

弱酸と弱塩基でできる塩の水溶液

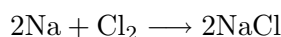
哲猫

2012年1月17日

塩は酸と塩基の(中和)反応で残る陽イオンと陰イオンでできた物質である。勿論、塩は酸塩基反応の以外の反応でも生成する。例えば、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を混合すると

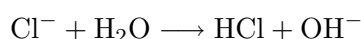
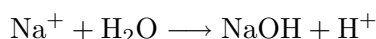


と、中和反応が起こり、塩 NaCl の水溶液ができるが、NaCl は金属ナトリウムと塩素との酸化還元反応



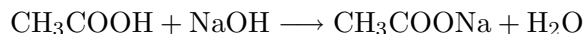
でも生成する。

塩は中和反応で生成する物質であるので、中和イコール中性と勘違いする人は、塩の水溶液は中性であると誤解してしまう。酸と塩基を丁度中和しても必ずしも中性になるとは限らない。勿論、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を丁度中和すると、塩化ナトリウム水溶液になるので、中性になる。塩化ナトリウム水溶液が中性であるのは、水溶液中で電離している Na^+ と Cl^- が、共に

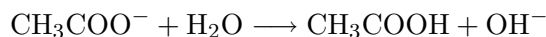


という加水分解反応をしないからである(加水分解して、強酸と強塩基の両方が生成することはないからである)。

しかし、例えば、酢酸と水酸化ナトリウム水溶液を丁度中和すると、

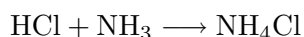


と、酢酸ナトリウムという塩の水溶液になるが、酢酸イオンの方が少しだけ

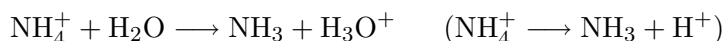


と加水分解する為、酢酸ナトリウム水溶液は弱塩基性を示すことになる。

また、塩酸とアンモニア水を丁度中和すると、



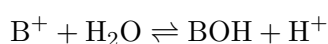
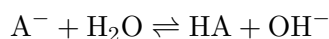
と、塩化アンモニウムという塩の水溶液になるが、アンモニウムイオンの方が少しだけ



と加水分解する為(括弧内は省略した形の式)、塩化アンモニウム水溶液は弱酸性を示すことになる。

従って、塩の水溶液の水素イオン濃度を求める問題は、弱酸及び弱塩基の水素イオン濃度を求める問題に帰結されるが、弱酸と弱塩基でできる塩の水溶液の水素イオン濃度はどうなるのであろうか。この場合、陽イオンも陰イオンも共に加水分解するので、この両方に着目しなければならないのである。弱酸と弱塩基の反応でできる塩の水溶液は中性になるとは限らないのである。

そこで、濃度 c mol/L 塩 BA(水溶液中で B^+ と A^-) の水溶液の水素イオン濃度を求めることにする。この塩は弱酸 HA (酸解離定数を K_a mol/L) と、弱塩基 BOH (塩基解離定数 K_b mol/L) とでできる塩であるとする。それぞれのイオンは



という電離平衡状態になって存在しているが、この2つの式は



とそれぞれ等価である。これらに質量作用の法則をあてはめると

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

$$\frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = K_b$$

が得られる。ここで、塩の陰イオン A^- は、水溶液中で A^- か HA かのいずれかの形で存在するが、その総濃度は最初の濃度に等しくなるので

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

であり、同様に

$$c = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$$

である。また、水溶液中では電荷は釣り合っているので

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

が成り立つ。従って、これらの式をまとめると

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

が得られる。ここで、 $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ であるから、この式は $[\text{H}^+]$ に関する4次方程式

$$[\text{H}^+] + \frac{K_b \cdot c}{K_b + K_w/[\text{H}^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + \frac{K_a \cdot c}{K_a + [\text{H}^+]}$$

となる。この方程式を解けば、任意の濃度の弱酸と弱塩基でできる塩の水溶液の水素イオン濃度が求まることになり、つまりは塩の水溶液の pH も計算できることになる。この4次方程式は Maple などの数式処理ソフトを用いれば簡単にその実数解を得ることができる。

例えば、0.10 mol/L の酢酸アンモニウム水溶液の pH を計算すると、酢酸の $K_a = 2.69 \times 10^{-5}$ mol/L 及びアンモニアの $K_b = 2.29 \times 10^{-5}$ mol/L の値を用いれば、5.33 となる。酢酸アンモニウム水溶液が弱酸性を示すのは、酢酸の酸としての強さがアンモニアの塩基としての強さを上回っている為である。