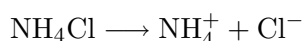


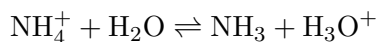
## 塩化アンモニウム水溶液の pH(近似計算)

2006 年 8 月 2 日

塩化アンモニウムを水に溶かすと、塩化アンモニウムは強電解質であるから



のように電離する。しかし、この電離で生成した  $\text{NH}_4^+$  は、弱塩基である  $\text{NH}_3$  が強制的に  $\text{H}^+$  を受け取らされて生じた陽イオンであるから、水溶液中では(水はブレンステッド塩基なので)



と一部加水分解する。尚、この加水分解の式は、通常は



と省略して記述することが多い。一方、 $\text{Cl}^-$  のは中性のイオンであるから、加水分解しないので、塩化アンモニウム水溶液は、 $\text{NH}_4^+$  の加水分解によって、(弱)酸性を示すことになる。

ここで、(1) 式を見ると、この加水分解反応は、酢酸など 1 価弱酸の水溶液中での電離の式



と同じ形をしていることに気が付く筈である。つまり、電荷を持っているとか持っていないとかという違いはあるけれど、 $\text{NH}_4^+$  自身が酸(ブレンステッド酸)なのである。よって、塩化アンモニウム水溶液の pH の計算は、酢酸などの 1 価弱酸と同様に処理できることになる。濃度 ( $c \text{ mol/l}$ ) がそれほど小さくはない塩化アンモニウム水溶液では、アンモニウムイオンの加水分解、即ち (1) 式の起こる度合い(加水分解度:これは電離度と言ってもよいかも知れない)は小さいので、1 価弱酸の水溶液の計算処理で行ったのと同様に

$$[\text{NH}_3] \approx [\text{H}^+]$$

$$c \approx [\text{NH}_4^+]$$

と近似できるので、これらを (1) 式へ質量作用の法則を当てはめた式

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a$$

に代入すると

$$[\text{H}^+]^2 = c \cdot K_a \quad (2)$$

が得られる。これより、水素イオン濃度を求め、更に pH を求めれば良い訳である。しかし、普通、データ集に電離定数(解離定数)として与えられるのは、アンモニアの電離定数(塩基解離定数) $K_b$  であり、アンモニウムイオンの解離定数(加水分解の平衡定数)は直接は与えられない。しかしながら、アンモニアとアンモニウムイオンは共役関係にある塩基と酸であるから、アンモニアの電離平衡に質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{\text{NH}_3} = K_b \quad (3)$$

が得られ、この式と (2) 式から

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_a \cdot K_b$$

という共役酸塩基の関係式が得られ、結局  $K_b$  の値から

$$K_a = \frac{K_a}{K_b}$$

と、アンモニウムイオンの加水分解の平衡定数(1価弱酸アンモニウムの酸解離定数) $K_a$  も決定できることになる。

アンモニアの電離定数を  $K_b = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、水のイオン積を  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$  とし、 $0.100 \text{ mol/l}$ の塩化アンモニウム水溶液の pH を計算してみることにする。アンモニウムイオンの電離定数  $K_a$  は、上記の議論から

$$K_a = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} \text{ mol/l}$$

となる。(2)式が使える場合、水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c \cdot K_a} = \sqrt{0.100 \times \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}}} = 7.581 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

となるので、 $\text{pH} = 5.12$  が得られる。

最後に、この近似処理の妥当性について評価してみたい。加水分解度は

$$\frac{7.581 \times 10^{-6}}{0.100} = 7.581 \times 10^{-5}$$

と十分に小さく、塩化アンモニウムの濃度に比べて、水素イオン濃度は充分小さいので、 $0.100 \text{ mol/l}$ の塩化アンモニア水溶液の pH 計算は、近似処理でも充分正しい値が得られることが分かった。

**問 1**  $0.10 \text{ mol/l}$ の酢酸ナトリウム水溶液の pH(近似値)を求めよ。ただし、酢酸の電離定数  $K_a = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であるとする。(答 8.78)