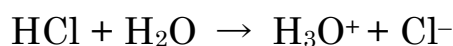


酸, 塩基, pH

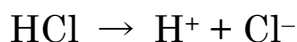
1 酸と塩基の定義

1.1 酸を定義する

食酢やレモンの汁をなめたときのことを思い出してみよう。これらの水溶液には酸味がある。そして、青色リトマス試験紙の色を赤に変える。これらの性質は、水溶液中のオキソニウムイオン H_3O^+ によるものである。オキソニウムイオンは H^+ と表される場合もある。水に溶かしたときに、電離してオキソニウムイオン H_3O^+ を生じる化合物を**酸**と呼ぶ。たとえば塩化水素 HCl を水に溶かすと次のような反応が進んで H_3O^+ が生じる。



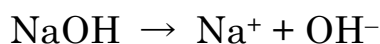
この式は次のようにあらわされることもある。どちらも同じことを意味する。



酸の水溶液の性質を**酸性**と呼ぶ。

1.2 塩基を定義する

顔を洗っているときに誤ってセッケンをなめてしまい、苦みを感じたことがあるかもしれない。セッケン水は赤色リトマス試験紙の色を青に変える。こうした性質は、水溶液中の水酸化物イオン OH^- によるものである。水に溶けて水酸化物イオン OH^- を生じる化合物を**塩基**と呼ぶ。たとえば水酸化ナトリウム NaOH を水に溶かすと、次のような反応が進んで水酸化物イオン OH^- が生じる。



また、アンモニア NH_3 ガスを水に溶かすと次のような反応が進んで水酸化物イオン OH^- が生じる。



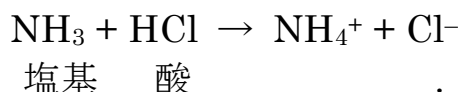
水に溶けやすい塩基を**アルカリ**と呼ぶこともある。塩基の水溶液の性質を**塩基性**あるいは**アルカリ性**と呼ぶ。

2 酸と塩基の定義その 2

酸と塩基を定義する方法は、「 H^+ を生じさせるか、 OH^- を生じさせるか」だけではない。医療や生命科学においては別の定義が便利である。他の物質に H^+ を与えることができる物質を酸、 H^+ を受け取ることのできる物質を塩基と定義するのである*1。三つの例を挙げてこのことを理解しよう。

2.1 アンモニア NH_3 と塩化水素 HCl の反応

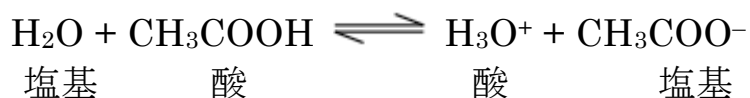
アンモニア NH_3 の水溶液の入ったビーカーと、塩化水素 HCl の水溶液が入ったビーカーをテーブルの上に並べて置いておくと、ビーカーの上で白い煙が発生し、細かい結晶がテーブルの上に落ちてくる。これは、次の反応によって固体状態の塩化アンモニウム NH_4Cl が発生したためである。 NH_4Cl は NH_4^+ と Cl^- から成るイオン結晶である。



ここで、塩化水素 HCl は H^+ をアンモニア NH_3 に与えて Cl^- となった。したがって、酸として働いたことになる。一方、アンモニア NH_3 は塩化水素 HCl から H^+ を受け取り、 NH_4^+ となった。したがって、塩基として働いたことになる。以上から、この反応においては、塩化水素 HCl が酸であり、アンモニア NH_3 が塩基である。

2.2 水と塩化水素の反応

ビーカーの中に水 H_2O を入れておき、ここに酢酸 CH_3COOH を加えると、次の反応が進む。



ここで酢酸 CH_3COOH は H^+ を H_2O に与えて CH_3COO^- になっている。これと同時に、 H_2O は H^+ を与えられて H_3O^+ になっている。 H^+ を与えた CH_3COOH は酸として働き、 H^+ を受け取った H_2O は塩基として働いている。

さて、この反応は逆方向にも進む。すなわち、ビーカーの中では左辺から右辺に向かう反応と、右辺から左辺に向かう反応とが同時に進行している。そこで、右辺から左辺に向かう反応について考えてみよう。ここでは H_3O^+ が H^+ を CH_3COO^- に与えて H_2O になっている。同時に CH_3COO^- は H^+ を受

*1 この定義をブレンステッド・ローリーの定義と呼ぶ。

け取って CH_3COOH になっている. すなわち右辺から左辺に向かう反応では, H_3O^+ が酸として, CH_3COO^- が塩基として働いている.

2.3 アンモニアと水との反応

ビーカーの中に水を入れておき, ここにアンモニア NH_3 のガスを吹き込むと, 次の反応が進む.



ここで水は H^+ を NH_3 に与えて OH^- になっている. これと同時に, NH_3 は H^+ を受け取って NH_4^+ になっている. したがって, 左辺から右辺に向かう反応において, H^+ は酸として, NH_3 は塩基として働いている. 一方, 水の中では, 右辺から左辺に向かう反応も進行する. このとき, NH_4^+ は H^+ を OH^- に与えて NH_3 となり, OH^- は H^+ を受け取って H_2O となる. したがって, 右辺から左辺に向かう反応においては, NH_4^+ は酸として, OH^- は塩基として働いていることになる.

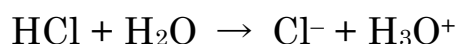
2.4 酸でもあるし塩基でもある

ビーカーの中の水 H_2O にもういちど注目してみよう. 酢酸 CH_3COOH が与えられたときには, H_2O は H^+ を受け取り, 塩基として働いていた. 一方, アンモニア NH_3 が与えられたときには, H_2O は H^+ をアンモニア NH_3 に与え, 酸として働いていた. このように, 条件によって酸として働くのか塩基として働くのかが決まる物質の性質を両性と呼ぶ.

3 酸・塩基の価数

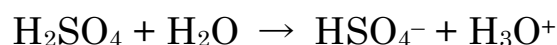
3.1 酸の価数

酸の分子が最大で何個までの H^+ を塩基に与えられるかを考えてみよう. まずは塩化水素の水中での反応をふりかえってみよう.



したがって, 1分子の HCl からは, 1個の H^+ を塩基に与えることができる.

次に硫酸 H_2SO_4 を水に溶かしたときのことを考えよう. 水と H_2SO_4 との間では次の反応が進む.



続いて、次の反応も進む。

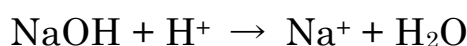


したがって、1分子の H_2SO_4 は、最大で 2 個の H^+ を塩基に与えることができる。

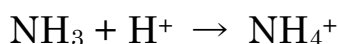
このように、酸 1 分子中に含まれる水素原子 H のうち、水素イオン H^+ になることのできるものの数を、**酸の価数** と呼ぶ。例として採り上げた HCl の価数は一価、硫酸 H_2SO_4 は二価、リン酸 H_3PO_4 は三価である。

3.2 塩基の価数

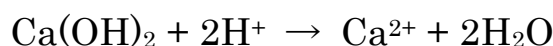
酸と同じように、塩基についても価数を定義することができる。塩基の場合には、受け取ることのできる H^+ の数が、その物質の価数になる。組成式に含まれる OH^- の数も**塩基の価数** である。たとえば水酸化ナトリウムは H^+ と次のように反応するので**一価の塩基** である。



アンモニア NH_3 も H^+ と次のように反応するので**一価の塩基** である。



水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合は、 OH^- を 2 個持つため、**二価の塩基** である。二価の塩基であることは、次のように 2 個の H^+ と反応できることからわかる。



[例題]

リン酸 H_3PO_4 は何価の酸か。水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ は何価の塩基か。

[解答]

リン酸は三価の酸、水酸化アルミニウムは三価の塩基である。

4 酸・塩基の強さ

4.1 電離度

酢酸 CH_3COOH を水に溶かした場合を考えよう。溶かした酢酸の一部が電離する。



例えば酢酸 CH_3COOH を 0.1 mol L^{-1} の濃度で水に溶かした場合、電離するのは全分子の 1.3 % だけである。水に加えたほとんどの酢酸 CH_3COOH 分子は、電離せず、 H^+ を放出しない。その一方で塩化水素 HCl を水に溶かしたときには、ほぼ 100 % 電離する。そのため、 0.1 mol L^{-1} の HCl と、 0.1 mol L^{-1} の CH_3COOH とを比べると、濃度は同じであっても、 H_3O^+ の濃度は酢酸水溶液の方が低くなる。

酸や塩基のような電解質が水に溶けたとき、溶けている電解質に対する電離した電解質の物質量の比を**電離度**と呼ぶ。

$$\text{電離度 } \alpha = (\text{電離した電解質の濃度}) / (\text{解けている電解質の濃度})$$

電離度は物質によって異なる。また、同じ物質であっても、濃度や温度が変わると、電離度も変わってくる。電離度は一般に、温度が高く、濃度が低いときに高くなる。

表 1 主な酸・塩基の価数と強弱

強酸	弱酸	価数	弱塩基	強塩基
塩酸 HCl	酢酸 CH_3COOH	1 価	アンモニア NH_3	水酸化ナトリウム NaOH
硝酸 HNO_3	シアン化水素 HCN			水酸化カリウム KOH
硫酸 H_2SO_4	シュウ酸 $(\text{COOH})_2$ 二酸化炭素 CO_2 硫化水素 H_2S	2 価	水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$	水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$
	リン酸 H_3PO_4	3 価	水酸化鉄 (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$	

4.2 酸と塩基の強弱

濃度が大きいときでも電離度が1に近い酸や塩基をそれぞれ**強酸**あるいは**強塩基**と呼ぶ。逆に、電離度が1よりも著しく小さいものをそれぞれ**弱酸**あるいは**弱塩基**と呼ぶ。弱酸や弱塩基を水に溶かした場合、ほとんどの分子は電離しない状態で水に溶けている。酸や塩基が強いか弱いかは、電離度が大きいか小さいかによって決まる。そして、酸や塩基の強弱は、価数に直接は関係しない。表1に、強酸、強塩基、弱酸、弱塩基の主な例を示した。

4.3 酸や塩基の強さと平衡定数

酸や塩基の「強さ」を平衡定数から考えてみよう。たとえば酢酸 CH_3COOH を例に考えよう。酢酸 CH_3COOH の水溶液中では次の平衡が成り立っている。



この平衡をあらわす平衡定数は次のようになる。

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

強い酸ほど K_a の値が大きくなる。たとえば 0.1 mol L^{-1} 酢酸の 25°C における K_a は $1.58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ であるが、亜硝酸 HNO_2 の K_a は $5.01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ であり、亜硝酸のほうが強い酸である。

酸の強さをあらわす際には、 K_a の代わりに、次の関係で得られる $\text{p}K_a$ を用いる場合が多い。

$$\text{p}K_a = -\log_{10}K_a$$

たとえば 25°C における酢酸の $\text{p}K_a$ は次のようになる。

$$\text{p}K_a = -\log_{10}K_a = -\log_{10}(1.58 \times 10^{-5}) = 4.8$$

同様に亜硝酸の場合には

$$\text{p}K_a = -\log_{10}K_a = -\log_{10}(5.01 \times 10^{-4}) = 3.3$$

酸の強さを $\text{p}K_a$ で比べると、 $\text{p}K_a$ の値が小さなものほど強い酸である*2。

*2 様々なデータブックに $\text{p}K_a$ の一覧が載っている。

5 水の電離

5.1 水の電離

液体の水 H_2O 分子は、ごくわずかに電離する。そして水素イオンと水酸化物イオンを生じる。



あるいは次のようにあらわしても同じことである。



純粋な水の中では、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ においては次の式が成り立っている。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

[例題]

純粋な水では水分子の何個に1個の割合で電離しているか計算せよ。水1Lの質量は1kgとみなしてよい。水 H_2O のモル質量は 18 g mol^{-1} とせよ。

[解答]

1Lの純粋な水を考える。この質量は1kgである。ここに含まれている水分子の物質量は次の通りである。

$$(1\,000 \text{ g}) / (18 \text{ g mol}^{-1}) = 56 \text{ mol}$$

このうち、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ において電離している水分子は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であるから、比をとると次のようになる。

$$1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} : 56 \text{ mol} = 1.0 \times 10^{-7} : 56 = 1 : 56 \times 10^7$$

5億6千万個に1個である。

5.2 水のイオン積

純粋な水の中では $[\text{H}^+]$ も $[\text{OH}^-]$ も $25\text{ }^\circ\text{C}$ において $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ の濃度で存在するので、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ において水の中では次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1})(1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \end{aligned}$$

ここで K_w を水のイオン積と呼ぶ。

ここで純粋な水に酸を加えてみよう。水中の H^+ 濃度は急激に上昇するため、 $[\text{H}^+]$ は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ よりも急激に大きくなる。しかし、 H^+ のほとんどは水中の OH^- と結合して H_2O となるため、 $[\text{OH}^-]$ は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ より、はるかに小さくなる。その結果、 K_w は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ に保たれる。

今度は純粋な水に塩基を加えてみよう。水中の OH^- 濃度は急激に上昇するため、 $[\text{OH}^-]$ は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ よりも急激に大きくなる。しかし、 OH^- のほとんどは水中の H^+ と結合して H_2O となるため、 $[\text{H}^+]$ は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ よりはるかに小さくなる。その結果、 K_w は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ に保たれる。

酸性でも塩基性でも K_w が一定であることから、 $[\text{H}^+]$ か $[\text{OH}^-]$ のどちらかがわかれば、もう一方を求めることができる。

[例題]

酸性の水溶液がある。この水溶液の $[\text{H}^+]$ を測定したところ、その値は $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ であった。この水溶液の $[\text{OH}^-]$ を求めよ。

[解答]

水のイオン積 $K_w=[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ を変形して以下の式を得る。

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= K_w / [\text{H}^+] = (1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}) / (1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) \\ &= \underline{1.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}} \end{aligned}$$

6 pH

6.1 pHのあらわし方

水溶液中における酸や塩基の濃度は、非常に広範囲にわたっている。たとえば胃液の $[\text{H}^+]$ は約 $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、血液の $[\text{H}^+]$ は約 $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 、セッケン水の $[\text{H}^+]$ は約 $10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ である。こうした広い範囲の数値を扱う際には、対数を利用すると便利である。そこで次の式で表される pH が $[\text{H}^+]$ を表す際に用いられる*³。

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

これは次のように理解することもできる。

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-\text{pH}}$$

³ pH は「ピーエッチ」と読むことが JIS で定められている。一昔前まではドイツ語の「ペーハー」と読む人が多かった。

6.2 pH と酸性, 中性, 塩基性

[H⁺]に基づいて水溶液を酸性, 中性, 塩基性に分類する. すなわち, [H⁺] > [OH⁻] のとき酸性, [H⁺] < [OH⁻] のとき塩基性となる. また, [H⁺] = [OH⁻] の場合は中性と呼ぶ.

25 °C における純水では [H⁺] = [OH⁻] = 1.0 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ なので, 以下の関係が成り立つ.

酸性 : [H⁺] > 1.0 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ > [OH⁻]

中性 : [H⁺] = 1.0 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ = [OH⁻]

塩基性 : [H⁺] < 1.0 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ < [OH⁻]

すなわち, pH が 7 よりも小さくなれば小さくなるほど酸性は強くなり, 大きくなれば大きくなるほど塩基性が強くなる.

ここで酸の水溶液を希釈したときに pH がどのように変化するのかを考えてみよう. 例えば 0.10 mol L⁻¹ の塩酸について考えてみよう. 塩化水素は強酸であり, 水中で完全に電離すると考えてよいので, 塩化水素から生じる H⁺ の濃度は 0.10 mol L⁻¹ である. 0.10 mol L⁻¹ = 1.0 × 10⁻¹ mol L⁻¹ だから, pH=1 になる.

この水溶液を 10 分の 1 に希釈してみよう. たとえば 10 mL を取って純水を加えて 100 mL にする操作を考えてみよう. 10 分の 1 に希釈するということは, 濃度が 10 分の 1 になるということだから, 塩酸の濃度は 0.010 mol L⁻¹ になる. 0.010 mol L⁻¹ = 1.0 × 10⁻² mol L⁻¹ だから, pH=2 になる.

では, この水溶液をさらに 10 分の 1 に希釈してみよう. 塩酸の濃度は 0.0010 mol L⁻¹ になる. 0.0010 mol L⁻¹ = 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ だから, pH=3 になる.

このように, 酸の水溶液の濃度を 10 分の 1 にして行くと, pH は 1 ずつ大きくなって行く. ただし, 酸を希釈して行くと, 酸から生じる [H⁺] の他に, 水の電離で生じる [H⁺] も無視できなくなってくるので, 酸をどんなに希釈して行っても, pH が 7 より大きくなることは無い*4.

⁴ これと同じことが塩基の水溶液にもあてはまる. たとえば pH=10 の水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を 10 分の 1 に希釈すれば pH=9 に, さらに 10 分の 1 に希釈すれば pH=8 になる. この場合にも, どんなに塩基を希釈して行っても, pH が 7 より小さくなることは無い.

[例題]

pH が 4 の硝酸 HNO_3 を純粋な水で 10 分の 1 に希釈したときの pH を求めよ.

[解答]

$$\text{pH} = 5$$

6.3 pH 指示薬

私たちの身体の中にはさまざまな酵素が触媒として働いている。これらの酵素の多くは、機能するために最適な pH を必要とする*5。

一方、細胞を培養するときにも、培地の pH を一定の範囲に保つことが必要とされる。細胞生育には最適 pH があるからである。こうした理由により、医療検査や生化学実験においては、溶液の pH に注意を払う必要が生じる。

水溶液の pH に応じて色を変える色素があれば、色に基づいて水溶液の pH を確かめることができるので便利である。pH の変化によって色調が変わる色素を**指示薬**、**pH 指示薬**、あるいは**酸塩基指示薬**と呼ぶ。分子の色は、その分子の構造と密接な関係をもつ。色素分子と H^+ や OH^- が反応すると、色素分子は構造を変え、その結果として色調が変わる。色調が変わる pH の範囲を**変色域**と呼ぶ。変色域は色素によって異なるので、目的に応じて指示薬を使い分ける*6。図 1 に代表的な pH 指示薬と、それらの変色域を示した。

5 例えば食物中の蛋白質を胃の中で分解する蛋白質分解酵素ペプシンが機能するのは、pH が 1 から 4 の範囲である。一方、膵液に含まれる蛋白質分解酵素トリプシンは、pH が 8 から 9 の範囲にあるときに機能する。酵素によって最適 pH が異なるのは、体内の様々な場所で体液の pH が異なっていることと関係している。

6 指示薬をろ紙に染み込ませた「pH 試験紙」も市販されている。尿や羊水の pH を簡単に調べることができるので便利である。

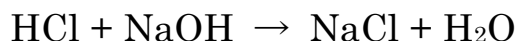
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
チモールブルー	赤 ←→ 黄								黄 ←→ 青	
メチルオレンジ				赤 ←→ 橙黄						
メチルレッド				赤 ←→ 黄						
リトマス					赤 ←→ 青					
ブロモチモールブルー						黄 ←→ 青				
フェノールフタレイン								無色 ←→ 赤		

図 1 代表的な pH 指示薬と、それらの変色域.

7 酸・塩基の中和

7.1 中和と塩

酸性の水溶液中では、 OH^- の数よりも H^+ の数の方が大きい。そこで、ここに塩基性の水溶液を加えて行くと、 OH^- が増えて行き、 H^+ の数と OH^- の数の差が縮まって行く。具体的な例として、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を混ぜる操作を考えてみよう。この混合により、次の反応が進む。

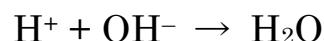


このように、酸と塩基が互いの性質を打ち消しあう反応を**中和**と呼ぶ。

さて、今回の反応は水の中で行われたものである。水の中では HCl も NaOH も完全に電離していたので、このことを考慮して今回の反応を表すと次のようになる。



ここで、左辺と右辺とで共通する項目を省略すると次のように表される。



すなわち、中和の本質とは、酸の H^+ と塩基の OH^- とが結びついて水分子 H_2O を生じることである。

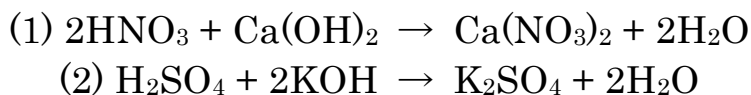
さて、中和が終わった後の水溶液を加熱して水を蒸発させてみよう。完全に水が蒸発した後、容器の底には白い結晶が残る。これは塩化ナトリウム

NaCl である。NaCl のように、酸の陰イオンと塩基の陽イオンとが結びついた化合物を塩(えん)と呼ぶ。

[例題]

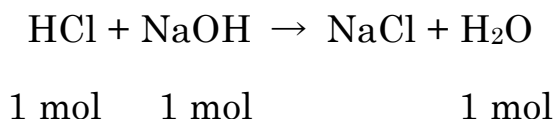
次の酸と塩基の中和を化学反応式で表せ。(1) 硝酸 HNO_3 と水酸化カルシウム Ca(OH)_2 , (2) 硫酸 H_2SO_4 と水酸化カリウム KOH

[解答]

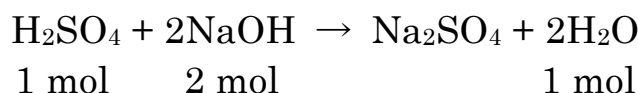


7.2 中和の量的関係

ビーカーの中に塩酸 HCl が入っており、ここに水酸化ナトリウム NaOH の水溶液を加えて行く操作を考えよう。初めの段階では溶液内の H^+ の数は OH^- の数よりも多いが、 NaOH が与えられて行くと、 H^+ を NaOH が受け取って行くために、 H^+ の数と OH^- の数との差が縮まって行く。そしてある段階で、 HCl が与える H^+ の数と、 OH^- が受け取る H^+ の数が等しくなる。酸と塩基が過不足なく反応する段階のことを、**中和点**と呼ぶ。たとえば 1 mol の HCl から生じる H^+ は 1 mol なので、これをちょうど中和するために必要な NaOH の物質量は、1 mol である。



それでは、1 mol の硫酸 H_2SO_4 をちょうど中和するために必要な NaOH の物質量はどうなるだろうか。硫酸 H_2SO_4 は 2 価の酸なので、1 mol の硫酸からは 2 mol の H^+ が生じる。したがって、1 mol の硫酸 H_2SO_4 とちょうど中和する NaOH の物質量は 2 mol になる。



このように、酸と塩基がちょうど中和するとき、以下の関係が成り立つ。

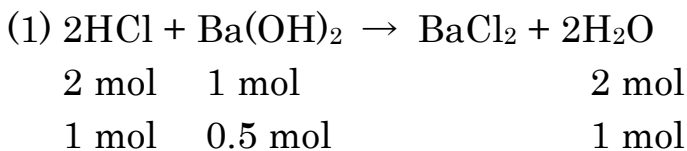
$$\begin{aligned} (\text{酸の価数}) \times (\text{酸の物質量}) &= (\text{塩基の価数}) \times (\text{塩基の物質量}) \\ \text{H}^+\text{の物質量} &= \text{OH}^-\text{の物質量} \end{aligned}$$

[例題]

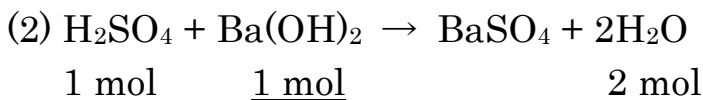
次の酸 1 mol をちょうど中和するために必要な水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は何 mol か. (1) 塩酸 HCl , (2) 硫酸 H_2SO_4 , (3) リン酸 H_3PO_4

[解答]

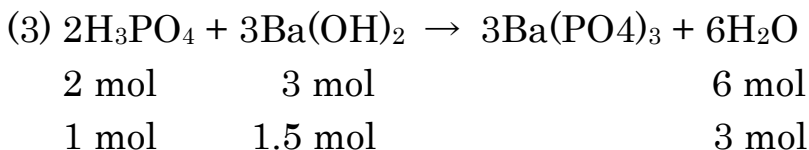
それぞれ反応式を書いて考える. 化学式の係数の比に注目する.



したがって 0.5 mol



したがって 1 mol.



したがって 1.5 mol.

7.3 中和滴定のしくみ

水溶液に含まれる酸や塩基の正確な物質量を測定する方法を考えよう. たとえば濃度がわからない塩酸が与えられていたとしよう. もしあなたの手元に、濃度が正確にわかっている水酸化ナトリウム水溶液があったならば、その水酸化ナトリウム水溶液を試料に加えて行って、ちょうど中和させればよい. 塩酸の濃度を c_1 , 体積を V_1 とすると、塩酸の物質量は $c_1 V_1$ になる. 同様に、中和に用いた水酸化ナトリウム水溶液の濃度を c_2 , ちょうど中和するまで加えられた体積を V_2 とすると、塩酸試料をちょうど中和するまで加えられた水酸化ナトリウムの物質量は $c_2 V_2$ になる. 塩酸 1 mol とちょうど中和する水酸化ナトリウムは 1 mol なので、次の関係が成り立つ.

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

もしここで、試料が塩酸 HCl ではなく、硫酸 H_2SO_4 だったらこの関係はどうなるだろうか. 硫酸 1 mol をちょうど中和するために必要な水酸化ナトリウムは 2 mol なので、上記の関係式は次のようになる.

硫酸を中和する場合： $c_1 V_1 = 2c_2 V_2$

一般に、酸および塩基の価数を a および b とし、それぞれの濃度を c_1 および c_2 、中和に用いられたそれぞれの体積を V_1 および V_2 とすると、次の関係が成り立つ。

$$ac_1 V_1 = bc_2 V_2$$

この関係を利用すれば、酸や塩基の濃度を実験によって求めることができる。たとえば濃度のわかっている酸の水溶液の体積をはかり、これに濃度のわからない塩基の水溶液を少しずつ加えて、ちょうど中和するのに必要な体積を求めれば、塩基の水溶液の濃度を上式で求めることができる。この操作を**中和滴定**と呼ぶ

8 緩衝作用

私たちは様々な食物を採り入れて生活している。ある日は酸味の強い食品を食べ、別の日には苦みのある食品を食べ、という生活が普通である。食べる量も日によって大きく異なるかもしれない。食事の時間帯や回数が不規則な人も珍しくない。それでも私たちの身体は、体内の環境を一定の状態に保っている。炭酸飲料を大量に飲んだからと言って、血液の pH が 7 以下になることはない。体内には体液の pH を一定に保つしくみが備わっているのだ。どのようなしくみになっているのだろうか。

8.1 緩衝作用とは

純粋な水に強酸や強塩基を加えると、pH は大きく変化する。例えば 1 L の純粋な水に、 1 mol L^{-1} の塩酸を 1 mL 加えると、pH は 7 から 3 に変化する。このときの pH の変化量は 4 であり、 $[\text{H}^+]$ は 10^4 倍、すなわち一万倍に増加したことを示す。同じように 1 L の純粋な水に 1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液を 1 mL 加えると、pH は 7 から 11 に変化する。この場合には $[\text{H}^+]$ が一万分の 1 に減少したことになる。しかし、純粋な水ではなく、酢酸 CH_3COOH と酢酸ナトリウム CH_3COONa が溶けている水に同じ操作を行っても、pH はほとんど変化しない。すなわち、 $[\text{H}^+]$ も $[\text{OH}^-]$ もほとんど変化しない。このように、外部から $[\text{H}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ を加えられても、水溶液中の pH が変化しにくい性質を**緩衝作用**と呼び、緩衝作用を示す溶液を**緩衝溶液**または**緩衝液**と呼ぶ。

8.2 緩衝作用のしくみ

緩衝作用のしくみを考えてみよう。ここでは緩衝溶液の例として酢酸 CH_3COOH と酢酸ナトリウム CH_3COONa を含む水溶液を採り上げる(図 2)。

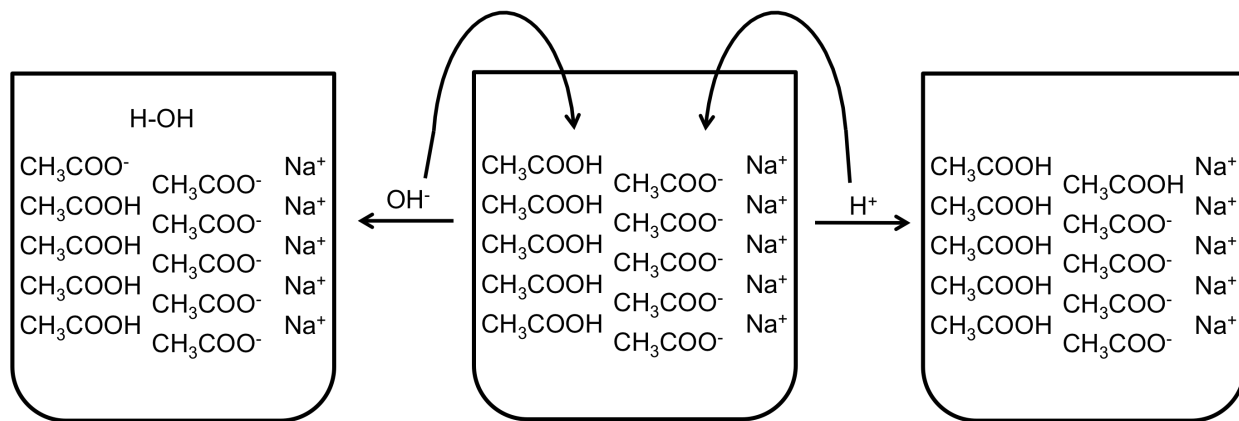
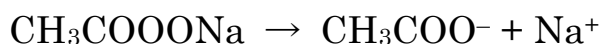


図 2 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液のしくみ. 酢酸 CH₃COOH, 酢酸イオン CH₃COO⁻, ナトリウムイオン Na⁺の混合状態になっている. 右側: 酸(H⁺)が加えられた場合には, H⁺ + CH₃COO⁻ → CH₃COOH の反応が進行して, H⁺の増加を抑える. 左側: 塩基(OH⁻)が加えられた場合には, OH⁻ + CH₃COOH → CH₃COO⁻ + H₂O の反応が進行して, OH⁻の増加を抑える.

酢酸ナトリウム CH₃COONa は水溶液中ではほぼ完全に電離し, CH₃COO⁻と Na⁺に分かれて存在している.



一方, 酢酸 CH₃COOH は弱酸であり, 水溶液中ではごく一部が電離しているだけである.



したがって, この水溶液中には酢酸イオン CH₃COO⁻と酢酸分子 CH₃COOH とが多量に存在している.

ここに外部から H⁺が加えられた場合を考えよう. 加えられた H⁺は, 水溶液中に大量に存在している CH₃COO⁻と反応して CH₃COOH になる. したがって[H⁺]はほとんど増えない.



それでは次に, 同じ緩衝溶液に OH⁻を加えた場合にならうかを考えよう. 加えられた OH⁻は, 水溶液中に大量に存在している CH₃COOH と次のように反応する. したがって[OH⁻]はほとんど増えない.

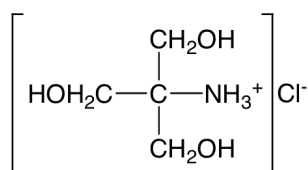


表 2 緩衝溶液の例

弱酸・弱塩基	塩
炭酸 H_2CO_3	炭酸水素ナトリウム NaHCO_3
リン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4	リン酸水素ナトリウム Na_2HPO_4
酢酸 CH_3COOH	酢酸ナトリウム CH_3COONa
アンモニア NH_3	塩化アンモニウム NH_4Cl
Tris *1	Tris · HCl *2
HEPES *3	HEPES · KOH *4

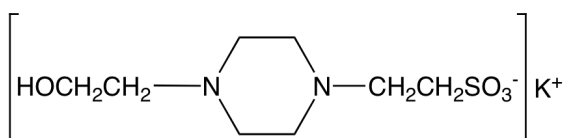
*1 tris(hydroxymethyl)aminomethane の略.

*2



*3 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid の略.

*4



緩衝作用を示す物質には、弱酸と強塩基の塩、あるいは弱塩基と強酸の塩、の組み合わせが用いられる。生命科学分野で広く用いられている緩衝溶液を表 2 に示す。

8.3 体液中の pH を一定に保つしくみ

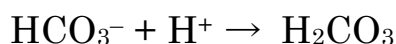
私たちの体内においても、体液の pH を一定の範囲に保つために、緩衝作用がはたらいっている。はたらいっている緩衝作用は呼吸や排尿と連動している。そのしくみを見て行こう。

(a) 炭酸緩衝系

血液中では次の化学平衡がなりたっている。



ここに酸が与えられたとしよう。すると、ルシャトリエの原理に従って、平衡が移動する。



この平衡移動によって、血液中では H_2CO_3 が増える。この H_2CO_3 につい

では、以下の平衡状態が成り立っている。

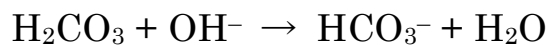


血液が肺に運ばれてくると、右辺の CO_2 は呼吸によって体外に吐き出される。すなわち、肺においては次のような方向に分解反応が進む。



したがって、酸が与えられた場合には、呼吸によって CO_2 を身体から追い出すことによって、体内の $[\text{H}^+]$ を一定範囲に保つ。

それでは血液中に塩基が加えられた場合を考えよう。



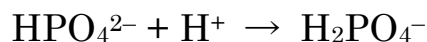
ここで生じる HCO_3^- を腎臓から体外に排泄することによって身体は OH^- 増加を防ぐ。同時に、肺の活動を押さえて CO_2 排出を抑制する。

(b) リン酸緩衝系

細胞内では次の平衡が成り立っている。

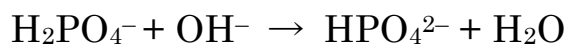


ここに酸が加えられると平衡が次の方向に移動する。



ここで生じた H_2PO_4^- は尿として排泄される。

一方、塩基が加えられると平衡は次の方向に移動する。



ここで生じた HPO_4^{2-} は尿として排泄される。

私たちの身体の中では、常に酸がつくられ続けている。それでも体内の H^+ が過剰量になることは無い。体液の緩衝系が作用するとともに、過剰の酸が排泄器官から体外に捨てられるからである。

8.3 医療と緩衝溶液

緩衝溶液は医療現場でも広く利用されている。たとえば血液透析治療に用いられる透析液は、炭酸水素イオンの塩を含む緩衝溶液である。また、注射剤はリン酸イオンや酢酸イオンの塩を含む緩衝溶液である。医療に用いられ

る水溶液の pH は，人体に最適な値に維持されているのである．

医学の基礎となる生命科学研究では，細胞の培養，タンパク質の溶解，DNA の溶解などに緩衝溶液が用いられている．細胞の増殖速度は pH に依存するし，タンパク質が正しく機能するためには一定範囲に pH が保たれている必要がある．

問題

- 次の反応で酸および塩基として働いているものをそれぞれ選べ。
(1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
(2) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
(3) $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 室温における次の pH を示す水溶液中の H^+ 濃度および OH^- 濃度を求めよ。
(1) pH 1 (2) pH 5 (3) pH 7 (4) pH 9 (5) pH 12
- 室温における次の溶液の pH を求めよ。
(1) $[\text{H}^+] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ (2) $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
(3) $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- 3.65 g の塩化水素 HCl を含む水溶液 500 mL を中和するために加えなければならない水酸化ナトリウム NaOH の質量を求めよ。HCl のモル質量は 36.5 g mol^{-1} 、NaOH のモル質量は 40.0 g mol^{-1} とせよ。
- 9.8 g の硫酸 H_2SO_4 を含む水溶液 500 mL を中和するために加えなければならない水酸化カリウム KOH の質量を求めよ。 H_2SO_4 のモル質量は 98.0 g mol^{-1} 、KOH のモル質量は 56.1 g mol^{-1} とせよ。
- 4.00 g の水酸化ナトリウム NaOH を含む水溶液 200 mL を 5.00 mol L^{-1} の硝酸 HNO_3 で中和することにした。必要となる 5.00 mol L^{-1} 硝酸の体積を求めよ。NaOH のモル質量は 40.0 g mol^{-1} とせよ。
- 濃度不明の硫酸 H_2SO_4 の 100 mL を、 0.10 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム NaOH 水溶液で中和滴定したところ、水酸化ナトリウム水溶液を 250 mL 滴下したところで中和した。硫酸のモル濃度を求めよ。

解答

- (1) 酸： CH_3COOH と H_3O^+ 、塩基： H_2O と CH_3COO^-
(2) 酸： H_2O と NH_4^+ 、塩基： NH_3 と OH^-
(3) 酸： HSO_4^- と H_3O^+ 、塩基： H_2O と SO_4^{2-}
- H^+ 濃度：(1) $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、(2) $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 、(3) $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 、
(4) $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 、(5) $1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
 OH^- 濃度：(1) $1 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ 、(2) $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 、(3) $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 、
(4) $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 、(5) $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- (1) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0.01 = -\log 10^{-2} = 2$

$$(2) \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 10^{-9} = 9$$

$$(3) [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]/K_w = (1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}) / (1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}) \\ = 1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

4. HCl の物質量は $(3.65 \text{ g}) / (36.5 \text{ g mol}^{-1}) = 0.100 \text{ mol}$

HCl + NaOH \rightarrow H₂O + NaCl であるから、HCl と同じ物質量の NaOH が必要である。

この物質量は 0.100 mol である。

$$\text{この質量は } (40.0 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ mol}) = \underline{4.00 \text{ g}}$$

5. H₂SO₄ の物質量は $(9.8 \text{ g}) / (98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 0.100 \text{ mol}$

H₂SO₄ + 2KOH \rightarrow 2H₂O + K₂SO₄ であるから、H₂SO₄ の 2 倍の物質量の KOH が必要である。この物質量は $(2)(0.100 \text{ mol}) = 0.200 \text{ mol}$

$$\text{この質量は } (56.1 \text{ g mol}^{-1})(0.200 \text{ mol}) = 11.22 \text{ g} = \underline{11.2 \text{ g}}$$

6. 4.00 g の NaOH の物質量は $(4.00 \text{ g}) / (40.0 \text{ g mol}^{-1}) = 0.100 \text{ mol}$

NaOH + HNO₃ \rightarrow H₂O + NaNO₃ であるから、NaOH と同じ物質量の HNO₃ が必要である。この物質量は 0.100 mol である。

$$\text{必要な硝酸の体積を } V \text{ とすると, } (5.00 \text{ mol L}^{-1})(V) = 0.100 \text{ mol}$$

$$V = (0.100 \text{ mol}) / (5.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0200 \text{ L} = \underline{20.0 \text{ mL}}$$

7. 消費された NaOH の物質量は $(0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.250 \text{ L}) = 0.0250 \text{ mol}$

H₂SO₄ + 2NaOH \rightarrow 2H₂O + Na₂SO₄ であるから、中和された H₂SO₄ の物質量は、 $(1/2)(0.0250 \text{ mol}) = 0.0125 \text{ mol}$

これが 100 mL の溶液中に溶けていたので、そのモル濃度は $(0.0125 \text{ mol}) / (0.100 \text{ L}) = 0.125 \text{ mol L}^{-1} = \underline{1.25 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}}$

□