


化学の世界 第4回 2023.7.5

酸と塩基の化学

Gilbert Lewis
(1875 - 1946)

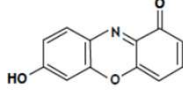
梶本興亜

酸と塩基

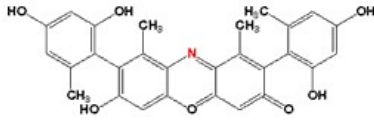


酸性 pH<5 アルカリ性 pH>8


リトマス試験紙




リトマス(青状態)



β-hydroxy orcein (青状態)



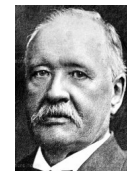


万能試験紙

酸と塩基、酸性とアルカリ性

1884年 アレニウス

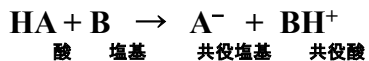
H^+ を出す物質が酸、 OH^- を出す物質が塩基



Svante A. Arrhenius
(1859-1927)

1923年 ブレンステッドとローリー

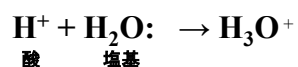
H^+ を与える物質が酸、 H^+ を受け取る物質が塩基



Johannes N. Brønsted
(1879-1947)

1923年 ルイス

電子対を受け取る物質が酸、
電子対を与える物質が塩基



Gilbert N. Lewis
(1875-1946)

写真はWikimediaおよびAmanaimageより借用

強酸と弱酸

{ **強酸**は水中で完全に電離する : HCl, H₂SO₄, HNO₃
 { **弱酸**は水に溶けた分子の一部のみ電離 : CH₃COOH, H₂CO₃, H₃PO₄



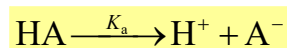
酸解離平衡定数 K_a 初期濃度: $c = [\text{HA}]_0$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} \approx c\alpha^2 \quad (\alpha \ll 1)$$

弱酸の解離定数 K_a (25°C)

酸	解離反応	K_a
酢酸	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	2.8×10^{-5}
炭酸	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	4.5×10^{-7}
炭酸水素イオン	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	4.7×10^{-11}
リン酸	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	7.1×10^{-3}
フェノール	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	1.0×10^{-10}

水素イオン指数 : $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$



強酸: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \approx -\log c$ 初期濃度: $c = [\text{HA}]_0$

実際には、H₂Oの解離も考慮する必要があるので c が 10^{-6} mol/L 以下の場合には1%以上の誤差が出る。

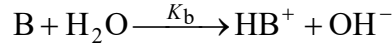
$$[\text{H}^+] \approx c + K_w / c$$

弱酸: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \approx -\frac{1}{2} \log(cK_a)$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} \approx c\alpha^2 \quad (\alpha \ll 1) \quad \text{を用いて}$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c\sqrt{K_a/c} = \sqrt{cK_a} \quad \text{解離度} : \alpha = [\text{A}^-] / [\text{HA}]_0$$

塩基平衡定数



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

強塩基は水中で完全に電離する：NaOH, KOH

弱塩基は水に溶けた分子の一部のみ電離：NH₃、ピリジン

弱塩基のpH：
$$pH = -\log K_w + \frac{1}{2} \log(cK_b)$$

解離度： $a = [OH^-] / [B]_0$

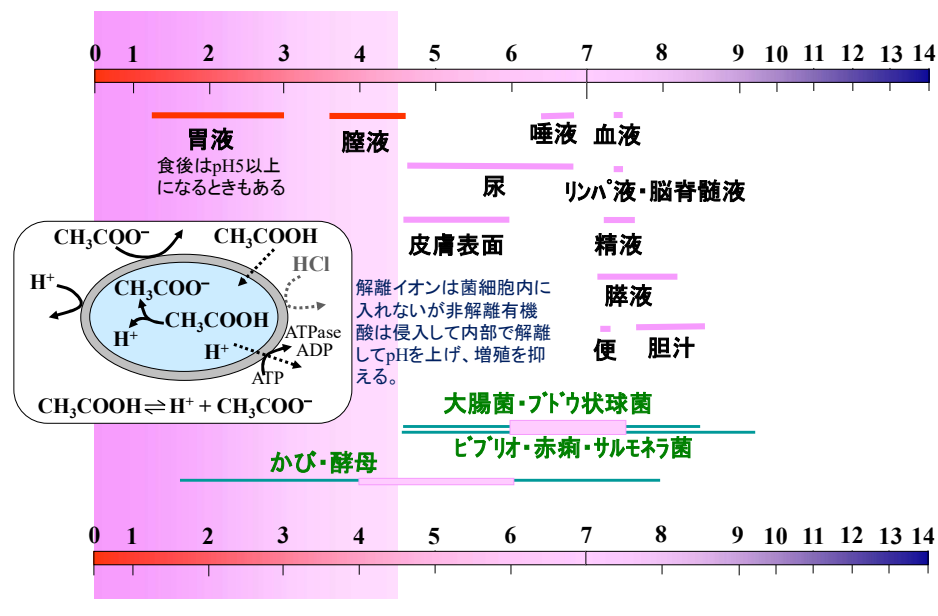
初期濃度： $c = [B]_0$

[H⁺]と同様にして $[OH^-] \approx \sqrt{cK_b}$, $[H^+] = K_w / [OH^-] = K_w / \sqrt{cK_b}$

弱塩基の解離定数 K_b (25°C).

塩基	解離反応	K_b
水酸化カルシウム	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons [Ca(OH)]^+ + OH^-$	3.8×10^{-3}
アンモニア	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}
ピリジン	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	1.5×10^{-9}
アニリン	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	4.0×10^{-10}

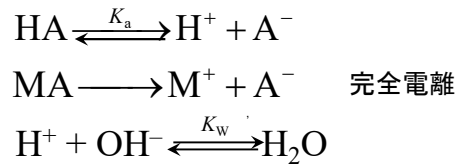
体液のpH



緩衝溶液

外からの酸や塩基の混入によってもpHが大きく変化しないような溶液のことを**緩衝溶液**という

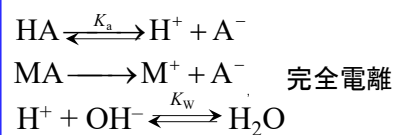
弱酸HAに共役塩基の塩MAを加えることにより、緩衝溶液が出来る。



H⁺が加えられるとA⁻がそれに結合してHAに変化することでH⁺の増加が緩慢になり、

OH⁻が加えられるとH⁺と結合してH₂Oになるが、同時にHAの電離が進んでH⁺の減少を緩やかにする

緩衝溶液のpH



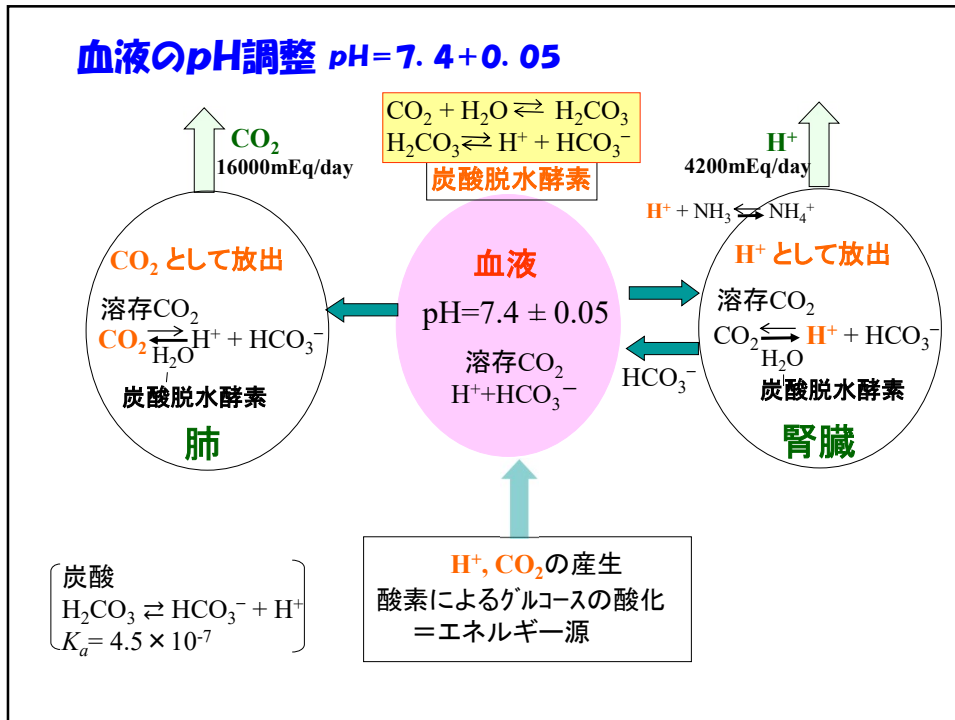
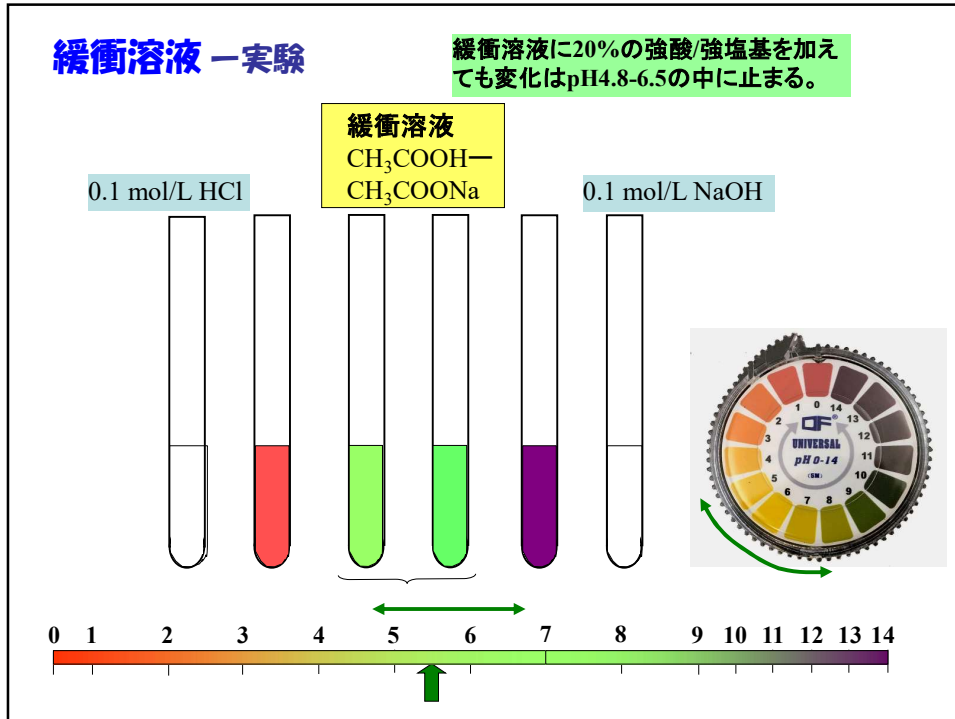
同様に弱塩基とその塩の溶液も緩衝作用を示す。

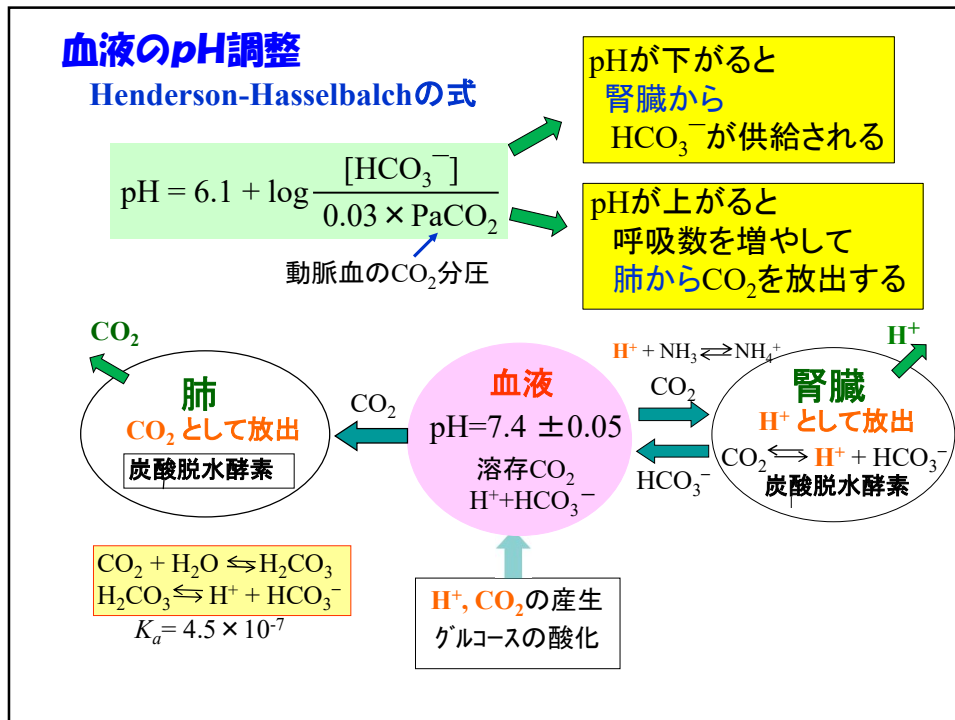
弱酸と共役塩基の濃度をそれぞれ c_a, c_b とすると、

緩衝溶液のpHは $\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{c_b}{c_a}$

種々の緩衝溶液と適用できるpH範囲

緩衝液	pH範囲
酢酸ナトリウム/酢酸	3.8-5.8
クエン酸ナトリウム/クエン酸	2.1-4.1
$\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$	9.3-11/3
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$	4.4-6.4
$\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	11.3-13.3





5分間休憩します。

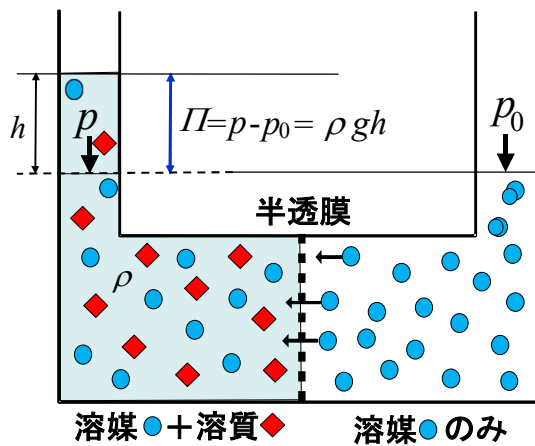
質問のある人はチャット機能を使って書き込んでください。

浸透圧

浸透圧の式 $\Pi = n R T$

$$\begin{array}{c} \text{atm} \quad \text{mol/L} \quad \text{K} \\ \text{気体定数} \quad 0.082 \quad \text{L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{array}$$

体液を考える場合には圧力単位で考えず、粒子数濃度 (mmol/L) で浸透圧表し、これを mOsm/L と記述する。



0.9%NaCl溶液の浸透圧

$n=9/58.44 \text{ mol/L}$
電離しているので、
粒子数はこの2倍
 $T=298.16\text{K} (25^\circ\text{C})$
を式に代入すると、
 $\Pi=7.5 \text{ atm}$ という大きな値になる。
mOsm単位では
308 mOsm/Lとなり、
↓実際には85%解離なので、
285 mOsm/L程度である。

5%ブドウ糖液の浸透圧

$n=50/180 \text{ mol/L}$
電離していない。
mOsm単位では
278 mOsm/Lとなる。

血液の浸透圧
285 ± 5 mOsm/L

酸化と還元

酸化と還元

酸化: 酸素と結合すること $A + O \rightarrow AO$

還元: 水素と結合すること $B + H \rightarrow BH$

メタンの酸化反応: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

エチレンの還元反応: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$

酸化: 物質から電子を取ること $A \rightarrow A^+ + e$

還元: 物質に電子を与えること $B + e \rightarrow B^-$

一方の物質が酸化されれば、他方は還元されている

鉄の酸化反応: $4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

鉄は 0価から3価になった $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$

酸化鉄の還元反応: $2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$

鉄は 3価から0価になった $Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$

体内での酸化と還元

呼吸系の例

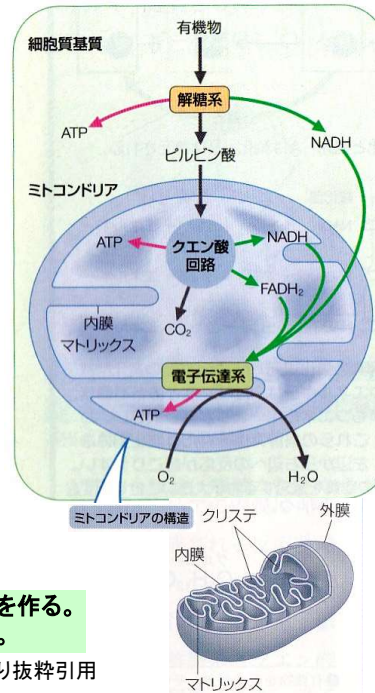
解糖系 還元: $\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$
 酸化: グルコース \rightarrow アルデヒド \rightarrow 酸
リン酸化経由

クエン酸回路
 還元: $\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$
 $\text{FAD} \rightarrow \text{FADH}_2$
 酸化: 脱炭酸

電子伝達系
 酸化: $\text{NADH} \rightarrow \text{NAD}^+$
 $\text{FADH}_2 \rightarrow \text{FAD}$
 還元: 還元力の強いタンパク質
 から弱いタンパク質に電子
 が次々と移動。最後は O_2
 を H_2O に還元。

この間にグルコース1分子から、最大38分子のATPを作る。
 また、6分子の O_2 から6分子の CO_2 が生成される。

図は東京書籍 高校生物教科書より抜粋引用

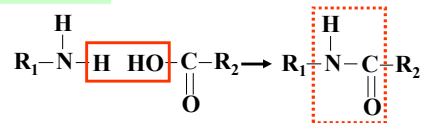


高分子の話



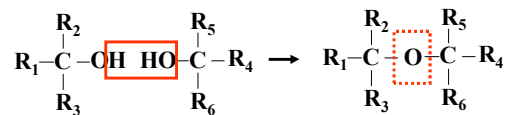
如何に分子をくっつけるか—縮合

ペプチド結合



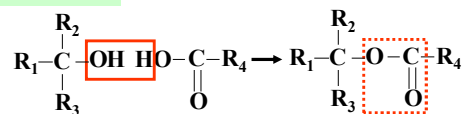
タンパク質

エーテル結合



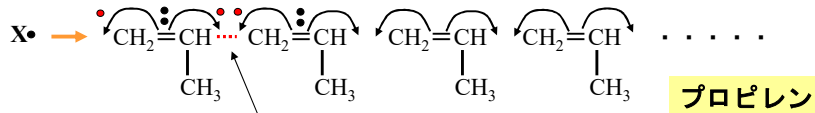
デンプン

エステル結合

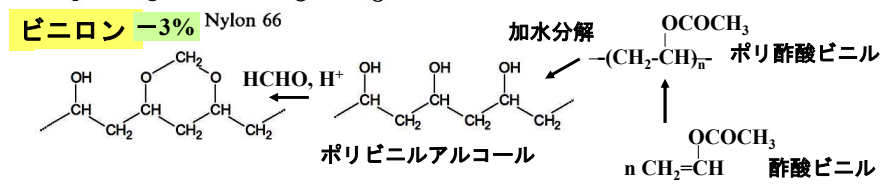
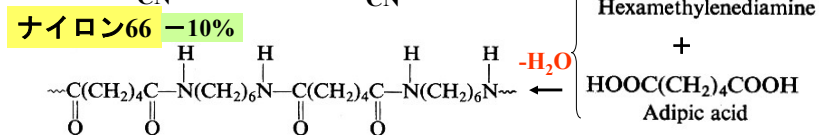
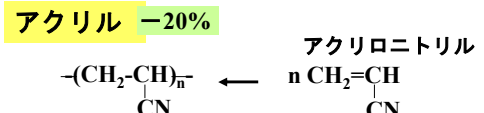
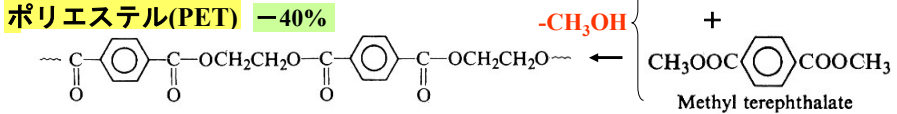
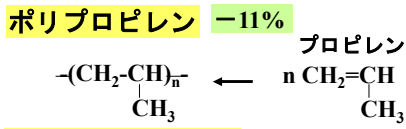
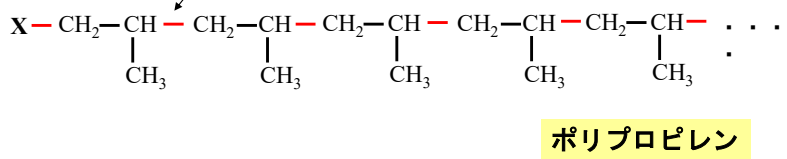


ポリエステル

如何に分子をくっつけるかー多重結合の開裂



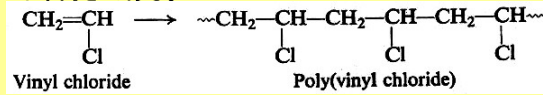
両側から1ずつ電子が供給されて結合ができる



合成高分子—合成繊維

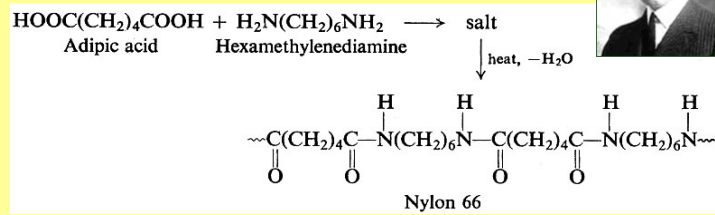
1931年：ポリ塩化ビニル（独）

初めて工業化された繊維。耐熱性が弱く（80度程度）、アイロンを使う衣類には不向きである。



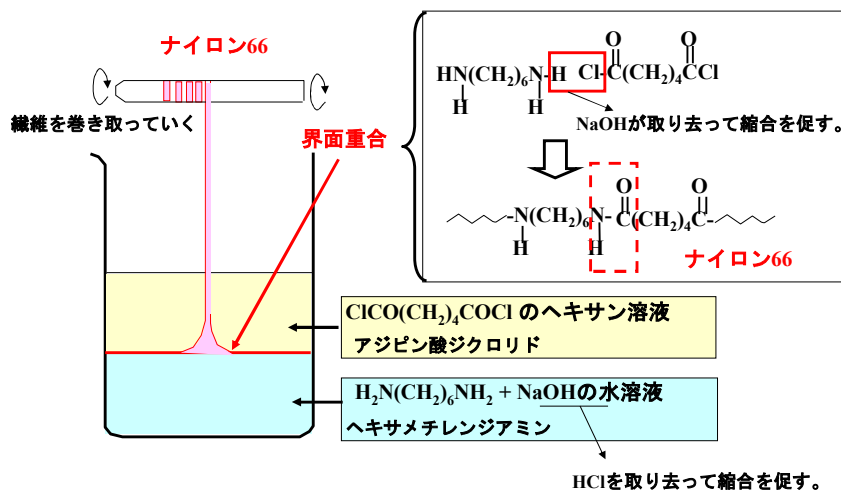
1935年：カロザース(米), デュポン社

ポリアミド(ナイロン66)



肖像写真は、Wikimedia commonsの物を使用しています。

小実験—界面重合によるナイロン66の生成



機能性プラスチック

分離膜

超吸水性ポリマー

光機能

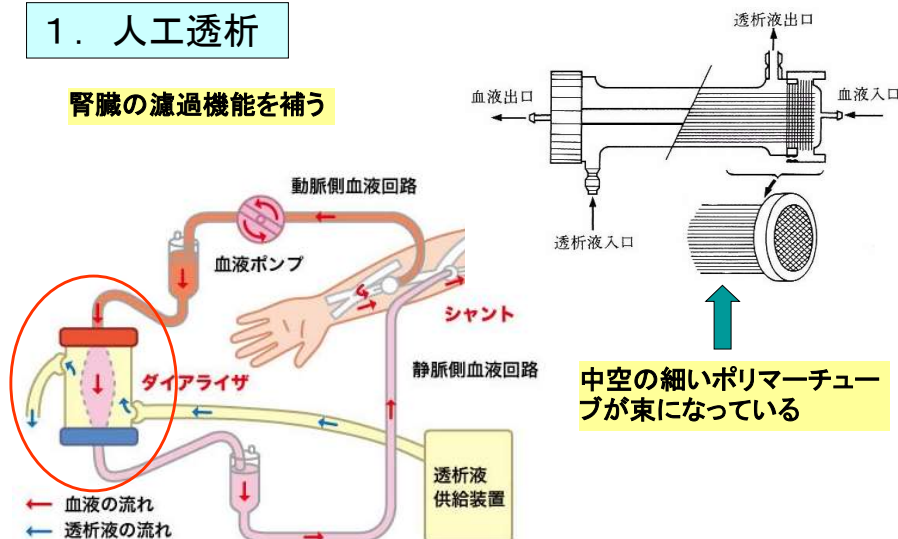
導電性・磁性

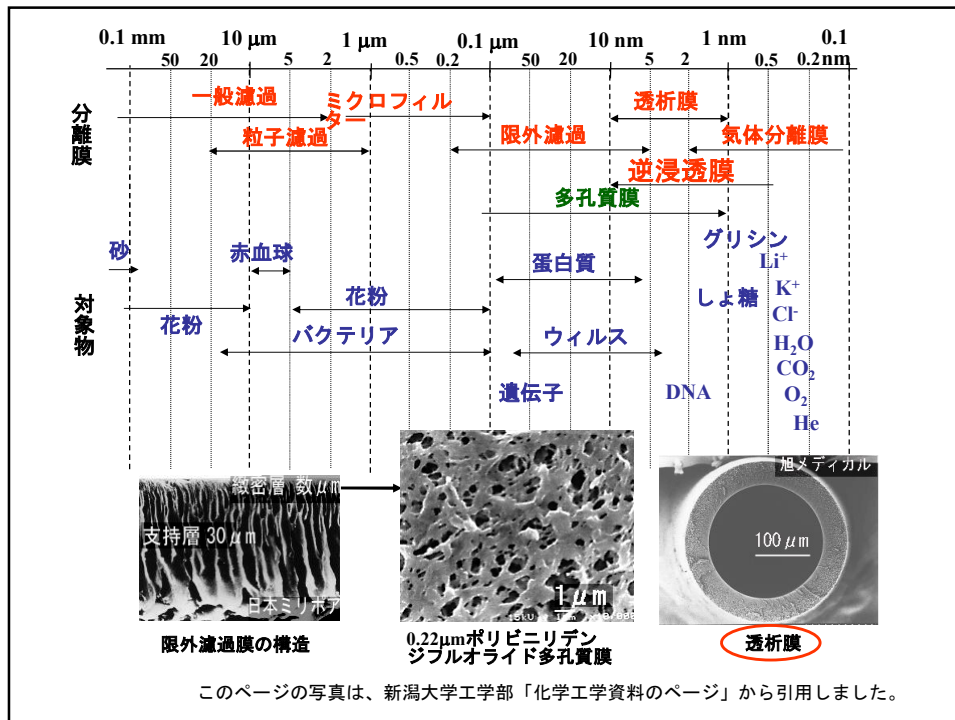
医用プラスチック

高機能性接着剤

1. 人工透析

腎臓の濾過機能を補う





2. 光学用プラスチック

a) コンタクトレンズ

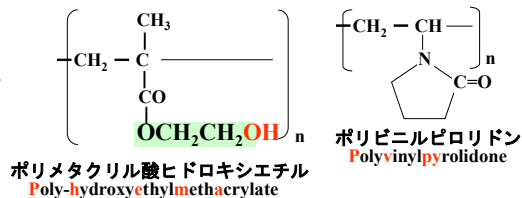
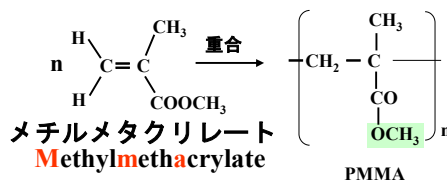
1. ハード

PMMAの使用
ガラスに代わる透明性
屈折率がやや小さい

2. ソフトコンタクトレンズ

PHEMA OH基を持つ
ポリビニルピロリドン
水との親和性がよい。
(30-50%の水を含む)
シリコンアクリレート樹脂
フッ素系樹脂
酸素透過性がよい

	石英	PMMA	ポリスチレン
屈折率	1.55	1.49	1.59



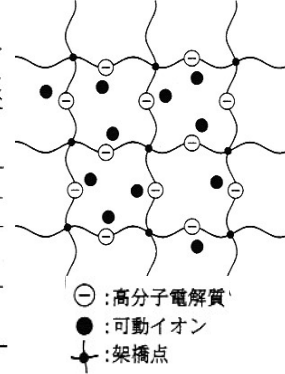
b) 代替眼球 (眼内レンズ)

後発白内障の起こる危険性
アクリルレンズ (5%) < シリコンレンズ < PMMA (40%)

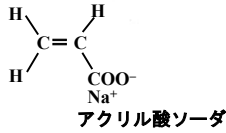
3. 超吸水性ポリマー (SAP: Super Absorbent Polymer)

吸水性樹脂の吸水能力

化学組成	形態	大きさ (メッシュ)	吸収能 (倍)	
			純水	0.9%の食塩水
アクリル酸・ビニルアルコール共重合体	白色球状	200	500-700	40-60
〃	白色粉末	20	〃	〃
アクリル酸ソーダ重合体	白色顆粒	200	900-1200	60-80
アクリル酸ソーダ・アクリルアミド共重合体	黄色繊維	7デニール ×3mm	150	40-50
ポリエチレンオキシサイド変成物	白色粉末	<5	30	30



(住友化学工業株)

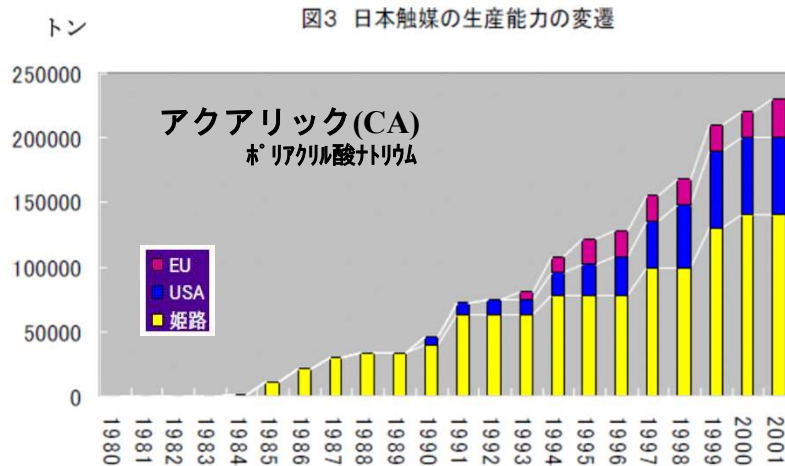


逆に吸油性のポリマーもあり、海上に広がったオイルなどを除去するのに使う

図表は、竹本喜一、飯田 襄著「機能性プラスチックが身近になる本」シーエムシー出版 (2004) から引用

我が国のSAP生産

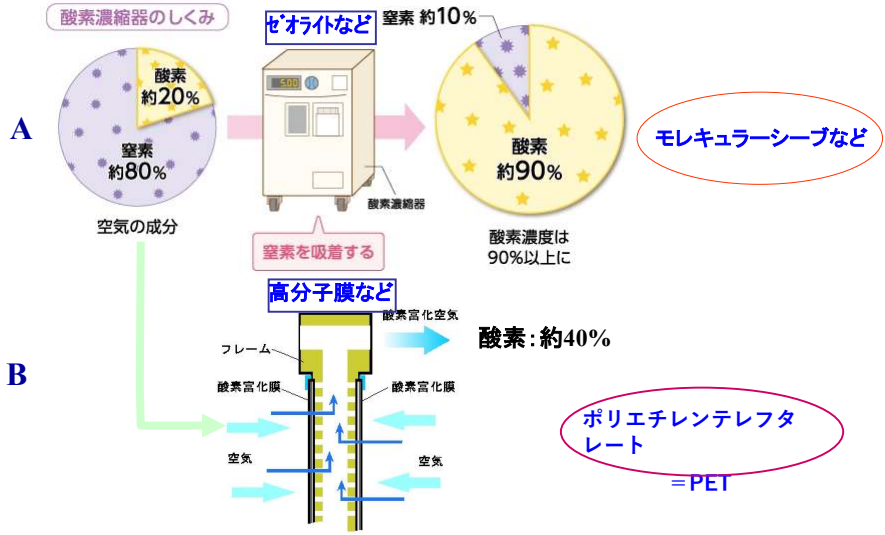
日本触媒が世界のほぼ25%を生産



出所：下村(2004)

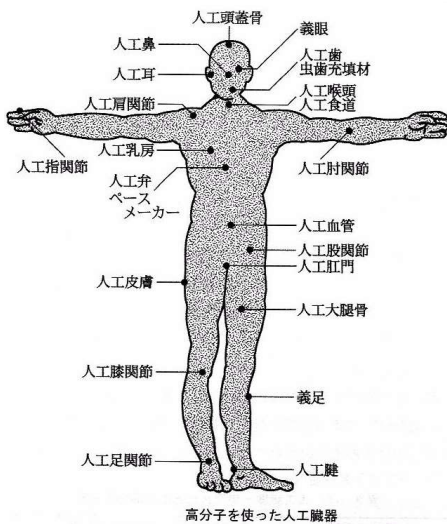
富田純一、21COE Univ. of Tokyo, MMRC Discussion paper No. 32 (2005) より引用

4. 酸素吸入器



図は、環境再生保全機構、および ICST のホームページから引用

5. 医用プラスチック



人工臓器と使用される主な高分子材料

人工臓器の種類	使用される主な高分子材料
1. コンタクトレンズ	ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ポリヒドロキシエチルメタクリレート
2. 人工歯・義歯 むし歯充てん材	PMMA メタクリル酸誘導体ポリマー
3. 人工食道	ポリエチレン/天然ゴム
4. 人工心臓 人工弁 人工肺	ポリウレタン, シリコン シリコン シリコン, 多孔質ポリプロピレン (体外循環)
5. 人工肝臓	活性炭 (体外循環) ポリマーベース
5. 人工腎臓	セルロース (体外循環), 酢酸セルロース, ポリ (エチレン-ビニルアルコール), PMMA, ポリサルホン
7. 外シャント	テフロン/シリコン
8. 人工血管	ポリエステル
9. 人工関節 ボーンセメント	金属, 超高分子量ポリエチレン, セラミックス 常温重合型PMMA
10. 人工指関節 人工腱	シリコン シリコン

(中林宣男『月刊薬事』第24巻, 1982年による)

図表は、竹本喜一、飯田 襄著「機能性プラスチックが身近になる本」シーエムシー出版 (2004) から引用

**ご静聴有り難う。
人々に幸せを贈れる人
になって下さい。**