

次亜塩素酸についての考察（走り書き）

1. 電離の割合

化学反応式：



電離定数：

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 3.2 \times 10^{-8}$$

$$pK_a = 7.49$$

∴ pH=11 の塩基性溶液のとき、

$$pK_a = -\log[\text{H}^+] - \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$
$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{3.51} \approx 3236$$

（次亜塩素酸イオンが多い）

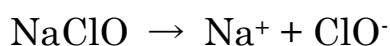
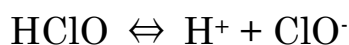
∴ pH=6 の酸性溶液のとき、

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{-1.49} \approx 0.032$$

（次亜塩素酸分子が多い）

2. 酸性での緩衝溶液中

化学反応式：



次亜塩素酸の濃度を C_a 、次亜塩素酸ナトリウムの濃度を C_s とする。

物質収支より、

$$\begin{aligned} [HClO] &= C_a - [H^+] \\ [ClO^-] &= [H^+] + C_s \end{aligned}$$

電離定数より、

$$K_a = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = \frac{[H^+]([H^+] + C_s)}{C_a - [H^+]}$$

ここで、 $[H^+] \ll C_a, C_s$ を利用して、

$$[H^+] = \frac{C_a - [H^+]}{[H^+] + C_s} K_a \approx \frac{C_a}{C_s} K_a$$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad (\text{ヘンダーソン・ハッセルバルクの式})$$

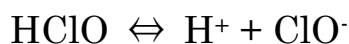
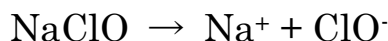
$\therefore pH=6$ の酸性条件下では、

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{[HClO]}{[NaClO]} = 10^{1.49} \approx 30.9$$

3. 次亜塩素酸ナトリウム 0.01[mol/l] の pH を求める（緩衝溶液）

$C_s = 0.01[\text{mol/l}]$ とする。

化学反応式：



電荷収支：

$$[Na^+] + [H^+] = [ClO^-] + [OH^-]$$

物質収支：

$$C_s = [Na^+]$$

$$C_s = [HClO] + [ClO^-]$$

$$\therefore [ClO^-] = C_s + [H^+] - [OH^-]$$

$$\therefore [HClO] = [OH^-] - [H^+]$$

ここで、塩基性溶液なので、 $[H^+] \ll C_s, [OH^-]$ を仮定すると、

$$[ClO^-] = C_s - [OH^-]$$

$$[HClO] = [OH^-]$$

電離定数：

$$K_a = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = 3.2 \times 10^{-8}$$

さらに、 $[OH^-] \ll C_s$ を仮定すると、

$$\frac{[H^+](C_s - [OH^-])}{[OH^-]} \approx \frac{C_s[H^+]}{[OH^-]} = 3.2 \times 10^{-8}$$

水のイオン積：

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{より、}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{3.2 \times 10^{-8} \times 10^{-14}}{C_s}} = \sqrt{\frac{3.2}{C_s}} \times 10^{-11}$$

$\therefore C_s = 0.01 [\text{mol/l}]$ より、

$$[H^+] = \sqrt{3.2} \times 10^{-10} \approx 1.79 \times 10^{-10}$$

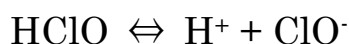
$$[OH^-] \approx 5.59 \times 10^{-5}$$

（これらはそれぞれ仮定を満たす。）

$$\therefore pH = 10 - \log\sqrt{3.2} \approx 9.75$$

4. Cl₂と水の反応（酸性溶液中）

化学反応式：



電荷収支：

$$[H^+] = [Cl^-] + [ClO^-] + [OH^-]$$

Cl₂の濃度を C₀とする。

物質収支：

$$C_0 = [Cl^-]$$

$$C_0 = [HClO] + [ClO^-]$$

$$\therefore [ClO^-] = [H^+] - C_0 - [OH^-]$$

$$[HClO] = 2C_0 - [H^+] + [OH^-]$$

電離定数：

$$K_a = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = 3.2 \times 10^{-8}$$

$$\frac{[H^+]([H^+] - C_0 - [OH^-])}{2C_0 - [H^+] + [OH^-]} = K_a$$

4-1. pH=6 の溶液中の場合の C_0

上記の式を C_0 について解くと、

$$C_0 = \frac{(K_a + [H^+])([H^+] - [OH^-])}{2K_a + [H^+]}$$

pH=6 より、 $[H^+] = 10^{-6}$ 、 $[OH^-] = 10^{-8}$ ゆえ、

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{(3.2 \times 10^{-8} + 10^{-6})(10^{-6} - 10^{-8})}{2 \times 3.2 \times 10^{-8} + 10^{-6}} \\ &= \frac{103.2 \times 99}{106.4} \times 10^{-8} \\ &\approx 9.6 \times 10^{-7} [\text{mol/l}] \end{aligned}$$

4-2. 簡単に計算する方法

酸性溶液中なので、 $[OH^-] \ll C_0, [H^+]$ と仮定して、

$$\frac{[H^+]([H^+] - C_0)}{2C_0 - [H^+]} = K_a$$

これより、

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{([H^+])^2 + K_a[H^+]}{2K_a + [H^+]} \\ &= \frac{10^{-12} + 3.2 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-8} + 10^{-6}} \approx 9.7 \times 10^{-7} [\text{mol/l}] \end{aligned}$$

(誤差約 1%)

4-3. 塩素[aq]の濃度 C_0 が 10^{-7} [mol/l] の場合の pH

$$\frac{[H^+]([H^+] - C_0)}{2C_0 - [H^+]} = K_a$$

これより

$$[H^+]^2 - (C_0 - K_a)[H^+] - 2C_0K_a = 0$$

$[H^+]$ についての二次方程式の解を正の値として解いて、

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{(C_0 - K_a) + \sqrt{(C_0 - K_a)^2 + 4 \times 2C_0K_a}}{2} \\ &= \frac{(10^{-7} - 3.2 \times 10^{-8}) + \sqrt{(10^{-7} - 3.2 \times 10^{-8})^2 + 8 \times 10^{-7} \times 3.2 \times 10^{-8}}}{2} \\ &= 3.4 \times 10^{-8} + \frac{\sqrt{46.24 + 256}}{2} \times 10^{-8} \\ &\approx 12.09 \times 10^{-8} \\ [OH^-] &= \frac{K_w}{[H^+]} \approx 8.27 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

（近似の仮定があぶないので微妙）

念のため、計算すると、

$$\therefore pH = 8 - \log 12.09 \approx 8 - 1.082 \approx 6.92$$

4-4. 塩素[aq]の濃度 C_0 が 10^{-6} [mol/l] の場合の pH

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{(C_0 - K_a) + \sqrt{(C_0 - K_a)^2 + 4 \times 2C_0K_a}}{2} \\ &= \frac{(10^{-6} - 3.2 \times 10^{-8}) + \sqrt{(10^{-6} - 3.2 \times 10^{-8})^2 + 8 \times 10^{-6} \times 3.2 \times 10^{-8}}}{2} \\ &= 48.4 \times 10^{-8} + \frac{\sqrt{9370.24 + 2560}}{2} \times 10^{-8} \approx 1.03 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{1.03 \times 10^{-6}} \approx 0.97 \times 10^{-8}$$

（近似の仮定は、ある程度満たす）

pH を計算すると、

$$\therefore \text{pH} = 6 - \log 1.03 \approx 6 - 0.01284 \approx 5.99$$

5. 余談

各不均化反応：



（酸性溶液中： $K_{acid} = 3.9 \times 10^{-4}$ ）



（塩基性溶液中： $K_{base} = 7.5 \times 10^{15}$ ）

式を見れば、酸性溶液中では、 $[\text{H}^+]$ が右辺にあるため、反応は右に進行しづらく、塩基性溶液中では、 $[\text{OH}^-]$ が左辺にあるため、反応は右に進行しやすいことは容易に想像できる。

HClO は、酸性溶液中では、 Cl_2 になりやすく、塩基性溶液中では ClO^- になりやすいと想像できる。

6. おまけ

また、炭酸水などで調整した pH=5 の時の 1L 中の遊離塩素濃度は、

$$C_0 = \frac{(K_a + [H^+])([H^+] - [OH^-])}{2K_a + [H^+]}$$

より、

$$\begin{aligned} [Cl_2] &= C_0 \approx 9.96 \times 10^{-6} [mol/l] \\ [ClO^-] &= [H^+] - C_0 - [OH^-] \approx 3.9 \times 10^{-8} [mol/l] \\ [HClO] &= 2C_0 - [H^+] - [OH^-] \approx 9.9 \times 10^{-6} [mol/l] \end{aligned}$$

質量数は、H: 1.008, O: 16.00, Cl: 35.45 ゆえ、重さの計算から、

$$\begin{aligned} W_{Cl_2} + W_{HClO} + W_{ClO^-} \\ \approx (0.706 + 0.519 + 2.01 \times 10^{-3}) \times 10^{-3} [g/L] \\ \approx 1.227 [mg/L] \end{aligned}$$

日本の水道水の目標値となる 0.4~1.0[mg/L]を、やや超えている。

（ただし、ある程度の Cl₂ は気化しているものと考えられる。）

なお、次亜塩素酸水などは、長期間晒すと金属を腐食させる（錆びる）ため、注意が必要。手指の消毒にも使えるかどうかは不明。ただし、塩素ガス発生の可能性があるので、換気は必須と考えられる。

（参考）

電離定数や、pKa の値、元素の質量数などは、シュライバー無機化学（下巻）の付録より。
有効桁の厳密な扱いや、文字列を斜体のまま記載するなどしているのは、時間の都合上。