高校化学 L01 第 106 講 共通イオン効果

この講でできるようになること

- 弱酸・弱塩基の電離平衡に共通イオンを加えたときの平衡移動を説明できる。
- 添加前、添加直後、再平衡後の状態を区別して考えられる。
- 共通イオン効果によって電離度が低下する理由を、平衡定数が変化しないことと関連づけて説明できる。

共通イオン効果とは

本講では、25℃一定、指定した物質だけを含む希薄水溶液を扱う。添加による体積変化は無視できる操作を考え、指定塩は完全解離するものとする。Na^+、K^+、Cl^-は本講の酸塩基平衡では作用しないものとして扱い、イオン強度などによる活量係数の変化は無視する。

水自己電離の寄与も本講の条件では無視できるものとする。 弱酸や弱塩基は、水中で完全には電離せず、電離したイオンと未電離の分子が共存する平衡状態になる。 例えば酢酸では、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

という電離平衡が成立する。 また、アンモニアでは、

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

という電離平衡が成立する。 これらの反応では、正反応と逆反応が続いており、平衡状態では正反応と逆反応の速度が等しく、各成分の濃度は一定に保たれている。

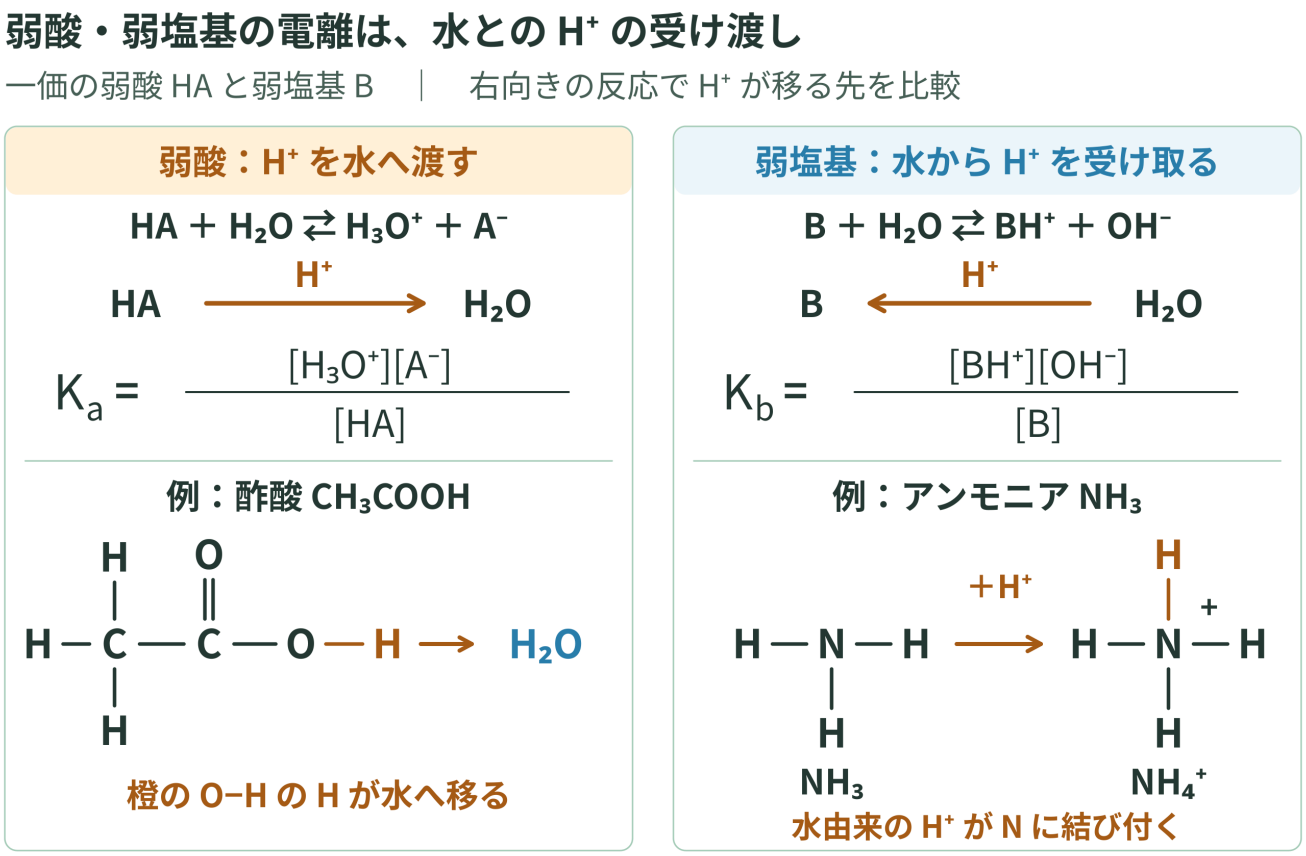

図 1　塩を加える前の弱酸・弱塩基の電離と、水との H+の受け渡し。

共通イオンによる平衡移動

共通イオン効果とは、弱電解質の電離で生じるイオンと同じイオンを外部から加えることで、電離が抑制される現象である。 例えば酢酸水溶液へ酢酸ナトリウムCH_3COONaを加えると、酢酸ナトリウムは完全に解離して、

$$CH_3COONa(s) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

となる。 このときCH_3COO^-が増加するため、酢酸の電離平衡は増加したCH_3COO^-を減少させる方向へ移動する。

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

では左向きへ移動し、未電離のCH_3COOHが増加する。その結果、酢酸の電離度は低下する。 一方、アンモニア水へ塩化アンモニウムNH_4Clを加えると、

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

となり、NH_4^+が増加する。

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

では左へ移動し、再平衡後のOH^-濃度は添加前より減少する。

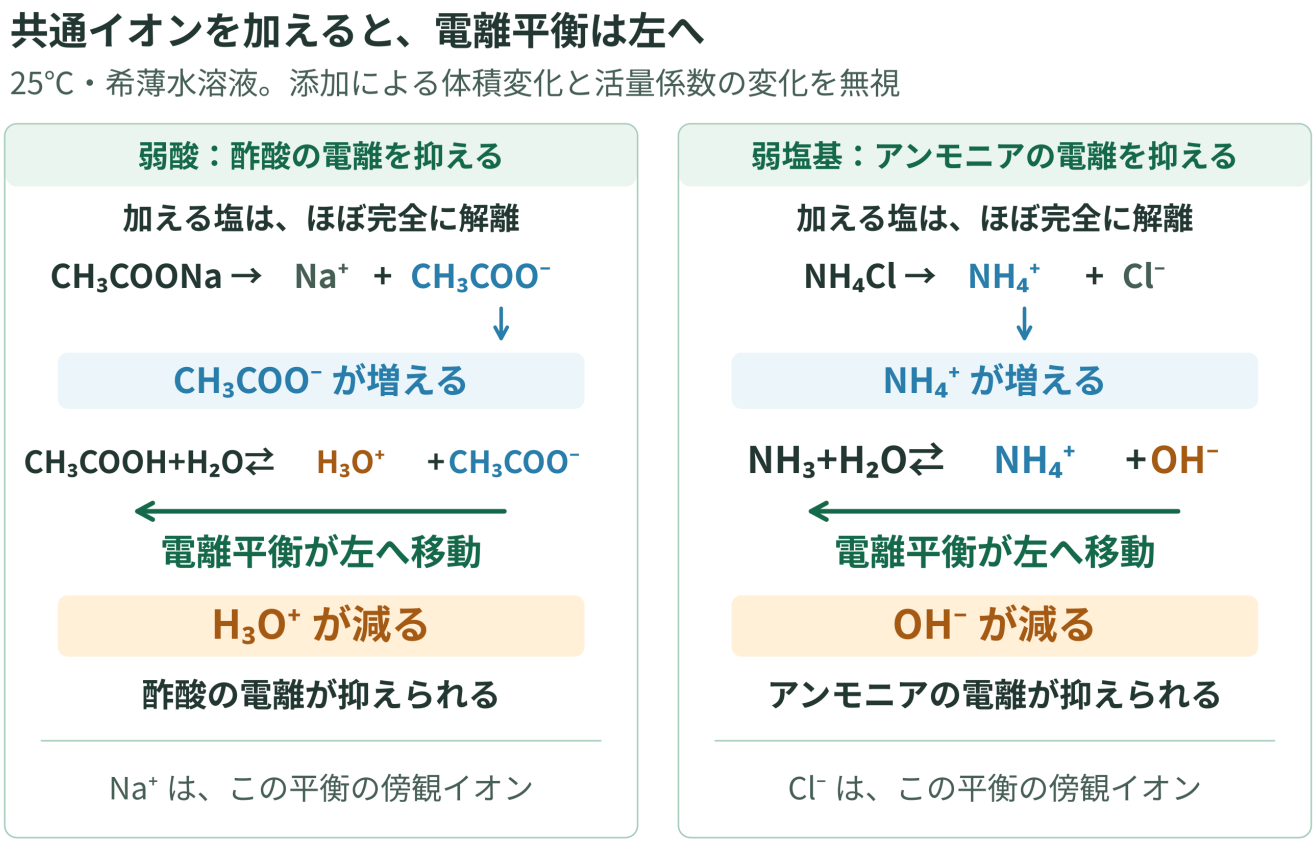

図 2　共通イオンを加えると、弱酸・弱塩基の電離は抑えられる。

添加前・添加直後・再平衡後の違い

共通イオン効果を考えるときは、添加前、添加直後、再平衡後を区別する。 添加直後とは、添加物が完全に溶解・混合したが、弱電解質の平衡移動はまだ反映されていない比較用の仮想状態である。実際に長時間その状態が続くという意味ではない。

その後、正逆反応が進み、新しい平衡状態へ移動する。共通イオンは一部が反応に関わって減少するが、すべて消えるわけではない。 共通イオン効果によって「電離が抑制される」とは、弱電解質がイオンになる割合が小さくなるという意味である。

共通イオンの総濃度が必ず減少するという意味ではない。また、塩由来の共通イオンを弱電解質自身の電離量として数えず、全CH_3COO^-濃度や全NH_4^+濃度をそのまま電離度計算の分子に用いない。例えば酢酸に酢酸ナトリウムを加えた場合、平衡は左へ移動する。

本講の固定体積・理想近似条件では、全CH_3COO^-濃度は添加前より増加するが、仮想的な添加直後よりは再平衡で一部消費されるため、添加前＜再平衡後＜添加直後となる。

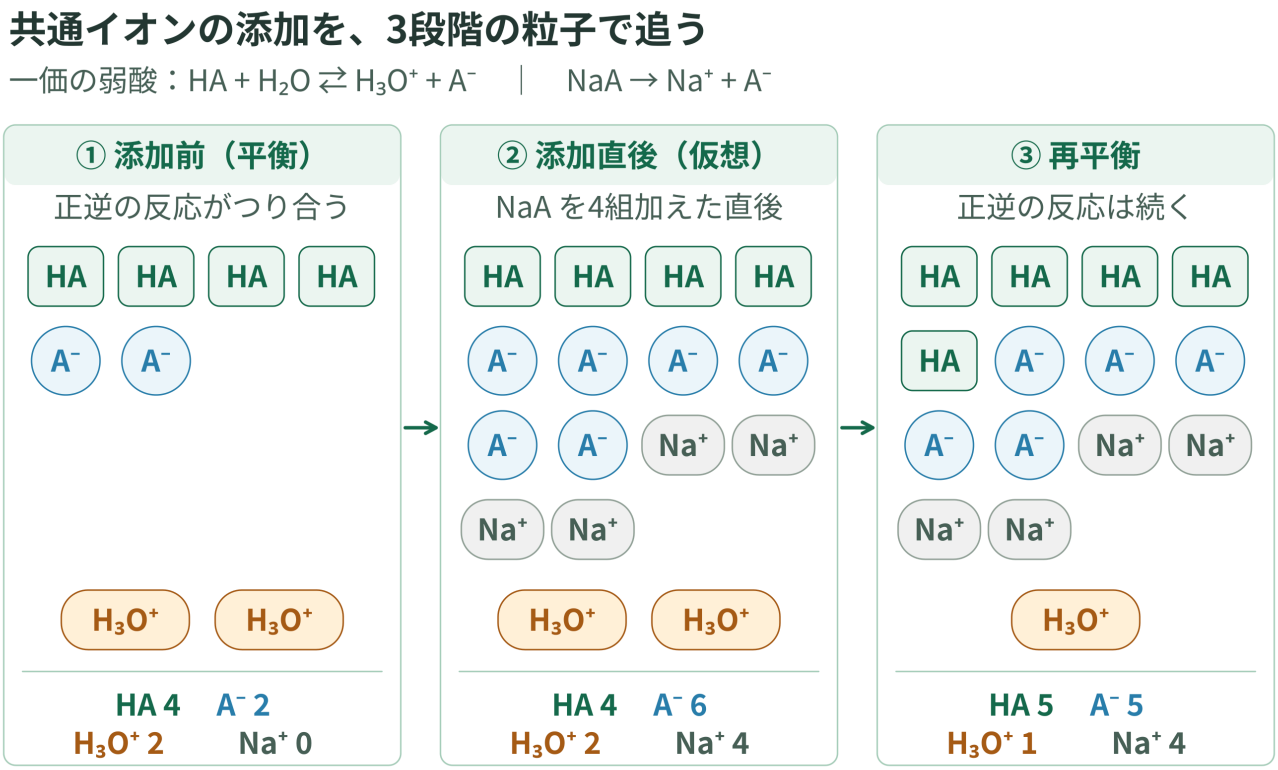

図 3　添加直後の濃度変化と、その後の平衡移動を分けて考える模式図。

平衡定数は変化しない

共通イオン効果では、平衡状態の濃度が変化する。しかし、温度が一定なら電離定数そのものは変化しない。 酢酸の場合、

$$K_{\mathrm{a}} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

であり、25℃では一定である。 酢酸ナトリウムを加えた仮想的な添加直後では$[CH_3COO^-]$が増加し、濃度比は一時的にK_{a}と異なる。その後、左向きの平衡移動によって濃度が変化し、再び濃度比がK_{a}に等しくなる。

K_{a}そのものは同じ温度では変化しない。 同様に、アンモニアでも、

$$K_{\mathrm{b}} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

は同じ温度なら一定である。

共通イオンではない添加との違い

酢酸へ塩酸HClを加えた場合、H_3O^+が増加するため酢酸の電離は抑制される。 しかし、共通イオン効果による「電離抑制」と、溶液中の全H_3O^+濃度の変化は別に考える必要がある。HCl添加では、再平衡後も添加前よりH_3O^+濃度は増加する。

一方、同条件で$NaCl$を加えても、酢酸の電離に共通するイオンを含まないため、本講で扱う範囲では共通イオン効果による平衡移動は起こらない。

添加物	共通イオン	平衡への影響	添加前との全H_3O^+濃度の比較
CH_3COONa	CH_3COO^-	酢酸の電離を左へ移動	減少
HCl	H_3O^+	酢酸の電離を左へ移動	増加
$NaCl$	なし	本講では共通イオン効果なし	変化しない（本講の近似内）

共通イオン効果は、塩を加えれば必ず起こる現象ではない。弱電解質の平衡に含まれる同じイオンが存在するかを確認することが重要である。

例題

25℃、希薄な水溶液で、添加する固体塩は完全に解離するものとする。添加による体積変化、イオン強度などの影響は本講では無視し、比較は添加前の平衡状態と添加後に再び平衡へ達した状態で行う。

例題 1

平衡状態にある酢酸CH_3COOH水溶液へ、少量の固体酢酸ナトリウムCH_3COONaを完全に溶解させた。体積変化は無視できるものとする。

酢酸の電離平衡は、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

で表される。

1. 添加したCH_3COONaが生じさせる共通イオンを答え、酢酸の電離平衡がどちら向きへ移動するかを反応式を用いて説明せよ。
2. 再平衡後の$[H_3O^+]$とK_aは、添加前と比べてどのように変化するか。電離抑制の理由を説明せよ。

解答・解説

1.
CH_3COONaは完全に解離し、

$$CH_3COONa(s) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

となる。 共通イオンはCH_3COO^-である。 酢酸の電離では、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

のようにCH_3COO^-が生成する。 CH_3COO^-を外部から加えると、平衡は増加したCH_3COO^-を減少させる左向きへ移動する。 ただし、共通イオンであるCH_3COO^-がすべて反応して消えるわけではなく、一部が平衡移動に関与した後も溶液中に残る。

2.
再平衡後では、添加前より$[H_3O^+]$は減少する。

これは、平衡が左へ移動して未電離のCH_3COOHが増加し、酢酸の電離によって生じるH_3O^+が減少するためである。 一方、

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

は温度が同じ 25℃では一定であり、変化しない。 共通イオン効果とはK_aが小さくなることではなく、一定のK_aを満たすように平衡濃度が変化し、電離する割合が小さくなることである。

©ミライコーチング

例題 2

平衡状態にあるアンモニアNH_3水溶液へ、少量の固体塩化アンモニウムNH_4Clを完全に溶解させた。体積変化は無視できるものとする。

アンモニアの電離平衡は、

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

で表される。

1. 添加したNH_4Clが生じさせる共通イオンを答え、アンモニアの電離平衡がどちら向きへ移動するかを反応式を用いて説明せよ。
2. 再平衡後の$[OH^-]$とK_bは、添加前と比べてどのように変化するか。電離抑制の理由を説明せよ。

解答・解説

1.
NH_4Clは完全に解離し、

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

となる。 共通イオンはNH_4^+である。 アンモニアの電離では、

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

のようにNH_4^+が生成する。 NH_4^+を外部から加えると、平衡は増加したNH_4^+を減少させる左向きへ移動する。 Cl^-は強酸由来の陰イオンであり、本講の条件ではアンモニアの電離平衡に影響しない。

2.
再平衡後では、添加前より$[OH^-]$は減少する。

これは、平衡が左へ移動して未電離のNH_3が増加し、アンモニアの電離によって生じるOH^-が減少するためである。 一方、

$$K_\mathrm{b} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

は 25℃では一定であり、変化しない。 共通イオン効果によって変化するのは平衡時の濃度であり、K_bそのものではない。

演習問題

25℃、希薄水溶液を扱う。添加による体積変化・イオン強度などの影響は本講では無視し、指定した塩は完全解離するものとする。水の自己電離の寄与は無視できる範囲とし、Na^+、K^+、Cl^-、NO_3^-の酸塩基作用は無視する。

添加前は弱電解質が平衡に達している状態とし、添加後は再び平衡に達した状態を考える。HClと$NaCl$の比較では、同じ出発状態の酢酸水溶液を用いた独立した試料について考える。

演習 1

平衡状態にある酢酸CH_3COOH水溶液へ、少量の固体酢酸カリウムCH_3COOKを完全に溶解させた。体積変化は無視できるものとする。

酢酸の電離平衡は、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

で表される。

1. 添加後の共通イオンを答え、酢酸の電離式と平衡移動の方向を説明せよ。
2. 再平衡後の$[H_3O^+]$濃度とK_aは、添加前と比べてどのように変化するか。理由を説明せよ。

演習 2

平衡状態にあるアンモニアNH_3水溶液へ、少量の固体硝酸アンモニウムNH_4NO_3を完全に溶解させた。体積変化は無視できるものとする。

アンモニアの電離平衡は、

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

で表される。

1. 添加後の共通イオンを答え、アンモニアの電離式と平衡移動の方向を説明せよ。
2. 再平衡後の$[OH^-]$濃度とK_bは、添加前と比べてどのように変化するか。理由を説明せよ。

演習 3

同じ濃度・同じ温度条件で平衡に達した酢酸CH_3COOH水溶液を 2 つ用意した。一方には少量の塩酸HCl、もう一方には少量の塩化ナトリウム$NaCl$をそれぞれ加え、完全に溶解させた。体積変化は無視できるものとする。

酢酸の電離平衡は、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

で表される。

1. HClを加えた場合と$NaCl$を加えた場合について、共通イオンの有無と平衡移動への影響を説明せよ。
2.「HClを加えて電離が抑制されるなら、再平衡後の全H_3O^+濃度は添加前より必ず減る」という説明を訂正せよ。溶解・混合直後の仮想的な比較状態と再平衡後の状態を区別して説明せよ。

©ミライコーチング

演習 4

25℃の同じ温度条件で、弱酸HAの電離平衡について考える。

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

「共通イオンを加えるとK_a自体が小さくなるため、弱酸の電離が止まる」という説明を、同温度での電離定数、組成、動的平衡の観点から訂正せよ。

演習 5

平衡状態にある酢酸CH_3COOH水溶液へ、少量の固体酢酸ナトリウムCH_3COONaを完全に溶解させた。体積変化は無視できるものとする。

酢酸の電離平衡は、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

で表される。「平衡が左へ移動したので、再平衡後の全CH_3COO^-濃度は添加前より必ず小さい」という説明を、添加前・溶解混合直後の仮想的な状態・再平衡後の状態を区別して訂正せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
CH_3COOKは水中で完全に解離し、

$$CH_3COOK(s) \rightarrow K^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

となる。 共通イオンはCH_3COO^-である。 酢酸の電離平衡は、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

である。 CH_3COO^-が増加すると、平衡は増加したCH_3COO^-を減少させる方向、つまり左向きへ移動する。 このとき、正逆反応は停止するのではなく、新しい平衡状態へ移動する。

2.
再平衡後の$[H_3O^+]$は、添加前より減少する。

これは、平衡が左へ移動して未電離のCH_3COOHが増加し、酢酸の電離によって生じるH_3O^+が減少するためである。 一方、25℃一定では、

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

は一定であり、変化しない。 共通イオン効果はK_aが小さくなる現象ではなく、一定のK_aを満たすように平衡濃度が変化する現象である。

解答 2

1.
NH_4NO_3は水中で完全に解離し、

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

となる。 共通イオンはNH_4^+である。 アンモニアの電離平衡は、

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

である。 NH_4^+が増加すると、平衡は増加したNH_4^+を減少させる方向、つまり左向きへ移動する。
なお、NO_3^-は本講の条件では水への酸塩基作用を無視できる傍観イオンとして扱う。

2.
再平衡後の$[OH^-]$は、添加前より減少する。

これは、平衡が左へ移動して未電離のNH_3が増加し、アンモニアの電離によって生じるOH^-が減少するためである。 一方、25℃一定では、

$$K_\mathrm{b} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

は一定であり、変化しない。

解答 3

1.
HClを加えた場合、HClは水中で電離してH_3O^+を生じるため、酢酸の電離に含まれる共通イオンとなる。

酢酸の電離平衡、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

では、H_3O^+の増加によって平衡は左へ移動する。 一方、$NaCl$を加えた場合は、酢酸の電離平衡に含まれる共通イオンを持たない。 Na^+とCl^-は本講の条件では酸塩基作用を無視できるため、教材条件内では酢酸の平衡移動は考えない。

2.
「HClを加えて電離が抑制されるなら、再平衡後の全H_3O^+濃度は添加前より必ず減る」という説明は誤りである。

HClを加えた直後の仮想的な状態では、加えたH_3O^+によって全H_3O^+濃度は増加する。 その後、酢酸の電離平衡が左へ移動し、一部のH_3O^+は消費される。しかし、再平衡後も添加したH_3O^+の影響が残るため、全H_3O^+濃度は添加前より多い。

電離抑制とは酢酸自身から生じるH_3O^+の生成が減ることであり、溶液中の全H_3O^+濃度が必ず減少することではない。

解答 4

1.
「共通イオンを加えるとK_a自体が小さくなるため、電離が止まる」という説明は誤りである。

K_aは温度によって決まる定数であり、25℃一定なら変化しない。 共通イオンを加えると、電離平衡の濃度の組成が変化する。

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

を満たすように、未電離のHAが増えるなどして再平衡する。 また、再平衡後も正反応と逆反応は続いており、平衡では正逆反応の速度が等しく各成分濃度が一定になっている。したがって、電離が完全に停止するわけではない。

解答 5

1.
「平衡が左へ移動したので、再平衡後の全CH_3COO^-濃度は添加前より必ず小さい」という説明は誤りである。

CH_3COONaを加えると、まず完全解離によって、

$$CH_3COONa(s) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

となる。 この溶解・混合直後の仮想的な状態では、添加されたCH_3COO^-によって全CH_3COO^-濃度は増加する。 その後、

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

の平衡は左へ移動し、CH_3COO^-の一部がCH_3COOHへ戻る。 本講の固定体積・理想近似条件では、全CH_3COO^-濃度は添加前＜再平衡後＜添加直後となる。添加によってCH_3COO^-は増加し、その後の左向きの平衡移動で一部が消費されるが、添加前より少なくなるわけではない。

平衡移動の方向だけで、全濃度の増減を判断してはいけない。