

化学平衡 04 pH と緩衝液

A. 水のイオン積

水もごくごくわずかですが電離をします。純水中には、わずかですが水素イオン（正しくはオキシニウムイオン）と水酸化物イオンが存在し、次のような電離平衡に達しています。



この平衡定数を K とすると $K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ ですが、

水の電離度は非常に小さいので、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなすことができ、

$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$ とおくと、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] (\text{mol/L})^2$ となります。

この K_w を **水のイオン積** といい、 25°C では $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ です。

純水や中性の水溶液では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ なので、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ となります。

B. 水素イオン指数 pH

水溶液の液性（酸性・中性・塩基性）の程度は、 $[\text{H}^+]$ の大小で判断できます。

酸性溶液： $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$

中性溶液： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

塩基性溶液： $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

しかし、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の値は純水や希薄溶液では小さいので、

扱いやすい値とするために逆数 $\frac{1}{[\text{H}^]}$ の常用対数を用います。

これを水素イオン指数 pH といいます。

よって、

$$\text{pH} = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log_{10} [\text{H}^+] \Leftrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

となります。

例題

(1) 15°C において、 0.10 mol/L の酢酸の電離度は 0.016 である。

この酢酸水溶液の pH を求めよ。ただし、 $\log_{10} 1.6 = 0.20$ とする。

(2) 25°C における酢酸の電離定数は $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。

0.10 mol/L の酢酸の pH を求めよ。

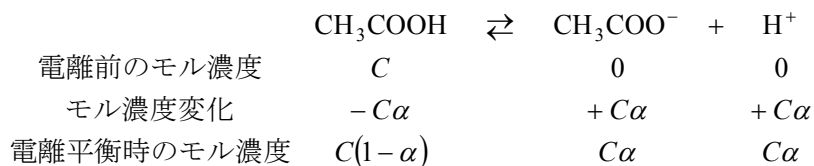
ただし、電離度は十分小さい。また、 $\log_{10} 1.8 = 0.26$ とする。

解答

(1) 2.8 (2) 2.9

解説

(1)



これと $C = 0.10 \text{ mol/L}$, $\alpha = 0.016$ より,

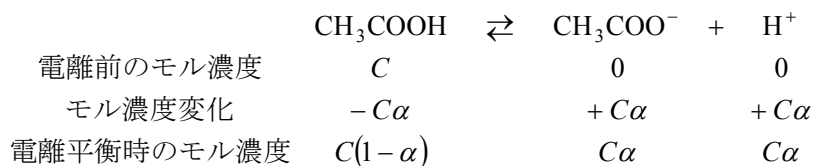
$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0.10 \times 0.016 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

よって,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(1.6 \times 10^{-3}) \\ &= 3 - \log_{10} 1.6 \\ &= 2.8 \end{aligned}$$

(2)

酢酸の電離度を α とすると,



よって, α が十分小さいとき,

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} \\ &\approx \frac{(C\alpha)^2}{C} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \end{aligned}$$

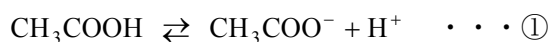
$$\text{より, } [\text{H}^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.10 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.8^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ゆえに,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}\left(1.8^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3}\right) \\ &= 3 - \frac{1}{2} \log_{10} 1.8 \\ &= 2.87 \\ &\approx 2.9 \end{aligned}$$

C. 緩衝液と緩衝作用

弱酸とその塩または弱塩基とその塩の混合溶液に酸や塩基を少量加えても pH があまり変化しません。このような作用を**緩衝作用**といい、緩衝作用をもつ溶液を**緩衝液**といいます。たとえば、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液は入試頻出の緩衝液ですが、それぞれ水溶液中で次のように電離しています。



酢酸の電離度は、通常、非常に小さいので、式①の平衡は大きく左に片寄っていて、水溶液中ではほとんどが CH_3COOH 分子として存在しています。

一方、酢酸ナトリウムはほとんど完全に電離し、 CH_3COO^- と H^+ に分かれて存在しています。したがって、これらの溶液を混合すると、酢酸イオンが高濃度で存在することになり、式①の平衡はさらに左へ移動します。

したがって、電離度が小さい酢酸がさらに電離していない状態になるので、酢酸は電離していないと見なしてよいこととなります。

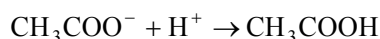
その結果、溶液中の酢酸イオンはすべて酢酸ナトリウム由来となります。

つまり、 C_1 mol/L の酢酸と C_2 mol/L の酢酸ナトリウムを含む溶液中では、

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2$ mol/L としてよいこととなります。

水溶液に酸 (H^+) を加えたときの緩衝作用

水溶液中に数多く存在する CH_3COO^- が加えた H^+ と反応し、 CH_3COOH になります。

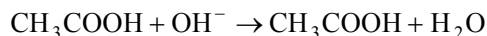


したがって、

- ・ pH はほとんど変化しない。
- ・ 加えた H^+ の分だけ酢酸の濃度が増加し、酢酸イオンの濃度が減少するとしてよい。ということになります。

水溶液に塩基 (OH^-) を加えたときの緩衝作用

水溶液中に数多く存在する CH_3COOH が、中和反応し、 CH_3COO^- に変化します。



したがって、

- ・ pH はほとんど変化しない。
- ・ 加えた OH^- の分だけ酢酸の濃度が増加し、酢酸イオンの濃度が減少するとしてよい。ということになります。

補足：弱酸とその塩または弱塩基とその塩だけが緩衝液というわけではない。

滴定曲線で pH 変化が小さい曲線部分の溶液は緩衝液です。

たとえば、塩酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したときの滴定曲線では、pH1～2 および pH12～13 にかけて曲線の傾き (pH 変化) が非常にゆるやかになっています。

これは NaOH (塩基) を加えても pH が変化しにくいことを意味しています。

また、滴定曲線の水酸化ナトリウム水溶液の体積を減少させていく方向で見ると、NaOH (塩基) を減らしても、pH が変化しにくいことを意味しています。

NaOH (塩基) を減らすことは HCl (酸) を加えることと同じですから、これは HCl (酸) を加えても pH が変化しにくいことを意味しています。

したがって、pH1～2 および pH12～13 の溶液は緩衝作用があります。

中和反応式は $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ で、

pH1～2 の溶液は、

NaOH に対し過剰の HCl が中和反応したものですから、

この溶液は、「塩化ナトリウム-塩酸緩衝液」緩衝液ということになります。

pH12～13 の溶液は、

HCl に対し過剰の NaOH が中和反応したものですから、

この溶液は「塩化ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝液」ということになります。

ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>

バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>