



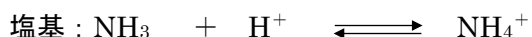
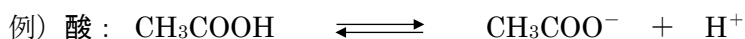
# VIII. 酸・塩基平衡



## 1 酸・塩基平衡の概念

### 1) 酸・塩基の定義

定義	概要	
アレニウスの定義	酸	水溶液中で $H^+$ を生成する物質
	塩基	水溶液中で $OH^-$ を生成する物質
ブレンステッド・ローリーの定義	酸	$H^+$ を放出する物質
	塩基	$H^+$ を受け取る物質
ルイスの定義	酸	電子対を受け取る物質
	塩基	電子対を供給する物質



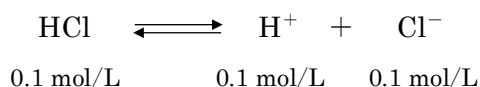
## 2 pH 及び解離定数について

pH とは、水中の水素イオン濃度を表し、以下の式で求められる。

$$pH = -\log[H^+]$$

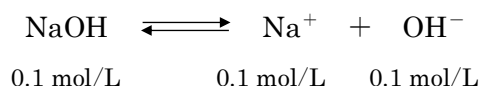
強酸や強塩基は、水中でほぼ完全に解離するため、上記の式を用いて以下のように計算される。

・ 強酸の pH (0.1 mol/L HCl の場合)



pH =  $-\log[H^+]$  より、pH = 1 となる。

・ 強塩基の pH (0.1 mol/L NaOH の場合)

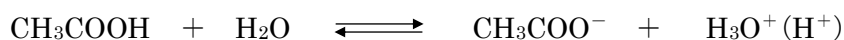


$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$  より、 $[H^+] = 10^{-13}$  となる。

よって、pH =  $-\log[H^+]$  より、pH = 13 となる。

弱酸や弱塩基の場合、水中で完全に解離しないため、解離定数（電離定数）を考慮して、pH を計算する。

・弱酸の pH (0.1 mol/L CH<sub>3</sub>COOH、pK<sub>a</sub>=4.76 の場合)



酢酸の酸解離定数は以下の式で表される(水の濃度変化は微小のため無視する)。

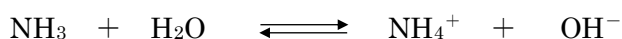
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

上記式を変形すると、[H<sup>+</sup>]は以下のように表される。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times C}$$

pH = -log[H<sup>+</sup>]より、pH=2.88 となる。

・弱塩基の pH (0.1 mol/L NH<sub>3</sub>、pK<sub>b</sub>=4.74 の場合)



アンモニアの塩基解離定数は以下の式で表される。

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

上記式を変形すると、[OH<sup>-</sup>]は以下のように表される。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C}$$

K<sub>w</sub> = [H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> より、[OH<sup>-</sup>] =  $\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  となるため

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \times C}} \text{ となる。}$$

pH = -log[H<sup>+</sup>]より、pH=11.13 となる。

K<sub>a</sub> 及び K<sub>b</sub> は薬物固有の値であり、これらの値を逆数の常用対数で表したものをそれぞれ pK<sub>a</sub>、pK<sub>b</sub> という。K<sub>a</sub> 及び K<sub>b</sub>、pK<sub>a</sub> 及び pK<sub>b</sub> の関係は以下のとおりである。

$$\begin{array}{ll} \text{p}K_a = -\log K_a & K_a \times K_b = 10^{-14} \\ \text{p}K_b = -\log K_b & \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \end{array}$$

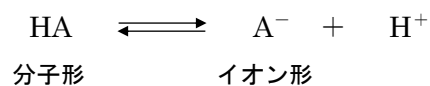
K<sub>a</sub> が大きい (pK<sub>a</sub> が小さい) 化合物ほど酸性度は大きい。

K<sub>b</sub> が大きい (pK<sub>b</sub> が小さい) 化合物ほど塩基性は大きい。

### 3 ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式

弱電解質の分子形とイオン形の割合と pH の関係を表した式をヘンダーソン-ハッセルバルヒの式といい、以下のように表される。

・弱酸性化合物の場合



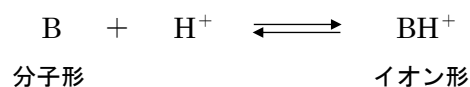
弱酸の酸解離定数は以下の式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{イオン形}][\text{H}^+]}{[\text{分子形}]}$$

上記式を変形すると、pH は以下のように表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{イオン形}]}{[\text{分子形}]}$$

・弱塩基性化合物の場合



共役酸の酸解離定数は以下の式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{分子形}][\text{H}^+]}{[\text{イオン形}]}$$

上記式を変形すると、pH は以下のように表される。

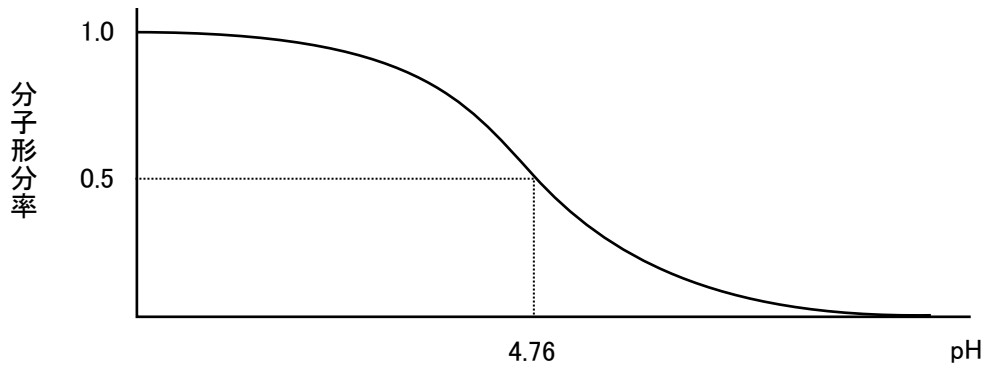
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{分子形}]}{[\text{イオン形}]}$$

・分子形とイオン形の割合と pH の関係

ヘンダーソン-ハッセルバルヒ式より、pH が 1 変化すると、イオン形が 10 倍変化することがわかる。また、 $\text{pH}=\text{pK}_a$  のとき、分子形とイオン形の濃度が等しくなる。

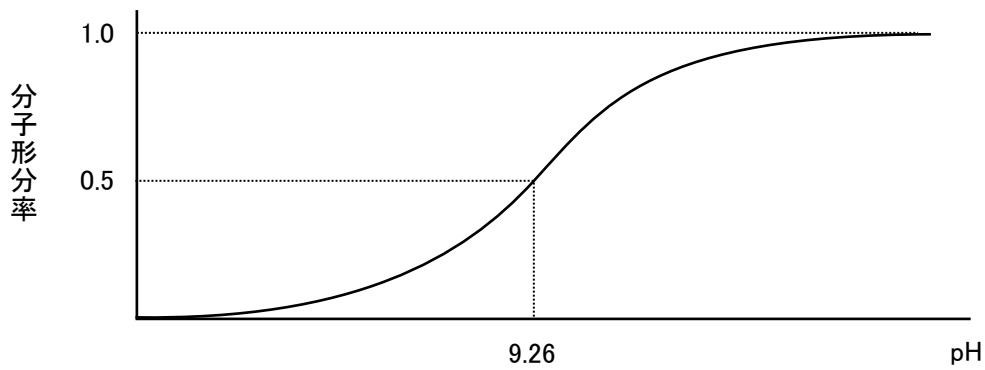
① 弱酸性化合物 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{pK}_a=4.76$  の場合)

pH	2.76	3.76	4.76	5.76	6.76
[分子形] : [イオン形]	1 : 0.01	1 : 0.1	1 : 1	1 : 10	1 : 100



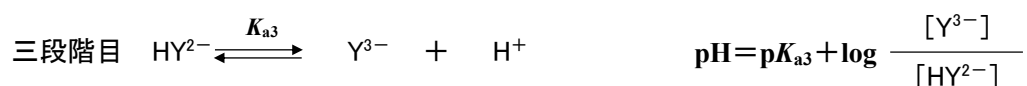
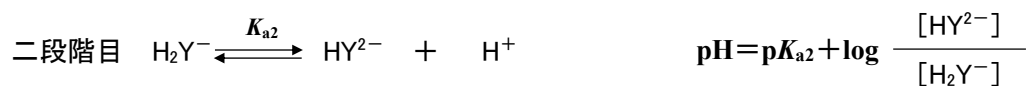
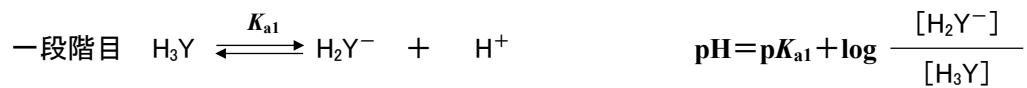
② 弱塩基性化合物 ( $\text{NH}_3$ 、共役酸の  $\text{pK}_a=9.26$  の場合)

pH	7.26	8.26	9.26	10.26	11.26
[分子形] : [イオン形]	1 : 100	1 : 10	1 : 1	1 : 0.1	1 : 0.01

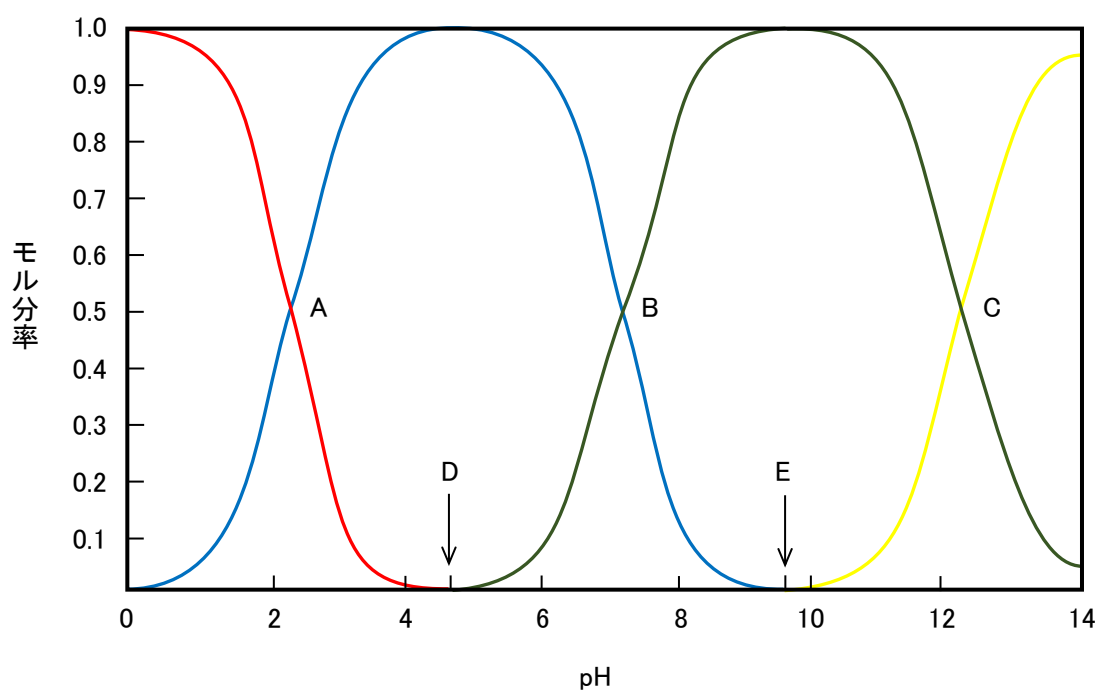


## 4 多塩基酸

多塩基酸とは2つ以上の水素イオンを供与できる酸のことである。以下、 $H_3Y$ の三段階の解離反応である。



※ $\text{p}K_{a1}$ は $H_3Y$ の $\text{p}K_a$ 、 $\text{p}K_{a2}$ は $H_2Y^-$ の $\text{p}K_a$ 、 $\text{p}K_{a3}$ は $HY^{2-}$ の $\text{p}K_a$ となる。



- ・ A、B、C 点は、それぞれ  $\text{p}K_{a1}$ 、 $\text{p}K_{a2}$ 、 $\text{p}K_{a3}$  となる。
- ・ 一段階目の反応の終わり (D 点) は、 $\text{p}K_{a1}$  と  $\text{p}K_{a2}$  の中間であり、二段階目の反応の終わり (E 点) は、 $\text{p}K_{a2}$  と  $\text{p}K_{a3}$  の中間である。

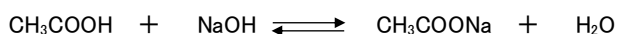
## 4 緩衝液

外から少量の酸や塩基の添加や、希釈による濃度変化に対して、その影響を緩和して pH を一定に保つはたらきを緩衝作用という。

酸性緩衝液には弱酸とその塩 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  など)、塩基性緩衝液には弱塩基とその塩 ( $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  など) がある。

### (1) 調製した酸性緩衝液の pH

(0.2 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$  500 mL に 0.1 mol/L  $\text{NaOH}$  500 mL を加えた、 $\text{p}K_a=4.76$  の場合)



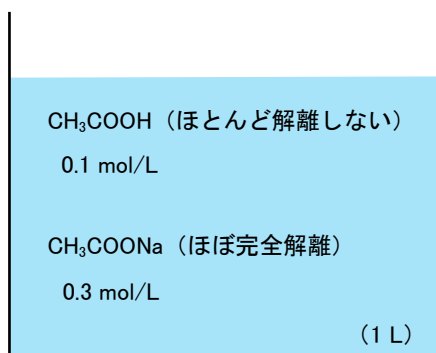
濃度	0.2 mol/L	0.1 mol/L	
容積	0.5 L	0.5 L	
反応前	0.1 mol	0.05 mol	
変化量	-0.05 mol	-0.05 mol	+0.05 mol
反応後	0.05 mol	0	0.05 mol

$\text{CH}_3\text{COOH}$ (ほとんど解離しない)	0.05 mol/L
$\text{CH}_3\text{COONa}$ (ほぼ完全解離)	0.05 mol/L
	(1 L)

pH は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= 4.76 + \log \frac{0.05 \text{ mol/L}}{0.05 \text{ mol/L}} \\ &= 4.76 \end{aligned}$$

(2) 酸性緩衝液の pH (0.1 mol/L CH<sub>3</sub>COOH、0.3 mol/L CH<sub>3</sub>COONa、pK<sub>a</sub>=4.76 の場合)



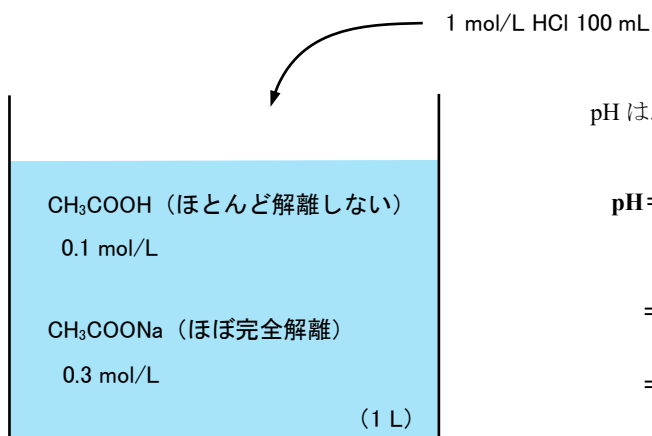
pH は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= 4.76 + \log \frac{0.3 \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} \\ &= 5.24 \end{aligned}$$

(3) 酸性緩衝液に塩酸を加えた場合の pH

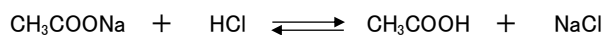
(2) の酢酸緩衝液 1 L に 1 mol/L HCl を 100 mL 添加した場合の pH

HCl は共役塩基の CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> と反応する。



pH は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= 4.76 + \log \frac{0.2 \text{ mol}/1.1\text{L}}{(0.1+0.1) \text{ mol}/1.1\text{L}} \\ &= 4.76 \end{aligned}$$



反応前	0.3 mol	0.1 mol	
変化量	-0.1 mol	-0.1 mol	+0.1 mol
反応後	0.2 mol	0	0.1 mol

## ☆pH 計算のポイント

pH の計算は、大きく分けて 2 パターン！ (強酸、強塩基の pH 以外)

- ① 混合している場合 (文中に「混合」、「滴定」など入っている)  
→ 反応式を考えて、ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式を用いる！

例外) 反応式を考えた結果、反応前が存在しなかった場合 (多塩基酸の問題)  
→  $pK_{a0}$  と  $pK_{a1}$  の間を求める！

- ② 混合していない場合  
→ 弱酸と弱塩基の式を用いる！

$$\text{弱酸の場合} : [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times C}$$

$$\text{弱塩基の場合} : [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C}$$

### ・問題例

- 1) 0.10 mol/L リン酸 400 mL と 0.20 mol/L 水酸化ナトリウム 300 mL を混合した水溶液の 25°C における pH に最も近いのはどれか。
- 2) 酢酸水溶液と 0.05 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液を容積比 1 : 4 の割合で混合したときに得られる水溶液の pH の値に最も近いものは次のどれか。
- 3) 0.200 mol/L 酢酸 50.0 mL に 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL を加えた。その後、この混合溶液に対して 1.00 mol/L 塩酸を 1.00 mL 加えた溶液の pH に最も近い値はどれか。
- 4) 0.01 mol/L 塩化アンモニウム水溶液の pH に最も近い値はどれか。
- 5) 0.10 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液の pH は次のどれか。
- 6) ヒトの体液は主に炭酸と炭酸水素イオンの濃度バランスにより、pH7.4 に維持されている。pH 7.3 のアシドーシスを起こした患者の体液中の  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  の存在比に最も近い値はどれか。