, [HIn] が圧倒的に多いので, 赤色であることを確認せよ。

(c) pHが4.0のとき, [HIn] と [In⁻] の比を求め, この時の溶液の色を示せ。

(d) pHが5.0のとき, [HIn] と [In⁻] の比を求め, この時の溶液の色を示せ。

(e) pHが6.0のとき, [HIn] と [In⁻] の比を求め, この時の溶液の色を示せ。

(f) [HIn] と [In⁻] が等しい時, 溶液の色は中間色の橙色である。このときのpHはいくつか。

《 [HIn] : [In⁻] = 1 : 2 で橙色, [HIn] : [In⁻] = 1 : 20 でほぼ黄色, [HIn] : [In⁻] = 1 : 200 で黄色, pH = 3.7 》

[補足6] メチルオレンジを HI n で表す。その平衡反応と平衡定数は、



この平衡定数の式を変形すると、 $[\text{I n}^-] = K_a [\text{HI n}] / [\text{H}^+]$ となる。 $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ の比を取ると、

$$\begin{aligned} [\text{HI n}] : [\text{I n}^-] &= [\text{HI n}] : \frac{K_a [\text{HI n}]}{[\text{H}^+]} \\ &= 1 : \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

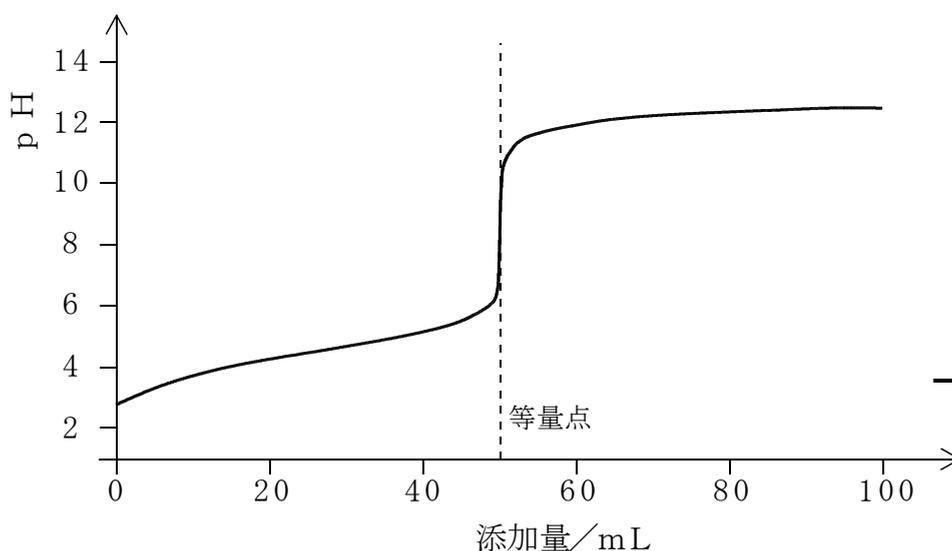
[問24] ニュートラルレッド (酸性側： HI n (赤色), アルカリ性側： I n^- (黄色)) の酸解離定数 K_a は 4×10^{-8} である。

- (a) $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ の比が $10 : 1$ のときの溶液の pH とその溶液の色を求めよ。
 - (b) $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ が等しいときの溶液の pH とその溶液の色を求めよ。
 - (c) $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ の比が $1 : 10$ のときの溶液の pH とその溶液の色を求めよ。
- 《 pH=6.4 で赤色, pH=7.4 で中間色の橙色, pH=8.4 で黄色 》

[問25] チモールブルー (酸性側： HI n (黄色), アルカリ性側： I n^- (青色)) の酸解離定数 K_a は 6×10^{-10} である。

- (a) $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ の比が $10 : 1$ のときの溶液の pH とその溶液の色を求めよ。
 - (b) $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ が等しいときの溶液の pH とその溶液の色を求めよ。
 - (c) $[\text{HI n}]$ と $[\text{I n}^-]$ の比が $1 : 10$ のときの溶液の pH とその溶液の色を求めよ。
- 《 pH=8.2 で黄色, pH=9.2 で中間色の緑色, pH=10.2 で青色 》

[問26] 左下の図は、 0.1 mol/L の酢酸 (CH_3COOH) 溶液 50 mL に、ビュレットを使って 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を加えていったときの pH の変化である。横軸は加えた NaOH 溶液の量、縦軸は pH の値である。等量点 (酢酸と水酸化ナトリウムがモル比で、 $1 : 1$ の割合になった点) で pH は大きく変化する。この等量点で、溶液の色が変わるように、溶液に指示薬を加えておく。さて、どの指示薬を加えておくと、この等量点で変色するか？



指示薬	酸 \leftrightarrow 塩基	K_a
thymol blue	赤 \leftrightarrow 黄	2×10^{-2}
methyl yellow	赤 \leftrightarrow 黄	6×10^{-4}
methyl orange	赤 \leftrightarrow 黄	2×10^{-4}
bromophenol blue	黄 \leftrightarrow 青	8×10^{-5}
bromocresol green	黄 \leftrightarrow 青	1.2×10^{-5}
methyl red	赤 \leftrightarrow 黄	1.0×10^{-5}
chlorophenol red	黄 \leftrightarrow 赤	6×10^{-7}
bromocresol purple	黄 \leftrightarrow 紫	4×10^{-7}
bromothymol blue	黄 \leftrightarrow 青	5×10^{-8}
neutral red	赤 \leftrightarrow 黄	4×10^{-8}
phenol red	黄 \leftrightarrow 赤	1.0×10^{-8}
thymol blue	黄 \leftrightarrow 青	6×10^{-10}
phenolphthalein	無 \leftrightarrow 赤	2×10^{-10}
thymolphthalein	無 \leftrightarrow 青	1.0×10^{-10}
alizarin yellow R	黄 \leftrightarrow 紫	8×10^{-12}