高校化学 L01 第 105 講 塩の加水分解

この講でできるようになること

- 塩の解離と加水分解の違いを説明できる。
- 弱酸・弱塩基由来のイオンが水と反応する理由を説明できる。
- 塩の構成イオンから、水溶液が酸性・中性・塩基性になるか判断できる。
- 正塩の分類と水溶液の液性を混同せず、イオンの性質から判断できる。

塩の解離と加水分解

本講では、25℃、純水に指定した塩だけを溶かした通常の希薄水溶液を扱う。外部から酸や塩基が加わる場合や、空気中の二酸化炭素の影響は考えない。 また、Na^+、K^+、Cl^-、NO_3^-は、本講の条件では水との酸塩基反応をほとんど起こさないものとして扱う。

ただし、すべての陽イオンや陰イオンが必ず中性であるとは限らない。 塩を水に溶かすと、まず塩が陽イオンと陰イオンに分かれる。この過程を解離という。

例えば酢酸ナトリウムでは、

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

となる。 しかし、解離したイオンの一部が水と反応する場合がある。この反応を加水分解という。

酢酸イオンは弱酸である酢酸CH_3COOHの共役塩基であり、水から水素イオンを受け取る。

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

この反応によってOH^-が生じるため、酢酸ナトリウム水溶液は塩基性を示す。 一方、アンモニウムイオンは弱塩基であるアンモニアNH_3の共役酸であり、水へ水素イオンを渡す。

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

この反応によってH_3O^+が生じるため、塩化アンモニウム水溶液は酸性を示す。 解離と加水分解は別の段階である。塩全体がそのまま元の酸と塩基へ戻るのではなく、解離によって生じた特定のイオンと水の間で一部の反応が起こる。

©ミライコーチング

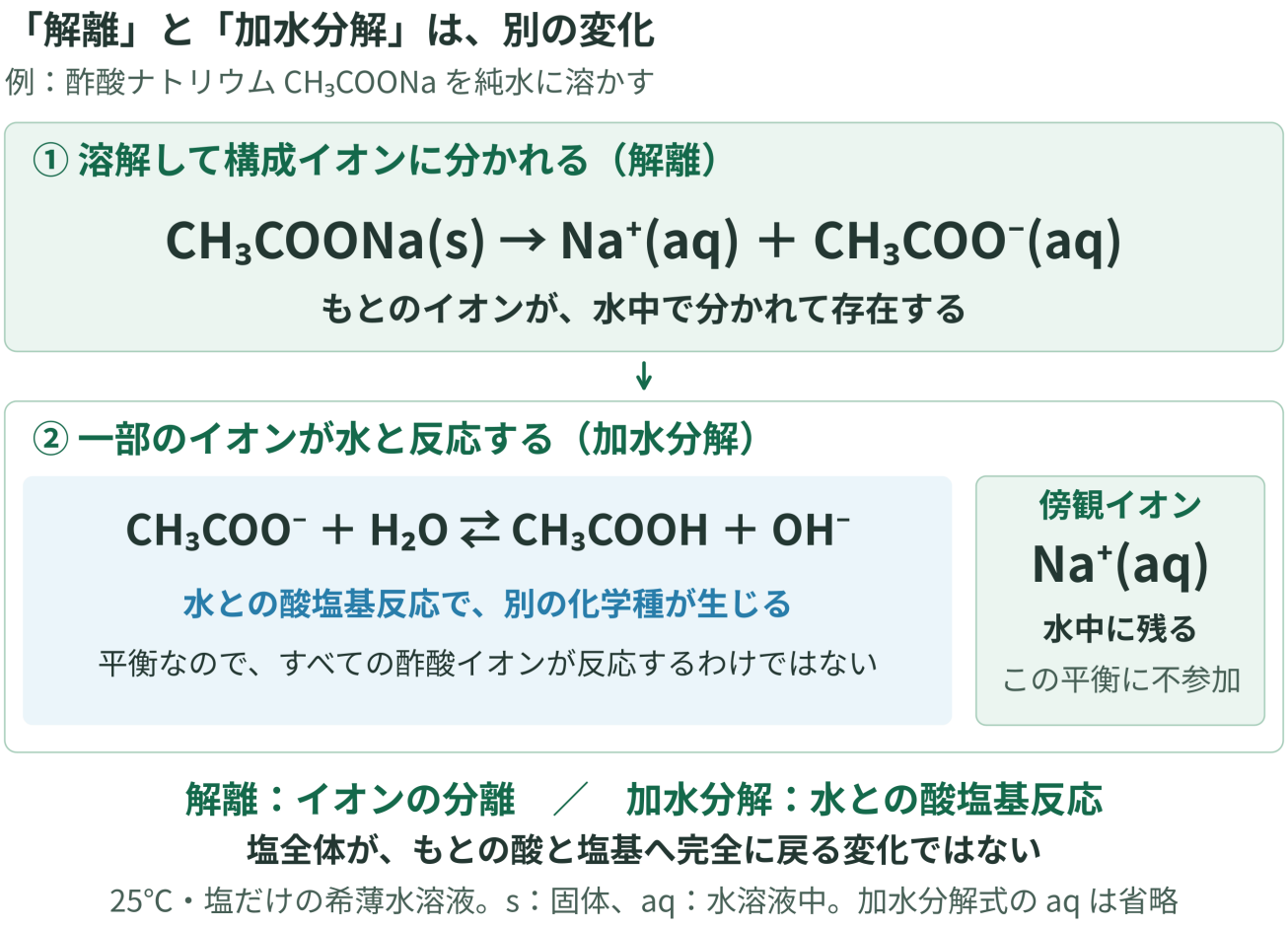

図 1　イオンへの解離と、イオンが水と反応する加水分解を区別する。

弱酸由来イオンと弱塩基由来イオンの働き

加水分解を判断するときは、イオンがどの酸・塩基から生じたかを見る。 弱酸から生じた陰イオンは、水から水素イオンを受け取りやすい。その結果、OH^-が生じて塩基性を示す。

弱塩基から生じた陽イオンは、水へ水素イオンを渡しやすい。その結果、H_3O^+が生じて酸性を示す。 反応式では、水との水素イオンの受け渡しを確認する。

反応の前後で原子数と電荷は保存され、可逆反応として一部だけ進む。

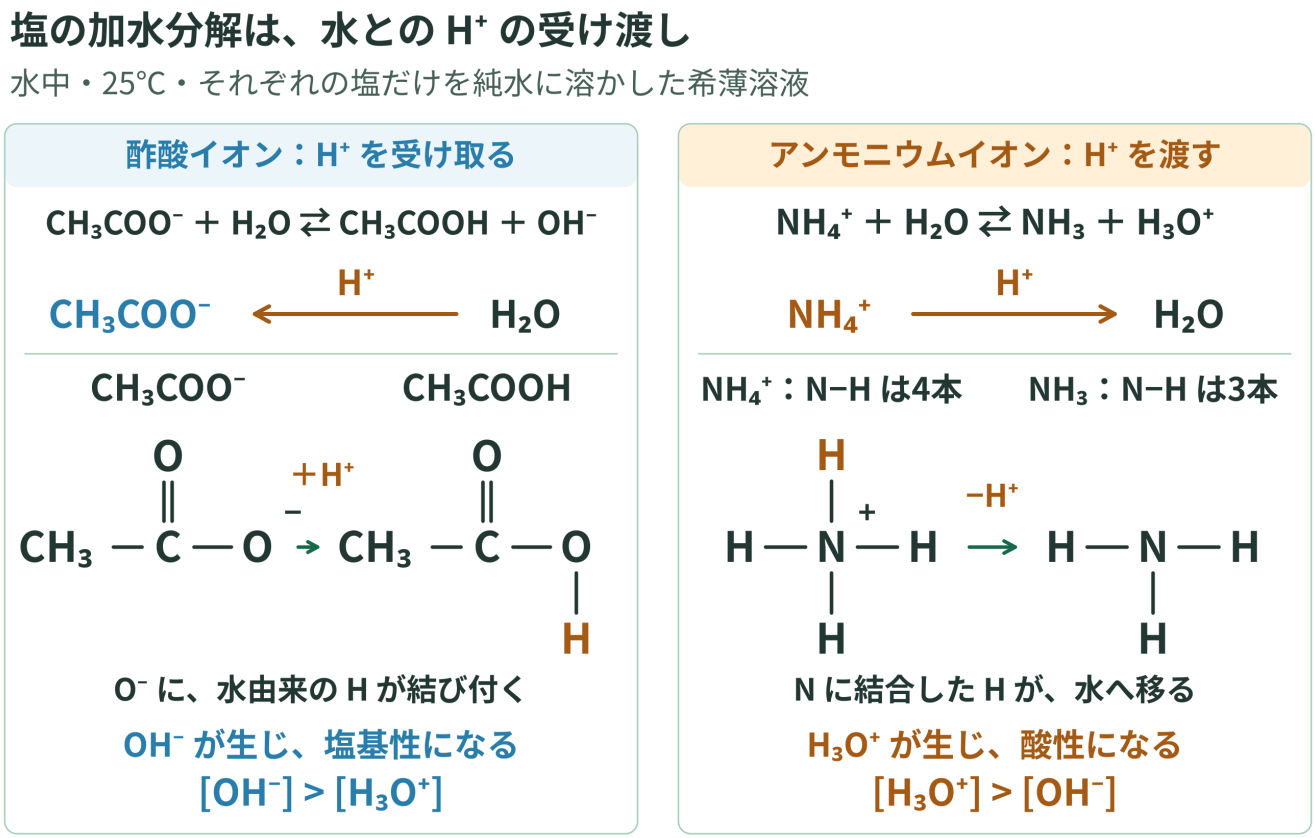

図 2　弱酸由来の陰イオンと弱塩基由来の陽イオンでは、水との H+の受け渡しが逆になる。

塩の由来と水溶液の液性

塩の液性は、組成式だけでなく、構成するイオンの酸塩基の強さで決まる。

由来する酸・塩基	代表例	作用するイオン	水溶液の液性
強酸＋強塩基	NaCl	ほぼ作用なし	中性
強酸＋弱塩基	NH_4Cl	NH_4^+が加水分解	酸性
弱酸＋強塩基	CH_3COONa	CH_3COO^-が加水分解	塩基性
弱酸＋弱塩基	NH_4CH_3COOなど	両方のイオンが作用	酸・塩基の強さの比較で決まる

中性とは、

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

となる状態であり、25℃では pH は約 7 である。 弱酸と弱塩基からできた塩は、必ず中性になるわけではない。陽イオンの酸性と陰イオンの塩基性の強さを比較して判断する必要がある。

また、正塩・酸性塩などの組成上の分類と、水溶液の液性は別の考え方である。正塩であっても、酢酸ナトリウムは塩基性を示し、塩化アンモニウムは酸性を示す。

液性を観察する方法

BTB などの指示薬は、水溶液が酸性・中性・塩基性のどちらを示すかを観察するための手段である。指示薬そのものが加水分解を起こす原因ではない。 25℃、各0.10 mol L^{-1}程度の希薄水溶液を比較した場合、NH_4Cl、NaCl、CH_3COONaでは代表的に異なる液性を示す。

ただし、ごく薄い溶液では中性色に近づくため、塩名だけから常に同じ色になると判断してはいけない。



図 3　左から NH₄Cl（黄）、NaCl（緑）、CH₃COONa（青）を示す、同じ少量 BTB を用いた液性の比較イメージ。

加水分解を判断する手順

塩の液性を判断するときは、次の順序で考える。

1. 塩が水中でどのイオンに解離するかを書く。
2. 各イオンが強酸・弱酸・強塩基・弱塩基のどこに由来するか確認する。
3. 水と反応するイオンがあるか判断する。
4. 片方の構成イオンだけが加水分解する場合は、生成するH_3O^+またはOH^-から液性を判断する。どちらのイオンもほぼ加水分解しない場合は中性と判断し、両方のイオンが加水分解する場合は、それぞれの酸・塩基としての強さを比較して判断する。

この判断では、単に「塩だから中性」と考えないことが重要である。水と反応するイオンの性質を見ることで、液性を説明できる。

例題

25℃、純水に指定した塩のみを溶かした通常の希薄水溶液を考える。外部からの酸・塩基や二酸化炭素の混入は無視し、Na^+、K^+、Cl^-、NO_3^-は本講の条件では水への酸塩基作用を無視できるものとする。

例題 1

酢酸ナトリウムCH_3COONaを純水に溶かした水溶液について考える。

1. CH_3COONaを水に溶かしたときに生じる構成イオンを挙げ、どちらのイオンが水と反応しやすいかを、由来する酸・塩基の強弱と関連づけて説明せよ。
2. 水と反応するイオンの加水分解反応式を書き、水溶液が示す液性を説明せよ。

解答・解説

1.
CH_3COONaは水中で解離し、

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

となる。 構成イオンはNa^+とCH_3COO^-である。 Na^+は強塩基$NaOH$由来の陽イオンであり、本講の条件では水とほとんど反応しない。

一方、CH_3COO^-は弱酸である酢酸CH_3COOHの共役塩基であり、水から水素イオンを受け取りやすいため加水分解を起こす。

2.
CH_3COO^-の加水分解は、

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

で表される。 この反応によってOH^-が生じるため、CH_3COONa水溶液は塩基性を示す。 これは、塩全体が酢酸と水酸化ナトリウムへ戻るという意味ではなく、解離後のCH_3COO^-が水と一部反応するためである。

例題 2

塩化アンモニウムNH_4Clを純水に溶かした水溶液について考える。

1. NH_4Cl中のイオンのうち、水と反応するイオンの加水分解反応式を書き、水溶液の液性を説明せよ。
2. 純粋なNH_4Clだけを純水に溶かしても酸性になる理由を、HClが残っているという説明と区別して説明せよ。

解答・解説

1.

NH_4Clは水中で解離し、

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

となる。Cl^-は強酸HCl由来の陰イオンであり、本講の条件では水とほとんど反応しない。一方、NH_4^+は弱塩基であるアンモニアNH_3の共役酸であり、水へ水素イオンを渡す。

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

この反応によってH_3O^+が生じるため、NH_4Cl水溶液は酸性を示す。

2.

NH_4Clが酸性になる理由は、製造時にHClが残っているためではない。

NH_4Clが純粋な塩として溶解しても、解離によって生じたNH_4^+が水と反応し、

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

という加水分解を起こすため酸性になる。NH_4^+中の水素は、酸性塩に含まれる置換されていない酸の水素として扱うものではない。水との酸塩基反応によって液性が決まる。

例題 3

塩化ナトリウム$NaCl$を純水に溶かした水溶液について考える。

1. $NaCl$の由来する酸と塩基を挙げ、水溶液が示す液性とその理由を説明せよ。
2.「正塩の水溶液は必ず中性である」という主張を、CH_3COONaとNH_4Clを例に訂正せよ。

解答・解説

1.
$NaCl$は、

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

と解離する。 $NaCl$は強酸HClと強塩基$NaOH$からできた塩である。 Na^+とCl^-はいずれも本講の条件では水とほとんど反応しないため、H_3O^+やOH^-の増加はほぼ起こらない。

したがって、

$$[H_3O^+] \approx [OH^-]$$

となり、中性を示す。

2.
「正塩の水溶液は必ず中性である」という考えは正しくない。

正塩とは、酸の電離しうる水素が金属イオンやNH_4^+などで置換され、塩基由来のOH^-が組成中に残っていない塩の分類である。これは組成上の分類であり、水溶液の液性とは別に判断する。なお、NH_4^+中の水素を酸性塩の水素とは考えない。

例えばCH_3COONaは正塩であるが、

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

により塩基性を示す。 また、NH_4Clも正塩であるが、

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

により酸性を示す。 したがって、塩の液性は正塩かどうかではなく、構成イオンが水と反応するか、その酸塩基の強さによって決まる。

演習問題

25℃、純水に指定した塩のみを溶かした通常の希薄水溶液を考える。外部からの酸・塩基や二酸化炭素の混入は考えず、Na^+、K^+、Cl^-、NO_3^-は本講の条件では水への酸塩基作用を無視できるものとする。

演習 1

酢酸カリウムCH_3COOKを純水に溶かした水溶液について考える。

1. CH_3COOKの由来する酸と塩基を挙げ、構成イオンを示せ。また、水と反応するイオンを説明せよ。
2. 水と反応するイオンの加水分解反応式を書き、水溶液が示す液性とその理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 2

硝酸アンモニウムNH_4NO_3を純水に溶かした水溶液について考える。

1. NH_4NO_3の由来する酸と塩基を挙げ、構成イオンを示せ。また、水と反応するイオンを説明せよ。
2. 水と反応するイオンの加水分解反応式を書き、水溶液が示す液性とその理由を説明せよ。

演習 3

硝酸ナトリウム$NaNO_3$を純水に溶かした水溶液について考える。

1. $NaNO_3$の由来する酸と塩基を挙げ、構成イオンを示せ。
2. $NaNO_3$水溶液の液性を答え、その理由を構成イオンの性質から説明せよ。

演習 4

酢酸ナトリウムCH_3COONaを純水に溶かした水溶液について考える。

1. CH_3COONaが水中で解離する反応式を書け。
2. CH_3COONaの加水分解反応式を書き、解離との違いを説明せよ。

演習 5

塩化アンモニウムNH_4Clを純水に溶かした水溶液について考える。

1.「NH_4Cl水溶液が酸性なのは、製造時のHClが必ず残っているからである」という説明を、純粋なNH_4Clを用いた場合の反応式を含めて訂正せよ。

演習 6

弱酸と弱塩基からできた塩の水溶液について考える。

1.「弱酸と弱塩基からできた塩の水溶液は必ず中性である」という説明を、両構成イオンの作用と液性判定に必要な比較を挙げて訂正せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
CH_3COOKは酢酸CH_3COOHと水酸化カリウムKOHからできた塩である。

水中では、

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

と解離する。 構成イオンはK^+とCH_3COO^-である。 K^+は強塩基KOH由来であり、本講の条件では水とほとんど反応しない。

一方、CH_3COO^-は弱酸である酢酸の共役塩基であり、水から水素イオンを受け取るため加水分解を起こす。

2.
CH_3COO^-の加水分解は、

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

で表される。 OH^-が生成するため、水溶液は塩基性を示す。 液性の原因は、CH_3COO^-が弱酸由来の陰イオンとして水と反応することであり、K^+が作用するためではない。

解答 2

1.
NH_4NO_3は硝酸HNO_3とアンモニアNH_3（弱塩基）からできた塩である。

水中では、

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

と解離する。 構成イオンはNH_4^+とNO_3^-である。 NO_3^-は強酸HNO_3由来であり、本講の条件では水とほとんど反応しない。

一方、NH_4^+は弱塩基NH_3の共役酸であり、水へ水素イオンを渡すため加水分解を起こす。

2.
NH_4^+の加水分解は、

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

で表される。 H_3O^+が生成するため、水溶液は酸性を示す。 酸性になる理由は、NH_4^+が水と反応して水素イオンを渡すためであり、塩の中に酸が残っているためではない。

©ミライコーチング

解答 3

1.
$NaNO_3$は硝酸HNO_3と水酸化ナトリウム$NaOH$からできた塩である。

水中では、

$$NaNO_3(s) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

と解離する。 構成イオンはNa^+とNO_3^-である。 Na^+は強塩基$NaOH$由来、NO_3^-は強酸HNO_3由来であり、本講の条件ではどちらも水とほとんど反応しない。

2.
Na^+とNO_3^-の加水分解がほぼ起こらないため、

$$[H_3O^+] \approx [OH^-]$$

となる。 したがって、$NaNO_3$水溶液は中性を示す。 中性になる理由は、強酸・強塩基由来のイオンが水の酸塩基平衡へほとんど影響しないためである。

解答 4

1.
CH_3COONaは水中で陽イオンと陰イオンに解離する。

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

この反応は塩がイオンへ分かれる解離である。

2.
解離後、CH_3COO^-の一部が水と反応する。

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

解離は塩がイオンに分かれる段階であり、加水分解はそのイオンが水と水素イオンを受け渡す段階である。 Na^+は解離後も溶液中に残るが、本講の条件では水とほとんど反応しない。

解答 5

1.
「NH_4Cl水溶液が酸性なのは、製造時のHClが必ず残っているからである」という説明は誤りである。

純粋なNH_4Clでも、水中で、

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

と解離する。 その後、

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

という加水分解が起こる。 この反応でH_3O^+が生じるため酸性になる。原因は残留したHClではなく、NH_4^+と水の反応である。

解答 6

1.
「弱酸と弱塩基からできた塩の水溶液は必ず中性である」という説明は誤りである。

弱酸由来の陰イオンは水から水素イオンを受け取り、

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

のように塩基性を示す場合がある。 一方、弱塩基由来の陽イオンは、

$$BH^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows B(aq) + H_3O^+(aq)$$

のように酸性を示す場合がある。 両方のイオンが作用する塩では、「弱い同士だから相殺して中性になる」とは限らない。それぞれのイオンの酸・塩基としての強さを比較して液性を判断する必要がある。

したがって、弱酸と弱塩基からできた塩は必ず中性ではなく、構成イオンの作用によって決まる。

©ミライコーチング