

9. 酸と塩基の反応

123. pH

③

pH3 の塩酸を 10^5 倍にうすめたときの溶液の水素イオン濃度を求めてみよう。
(130(5)と関連)

解法 1

・ 25°C の水のイオン積は常に $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ である。

・ pH3 の塩酸 HClaq の濃度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。

これを 10^5 倍にうすめると、その濃度は $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ になる。

つまり、HCl の電離による $[\text{H}^+]$ は $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ となる。

・ 一方、この溶液の溶媒 H_2O の電離による $[\text{H}^+]$ を $x \text{ mol/L}$ とすると、
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ mol/L}$ である。

よって、

$$\begin{aligned} \text{全}[\text{H}^+] &= x + 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}, \quad [\text{OH}^-] = x \text{ mol/L} \text{ より}, \\ K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x + 1.0 \times 10^{-8}) \cdot x = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \end{aligned}$$

$$\therefore x^2 + 1.0 \times 10^{-8}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(1.0 \times 10^{-8})^2 + 4.0 \times 10^{-14}}}{2} \\ &= \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{401 \times 10^{-16}}}{2} \\ &\approx \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm 2.0 \times 10^{-7}}{2} \\ &= 0.95 \times 10^{-7}, -1.05 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$x > 0$ より、

$$x = 0.95 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ゆえに、 $[\text{H}^+]$ の全濃度 $= 0.95 \times 10^{-7} + 1.0 \times 10^{-8} = 1.05 \times 10^{-7} \approx 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

解き方のまとめ

全 $[\text{H}^+] =$ 強酸の電離による水素イオン濃度 a + 水の電離による水素イオン濃度 x

$[\text{OH}^-] =$ 水の電離による水酸化物イオン濃度 x

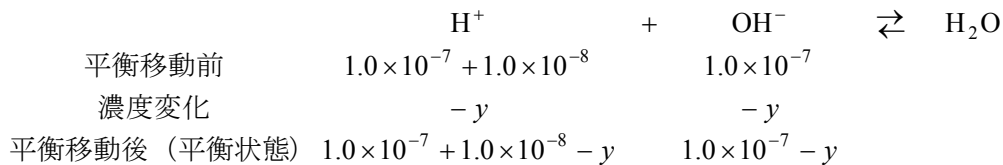
25°C の水のイオン積は常に $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$

より、

$$(x + a) \cdot x = 1.0 \times 10^{-14}$$

解法 2

25°Cで電離平衡状態にある純水 ($[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) に
塩酸を濃度が $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ になるように加えたときの平衡移動後の状態と同じだから、



25°Cの水のイオン積 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ より、

$$(1.0 \times 10^{-7} + 1.0 \times 10^{-8} - y)(1.0 \times 10^{-7} - y) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$(1.1 \times 10^{-7} - y)(1.0 \times 10^{-7} - y) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$y^2 - 2.1 \times 10^{-7}y + 1.1 \times 10^{-14} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$y^2 - 2.1 \times 10^{-7}y + 0.1 \times 10^{-14} = 0$$

$$y = \frac{2.1 \times 10^{-7} \pm \sqrt{4.41 \times 10^{-14} - 0.4 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$= \frac{2.1 \times 10^{-7} \pm \sqrt{4.01 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$\approx \frac{2.1 \times 10^{-7} \pm \sqrt{4.00 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$= \frac{2.1 \times 10^{-7} \pm 2.0 \times 10^{-7}}{2}$$

$$= 0.05 \times 10^{-7}, 2.05 \times 10^{-7}$$

$0 \leq y \leq 1.0 \times 10^{-7}$ より、

$$y = 0.05 \times 10^{-7}$$

よって、

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} + 1.0 \times 10^{-8} - 0.05 \times 10^{-7} = 1.05 \times 10^{-7} \approx 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

125. 中和滴定

酸（硫酸）と塩基（アンモニア・水酸化ナトリウム水溶液）の中和反応だから、硫酸に吸収されたアンモニアの物質量を x とし、中和の公式を適用すればよい。

$$2 \text{ 価} \times \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq のモル濃度} \times \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq の体積} \\ = 1 \text{ 価} \times \text{NH}_3 \text{ の物質量} + 1 \text{ 価} \times \text{NaOHaq のモル濃度} \times \text{NaOHaq の体積}$$

より、

$$2 \times 0.300 \times \frac{40}{1000} = 1 \times x + 1 \times 0.20 \times \frac{20}{1000}$$

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

よって、吸収されたアンモニアは $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

ゆえに、その標準状態換算体積は、

$$22.4 \times 2.0 \times 10^{-2} = 0.448 \approx 0.45\text{L} \quad \dots \text{(答)}$$

127. 食酢の濃度決定

(6)

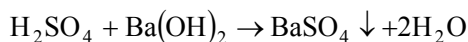
(5)より、 $\frac{13.5}{19.2} \text{ mol}$ だから、分母、分子とも質量 g に換算してから、100%をかければよい。

器具の乾燥をする上での注意

ホールピペット、メスフラスコ、ビュレットなど測定精度が要求される器具の乾燥は、膨張や収縮により精度が狂うのを避けるため、室温で自然に乾燥させなければならない。メスシリンダーやビーカーの目盛は目安程度なので温熱乾燥機を用いても問題ない。

129. 強酸の混合溶液の滴定

H_2SO_4 と $\text{Ba}(\text{OH})_2$ が反応すると、 BaSO_4 の白色沈殿が生成する。



よって、

1mol の H_2SO_4 が過剰量の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と反応すると BaSO_4 が 1mol、すなわち 233g 生成する。

混合水溶液中の H_2SO_4 のモル濃度を x とすると、 H_2SO_4 の物質量は、 $x \times \frac{100}{1000}$ mol であり、

このとき生成した BaSO_4 は 3.5g だったから、

$$\frac{x \times \frac{100}{1000} \text{ mol}}{3.5 \text{ g}} = \frac{1 \text{ mol}}{233 \text{ g}} \quad \dots \textcircled{1} \quad \text{より、} \quad x = 0.150$$

よって、混合溶液中の H_2SO_4 のモル濃度は、0.15mol/L ……(答)

混合水溶液 10mL と水酸化ナトリウム水溶液の反応は、

酸（塩酸・硫酸）と塩基（水酸化ナトリウム水溶液）の中和反応だから、

問題 125 と同様、中和の公式

$$1 \text{ 価} \times \text{HCl のモル濃度} \times \text{混合水溶液の体積} + 2 \text{ 価} \times \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の物質質量} \\ = 1 \text{ 価} \times \text{NaOHaq のモル濃度} \times \text{NaOHaq の体積}$$

を適用すれば、HCl のモル濃度が求められる。

混合水溶液 100mL 中の H_2SO_4 の物質量は、 $\textcircled{1}$ より、 $x \times \frac{100}{1000} = \frac{3.5}{233}$ mol だから、

混合水溶液 10mL 中の H_2SO_4 の物質量は、 $\frac{3.5}{233} \times \frac{1}{10}$ mol である。

HCl のモル濃度を y mol/L とすると、

より、

$$1 \times y \times \frac{10}{1000} + 2 \times \frac{3.5}{233} \times \frac{1}{10} = 1 \times 0.10 \times \frac{47}{1000}$$

$$\therefore y = 0.169$$

よって、混合溶液中の HCl のモル濃度は、0.17mol/L ……(答)

130. 濃度と pH

(4)

$$[\text{H}^+] = 10^{-3.52} = 10^{-4} \cdot 10^{0.48}$$

$$10^{0.48} = t \text{ とおくと } \log t = 0.48$$

$$0.48 = \log 3 \text{ より } t = 3$$

よって,

$$[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-4}$$

硫酸は 2 価の酸だから,

$$\text{求める濃度は } \frac{3 \times 10^{-4}}{2} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \dots \text{(答)}$$

132. 二酸化炭素の定量 (逆滴定)

(3)

操作 2, 操作 3 の反応は, 酸 ($\text{CO}_2 \cdot \text{HCl}$) と塩基 (NaOH) の反応だから,
中和の公式を適用すればよい。

CO_2 からは, 2 価の酸 H_2CO_3 が生じるから,

CO_2 の物質量を $x \text{ mol}$ とすると,

$$2 \times x + 1 \times 0.10 \times \frac{38}{1000} \times \frac{50 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 2 \times 8.0 \times 10^{-2} \times \frac{50}{1000}$$

$$\therefore x = 2.0 \times 10^{-4}$$

よって,

$$2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \dots \text{(答)}$$

133. 硫酸アンモニウムの定量

(3)

滴定後の硫酸塩と水酸化バリウムのイオン反応式は、 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ だから、
1mol の SO_4^{2-} が反応すると、 BaSO_4 の沈殿が 1mol、すなわち 233g 生じる。

生じた沈殿は 0.70g だから、反応した SO_4^{2-} は、 $\frac{0.70}{233}$ mol である。

SO_4^{2-} は、20.0mL の希硫酸に含まれていたものだから、

$$\text{希硫酸の濃度は、} \frac{\frac{0.70}{233} \text{ mol}}{\frac{20.0}{1000} \text{ L}} \approx 0.150 \approx 0.15 \text{ mol/L} \quad \dots \text{(答)}$$

(4)

希硫酸の反応は、塩基 ($\text{NH}_3 \cdot \text{NaOH}$) と酸 (H_2SO_4) の中和反応だから、
中和の公式を適用すればよい。

$$\text{NH}_3 \text{ の物質量を } x \text{ mol とすると、} 1 \times x + 1 \times 0.100 \times \frac{10.0}{1000} = 2 \times 0.150 \times \frac{20.0}{1000} \text{ より、}$$

$$x = 5.00 \times 10^{-3}$$

よって、混合物 7.5g から発生した NH_3 の物質量は、 $5.00 \times 10^{-3} \times \frac{500}{25.0} = 0.100 \text{ mol}$ であり、

これは、混合物 7.5g 中に含まれていた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ から発生したものであるから、
混合物 7.5g に含まれていた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の物質量は、0.0500mol である。

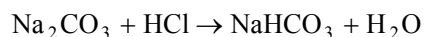
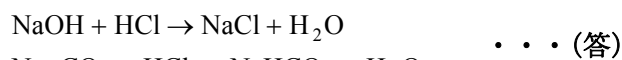
したがって、その質量は、 $132 \times 0.0500 = 6.60 \text{ g}$

ゆえに、誤って混ぜてしまった硫酸ナトリウムの質量は、

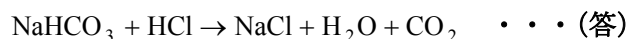
$$7.5 - 6.6 = 0.90 \text{ g} \quad \dots \text{(答)}$$

134. 炭酸ナトリウムの二段中和

(1)



(2)



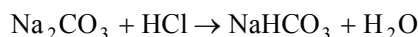
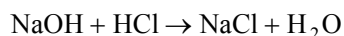
補足

本来の生成物は、 H_2CO_3 であるが、それがある濃度以上になると、分解され、 H_2O と CO_2 になる。

(3)

混合溶液中の NaOH 、 Na_2CO_3 のモル濃度をそれぞれ $x \text{ mol/L}$ 、 $y \text{ mol/L}$ とする。

フェノールフタレインを指示薬とする中和滴定での中和反応

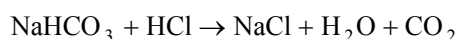


において、 Na_2CO_3 は化学反応式より 1 価の塩基として反応していることに注意して、中和の公式：塩基の価数×塩基の濃度×塩基の体積＝酸の価数×酸の濃度×酸の体積より、

$$1 \times x \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} + 1 \times y \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{30.0}{1000} \text{ L}$$

$$\text{よって、} x + y = 0.150 \quad \dots \text{①}$$

メチルオレンジを指示薬とする次の中和滴定での中和反応



において、

中和される NaHCO_3 は Na_2CO_3 の中和反応により生成した NaHCO_3 だから、

$$\text{その物質量は} y \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L}$$

また、化学反応式より、 NaHCO_3 は 1 価の塩基として反応していることから、中和の公式より、

$$1 \times y \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L}$$

$$\text{よって、} y = 0.0500 \quad \dots \text{②}$$

①、②より、

混合水溶液中の

水酸化ナトリウムのモル濃度： 0.10 mol/L \dots (答)

炭酸ナトリウムのモル濃度： 0.050 mol/L \dots (答)

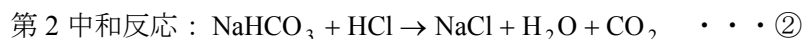
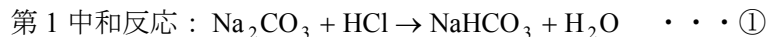
より強い塩基（酸）から中和される理由

塩基も酸も理屈は同じなので、入試問題頻出の炭酸ナトリウムの2段階中和反応および炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合液を例に考えることにする。

炭酸ナトリウムの2段階中和

塩基（酸）は強い塩基（酸）から順に中和されていく。

このことを入試問題頻出の炭酸ナトリウムの2段階中和反応



を例に考えてみよう。

第1 中和点までの反応： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の途中過程において、

反応物 Na_2CO_3 と生成物 NaHCO_3 が共存しているが、

このとき、第2 中和反応がどの程度起きているのかについては、

電離平衡定数から知ることができる。

イオン反応式では、

①の反応で、 HCO_3^- が生成する。

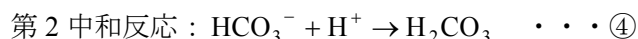
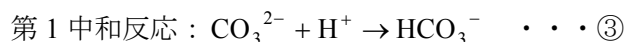
②の反応では、 H_2O と CO_2 が生成するが、

これは、 H_2CO_3 は、ある濃度以上になると、 H_2O と CO_2 に分解されるためである。

そこで、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ を H_2CO_3 とし、

第2 中和反応では、 H_2CO_3 が生成するものとする、

2段階中和の各段階のイオン反応式は、



となる。

第1 中和反応において、④の反応がどの程度起こるのかの指標は、

反応物 HCO_3^- と生成物 H_2CO_3 の濃度比

$$X = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

から知ることができる。

つまり、 $X = \frac{\textcircled{3} \text{の反応の起こりやすさ}}{\textcircled{4} \text{の反応の起こりやすさ}}$ を意味しており、

X が大きいほど③の反応割合が高いことになる。

次に、 X と pH の関係について考えてみよう。

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ の電離平衡定数 (25°C) は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \text{ である。}$$

これを变形すると、
$$X = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{[\text{H}^+]}$$

第 1 中和点 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) の pH は約 9 であるから、

第 1 中和点における $X = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{10^{-9}} = 4.4 \times 10^2$ となり、

これは、第 1 中和点において、 HCO_3^- は H_2CO_3 の 440 倍も存在することを意味する。
よって、第 1 中和点の pH において、

NaHCO_3 の中和反応は、 Na_2CO_3 の中和反応の $\frac{1}{440}$ 程度しか起こらないことになる。

第 1 中和反応の途中過程の pH はさらに大きいから、

NaHCO_3 の中和はさらに起こりにくいことになるから、

第 1 中和反応において、第 2 中和反応は起こらないと見なしてよい。

NaOH と Na₂CO₃ の混合液の場合

炭酸ナトリウムの中和反応 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ がどの程度起こっているかについては、

$$Y = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

から知ることができる。

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ の電離平衡定数 (25°C) は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

であるから、

$$Y = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]}$$

0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の pH は 13 だから、

このとき、

$$Y = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-13}} = 4.7 \times 10^2$$

よって、

pH13 では、 CO_3^{2-} が HCO_3^- の約 500 倍も存在することになる。

CO_3^{2-} の中和反応のイオン反応式 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ は、

加水分解反応式 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ と中和反応式 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

を合わせたものであり、 CO_3^{2-} が HCO_3^- の約 500 倍も存在することは、

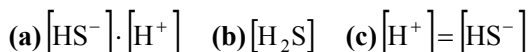
pH13 では、加水分解反応 (OH^- の生成) が非常に起こりにくいことを意味する。

したがって、pH13 の溶液中の OH^- のほとんどは水酸化ナトリウムからのものであり、

より強い塩基である水酸化ナトリウムから中和されていくことになる。

135. 硫化水素の電離

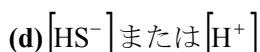
(1)



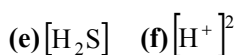
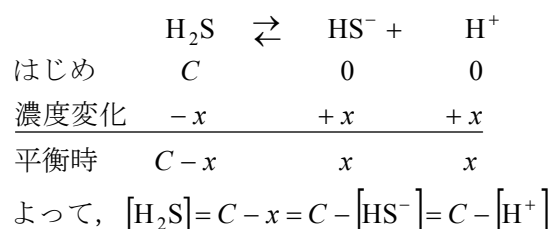
解説

H_2S の電離により H^+ と HS^- が等モル生じることと

「 $K_1 \gg K_2$ なので、第二段階の電離 (HS^- の電離) は無視できる」とあることから、
 $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$



解説



解説

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{より}, \quad K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

(2)

$$\sqrt{CK_1}$$

解説

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \quad \therefore [\text{H}^+] = x \approx \sqrt{CK_1}$$

(3)

$$1.1 \times 10^{-18}$$

解説

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \approx \frac{(1.1 \times 10^{-7}) \times (1.0 \times 10^{-14}) \times 0.10}{(10^{-2})^2} = 1.1 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

136. 塩の加水分解

 K_h について

$$\begin{aligned}
 K_h &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\
 &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} \\
 &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \\
 &= \frac{1}{K_a} \cdot K_w
 \end{aligned}$$

$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

補足

入試頻出なので、スラスラと導けるようにしておくこと。

pH について

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-5}} = 4.0 \times 10^{-10} \quad \dots \textcircled{1}$$

また,

	CH_3COO^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	OH^-
反応前	0.10				0		0
変化	$-x$				$+x$		$+x$
電離平衡時	$0.10 - x$				x		x

$$\text{より, } K_h = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

ここで, $K_h = 4.0 \times 10^{-10}$ だから, $0.10 \gg x$ より, $0.10 - x = 0.10 \left(1 - \frac{x}{0.10}\right) = 0.10$ としてよい。

$$\text{よって, } K_h = \frac{x^2}{0.10} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より, } \frac{x^2}{0.10} = 4.0 \times 10^{-10}$$

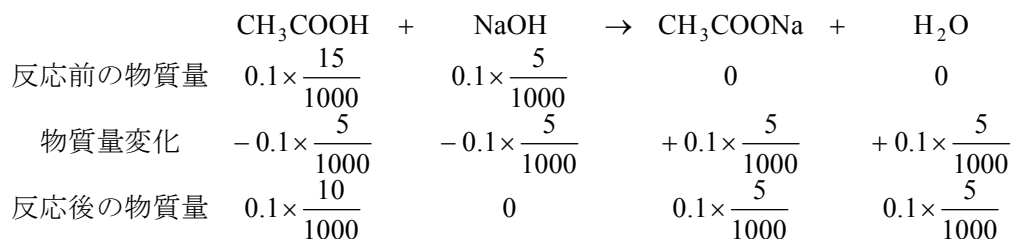
$$\therefore [\text{OH}^-] = x = 2.0 \times 10^{-5.5}$$

$$\therefore \text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] = 5.5 - \log_{10} 2 = 5.2$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.8 \quad \dots \text{(答)}$$

137. 緩衝液と pH

(1)



よって,

$$\text{未反応の } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ は } 0.1 \times \frac{10}{1000} \text{ mol}$$

$$\text{生成した } \text{CH}_3\text{COONa} \text{ は } 0.1 \times \frac{5}{1000} \text{ mol}$$

CH_3COONa は完全に電離するから、酢酸イオンが十分存在する。

$$\text{また, } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ と, } K_a \text{ が非常に小さい。}$$

$$\text{よって, } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{H}^+]$$

H^+ は酢酸の電離によるから,

このことは、酢酸がほとんど電離していないことを意味する。

したがって、未反応の酢酸の電離は無視してよい。

よって,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{未反応の酢酸の濃度} = \frac{0.1 \times \frac{10}{1000} \text{ mol}}{\frac{20}{1000} \text{ L}} = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{酢酸ナトリウムの濃度} = \frac{0.1 \times \frac{5}{1000} \text{ mol}}{\frac{20}{1000} \text{ L}} = 0.025 \text{ mol/L}$$

$$\therefore K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0.025 \times [\text{H}^+]}{0.05} = \frac{[\text{H}^+]}{2}$$

$K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ より,

$$\frac{[\text{H}^+]}{2} = 2.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log(2 \times 2.8 \times 10^{-5}) = 5 - \log 2 - \log 2.8 = 5 - 0.3 - 0.4 = 4.3 \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

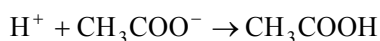
溶液中に共役酸と共役塩基が十分存在するので、
 酸 H^+ を加えると共役塩基 CH_3COO^- が反応し共役酸 CH_3COOH が生成し、
 塩基 OH^- を加えると共役酸 CH_3COOH が反応し共役塩基 CH_3COO^- が生成する。
 そのため、 H^+ や OH^- の濃度はほとんど変化しない。

(3)

(a) 1.0×10^{-2}

解説

加えた塩酸からの H^+ は直ちに CH_3COO^- と結合し、 CH_3COOH になる。



5.0mol/L の塩酸 2.0mL を加えたから、

$$\text{加えた HCl} = 5.0\text{mol/L} \times \frac{2.0}{1000}\text{L} = 1.0 \times 10^{-2}\text{ mol}$$

塩酸は強酸だから、加えた H^+ が $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol}$ としてよい。

よって、 CH_3COOH が $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol}$ 増加する。

また、条件より、水溶液の体積は 1.0L のままだから、

CH_3COOH の濃度は $1.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ だけ増加する。

(b) 4.4

解説

塩酸を加える前の CH_3COOH と CH_3COO^- の濃度はいずれも $5.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$

よって、塩酸を加えた後の濃度は、

$$[CH_3COOH] = 5.0 \times 10^{-2} + 1.0 \times 10^{-2} = 6.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$$

$$[CH_3COO^-] = 5.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-2} = 4.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}, \quad K_a = 2.8 \times 10^{-5}\text{ mol/L} \text{ より}, \quad \frac{4.0 \times 10^{-2} \cdot [H^+]}{6.0 \times 10^{-2}} = 2.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [H^+] = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{3}{2}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log\left(2.8 \times 10^{-5} \times \frac{3}{2}\right) = 5 - \log 2.8 - \log 3 + \log 2 = 5 - 0.4 - 0.48 + 0.3 = 4.42 \approx 4.4$$

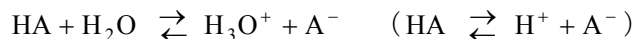
緩衝液

緩衝液とは、酸や塩基を加えても、pH が変化しにくい性質をもつ溶液のことである。

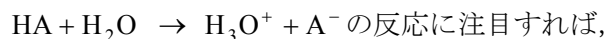
A. 共役酸と共役塩基

弱酸 HA の水溶液中での電離平衡と共役酸・共役塩基

弱酸 HA の電離平衡



において、



HA が放出した H^+ を H_2O が受け取るから、HA は酸、 H_2O は塩基である。



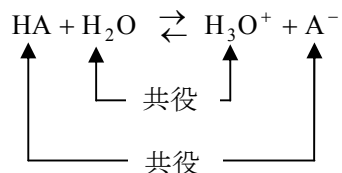
H_3O^+ が放出した H^+ を A^- が受け取るから、 H_3O^+ は酸、 A^- は塩基である。

このように、弱酸の電離平衡では、HA (酸) と A^- (塩基)、 H_2O (塩基) と H_3O^+ (酸) がそれぞれ可逆的に相互変化し合う関係にある。

可逆的に相互変化し合う関係を共役 (きょうやく) というので、

HA は A^- の共役酸であり、 A^- は HA の共役塩基である。

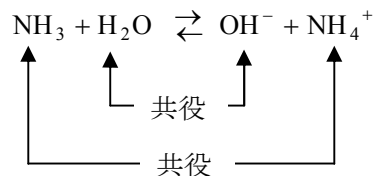
H_2O は H_3O^+ の共役塩基であり、 H_3O^+ は H_2O の共役酸である。



補足 1

弱塩基 NH_3 の水溶液中での電離と共役酸・共役塩基

同様に、弱塩基 NH_3 の場合



NH_3 は NH_4^+ の共役塩基であり、 NH_4^+ は NH_3 の共役酸である。

H_2O は OH^- の共役酸であり、 OH^- の共役塩基である。

補足 2

強酸・強塩基

強酸 HA も、弱酸と同様、電離平衡状態にある。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{例: 塩酸 (25}^\circ\text{C) の } K_a = 10^{3.7} \text{ mol/L}$$

しかし、ほとんどが H_3O^+ と A^- であり、HA はごくわずかにしか存在しないため、つまり、 $[\text{HA}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \left([\text{H}^+] = [\text{A}^-] \right)$ であるため、HA を無視しても問題ない場合が多い。これは強塩基でも同じである。

B. 緩衝液

以後、 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ではなく、 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ を用いる。

外から加えた酸や塩基による pH 変化に対し抵抗性をもつ溶液を緩衝液という。

共役酸と共役塩基が存在する溶液に酸や塩基を加えると、

共役酸 HA は塩基を中和吸収することで、つまり、 $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ により、

共役塩基 A^- は酸を中和吸収することで、つまり、 $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}$ により、

溶液の pH 変化を抑える。

よって、共役酸と共役塩基が共存する溶液は、

緩衝液であるための必要条件を満たしているといえる。

しかし、共役酸と共役塩基がただ存在するだけでは十分とはいえない。

たとえば、

一定温度の弱酸の溶液に少量の塩基を加えると、

$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応により、弱酸の H^+ が消費され減少するが、

同時に、 $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ を一定に保つべく、

HA の電離 $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ が起こるので、消費された H^+ が補われる。

よって、pH 変化が抑制される。

と一見思われるが、

弱酸であるゆえ、溶液中に H^+ と A^- が少量しか存在していない。

そこに塩基 OH^- を加えると、 H^+ がほとんど存在しなくなるため、

中和前の $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ が、 $[\text{H}^+] \ll [\text{A}^-]$ になってしまう。

一方、 K_a 値を保つべく微量の HA が電離するが、

H^+ と A^- が等量かつ微量だけ生成するため、 $[H^+] \ll [A^-]$ の状況は変わらない。
そのため、弱酸に塩基を加えた瞬間、pH は顕著に増加する。
弱酸の中和滴定曲線において、滴定開始時の pH 変化が大きいのはこのためである。
では、pH 変化を抑えるにはどうすればよいかというと、
最初から、 $[H^+] \ll [A^-]$ としておけばよいわけである。
そうすれば、弱酸の H^+ が塩基の中和で消費され、HA が電離しても、
 $[H^+] \ll [A^-]$ のままだから、pH の変化が抑えられる。
そこで、次に、 $[A^-]$ と緩衝作用の関係について考えてみる。

補足 1

実際は、中和と電離平衡の移動がほぼ同時進行するが、説明しやすくするために、中和が終わってから電離平衡の移動が起こるとした。

また、

A^- の共役酸 HA と塩基の反応 $HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$ は、
中和 ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) と電離平衡の移動 ($HA \rightarrow H^+ + A^-$) をまとめたものである。
つまり、 $HA + H^+ + OH^- \rightarrow H^+ + A^- + H_2O$ より、 $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

補足 2

強酸に少量の塩基を加えた場合

強酸も電離平衡状態にあるので、塩基を加えると、弱酸と同じ現象が起こる。
しかし、強酸の場合、もともと多量の H^+ と A^- が多量に存在しているので、
 H^+ が少量の塩基の中和に消費されても、 $[H^+] = [A^-]$ の状態はほとんど変わらない。
よって、pH はほとんど変化しない。
強酸の中和滴定曲線において、滴定開始時の pH 変化がほとんどないのはこのためである。

C. 緩衝能

中和滴定の過程で、溶液の pH が変化しにくい状態になる。

中和滴定曲線でいうと、曲線がほぼ水平になるところであり、

たとえば、

0.1mol/L の酢酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した場合は、pH3.6 から pH5.6 にかけて、

0.1mol/L の塩酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した場合は、pH1.0 から pH2.2 にかけて

曲線はほぼ水平である。つまり、加えた塩基による pH 増加作用に対し抵抗性を示す。

また、水酸化ナトリウムの体積（横軸）を体積減少方向（左向き）に見れば、

つまり、酸と塩基の混合液から塩基を除く方向に見ると、

これは酸と塩基の混合液に酸を加えていくのと同じことだから、

これらの pH の範囲では、酸による pH 減少作用に対しても抵抗性をもつことを意味する。

よって、

pH3.6 から pH5.6 にかけての酢酸-酢酸ナトリウム混合溶液と

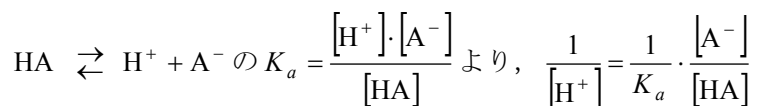
pH1.0 から pH2.2 にかけての塩酸-塩化ナトリウム混合液は緩衝液といえる。

また、グラフがもっとも水平となるときの溶液は緩衝能がもっとも高いといえ、

それは半中和点の溶液であることから、

半中和点、すなわち $[HA] = [A^-]$ のとき、緩衝液の緩衝能は最大といえる。

では、これを確かめてみよう。



常用対数をとると、

$$-\log_{10}[H^+] = -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots \textcircled{1}$$

共役酸と共役塩基は相互変化するから、 c を定数とすると、

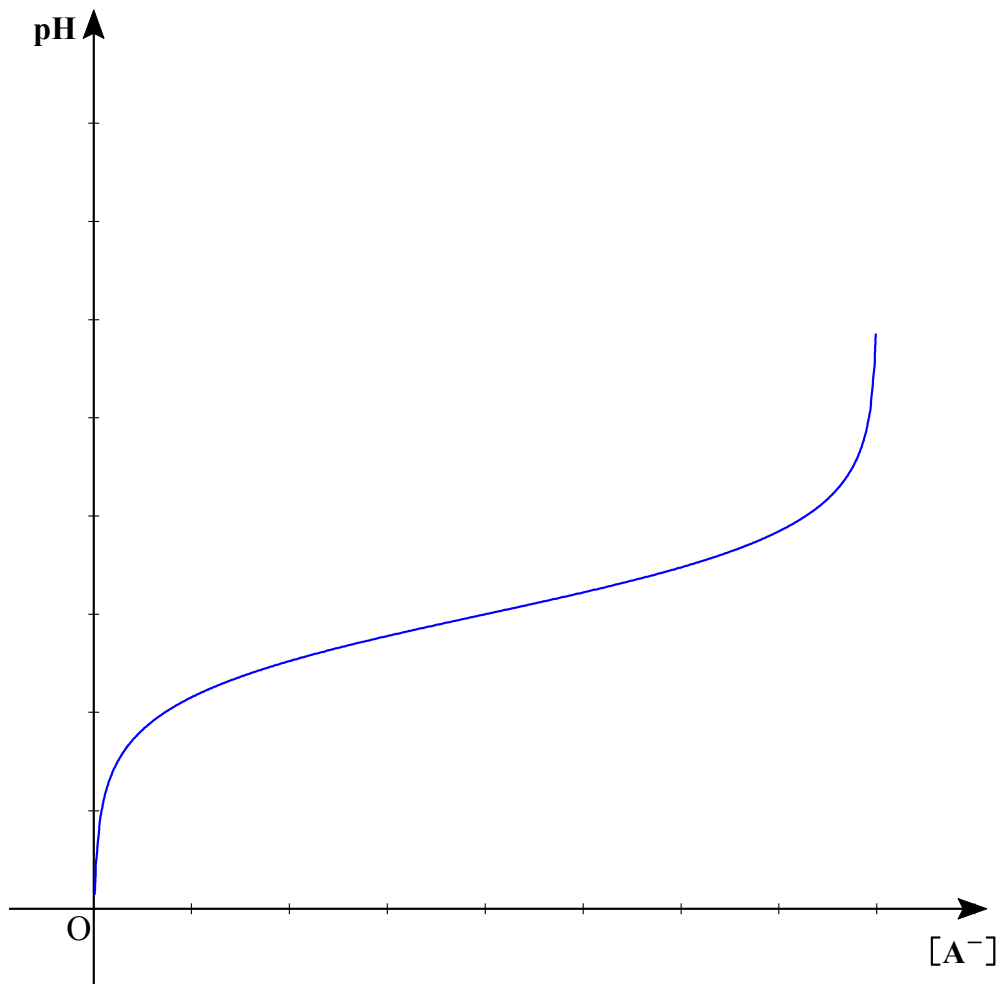
$$[HA] + [A^-] = c \text{ と表せる。}$$

よって、①の右辺を $[A^-]$ を変数とする式にすると、

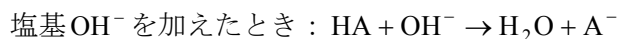
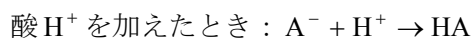
$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{c - [A^-]}$$

$$\therefore pH = pK_a + \log_{10} [A^-] - \log_{10} (c - [A^-]) \quad (0 < [A^-] < c) \quad \dots \textcircled{2}$$

②について、横軸に $[A^-]$ ，縦軸に pH をとり，グラフにすると，次のようなグラフが得られる。



ここで，



より，

緩衝液に吸収された酸 H^+ の物質量だけ A^- の物質量が減少し，

緩衝液に吸収された塩基 OH^- の物質量だけ A^- の物質量が増加するから，

緩衝液 1L あたりの酸，塩基の微小吸収量の大きさをそれぞれ $d[H^+]$ ， $d[OH^-]$ とすると，

$$\text{接線の傾き } \frac{dpH}{d[A^-]} = \frac{dpH}{d[OH^-]} = -\frac{dpH}{d[H^+]} \quad \dots \textcircled{3}$$

よって，曲線の接線の傾きが水平に近いことは，

緩衝液の pH を 1 変化させるのに多量の酸または塩基を必要とすること，

すなわち緩衝液の pH 変化に対する抵抗性（緩衝能）が高いことを意味する。

緩衝能の定義と即点緩衝能

緩衝能の定義

緩衝液 1L の pH が 1 変化するとき、緩衝液が吸収する酸 H^+ ・塩基 OH^- の物質量

即点緩衝能

緩衝液 1L あたりの酸・塩基の吸収量と、緩衝液が吸収した酸・塩基の濃度は同じ意味
酸を吸収すると pH は減少し、塩基を吸収すると pH は増加する。

より、

$$\text{緩衝能は、} -\frac{\Delta[H^+]}{\Delta pH} = \frac{\Delta[OH^-]}{\Delta pH}$$

微小変化をとった場合の緩衝能を即点緩衝能といい、 β で表す。

つまり、

$$\text{即点緩衝能 } \beta = -\frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH}$$

$$\text{③より、} \beta = \frac{d[A^-]}{dpH} \text{ が成り立つから、}$$

式②を $[A^-]$ について微分し、 $\frac{dpH}{d[A^-]}$ を求め、

その逆数をとれば即点緩衝能 β の式が得られる。

②を $[A^-]$ について微分すると、

$$pH = pK_a + \log_{10}[A^-] - \log_{10}(c - [A^-]) = pK_a + \frac{\log[A^-] - \log(c - [A^-])}{\log 10}$$

より、

$$\begin{aligned} \frac{dpH}{d[A^-]} &= \frac{1}{\log 10} \left(\frac{1}{[A^-]} + \frac{1}{c - [A^-]} \right) \\ &= \frac{1}{\log 10} \frac{c}{[A^-] \cdot (c - [A^-])} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{d[A^-]}{dpH} = \frac{[A^-] \cdot (c - [A^-])}{c} \cdot \log 10$$

$$\text{ゆえに、} \beta = \frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH} = \frac{[A^-] \cdot (c - [A^-])}{c} \cdot \log 10 \quad \dots \text{④}$$

ここで、 $[HA] + [A^-] = c$ より、

$$\text{即点緩衝能 } \beta = \frac{[A^-] \cdot [HA]}{[A^-] + [HA]} \cdot \log 10$$

即点緩衝能の最大値

即点緩衝能 β が最大となるのは、④より、

$[A^-] \cdot (c - [A^-])$ が最大となるときだから、

$$[A^-] \cdot (c - [A^-]) = -[A^-]^2 + c[A^-] = -\left([A^-] - \frac{c}{2}\right)^2 + \frac{c^2}{4} \text{ より、}$$

$[A^-] = \frac{c}{2}$ のとき、すなわち $[A^-] = [HA]$ のとき、即点緩衝能の最大値 $\beta_{\max} = \frac{c}{4} \cdot \log 10$

あるいは、

$[A^-] > 0$, $c - [A^-] > 0$ より、

相加平均 \geq 相乗平均を活かして、

$$[A^-] \cdot (c - [A^-]) = \left\{ \sqrt{[A^-] \cdot (c - [A^-])} \right\}^2 \leq \left\{ \frac{[A^-] + (c - [A^-])}{2} \right\}^2 = \frac{c^2}{4}$$

等号成立は、 $[A^-] = c - [A^-]$ より、 $[A^-] = \frac{c}{2}$ のとき、すなわち $[A^-] = [HA]$ のとき

即点緩衝能の最大値 $\beta_{\max} = \frac{c}{4} \cdot \log 10$

$c = [HA] + [A^-]$ より、 c は緩衝液の濃度にあたる。

よって、

即点緩衝能は、 $[A^-] = [HA]$ かつ緩衝液の濃度が高いほど大きい。

補足

緩衝能をもつ pH 範囲は、

緩衝液のもととなる酸（塩基）の $pK_a \pm 1$ ($pK_b \pm 1$) の範囲である。

たとえば、

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液の場合、

酢酸の pK_a は約 4.6 だから、pH3.6~5.6 の範囲で緩衝作用が認められる。