高校化学 L01 第 103 講 弱酸・弱塩基の電離平衡

この講でできるようになること

- 弱酸・弱塩基の電離を平衡式で表し、K_a・K_bの意味を説明できる。
- 電離度αと濃度cの違いを説明し、電離した割合を求められる。
- 同じ温度・同じ濃度の弱酸または弱塩基について、K_a・K_bと電離度の関係を比較できる。

弱酸・弱塩基の電離平衡とは

本講では、同じ温度 25℃、純水に一価の弱酸または一価の弱塩基のみを溶かした単独の希薄水溶液を扱う。共通イオンや他の酸・塩基は加えず、水の自己電離によるイオン量は溶質由来のイオン量に比べて無視できる範囲とする。

水が大過剰に存在するため、水の濃度はほぼ一定として扱い、溶媒水の影響を含めた濃度表記の定数としてK_a・K_bを用いる。[]は平衡時のモル濃度を表し、cは投入した酸または塩基の物質量を溶液体積で割った分析濃度を表す。本講で扱う濃度式のK_a・K_bの単位は$\mathrm{mol\,L^{-1}}$であり、共通条件は全例題・全演習に適用する。

標準状態や活量の詳細は扱わない。 弱酸や弱塩基は、正反応と逆反応が同時に進み、平衡状態ではそれぞれの反応速度が等しい動的平衡となる。このとき、電離した粒子と電離していない分子は共存し、見かけ上の濃度は一定になる。

反応と温度が同じなら、希釈によって電離の割合は変化しても、K_a・K_bそのものは変化しない。

弱酸と弱塩基の電離式

弱酸HAは水へ水素イオンを渡す。

$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$ このとき酸の強さを表す電離定数をK_aといい、 $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ で表す。 実例として酢酸CH_3COOHでは、水へ水素イオンを渡してCH_3COO^-を生じる。水中の水素イオンは単独のH^+として存在するのではなく、水分子と結び付いたH_3O^+として表す。

弱塩基の電離

弱塩基Bは水から水素イオンを受け取る。

$B(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows BH^+(aq) + OH^-(aq)$ このとき塩基の強さを表す電離定数をK_bといい、 $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ で表す。 実例としてアンモニアNH_3では、アンモニアが水から水素イオンを受け取り、NH_4^+を生じる。その結果としてOH^-が生じるのであり、「アンモニアからOH^-が外れる」と考えてはいけない。

©ミライコーチング

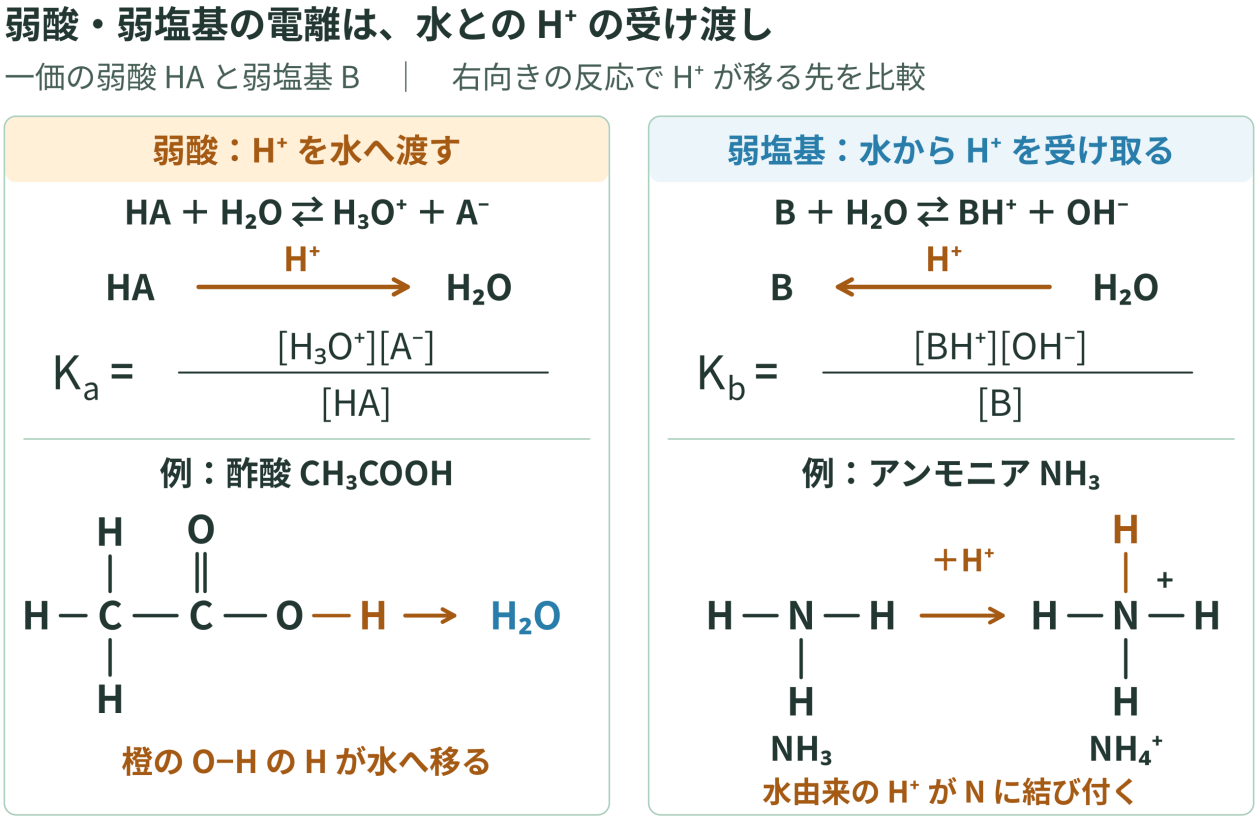

図 1　弱酸と弱塩基では、水との間で水素イオンをやり取りする向きが異なる。

電離度と濃度の関係

電離度αとは、投入した酸または塩基のうち、平衡時に電離している割合である。分母は最初に溶かしたHAまたはBの物質量であり、生成したイオンの総数や最終的な粒子数ではない。

分析濃度をcとすると、弱酸HAでは次のように表せる。

状態	濃度
最初のHA	c
平衡時の未電離HA	$c(1-\alpha)$
生成したH_3O^+	$c\alpha$
生成したA^-	$c\alpha$

したがって、$K_a = \frac{(c\alpha)(c\alpha)}{c(1-\alpha)}$ より、$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ となる。弱塩基でも同様に、$K_b = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ となる。

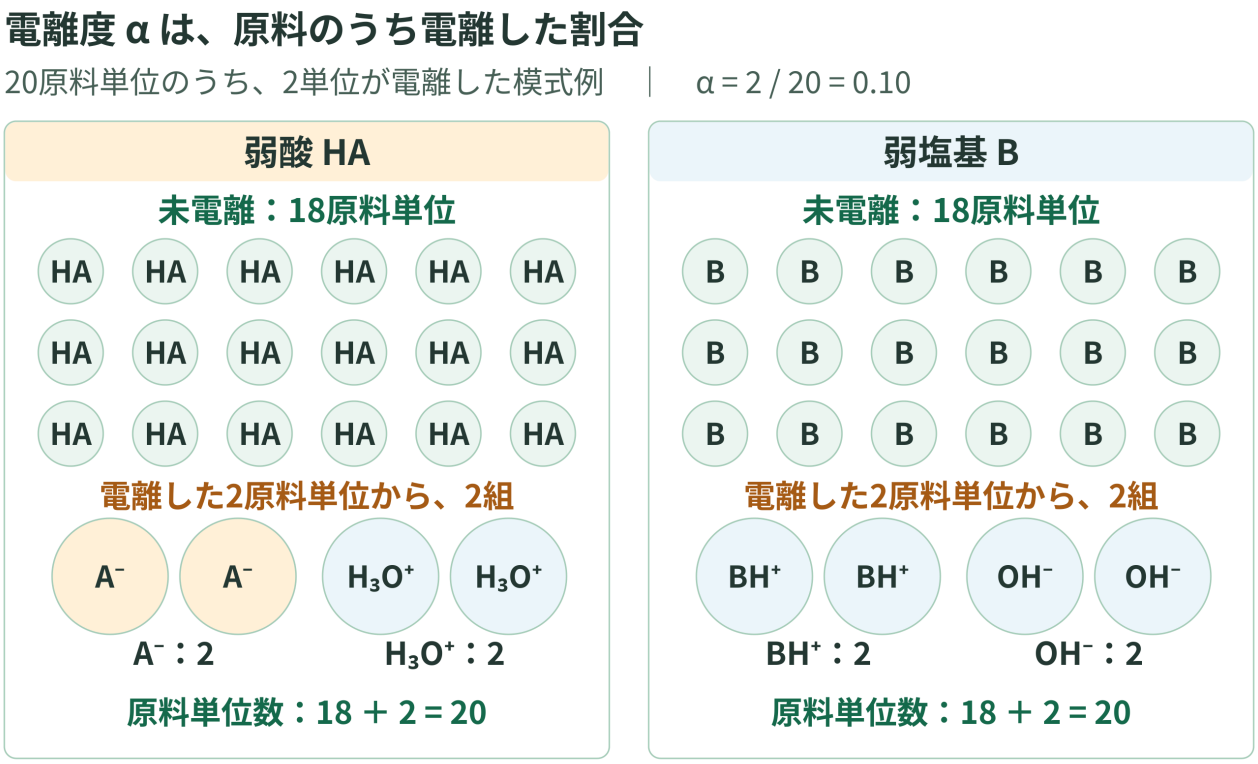

図 2　電離度の分母は、はじめに溶かした酸または塩基の量である。

電離度の近似

電離度が十分小さい弱酸・弱塩基では、

$1-\alpha \approx 1$ として近似できる。この場合、 $K_a \approx c\alpha^2$ または $K_b \approx c\alpha^2$ となる。 ただし、$\alpha = 0.10$や$\alpha = 0.20$のように電離度が大きい場合、この近似は使わず、 $K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ の正確な式を用いる。

弱酸でも非常に薄い溶液では、水の自己電離を無視できなくなる場合がある。本講では、最初に示した単独の希薄水溶液という条件内で扱う。

K_a・K_bと電離度の比較

同じ温度、同じ分析濃度の一価弱酸同士では、K_aが大きい酸ほど電離しやすく、電離度αも大きくなる。

同様に、同じ温度、同じ分析濃度の一価弱塩基同士では、K_bが大きい塩基ほど電離度αも大きくなる。 ただし、K_aとK_bを直接比較して、どちらが強い酸・塩基であるかを判断してはいけない。酸の強さはK_a、塩基の強さはK_bで比較する。

また、「弱い」と「薄い」は異なる。弱いとは同じ条件で電離しにくいことを表し、薄いとは分析濃度が小さいことを表す。希釈によって同じ物質の電離度は増加するが、K_a・K_bは変化しない。

希釈による電離度の変化

同じ弱酸を水で希釈すると、溶質の量は変化しないが、水の量が増えるため濃度cは小さくなる。

©ミライコーチング

希釈すると分析濃度cが小さくなり、その直後の状態からさらに電離が進んで新しい電離平衡に達する。その新しい平衡では、希釈前より電離度αは増加する。一方で、本講の単独弱酸・同温度・水自己電離無視の条件では、体積増加の影響により酸由来のH_3O^+濃度は減少する。

例えば、同じ弱酸HAについて、 $K_a = 1.00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ の仮想条件を考える。

条件	希釈前	希釈後
分析濃度c	$0.0900\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$	$0.0200\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$
電離度α	0.100	0.200
$[H_3O^+]$	$0.00900\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$	$0.00400\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$

どちらも、 $K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = 0.00100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となり、同じ温度では一定である。

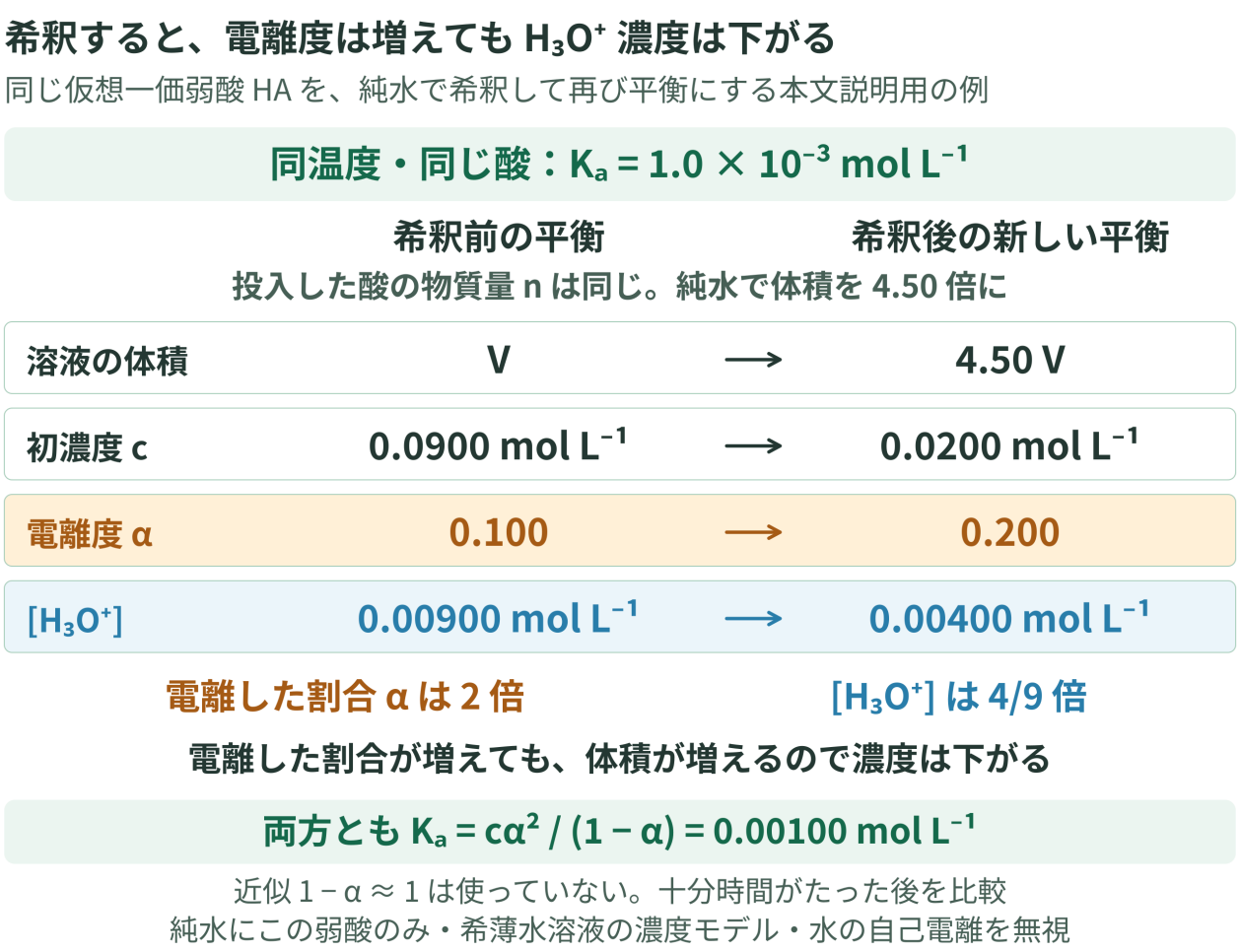

図 3　同じ弱酸を希釈すると、電離する割合とイオンの濃度は異なる変化を示す。

例題

例題 1

25℃の純水に酢酸CH_3COOHのみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。酢酸の電離定数をK_{a}とする。

1. 酢酸の電離反応式を示せ。
2. 酢酸のK_{a}を濃度式で示し、水の濃度を式へ含めない理由を説明せよ。

解答・解説

1.
酢酸は水へ水素イオンを渡し、H_3O^+と酢酸イオンCH_3COO^-を生じる。

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

2.
酢酸のK_{a}は、

$K_{\mathrm{a}} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ で表す。 水は溶液中に大過剰に存在し、濃度がほぼ一定であるため、その影響はK_{a}に含めて扱う。このため濃度式には水の項を書かない。

例題 2

25℃の純水にアンモニアNH_3のみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。アンモニアの電離定数をK_{b}とする。

1. アンモニアの電離反応式を示せ。
2. アンモニア水でOH^-が生じる理由を説明し、K_{b}を濃度式で示せ。

解答・解説

1.
アンモニアは水から水素イオンを受け取り、アンモニウムイオンと水酸化物イオンを生じる。

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

2.
NH_3が水から水素イオンを受け取ることで、残った水分子側にOH^-が生じる。したがって、「アンモニアからOH^-が外れる」と考えてはいけない。

K_{b}は、 $K_{\mathrm{b}} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$ で表す。

例題 3

25℃、純水に一価の弱酸HAのみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。分析濃度は、

$c = 0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ であり、平衡時の水素イオン濃度は、 $[H_3O^+] = 0.00100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

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

1. 弱酸HAの電離度αと、平衡時の$[HA]$を求めよ。
2. K_aを正確な式を用いて求めよ。

解答・解説

1.

電離したHAの物質量を溶液体積で割った値が、生成したH_3O^+のモル濃度に等しい。

$c\alpha = [H_3O^+]$ より、 $0.100\alpha = 0.00100$ したがって、 $\alpha = 0.0100$ である。 電離していないHAの濃度は、 $[HA] = c(1-\alpha)$ より、 $[HA] = 0.100(1-0.0100) = 0.0990\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

2.

弱酸の正確な式は、

$K_\mathrm{a} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ である。 代入すると、 $K_\mathrm{a} = \frac{0.100\times(0.0100)^2}{1-0.0100} \approx 1.01\times10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。 今回は$\alpha = 0.0100$であり、近似も可能な範囲であるが、指定通り正確な式で計算する。

例題 4

25℃、純水に一価の弱酸または弱塩基のみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。

1. 同じ温度、同じ分析濃度の弱酸P、Qについて、 $K_\mathrm{a}(P) = 1.0\times10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ $K_\mathrm{a}(Q) = 4.0\times10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。電離度が大きい方を答え、その理由を説明せよ。
2. 同じ温度、同じ分析濃度の弱塩基R、Sについて、 $K_\mathrm{b}(R) = 2.0\times10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ $K_\mathrm{b}(S) = 5.0\times10^{-6}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。電離度が大きい方を答え、その理由を説明せよ。

解答・解説

1.

Qの方が電離度が大きい。

理由は、同じ温度・同じ濃度の一価弱酸では、K_aが大きいほど平衡が右へ進み、より多くのH_3O^+とA^-を生じるためである。 $K_\mathrm{a}(Q) > K_\mathrm{a}(P)$ より、 $\alpha_Q > \alpha_P$ となる。

2.

Rの方が電離度が大きい。

理由は、同じ温度・同じ濃度の一価弱塩基では、K_bが大きいほど平衡が右へ進み、より多くのBH^+とOH^-を生じるためである。 $K_\mathrm{b}(R) > K_\mathrm{b}(S)$ より、 $\alpha_R > \alpha_S$ となる。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

25℃、純水に一価の弱酸であるギ酸$HCOOH$のみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。ギ酸の電離定数をK_{a}とする。

1. ギ酸の電離反応式を示せ。
2. ギ酸のK_{a}を濃度式で示し、水の項を含めない理由を説明せよ。

演習 2

25℃、純水に一価の弱塩基であるメチルアミンCH_3NH_2のみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。メチルアミンの電離定数をK_{b}とする。

1. メチルアミンの電離反応式を示せ。
2. OH^-が生じる理由を説明し、K_{b}を濃度式で示せ。

演習 3

25℃、純水に一価の弱酸HAのみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。分析濃度は、

$c = 0.200\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ であり、平衡時の水素イオン濃度は、$[H_3O^+] = 0.00400\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

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

1. 電離度αと平衡時の未電離HAの濃度を求めよ。
2. K_{a}を正確な式 $K_{\mathrm{a}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ を用いて求めよ。

演習 4

25℃、純水に一価の弱塩基Bのみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。分析濃度は、

$c = 0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ であり、平衡時の水酸化物イオン濃度は、$[OH^-] = 0.00200\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

$B(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows BH^+(aq) + OH^-(aq)$

1. 電離度αと平衡時の未電離Bの濃度を求めよ。
2. K_{b}を正確な式 $K_{\mathrm{b}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ を用いて求めよ。

演習 5

25℃、純水に一価の弱酸または弱塩基のみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。

1. 同じ温度、同じ分析濃度の弱酸X、Yについて、$K_{\mathrm{a}}(X) = 2.0 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ $K_{\mathrm{a}}(Y) = 8.0 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。電離度が大きい方を答え、その理由を説明せよ。
2. 同じ温度、同じ分析濃度の弱塩基M、Nについて、$K_{\mathrm{b}}(M) = 6.0 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ $K_{\mathrm{b}}(N) = 1.5 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。電離度が大きい方を答え、その理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 6

25℃、純水に一価の弱酸HAのみを溶かした単独の希薄水溶液を考える。温度は一定に保ち、投入したHAの物質量は変化させない。

希釈前の溶液について、 $K_{\mathrm{a}} = 1.00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。 この溶液へ純水だけを加え、最終体積を希釈前の 4 倍にした。その後、十分時間を置いて再び電離平衡に達した。

1. 希釈前後でK_{a}と電離度αがどのように変化するか答えよ。
2.「希釈後は電離度αが増加したので、酸由来のH_3O^+濃度も増加する」という説明が正しいか答えよ。正しくない場合は理由を説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
ギ酸は水へ水素イオンを渡し、ヒドロニウムイオンとギ酸イオンを生じる。

$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HCOO^-(aq)$

2.
ギ酸の電離定数K_{a}は、

$K_{\mathrm{a}} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$ で表される。 水は溶液中に大過剰に存在し、濃度がほぼ一定であるため、その影響を含めてK_{a}を定義する。そのため濃度式では水の項を含めない。

解答 2

1.
メチルアミンは水から水素イオンを受け取り、メチルアンモニウムイオンと水酸化物イオンを生じる。

$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$

2.
CH_3NH_2が水から水素イオンを受け取るため、水分子側にOH^-が残ることで水酸化物イオンが生じる。

したがって、OH^-はメチルアミンから直接外れるのではない。 K_{b}は、 $K_{\mathrm{b}} = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$ で表される。

解答 3

1.
弱酸HAでは、電離したHAの物質量を溶液体積で割った値が、生成したH_3O^+のモル濃度に等しい。

$c\alpha = [H_3O^+]$ より、 $0.200\alpha = 0.00400$ したがって、 $\alpha = 0.0200$ となる。 未電離のHAの濃度は、$[HA] = c(1-\alpha)$ より、 $[HA] = 0.200(1-0.0200) = 0.196\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

2.
正確な式、

$K_{\mathrm{a}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ へ代入する。 $K_{\mathrm{a}} = \frac{0.200\times(0.0200)^2}{1-0.0200} = \frac{8.00\times10^{-5}}{0.980} \approx 8.16 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

解答 4

1.
弱塩基Bでは、電離したBの物質量を溶液体積で割った値が、生成したOH^-のモル濃度に等しい。

$c\alpha = [OH^-]$ より、 $0.100\alpha = 0.00200$ したがって、 $\alpha = 0.0200$ となる。 未電離のBの濃度は、 $[B] = c(1-\alpha)$ より、 $[B] = 0.100(1-0.0200) = 0.0980\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

2.
正確な式、

$K_\mathrm{b} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ へ代入する。 $K_\mathrm{b} = \frac{0.100\times(0.0200)^2}{1-0.0200} = \frac{4.00\times10^{-5}}{0.980} \approx 4.08\times10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

解答 5

1.
Yの方が電離度が大きい。

理由は、同じ温度・同じ分析濃度の一価弱酸では、K_aが大きいほど平衡が右へ進み、電離する割合が大きくなるためである。 $K_\mathrm{a}(Y) = 8.0\times10^{-6} > K_\mathrm{a}(X) = 2.0\times10^{-6}$ より、 $\alpha_Y > \alpha_X$ となる。

2.
Nの方が電離度が大きい。

理由は、同じ温度・同じ分析濃度の一価弱塩基では、K_bが大きいほど平衡が右へ進み、電離する割合が大きくなるためである。 $K_\mathrm{b}(N) = 1.5\times10^{-5} > K_\mathrm{b}(M) = 6.0\times10^{-6}$ より、 $\alpha_N > \alpha_M$ となる。

解答 6

1.
同じ温度で、単独の一価弱酸のみを含む水溶液では、希釈前後でK_aは変化しない。

理由は、K_aは温度によって決まる電離平衡の定数であり、濃度を変えても同じ温度なら一定だからである。 一方、希釈すると分析濃度cが小さくなるため、希釈後はさらに電離が進み、新しい平衡に達する。 したがって、 $\alpha_{\text{希釈後}} > \alpha_{\text{希釈前}}$ となる。

2.
この説明は正しくない。

希釈後は電離度αは増加するが、本講の単独弱酸・同温度・水自己電離無視の条件では、溶液全体の体積増加の影響により酸由来のH_3O^+濃度は減少する。 本講の条件では、純水を加えて最終体積を増やした後に再平衡するため、 $[H_3O^+]_{\text{希釈後}} < [H_3O^+]_{\text{希釈前}}$ となる。 つまり、希釈によって「電離する割合」は増えるが、「イオン濃度」は減少する。

この 2 つを区別する必要がある。