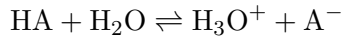


共役酸塩基対

弱酸の水溶液は酸性を示すが、ある弱酸と強塩基の中和でできる塩(ただし、水溶液中で完全に電離できるとする)の水溶液は、加水分解をするのでアルカリ性を示すことになる。従って、弱酸と強塩基の中和でできる塩は(弱)塩基として働くことになる。

1価弱酸 HA を水に溶かすと



と一部が電離して、速やかに電離平衡状態に至る。電離平衡状態では、質量作用の法則が成立するので、

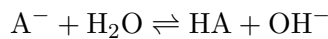
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K \text{ (一定)} \quad (1)$$

が得られる。ここで、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ は、通常 $[\text{H}^+]$ と記述し、また、水溶液が希薄であれば、 $[\text{H}_2\text{O}]$ はほぼ一定とみなすことができる(一定体積当たりに含まれる H_2O の物質量はほぼ一定である)ので、(1)式は

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K \times [\text{H}_2\text{O}] = K_a \text{ (一定)} \quad (2)$$

と書き直すことができる。この式で示される K_a を弱酸の電離定数(酸解離定数)と呼ぶ。因みに、 K_a は温度に依存する定数である。この K_a の値が大きいほど、弱酸としてはより強い酸であることになる。

1価弱酸 HA の電離でできる陰イオン A^- を含む強電解質(水に溶けて完全に電離する物質)の塩 BA を水に溶かすと



と加水分解するので、塩 BA の水溶液はアルカリ性を示すことになる。つまり、 A^- は1価の弱塩基として働くことになる。この加水分解も速やかに電離平衡状態になるので、質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]} = K \text{ (一定)} \quad (3)$$

が得られる。ここでも、塩の水溶液が希薄であれば、弱酸の水溶液で仮定したと同様に $[\text{H}_2\text{O}]$ もほぼ一定とみなすことができるので、(3)式は

$$\frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K \times [\text{H}_2\text{O}] = K_b \text{ (一定)} \quad (4)$$

と書き直すことができる。この式で示される K_b を1価弱塩基 A^- の電離定数(塩基解離定数)と呼ぶ。因みに、 K_b も温度に依存する定数である。この K_b の値が大きいほど、弱塩基としてはより強い塩基であることになる。ここで、HA と A^- は共役の関係にあるという。HA の共役塩基が A^- であり、 A^- の共役酸が HA であるという。

ところで、(2)式×(4)式を、両辺で処理すると

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_a \cdot K_b \quad \text{即ち} \quad K_w = K_a \cdot K_b \quad (5)$$

が得られる。ここで、 K_w は水のイオン積(定数)であるから、 $K_a \cdot K_b = \text{一定}$ という関係が得られる。(5)式は、1価弱酸の強さ(K_a に表れる)が強いほど、その共役塩基の強さ(K_b に表れる)は弱くなるということを表している。

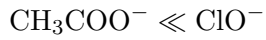
例えば、酢酸 CH_3COOH の K_a は、 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であるから、その共役塩基である CH_3COO^- (ただし、塩としては CH_3COONa) の K_b は、 $3.64 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ となり、次亜塩素酸 HClO の K_a は、

$2.95 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ であるから、その共役塩基である ClO^- (ただし、塩としては、次亜塩素酸ナトリウム NaClO) の K_b は、 $3.39 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ となる。

従って、酸としての強さは



であるが、その共役塩基の強さは、



と逆になる。実際に、これらの水溶液の pH を比較すると、凡そ次の通りとなる。

表 1:

$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}$ の濃度 (mol/l)	pH	HClO_{aq} の濃度 (mol/l)	pH
0.100	2.78	0.100	4.27
0.010	3.28	0.010	4.77
$\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ の濃度 (mol/l)	pH	ClO^-_{aq} の濃度 (mol/l)	pH
0.100	8.78	0.100	10.27
0.010	8.28	0.010	9.77

このことから類推すると、強酸 HCl の共役塩基である Cl^- の塩基性は極めて弱く、同様に、強塩基 NaOH の共役酸である Na^+ の酸性は極めて弱いことが分かる。従って、 NaCl 水溶液では、 Na^+ も Cl^- も加水分解はしないので、 NaCl 水溶液は中性を示すことになる。