

中和と酸塩基滴定 VI $[H^+]$ じゃなくて pH を使う理由とは

地球における生命は水があったからこそ誕生したので、私たちは水の存在を無視することはできません。だからこそ水素イオン濃度 “ $[H^+]$ ” は重要です。水素イオン濃度と言えば高校で学習する酸塩基滴定ですね。でもこの滴定曲線は、必ず縦軸は水素イオン濃度じゃなくて pH になっています。 $[H^+]$ を、 $pH = -\log_{10}[H^+]$ の定義にしたがって、わざわざ pH に変換して用いるのかって不思議に思ったことありませんか？そこで今回は、酸塩基滴定だけでなくあらゆるところで、水素イオン濃度 “ $[H^+]$ ” じゃなくて、pH を使う理由について考えてみましょう。

化学反応や生体反応において、水素イオン濃度 “ $[H^+]$ ” はとても重要です。正常な血液の $[H^+]$ は厳密に決まっています。そもそも生体内には様々な酵素があります。酵素は生体内での化学反応の触媒として働いています。酵素が働く際に最適な温度があり、最適な水素イオン濃度があります。例えば、デンプンはだ液に含まれるアミラーゼによって加水分解されデキストリンやマルトースになります。このとき、アミラーゼが最もよく働く条件があります。それは、

最適な水素イオン濃度は $2.51 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ から $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ です。

これです。この表現をこのように変えたら簡単じゃないですか。

最適な pH は 6.6 から 7.0 です。

こうすれば言いやすいですね。だから pH という言葉が使われるようになったのかな。実はちゃんとした歴史的背景があるので、しっかりと pH の歴史からはじめますね。

1889 年、ネルンストは 2 つの電極を使って、電極間の電位差と水素イオン濃度 “ $[H^+]$ ” との間に、 $[H^+]$ が 1/10 になる毎に電圧が 59.16 mV ずつ低下する (25°C) という関係があることを明らかにしました。図 1 に横軸に水素イオン濃度 $[H^+]$ 、縦軸に電位差の電圧値のグラフを示しました。図 1 を見ると、何となく対数関数みたいな曲線かなって思いませんか。無理やりかな (笑)。そこで図 1 の横軸を対数目盛にしたグラフを図 2 に示しました。たしかに、電位差と $[H^+]$ の常用対数にはきれいな直線関係があることがわかりますね。つまり、電極の電位差を測れば $[H^+]$ がわかるということです。しかし、 $[H^+]$ は指数で表現されるほど桁が極めて小さく非常に扱い難いで

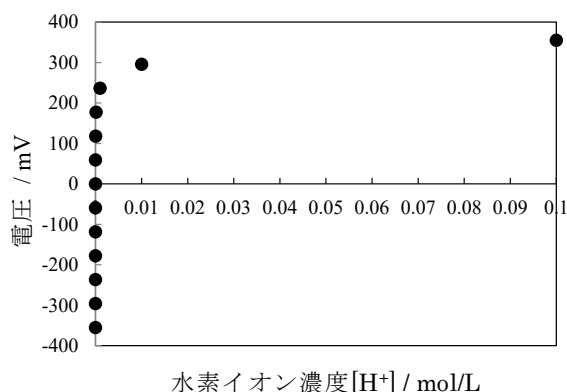


図 1

す。そこで、1903 年、セーレンセンは水素イオン指数 “pH” という概念を初めて導入し、“ $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ ” を提唱しました。

図 3 に、電位差の電圧値と pH のグラフを示しました。これを見るとたしかに電位差を測れば pH が求められることがわかります。しかしながら後日、pH は $[\text{H}^+]$ ではなく、活量が関係していると訂正しています。でも高校化学では、pH を簡単に理解するために活量は使わずに、 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ を使って学習しています。いずれにしてもこうなると、図 2 と図 3 の横軸を比較しても感じるように $[\text{H}^+]$ よりも pH を使ったほうが直観的にも見やすいし扱いやすそうな感じは受けますね。

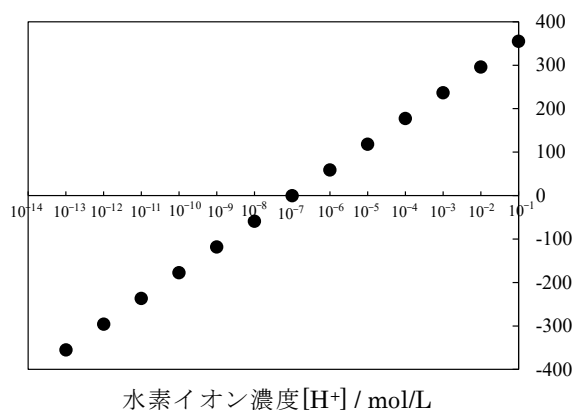


図 2

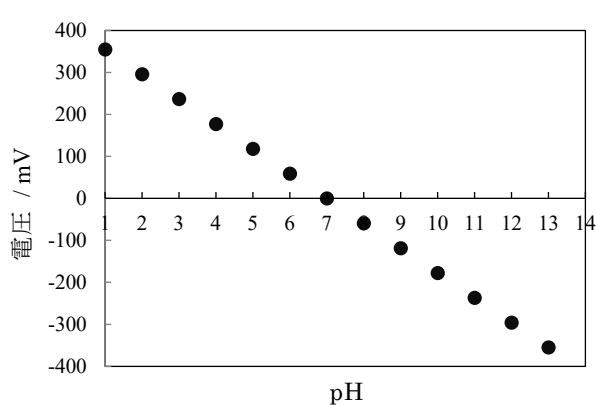


図 3

さて、ここで、0.10 mol/L HCl aq 10 mL に 0.10 mol/L NaOH aq を滴下する、酸塩基滴定を考えてみましょう。

図 4 に、NaOH aq の滴下量に対する水素イオン濃度 “ $[\text{H}^+]$ ” と水酸化物イオン濃度 “ $[\text{OH}^-]$ ” の変化を示しました。NaOH aq を 20 mL 滴下したのを境に、 $[\text{H}^+]$ が無くなり $[\text{OH}^-]$ が増えてくのがわかりますね。まあそうですかって感じでしょうか(笑)。それではこれはどうでしょう。図 5 に、NaOH aq の滴下量に対する $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の対数をとったそれぞれ、水素イオン指数 “pH” と水酸化物イオン指数 “pOH” の変化を示しました。横軸が 20 mL で急激に変化しているのを見るとなんか見たことある図に近づいてきたような感じがしませんか。

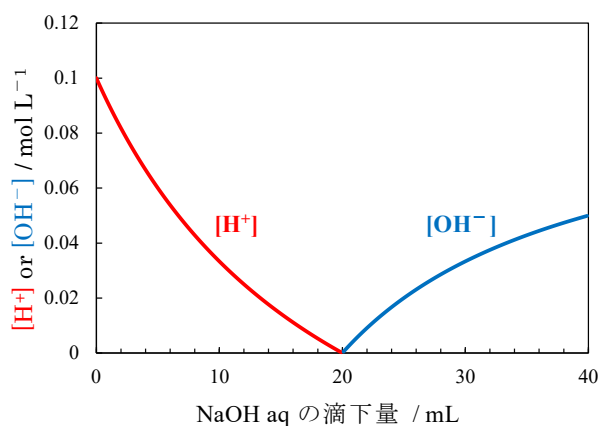


図 4

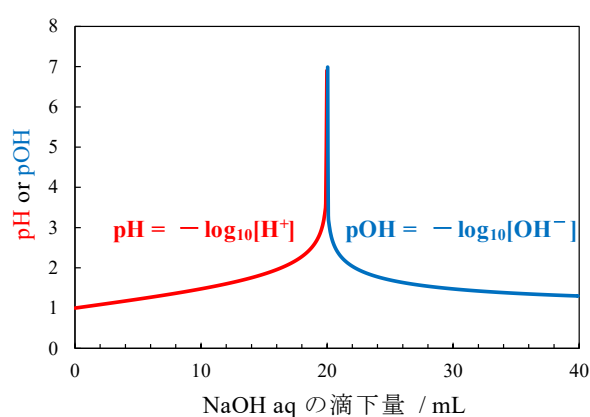


図 5

そして、図 6 に NaOH aq 滴下量に対する pH の変化を示しました。ここで、水のイオン積の両辺の対数をとった式 “ $14 = \text{pH} + \text{pOH}$ ” を用い、pOH を pH に変換しました。この図 6 がよく目にする酸塩基滴定曲線です。

図 4、図 5、および図 6 のうち一番見やすい図はどれでしょうか？図 5 および図 6 を見ると簡単な数値である pH で水溶液の性質を評価できる図はどちらでしょう？縦軸を 1 つの値 pH

で表現でき、中和点を変化の大きなものとして表現できる図 6 のグラフが最も見やすく扱いやすい。したがって、酸塩基滴定曲線と言えば図 6 の形になっているのでしょうかね。

このように、pH の考え方は電極の持つ性質からはじまりました。そして pH と水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が結びつきました。さらに、化学反応は対数のスケールを持つことがわかり、水溶液の性質の定量評価が簡単になったというところですね。

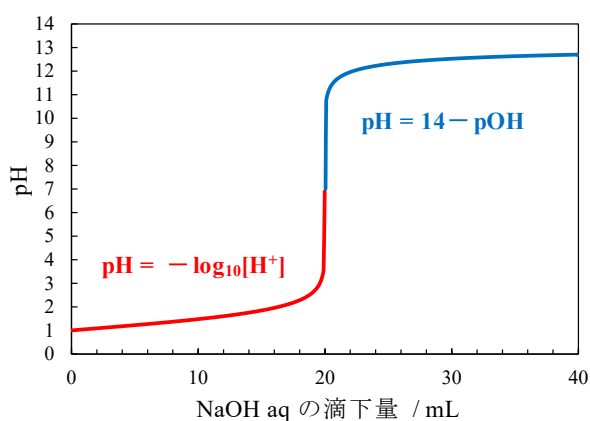


図 6