

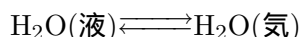
# 化学平衡

高2理系化学夏期講習テキスト(2009年)

## 1 平衡とは

その反応(正反応)とは逆向きの反応(逆反応)が起こりうる反応を可逆反応という。一定条件下で行う反応(物理変化と化学反応)は可逆反応と考えてよい。

水を密閉容器内に一定量以上とり、容器を室温に保つと、最初、水は徐々に蒸発して、容器内に水蒸気ができるが、ある程度まで蒸発すると見かけ上変化しない状態に達する。しかし、ミクロの世界でこのことを眺めることができたとしたら、水は相変わらず蒸発し、蒸発していた水蒸気は凝縮して水に戻ることが確認できる筈である。そして、蒸発の速さと凝縮の速さが等しくなっているので、マクロ的には変化していないように見えることになる。



このように、可逆反応に於いて正反応と逆反応の反応速度が等しくなって、マクロ的には変化していないように見える状態を平衡状態という。尚、水と水蒸気が共存するような平衡を気液平衡という。気液平衡では

$$\text{蒸発の速さ} = \text{凝縮の速さ}$$

となっている。

尚、反応を閉鎖系(例 栓をしたフラスコ内)で温度一定の下で行えば、基本的に反応は可逆であるから、反応は平衡状態になって終了することになる。

問1 次の中で、最終的に平衡状態になるものを全て答えよ。

(ア) (蓋のない)コップに水を入れ、室温に保つ。

(イ) 自由に動くピストンのついたシリンダー内に水だけを入れて、室温に保つ<sup>1</sup>。

(ウ) 自由に動くピストンのついたシリンダー内に水と空気を入れて、室温に保つ<sup>2</sup>。

水に塩化ナトリウムを溶かそうとしても、一定量以上の塩化ナトリウムは溶け残り、塩化ナトリウムの飽和水溶液ができる<sup>3</sup>。ここで、溶け残った塩化ナトリウムはマクロ的に見ると変化がないように見える。実際は、飽和水溶液でも溶解と析出が絶えず起こっているのであるが、

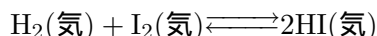
$$\text{溶解の速さ} = \text{析出の速さ}$$

である為、見かけ上何も変化していないように見えるだけである。このように、溶解と析出がつりあった状態を溶解平衡状態といい、飽和溶液とは溶解平衡状態にある溶液であることになる。

一定条件下で可逆反応を起こすと、やがて平衡状態に達する。可逆反応の最終状態は平衡状態である。

## 2 質量作用の法則

ヨウ素と水素が反応してヨウ化水素ができる反応は可逆反応である。



この反応は可逆反応であるから、ヨウ素と水素を混合し、一定温度に保つと、最初はヨウ化水素が生成するが、やがてヨウ化水素が分解する反応も起こり、最終的には平衡状態に達して見かけ上反応が起こっていない状態になる。

温度を 425 (698.6K) 一定にして、ヨウ素と水素の量を変えて反応させ、平衡状態に於いて、 $\text{H}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{HI}$  の濃度 (mol/L) がどうなっているかを調べたところ、表.2.1 に示した結果となった<sup>4</sup>。

表 2.1:  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の混合実験

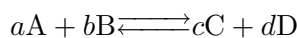
$[\text{H}_2]$ (mol/L)	$[\text{I}_2]$ (mol/L)	$[\text{HI}]$ (mol/L)	$[\text{HI}]^2/([\text{H}_2][\text{I}_2])$
$1.8313 \times 10^{-3}$	$3.1292 \times 10^{-3}$	$1.7671 \times 10^{-2}$	54.5
$2.907 \times 10^{-3}$	$1.7069 \times 10^{-3}$	$1.6482 \times 10^{-2}$	54.7
$4.5647 \times 10^{-3}$	$7.378 \times 10^{-4}$	$1.3544 \times 10^{-2}$	54.5
$4.789 \times 10^{-4}$	$4.789 \times 10^{-4}$	$3.531 \times 10^{-3}$	54.4

この実験結果から、ヨウ素と水素の初濃度がどうであれ、平衡状態では

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K(\text{一定}) \quad (2.1)$$

が成り立つことが分かる。

そして、このような関係は様々な可逆反応が平衡状態にあるときに成り立つことが経験的に分かったのである。つまりは、可逆反応



が平衡状態にあるときは、

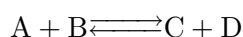
$$\frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} = K(\text{一定}) \quad (2.2)$$

が、一般的に成り立つのである。この関係式 2.2 を質量作用の法則といい、元々は経験則であった (実験を通して発見された法則であった) が、現在は熱力学により理論的に成り立つことが分かっている。ここで、一定値  $K$  を平衡定数と呼ぶことにしている (単位は (2.2) 式では、 $(\text{mol/L})^{(c+d)-(a+b)}$ )。平衡定数は温度に依存する重要な定数で、その (可逆) 反応が、その温度で実質的にどれだけ進行するかの尺度となる重要な定数である。

問 2 ある量のヨウ素と水素を混ぜて、温度を一定に保ったところ、 $[\text{H}_2]=[\text{I}_2]=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  となって平衡状態に達した。このとき、 $\text{HI}$  の濃度は何 mol/L になっているか。ただし、この温度に於ける平衡定数を 49 とする。

### 3 ル・シャトリエの原理 (平衡移動の法則)

可逆反応



は、温度や圧力などの条件を一定に保つと、最終的には平衡状態に達することになる。可逆反応が平衡状態にあるとき (平衡状態 I と言うことにする)、平衡状態を決定する条件 (温度・圧力・各物質の濃度) を変えると、別の平衡状態 (平衡状態 II と言うことにする) に移ることになる。これを平衡移動という。ここで、平衡状態 I から II への変化は 2 通り生じることになる。それは、反応物 (A と B) が減り生成物 (C と D) が増える変化と、反応物 (A と B) が増え生成物 (C と D) が減る変化である。前者は、右向きの反応がより起こって新しい平衡状態に達したので、この変化を右向きに平衡が移動したといい、後者は、左向きの反応がより起こって新しい平衡状態に達したので、左向きに平衡が移動したということにしている。

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	C	+	D
初期状態	5.0 mol/L		6.0 mol/L		0		0
平衡状態 I	2.0 mol/L		3.0 mol/L		3.0 mol/L		3.0 mol/L
平衡状態 II	1.0 mol/L		2.0 mol/L		4.0 mol/L		4.0 mol/L

上記の場合で、条件を変えて平衡状態 I から II になった場合は右向きに平衡移動したといい、平衡状態 II から I になった場合は左向きに平衡移動したということになる。

反応は基本的には可逆であるから、いずれ平衡状態になって終了することになる。ここで、生成物をできるだけ増やす為には、つまりは平衡をできるだけ右向きに移動させるには、どのような条件を与えればよいかというのはとても大切になる。

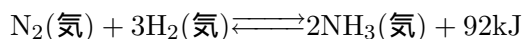
ある可逆反応が平衡状態にあるとき、平衡状態を決定する条件をどう変えれば、平衡はどちら向きに移動するかに関しては、ル・シャトリエが「可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度・圧力・温度などの条件を変えると、その変化を緩和する方向に平衡は移動する」という一般的原理 (ル・シャトリエの原理 or 平衡移動の法則) を提唱している。この原理は経験的に発見されたものであるが、その後、熱力学により理論的に裏付けられている。

ル・シャトリエの原理を具体的に言えば

- 反応物の濃度を大きくする (新たに反応物を加える) と、この物質の濃度変化を緩和する方向、即ち、増えた濃度を減らす方向、つまりは右向きに平衡は移動し、生成物の濃度を小さくする (生成物を取り除く) と、この物質の濃度変化を緩和する方向、即ち、減った濃度を増やす方向、つまりは右向きに平衡は移動する。
- 平衡状態の温度をより高くすると、温度の変化を緩和する方向、即ち、高くなった温度をそれよりは低くなる方向、即ち、吸熱反応が起こる向きに平衡は移動し、平衡状態の温度を低くすると、温度の変化を緩和する方向、即ち、低くなった温度をそれよりは高くなる方向、即ち、発熱反応が起こる向きに平衡は移動する。
- 平衡状態の圧力をより大きくすると、圧力変化を緩和する方向、即ち、大きくなった圧力がそれよりは小さくなる方向、即ち、気体分子数が減少する方向に平衡は移動し、平衡状態の圧力をより小さくすると、圧力変化を緩和する方向、即ち、小さくなった圧力がそれよりは大きくなる方向、即ち、気体分子数が増加する方向に平衡は移動する。

ということになる。

では、具体例を挙げて、ル・シャトリエの原理を理解することにしたい。窒素と水素を反応容器に入れて、温度を一定に保つと



の可逆反応が平衡状態に達して、反応物である窒素と水素、生成物であるアンモニアが共存する状態になる。ここで、平衡状態をできるだけ右に移動させるには、つまりは生成物であるアンモニアの量を増やすにはどうしたら良いかを、ル・シャトリエの原理を使って考えることにする。反応物 (原料) である  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の濃度を大きくすれば、平衡は右に移動することになる。そして、生成物である  $\text{NH}_3$  を取り除けば、平衡は右に移動することになる。また、右向きの反応が進めば、分子数が 4 から 2 に少なくなるので、この反応では圧力を大きくすると、平衡は右向きに移動することになる。さらに、右向きの反応は発熱反応であるから、温度をできるだけ下げて発熱反応が起こるようにすれば、平衡は右向きに移動することになる。よって、アンモニアの生成反応では、反応容器内の  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の濃度はできるだけ大きくし、圧力も大きくし (このことで  $\text{NH}_3$  は液化して反応系外に取り出すことができるから右向きに移動することが促進される)、温度はできるだけ低くすればアンモニアの収量は増えるということになる。ただし、温度を低くすると反応速度も遅くなるので、温度は余り低くできない (実際は、反応速度を大きくする為に触媒を加えている)。

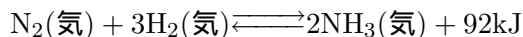
問 3 窒素と水素からアンモニアができる反応は可逆反応である。今、容積が一定の容器に窒素 3.0 mol と水素 5.0 mol を入れて温度を一定に保ったところ、アンモニアが 2.0 mol 生成して平衡状態に達した。

- (1) 平衡状態では、窒素と水素は何 mol ずつ存在しているか。
- (2) 容器内の圧力は初めの圧力の何倍になるか。

問 4 次の可逆反応が平衡状態にあるとき【 】に示す条件を与えると平衡はどちら向きに移動するか。

- (1)  $N_2 + O_2 = 2NO - 90.3\text{kJ}$  【冷却する】
- (2)  $N_2 + O_2 = 2NO - 90.3\text{kJ}$  【 $N_2$ を加える】
- (3)  $N_2 + O_2 = 2NO - 90.3\text{kJ}$  【圧力を下げる】
- (4)  $C(\text{黒鉛}) + H_2O(\text{気}) = CO + H_2 - 92\text{kJ}$  【圧力を上げる】
- (5)  $NaCl(\text{固}) + aq = Na_{aq}^+ + Cl_{aq}^-$  【 $HCl(\text{気})$ を吹き込む】
- (6)  $H_2S = H^+ + HS^-$  【水酸化ナトリウム水溶液を加える。】
- (7)  $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$  【水酸化ナトリウム水溶液を加える。】
- (8)  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$  【水を加え希釈する】

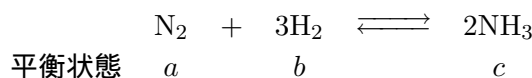
では、何故、平衡移動に対しては、ル・シャトリエの原理が成り立つのであろうか。これを、アンモニアの生成反応



を例にとって考えてみたい。質量作用の法則から

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K(\text{平衡定数}) \quad (3.1)$$

が成立する。平衡定数  $K$  は温度に依存する定数である。ここで、ある平衡状態に於いて、 $N_2$ 、 $H_2$  及び  $NH_3$  の物質量 (mol) が、それぞれ  $a$ 、 $b$ 、 $c$  であったとする。



平衡状態では、(3.1) 式が成り立つので、容器の体積を  $V$  L とすると、

$$\frac{\left(\frac{c}{V}\right)^2}{\frac{a}{V} \cdot \left(\frac{b}{V}\right)^3} = K$$

となる。

ここに  $N_2$  だけ  $\alpha$  mol 加えたとしたとき (その瞬間、平衡状態は崩れる)、(3.1) 式の左辺は

$$\frac{\left(\frac{c}{V}\right)^2}{\frac{a+\alpha}{V} \cdot \left(\frac{b}{V}\right)^3} < K$$

となる。この後、(3.1) 式が再び成り立つように可逆反応が起こることになるが、どうなれば (3.1) 式が成り立つようになるかと言えば、上の式で分母が小さくなり、分子が大きくなれば

$$\frac{\left(\frac{c+2x}{V}\right)^2}{\frac{a+\alpha-x}{V} \cdot \left(\frac{b-3x}{V}\right)^3} = K \quad (x > 0)$$

となり得る。つまりは、 $N_2$  と  $H_2$  が ( $x$  mol と  $3x$  mol ずつ) 反応し、 $NH_3$  が ( $2x$  mol) 生成する向きの反応が進む、即ち、右向きに平衡移動するということになり、ル・シャトリエの原理通り平衡移動することが分かる。

次に、圧力を大きくするとどうなるかを考える。温度を一定に保ち圧力を大きくするには体積を小さくすれば良い。今、瞬間的に体積を 2 分の 1 ( $\frac{V}{2}$  L) にする (平衡状態は崩れる)。すると、(3.1) 式の左辺は

$$\frac{\left(\frac{c}{V/2}\right)^2}{\frac{a}{V/2} \cdot \left(\frac{b}{V/2}\right)^3} = \frac{1}{4} \times \frac{\left(\frac{c}{V}\right)^2}{\frac{a}{V} \cdot \left(\frac{b}{V}\right)^3} = \frac{K}{4} < K$$

となる。この後、(3.1) 式が再び成り立つように可逆反応が起こることになるが、どうなれば (3.1) 式が成り立つようになるかと言えば、分母が小さくなり分子が大きくなれば、つまりは  $N_2$  が  $x$  mol、 $H_2$  が  $3x$  mol 反応して、 $NH_3$  が  $2x$  mol できれば、即ち、平衡が右に移動すれば、再び

$$\frac{1}{4} \times \frac{\left(\frac{c+2x}{V}\right)^2}{\frac{a-x}{V} \cdot \left(\frac{b-3x}{V}\right)^3} = K \quad (x > 0)$$

が成り立つことになり、ル・シャトリエの原理通り平衡移動することが分かる。

最後に、温度を高くする、即ち、加熱すると、吸熱反応が起こる方向に平衡移動するということが、ル・シャトリエの原理が教えるところであるが、何故、そうなるのかについて、簡単に考えてみることにする。アンモニアの生成反応は発熱反応である。これをエネルギーの図で示すと、Fig.3.1 の通りとなる。

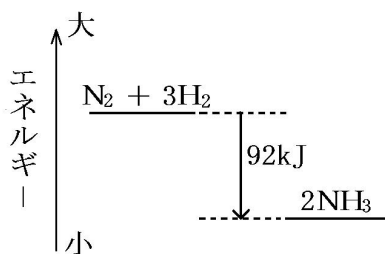
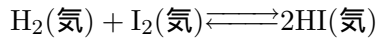


Fig. 3.1: アンモニアの生成反応のエネルギー図

ここで、加熱する (温度を高くする) と、エネルギーの大きな分子の占める割合が増えることになる。よりエネルギーの大きな状態は、この場合は反応物である  $N_2$  及び  $H_2$  の状態であるから、こちらの割合が増えることになる。よって、加熱すると吸熱反応の方向に平衡は移動することになる。同様に、冷却する (温度を低くする) と、エネルギーの小さな分子の占める割合が増えることになる。より小さなエネルギー状態は  $NH_3$  の状態であるから、こちらの割合が増えることになる。よって、冷却すると発熱反応の方項に平衡は移動することになり、ル・シャトリエの原理が説明できる。

問 5 ヨウ素と水素が反応してヨウ化水素ができる反応は



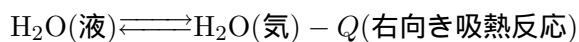
可逆反応であるので、温度をある温度で一定に保つといずれ平衡状態に達する。この温度でのヨウ化水素の生成反応の平衡定数を  $K=49$  として、次の各問いに答えよ。

- (1) 反応容器に、水素 1.0 mol ヨウ素 1.5 mol ヨウ化水素 8.0 mol を入れ、この温度に保った場合、この後、反応はどちら向きに進むか。
- (2) 反応容器に水素とヨウ素を 1.0mol ずつ入れて、この温度に保ったとき、平衡状態ではヨウ化水素は何 mol 生成しているか。
- (3) 反応が (2) の平衡状態にあるとき、新たに容器にヨウ化水素を 1.0mol 入れて、この温度に保って平衡状態にしたとき、ヨウ化水素は何 mol 生成しているか。

## 4 物理変化とル・シャトリエの原理

### 4.1 気液平衡

一定温度・圧力の下では、水と水蒸気は共存できる。



$$\frac{[\text{H}_2\text{O}(\text{気})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{液})]} = K$$

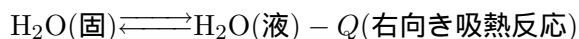
この場合、水と水蒸気は平衡状態にある。この平衡を右に移動させて、水を蒸発させるには

- 加熱する。 吸熱反応の方向に平衡移動
- 減圧する。 気体分子数が増加する方向に平衡移動

などの方法が考えられる。

### 4.2 固液平衡

0 (1.01×10<sup>5</sup> Pa) で、水と氷は共存する。



$$\frac{[\text{H}_2\text{O}(\text{液})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{固})]} = K$$

この場合、水と氷は固液平衡状態にある。この平衡を右に移動させて、氷を溶かすには

- 加熱する。 吸熱反応の方向に平衡移動
- 加圧する。 水では、体積が 氷 > 水 (液体) であるから、加圧すると体積が小さくなる右向きに平衡移動する。

などの方法が考えられる。

### 4.3 溶解平衡

水に一定量以上の NaCl を溶かそうとしても、NaCl は溶け残り、水溶液は NaCl の飽和水溶液となる。このとき、次の溶解平衡状態になっている。



$$\frac{[\text{NaCl(aq)}]}{[\text{NaCl(固)}][\text{aq}]} = K'$$

ここで、 $[\text{NaCl(固)}]$  (一定体積中に含まれる NaCl の物質質量)、 $[\text{aq}]$  (一定体積に含まれる水の物質質量) は一定であるから、

$$[\text{NaCl(aq)}] = K (= K'[\text{NaCl(固)}][\text{aq}]) \quad \text{つまりは} \quad [\text{Na}^+\text{aq}][\text{Cl}^-\text{aq}] = K$$

この平衡を右に移動させるには、

○ 加熱する。

○  $\text{Cl}^-\text{aq}$  を取り除く。  $\text{AgNO}_3$  水溶液を加える。  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$  の反応が起こるから。

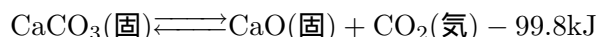
などの方法が考えられる。

しかし、水を加えても、NaCl(固) を加えても、平衡そのものは移動しない (水を加えると NaCl が溶けるのは溶媒の量が増えたからであり、NaCl の濃度そのものは変化しない)。

## 5 化学反応とル・シャトリエの原理

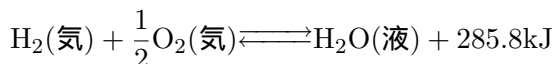
### 5.1 熱分解反応

密閉容器に炭酸カルシウムを入れて、これを加熱すると



の反応が起こり、二酸化炭素が発生するが、炭酸カルシウムが一定量以上あれば、上記の反応は平衡状態に達して、事実上終了することになる。この反応を右向きに進ませるには (=右向きに平衡移動させるには)、温度を上げるという方法もあるが、容器の圧力を小さくする (=容器の体積を増やす) という方法もある。尚、この反応を密閉容器ではなく、開放系容器で行えば、発生した二酸化炭素は反応系外に出て行くので、右向きの反応が促進されることになる。従って、開放系容器で気体が発生するような反応は、そうではない反応よりも起こり易いということが一般に言える。

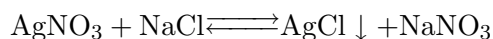
尤も、気体ができる反応は全て起こりやすいとは限らない。例えば、水素が燃焼して水ができる反応<sup>5</sup>



は起こすことができるが、この逆反応 (左向きの反応) は強制的な酸化還元反応 (つまりは水の電気分解) を利用するか、かなり高温にしなければ起こらない。

### 5.2 沈殿生成反応

硝酸銀水溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えると、速やかに



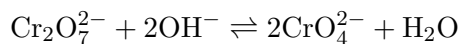
の反応が起こる。この反応が起こるのは AgCl が水に不溶であるから、反応系外 (溶液外) へ出て行き、平衡が右に移動する為である。しかし、最終的には AgCl 水溶液と AgCl の沈殿が溶解平衡状態になって、事実上反応が終了する。従って、沈殿ができる反応は、そうではない反応よりも起こり易いということになる。

問 6 次の各反応が起こる理由を説明せよ。

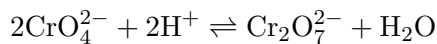
- (1) 炭酸水素ナトリウムに希塩酸を注ぐと気体が発生する。
- (2) 塩化ナトリウムに濃硫酸を注ぐと気体が発生する。
- (3) 水酸化バリウム水溶液に希硫酸を注ぐと白色沈殿ができる。

### 5.3 酸塩基反応

二クロム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) の赤橙色水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、水溶液は黄色になる。これは、水溶液中にクロム酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) が生成した為である。



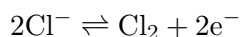
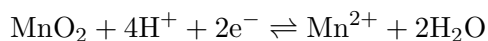
この反応は可逆反応であるから、水溶液中には、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (赤橙色) と  $\text{CrO}_4^{2-}$  (黄色) が共存し、一方の濃度が他方をはるかに上回った場合、そのイオンの色が見えることになる。従って、混合水溶液に希塩酸を加えると、上記平衡が左に移動して、水溶液は赤橙色を呈することになる。尚、上の反応は



とも記述できる。

### 5.4 酸化還元反応

二酸化マンガンを塩酸を加えると、塩素が発生する。この反応は、酸化剤  $\text{MnO}_2$  と還元剤  $\text{Cl}^-$  との酸化還元反応であり、2つの半反応式

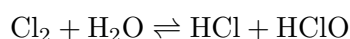


を組み合わせると

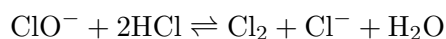


で、記述できる。半反応式及び化学反応式から、水溶液の酸性をより大きくした方 (塩酸の濃度を高くした方) が、反応は起こり易いことが分かる。

塩素を水に溶かすと塩酸と次亜塩素酸ができる。この反応は可逆反応であり、



と記述できる。この反応式から、水溶液を塩基性にすれば、平衡は右に移動するので、それだけ塩素は水に溶解易くなるということが分かる。同様に、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を酸性にすれば塩素が発生することも理解できる。



次亜塩素酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えたり、さらし粉 ( $\text{CaCl}(\text{ClO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) に濃塩酸を加えると、塩素が発生することもこの可逆反応で理解できることになる。

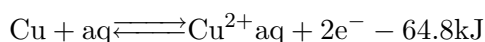
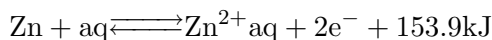


## 5.5 ダニエル電池

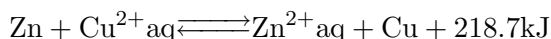
亜鉛板と銅板を、それぞれ硫酸亜鉛及び硫酸銅 (II) の水溶液に浸し、これを隔膜で隔てて、亜鉛板と銅板を外部回路に繋ぐと電池が形成される。これがダニエル (型) 電池である。



ダニエル電池では、両電極を外部回路に繋げない場合は、それぞれの電極では



の可逆反応が平衡状態にある<sup>6</sup>。従って、このときは、両電極の電子の密度は増加することも減少することもない。ところが2つの金属板を繋ぐと、還元力 ( $e^-$  を押しつける強さ) が  $Zn > Cu$  である (酸化力 =  $e^-$  を奪う強さ が  $Cu^{2+} > Zn^{2+}$ ) から、Zn のイオン化が促進されると同時に Cu の析出も促進されることになり、 $e^-$  の移動が起こる、つまりは、電流が流れることになる。ただし、電流が流れている間は、平衡状態にはない。しかし、やがて、平衡状態になって電流は流れなくなる (実際には、そのずっと手前で電池として働かなくなるが)。平衡状態



では、 $[Cu^{2+}]$  が初濃度よりも小さくなり、 $[Zn^{2+}]$  が初濃度よりも大きくなっている。従って、ダニエル電池の反応を促進するには、 $[Cu^{2+}]$  の初濃度を大きくし、 $[Zn^{2+}]$  の初濃度を小さくすればよいことになる (ダニエル型電池の負極側の電解液として硫酸亜鉛が特段必要という訳ではないが)。

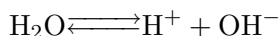
尚、平衡状態では、質量作用の法則より

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K$$

となる。

## 6 水の電離平衡と pH

水は殆ど電気を通さないが、僅かに電気を通す。これは、純水中でも水分子が



と電離している為である (=電離平衡状態にある為である)<sup>7</sup>。水の電離平衡は希薄水溶液では十分に成り立つ。例えば、水に塩酸を溶かすと、平衡は左に移動して、 $[OH^-]$  は著しく小さくなる (勿論、水溶液中の  $[H^+]$  は著しく大きくなる)。また、水に水酸化ナトリウムを溶かすと、やはり、平衡は左に移動して、 $[H^+]$  は著しく小さくなる (勿論、水溶液中の  $[OH^-]$  は著しく大きくなる)。この水の電離平衡に質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K(\text{一定})$$

が成り立つ (水溶液の液性によらず成り立つ) が、希薄水溶液では、一定体積中にある水の物質量、つまりは  $[H_2O]$  は殆ど変わらないので、

$$[H^+][OH^-] = K_w (= K \times [H_2O]) \quad (6.1)$$

の関係が成立する。ここで、 $K_w$  は水のイオン積と呼ばれ、温度に依存する定数である。ところで、水のイオン積  $K_w$  は、酸性でも中性でも塩基性でも、水溶液の温度が同じであれば同じ値をとることにな

るのであるが、25 の純水中では、 $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  であるから、この値を使って求めることができる。つまり、

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

となる。

(6.1) 式は、酸性水溶液でも塩基性水溶液でも成り立つ。即ち、

○  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  の水溶液では、 $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$  である。

○  $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  の水溶液では、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$  である。

従って、水溶液の酸性の強さは  $[H^+]$  の大きさになり、塩基性の強さは  $[OH^-]$  の大きさになるのであるが、水溶液の酸性～塩基性の強さは、 $[H^+]$  だけで示すことが可能となる。ところで、通常は、水溶液の酸性～塩基性の強さは、水素イオン濃度の逆数の常用対数で示すことにしており、これが pH である。

$$\text{pH} = -\log_{10} [H^+] \quad (6.2)$$

中性のとき pH は 7 であり、pH が 7 よりも小さくなればそれだけ水溶液の酸性が強くなり、pH が 7 よりも大きくなればそれだけ水溶液の塩基性が強くなる。

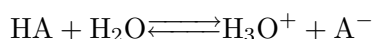
問 7 25 で水の電離度の値を求めよ。

問 8 水のイオン積の値は、25 よりも温度を高くするとどうなるか。理由を付けて答えよ。

## 7 酸と塩基の解離定数

### 7.1 酸解離定数 $K_a$

1 価弱酸 HA の希薄水溶液では、電離平衡 (解離平衡)



が成立している。ここで、オキソニウムイオンの濃度  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  は、水素イオン濃度  $[H^+]$  であるから、質量作用の法則から

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA][H_2O]} = K$$

が成り立つ。しかし、 $[H_2O]$  は、一定体積中に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  の物質質量であるが、弱酸の希薄水溶液ではこの量は、ほぼ一定であるので、結局、1 価弱酸 HA の希薄水溶液では、

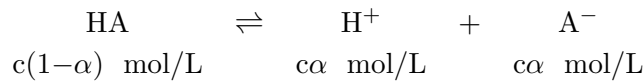
$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a (= K \times [H_2O]) \quad (7.1)$$

が成り立つ。ここで、定数  $K_a$  を弱酸の解離定数 (酸解離定数) といい、その値は酸の種類と温度に依存する。尚、 $K_a$  の値が大きい酸がより強い酸ということになる。また、塩酸や硝酸などの強酸の水溶液では、解離平衡が成り立たないので (ほぼ電離する為)、強酸に関しては、酸解離定数  $K_a$  は定義できない。

$c \text{ mol/L}$  の弱酸 HA 水溶液中の HA の電離度  $\alpha$  は、

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c} \approx \frac{[H^+]}{c} \quad (7.2)$$

で与えられるが、弱酸の電離度は濃度  $c$  が小さくなればなるほど (薄くなればなるほど) 大きくなる。何故ならば、弱酸 HA が水溶液中で電離平衡状態にあるとき、各化学種の濃度は



であるから、(7.1) 式より

$$\frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = K_a$$

となり、ここで、あまりにも希薄でない場合は、 $1 \gg \alpha$  であるから、つまりは、 $1 - \alpha \approx 1$  が成り立つから、

$$\begin{aligned} \frac{c\alpha \times c\alpha}{c} &= K_a \\ c\alpha^2 &= K_a \end{aligned}$$

で、結局

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (7.3)$$

となるからである。従って、 $c$  mol/L の 1 価弱酸 HA の水溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は

$$[\text{H}^+] \approx c\alpha = \sqrt{c \cdot K_a} \quad (7.4)$$

で求まることになる (近似値)。

問 9 酢酸の酸解離定数  $K_a$  を  $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L として、0.10 mol/L の酢酸水溶液に於ける酢酸の電離度と水溶液の pH を計算せよ。ただし、 $\log_{10} 3.0 = 0.48$  とする。

問 10 pH 3.0 の塩酸と酢酸水溶液がある。これを純水で 10 倍に希釈すると、pH はそれぞれどうなるか。ただし、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3.0 = 0.48$  とする。

以上、1 価弱酸の水溶液に於ける電離度  $\alpha$  と水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を近似的に求める方法について述べたが、これらを厳密に求める方法について考察することにする。水溶液中で弱酸 HA は、分子の形 HA として存在するか、或いはイオン  $\text{A}^-$  の形で存在するか、いずれかの形で存在することになる。よって、

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (7.5)$$

が成り立つ。さらに、水溶液中では、陽イオンと陰イオンの電荷は必ずつり合っているので

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (7.6)$$

が成り立つ。この 2 式を (7.1) 式に代入すると

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{c - [\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+] \times ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{c - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])} = K_a$$

が得られる。ここで、水溶液は、勿論、酸性であるから、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  となっているので、 $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+]$  とできる。よって、

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = K_a \quad (7.7)$$

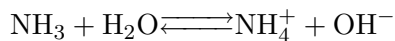
が得られる。これを解けば、任意の濃度での 1 価弱酸水溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を求めることができる。ところで、濃度が余りにも希薄でなければ (=電離度が小さい場合は)、 $c \gg [\text{H}^+]$  であるから、(7.7) 式は

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c} \approx K_a$$

と書き換えることができ、これより、(7.4) 式と同じ、 $[\text{H}^+] \approx \sqrt{c \cdot K_a}$  が得られる。

## 7.2 塩基解離定数 $K_b$

1価弱塩基としてはアンモニア  $\text{NH}_3$  があり、水溶液中では



で表すことができる電離平衡状態(解離平衡状態)になって存在する。この電離平衡(解離平衡)に質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

が得られるが、ここで、希薄水溶液では、 $[\text{H}_2\text{O}]$  は一定と見なせるので、

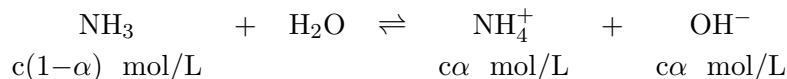
$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b (= K \times [\text{H}_2\text{O}])$$

が成り立つ。この定数  $K_b$  を塩基解離定数といい、その値は温度に依存する。因みに  $K_b$  の値が大きな塩基が、弱塩基の中ではより強い塩基ということになる。

$c$  mol/L のアンモニア水中の  $\text{NH}_3$  の電離度  $\alpha$  は、

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c} \approx \frac{[\text{OH}^-]}{c} \quad (7.8)$$

で与えられる。アンモニア水が電離平衡状態にあるとき、各化学種の濃度は



であるから、

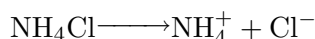
$$\frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = K_b \quad \text{よって、} \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \text{ であり、} [\text{OH}^-] = c\alpha = \sqrt{c \cdot K_b}$$

が得られる。

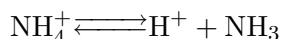
問 11 アンモニアの塩基解離定数  $K_b$  を  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L として、0.10 mol/L のアンモニア水に於けるアンモニアの電離度と水溶液の pH を計算せよ。ただし、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$  とする。

## 8 塩の水溶液の pH

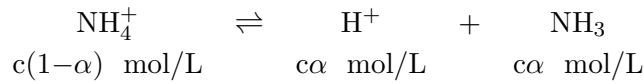
強酸と弱塩基の中和のできる形の塩を水に溶かすと、水溶液は酸性を示す。例えば、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  や  $\text{MgCl}_2$  などの水溶液は酸性を示す。ここで、何故、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液が酸性を示すかを考えることにしたい。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  は、水溶液中では



と完全に電離するが、 $\text{NH}_4^+$  は弱塩基である  $\text{NH}_3$  が強酸により  $\text{H}^+$  を受け取らされてできた陽イオンであるので、水溶液中で



と一部加水分解して、解離平衡状態になるが故に、その水溶液は酸性を示すことになる(つまりは、 $\text{NH}_4^+$  は1価弱酸ということになる)。ここで、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液の濃度が  $c$  mol/L であれば、 $\text{NH}_4^+$  の初濃度は  $c$  mol/L であり、その解離度(=加水分解度)を  $\alpha$  とすると、解離平衡状態では



であり、

$$\frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a$$

であるから、結局、1価弱酸水溶液と同様の処理ができ、

$$\frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = K_a \text{ で、} 1-\alpha \approx 1 \text{ と近似できる場合は、} c\alpha^2 = K_a \text{ が得られる。}$$

従って、 $c \text{ mol/L}$  の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{c \cdot K_a}$$

となる。ところで、 $\text{NH}_3$  の塩基解離定数を  $K_b$  とすると、質量作用の法則より

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b$$

であるから、

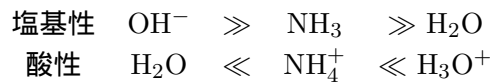
$$\frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_a \times K_b$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_a \cdot K_b$$

となり、

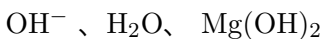
$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \tag{8.1}$$

が得られる。(8.1) 式が意味するところは、塩基の強さが弱ければ、そこから塩基がプロトンを受け取ってできた酸の強さは大きくなるということである。尚、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4^+$  の関係を共役という。塩基が弱いければ弱いほどその共役酸が強くなるということになる。

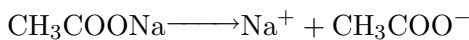


問 12  $0.10 \text{ mol/L}$  の塩化アンモニウム水溶液の pH を求めよ。ただし、アンモニアの  $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  とし、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$  とする。

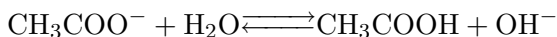
問 13 次の化学種の共役酸を答えよ。



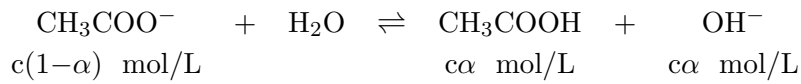
弱酸と強塩基の中和でできる形の塩を水に溶かすと、水溶液は塩基性を示す。例えば、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  や  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  などの水溶液は塩基性を示す。ここで、何故、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液が塩基性を示すかを考えることにしたい。 $\text{CH}_3\text{COONa}$  は、水溶液中では



と完全に電離するが、弱酸から  $\text{H}^+$  を奪われてできた陰イオンである  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  は、水溶液中で



と一部加水分解して解離平衡状態になるが故に、その水溶液は塩基性を示すことになる。つまりは、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  自体が、 $\text{NH}_3$  などと同様に1価の弱塩基として働くということになるのである。 $c \text{ mol/L}$  の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  では、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の初濃度が  $c \text{ mol/L}$  であり、(加水分解による) 解離平衡状態では



となっていて、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_b$$

であるから、

$$\frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = K_b \quad \text{ここで、} 1-\alpha \approx 1 \text{ のときは、} c\alpha^2 = K_b \text{ である。}$$

従って、 $c \text{ mol/L}$  の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の水酸化物イオン濃度は

$$[\text{OH}^-] = c \times \alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{c \cdot K_b}$$

となる。ところで、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の酸解離定数が  $K_a$  であれば、即ち、

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

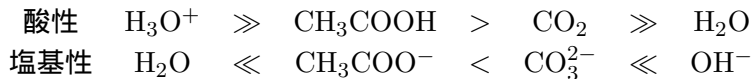
であるから、

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

となり、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の塩基電離定数は、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の酸解離定数で決定されることになる。つまり、

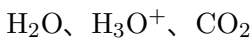
$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

この関係は一般にも成り立つ。つまりは、弱酸  $\text{HA}$  の共役塩基  $\text{A}^-$  の強さは、 $\text{HA}$  の酸としての強さが弱いほど、大きくなるということになる。



問 14  $0.10 \text{ mol/L}$  の酢酸ナトリウム水溶液の pH を求めよ。ただし、酢酸の  $K_a = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  とし、 $\log_{10} 3.0 = 0.48$  とする。

問 15 次の化学種の共役塩基を答えよ。



問 16 次の各問いに答えよ。

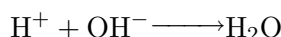
- (1) 酢酸ナトリウムに塩酸を注ぐと刺激臭をもつ気体が発生するのは何故か。
- (2) 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムを混合すると刺激臭をもつ気体が発生するのは何故か。

問 17  $\text{NaCl}$  水溶液が中性である理由を詳しく説明せよ。

## 9 中和滴定

### 9.1 強酸-強塩基の中和滴定

塩酸に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、中和反応



が速やかに起こる。この反応が何故速やかに起こるのか、その理由の1つとして、次の式で示される平衡定数  $K$  を考えてみたい。

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = K$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 \text{ mol/L}$  であり、 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$  であるから、

$$K = \frac{1000/18}{1.0 \times 10^{-14}} = 5.6 \times 10^{15} \text{ mol/L}$$

と極めて大きな値になる。ということは、 $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  が反応して  $\text{H}_2\text{O}$  になる可逆反応では、殆ど  $\text{H}_2\text{O}$  になって存在するということであるから、 $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  が反応し易い組み合わせということが分かる(水の電離が僅かにしか起こらないことの逆である)。

従って、 $c_a \text{ mol/L}$  の塩酸  $v_a \text{ mL}$  に、 $c_b \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $v_b \text{ mL}$  を加えたときの、混合水溶液の水素イオン濃度は、塩酸の方が過剰な状況では(つまり、酸性では)、

- 反応前の  $\text{H}^+$  の物質量 =  $c_a \times v_a \text{ m mol}$
- 反応前の  $\text{OH}^-$  の物質量 =  $c_b \times v_b \text{ m mol}$
- 混合水溶液の体積 =  $v_a + v_b \text{ mL}$

であるから、

$$[\text{H}^+] = \frac{c_a \times v_a - c_b \times v_b}{v_a + v_b} \text{ mol/L}$$

で求め、中和点(この場合は中性)では、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  となり、中和点以降では

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b \times v_b - c_a \times v_a}{v_a + v_b} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w \times (v_a + v_b)}{c_b \times v_b - c_a \times v_a}$$

となる。

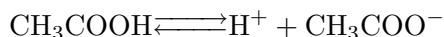
問 18  $0.10 \text{ mol/L}$  の塩酸  $10.0 \text{ mL}$  に、 $0.10 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を

- (1)  $9.9 \text{ mL}$
- (2)  $10.0 \text{ mL}$
- (3)  $10.1 \text{ mL}$

加えたとき、混合水溶液の pH をそれぞれ計算せよ。ただし、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$  とし、混合水溶液の体積はいずれも  $20 \text{ mL}$  で近似できるとする。

## 9.2 弱酸-強塩基の中和滴定

0.10 mol/L の酢酸水溶液 10.0 mL を丁度中和するのに必要な 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液は、やはり 10.0 mL である。これは酢酸は水溶液中では



と一部しか電離していないが、ここに  $\text{OH}^-$  が加わると、 $\text{H}^+$  が  $\text{OH}^-$  と反応して消費されるので、上の式の平衡は右に移動して、電離して新たに  $\text{H}^+$  ができることになる為である。従って、中和の当量点にするのに必要な量は、酸・塩基の強弱には関係ないことになる(寧ろ価数が関係する)。

ところで、0.10mol/L の酢酸水溶液 10.0 mL に、0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 10.0mL 加えたとき、即ち、中和の当量点での混合水溶液の pH はどうなるのであろうか。中和点では、水溶液は  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  水溶液になっていて、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  は、 $K_b = \frac{K_w}{K_a}$  で与えられる 1 価弱塩基である(ここで、 $K_a$  は酢酸の酸解離定数で、その値は  $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L) から、この問題は 1 価弱塩基の水溶液の pH を求める問題に帰結する。従って、中和点での  $[\text{OH}^-]$  は

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_b} = \sqrt{5.0 \times 10^{-2} \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt{\frac{1}{6}} \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2}(-10 - \log 6) \quad \text{よって、} \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9 - \frac{\log 6}{2} = 8.61$$

となる。では、この滴定で、中和点の少し手前 (NaOH 水溶液を 9.9mL 加えた点) と、中和点の少し後 (NaOH を 10.1mL 加えた点) では、混合水溶液の pH はどうなるのだろうか。先ず、当量点の少し手前では、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が共存した平衡状態を形成している。ここで、加えた NaOH の分だけ酢酸イオンになっていると近似すると、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx \frac{0.10 \times 10.0 - 0.10 \times 9.9}{20.1} = \frac{0.10 \times 0.10}{20.1} \quad \text{及び} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx \frac{0.10 \times 9.9}{20.1}$$

よって、

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

に代入して、

$$[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{9.9} \text{ mol/L} \approx 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

となる。よって、pH=6.52 が得られる。

次に、中和点の少し後では、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  は全て電離しているので、電離平衡状態にないとして構わない。よって、 $[\text{OH}^-]$  は過剰の NaOH 水溶液の分であるから、

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.10 \times 10.1 - 0.10 \times 10.0}{20.1} \text{ mol/L} \approx \frac{10^{-3}}{2} \text{ mol/L}$$

となる。よって、pOH=3+log 2 であるから、pH=11-log 2=10.70 が得られる。

問 19 0.10mol/L のアンモニア水 10.0mL に、0.10mol/L の塩酸を

- (1) 9.9mL 加えたとき
- (2) 10.0mL 加えたとき
- (3) 10.1mL 加えたとき

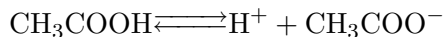
の各混合水溶液の pH をそれぞれ計算せよ。ただし、アンモニアの  $K_b=2.0 \times 10^{-5}$  mol/L、 $\log_{10} 2.0=0.30$  とし、混合水溶液の体積はいずれも 20mL で近似できるとする。また、この結果を受けて、0.10mol/L のアンモニア水を 0.10mol/L の塩酸で滴定する場合の滴定曲線の概要をグラフに描け。



## 10 緩衝溶液

少量の酸や塩基を加えても、水で多少希釈しても、その水溶液の pH が殆ど変動しない溶液を緩衝溶液という。弱酸とその共役塩基の混合水溶液 (酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液など) や、弱塩基とその共役酸の混合水溶液 (アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液など)、両性電解質 ( $H^+$  を与えることも受け取ることもできる物質:炭酸水素ナトリウム) の水溶液が緩衝溶液として働く。

まず、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液が緩衝溶液として働くことを定性的に説明することにする。この混合水溶液には、酸として働く  $CH_3COOH$  と塩基として働く  $CH_3COO^-$  が共存するということが何よりも重要である。混合水溶液に少量の塩酸を加えると



の平衡が左に移動するので、 $H^+$  の濃度の上昇、即ち pH の低下が抑制されることになる。逆に、混合水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、この平衡は右に移動して、 $OH^-$  の濃度の上昇、即ち pH の増加が抑制されることになる。また、混合水溶液をある程度希釈しても、 $[CH_3COOH]$  と  $[CH_3COO^-]$  が共に小さくなるので、平衡は殆ど移動しないため、pH はほぼ一定に保たれることになる。

次に、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液が緩衝溶液として働くことを定量的に説明することにする。比較の為に、 $0.10\text{mol/L}$  の  $NaCl$  水溶液 (pH 7)  $10.0\text{mL}$  に  $0.10\text{mol/L}$  の塩酸を  $0.10\text{mL}$  加えた場合と  $0.10\text{mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を  $0.10\text{mL}$  加えた場合、pH がどれだけ変動するかを先に考えてみることにする。塩酸を加えた場合、水素イオン濃度は

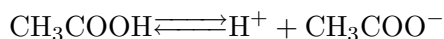
$$[H^+] = \frac{0.10 \times 0.10}{10.0 + 0.10} \approx \frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

となるので、pH は 7 から 3 へ大きく変動することになる。水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合、水酸化物イオンの濃度は

$$[OH^-] = \frac{0.10 \times 0.10}{10.0 + 0.10} \approx \frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

となるので、 $pOH=3$  となるから、pH は 7 から 11 へと大きく変動することになる。

これに対して、濃度が共に  $0.10\text{mol/L}$  である酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液  $10.0\text{mL}$  に、 $0.10\text{mol/L}$  の塩酸を  $0.10\text{mL}$  加えた場合と  $0.10\text{mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を  $0.10\text{mL}$  加えた場合、pH がどれだけ変動するかを求めることにする。この混合水溶液では



が平衡状態にあり、 $[CH_3COOH] \approx 0.10\text{mol/L}$ 、 $[CH_3COO^-] \approx 0.10\text{mol/L}$  とできるので、

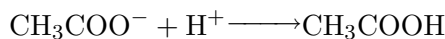
$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

の式から

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \approx 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

が得られる。従って、混合水溶液の pH は、 $pH=5-\log 3=4.52$  となる。

この酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液に塩酸を加えると



の反応が起こり、 $[CH_3COO^-]$  が減少し、 $[CH_3COOH]$  が増加することになる。この減少・増加分は加えた塩酸の分であるから

$$[CH_3COO^-] = \frac{0.10 \times 10 - 0.10 \times 0.10}{10.1} = \frac{0.99}{10.1} \text{ mol/L}$$

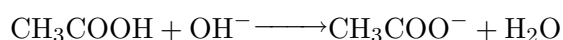
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.10 \times 10 + 0.10 \times 0.10}{10.1} = \frac{1.01}{10.1} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 3.0 \times 10^{-5} \times \frac{1.01}{0.99} = 3.06 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となり、混合水溶液に少量の塩酸を加えても pH は殆ど変動しないことが分かる (計算すると、pH は 4.52 から 4.51 になる)。

また、この酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると



の反応が起こり、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  が減少し、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  が増加することになる。この減少・増加分は加えた  $\text{OH}^-$  の分であるから

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.10 \times 10 + 0.10 \times 0.10}{10.1} = \frac{1.01}{10.1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.10 \times 10 - 0.10 \times 0.10}{10.1} = \frac{0.99}{10.1} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 3.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.99}{1.01} = 2.94 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となり、混合水溶液に少量の塩酸を加えても pH は殆ど変動しないことが分かる (計算すると、pH は 4.52 から 4.53 になる)。

さらに、この混合水溶液を純水で 10 倍に希釈しても  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0.010 \text{ mol/L}$  であるから、

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

で、混合水溶液の pH は変動しないことになる。因みに、pH 3 の塩酸と pH 11 の水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ純水で 10 倍に希釈すると pH は 4 及び 10 になる。

問 20 炭酸水素ナトリウム水溶液が緩衝溶液として働くことを定性的に説明せよ。

問 21 濃度が共に 0.10mol/L となっているアンモニアと塩化アンモニウム混合水溶液が 10.0mL ある。アンモニアの塩基解離定数を  $K_b=2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  として、次の各問いに答えよ。

- (1) 混合水溶液の水素イオン濃度を求めよ。
- (2) 混合水溶液に 0.10mol/L の塩酸を 0.10mL 加えたときの水素イオン濃度を求めよ。
- (3) 混合水溶液に 0.10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 0.10mL 加えたときの水素イオン濃度を求めよ。

解 1 (ウ)、ただし、水の量がごくわずかであれば、水は全て蒸発してしまい、気液平衡状態にはならない。

(ア)は、コップの水は全て蒸発する。(イ)は、水は蒸発しない(水の飽和蒸気圧 < 大気圧)。

解 2 HI のモル濃度を  $x$  mol/L とすると、質量作用の法則より

$$\frac{x^2}{1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-3}} = 49$$

よって、 $x = 7.0 \times 10^{-3}$  mol/L

解 3 (1)  $N_2=H_2=NH_3=2.0$  mol

(2) 0.75 倍 (気体の圧力は、温度・体積が同じであれば、気体分子数=物質量に比例する)

解 4 (1) 左 (冷却すると発熱反応の方向に平衡移動)

(2) 右 ( $N_2$  が減少する方向に平衡移動)

(3) 移動しない (正・逆両反応とも分子数に変化なし)

(4) 左 (黒鉛は気体ではないので、左向きに移動すると気体分子数は減少する)

(5) 左 ( $Cl^-$ aq の濃度が減少する方向に平衡移動)

(6) 右 ( $H^+$  が  $OH^-$  と反応して減少する)

(7) 左 ( $OH^-$  の濃度増加)

(8) 右 :  $CH_3COOH + aq \rightleftharpoons CH_3COO^-aq + H_3O^+aq$  であるから、希釈する=溶媒である水を加えると、平衡は右に移動する。弱酸水溶液を希釈すると、弱酸の電離度は大きくなる。

解 5 (1)  $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$  の値を計算すると、 $\frac{(8.0/V)^2}{(1.0/V) \cdot (1.5/V)} = \frac{64}{1.5} < K(=49)$  であるから、反応は更に右向きに進むことが分かる。

(2) 求める HI の物質量を  $2x$  mol、容器の体積を  $V$  L とすると

$$\frac{(2x/V)^2}{(1.0-x)/V \cdot (1.0-x)/V} = 49$$

よって、 $2x = 1.56 = 1.6$  mol

(3) 反応前の状態に戻して考えても、最終的には同一の平衡状態になるので、平衡状態での HI の物質量を  $1.0+2x$  mol とすると、質量作用の法則より

$$\frac{(1+2x)^2}{(1.0-x) \cdot (1.0-x)} = 49$$

よって、平衡状態での HI の物質量は、 $1+2x=2.33=2.3$  mol

解 6 (1) 酸塩基反応であり気体が発生する反応であるから。

(2) 気体 (塩化水素) が発生する反応であるから。

(3) 沈殿 (硫酸バリウム) が生成する反応であるから。

解 7 電離度  $\alpha \approx \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{1000/18} = 4.8 \times 10^{-9}$

解 8 水の電離反応は吸熱反応である ( 逆反応は中和反応で、中和反応は発熱反応)。従って、温度を高くすると吸熱反応の方向に平衡移動する為、水のイオン積は大きくなる。

解 9  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 1.73 \times 10^{-2} = 1.7 \times 10^{-2}$  (近似計算が十分成り立つ)。 $[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{3} \times 10^{-3}$  mol/L よって、 $\text{pH} = 2.76 = 2.8$

解 10 pH 3.0 の塩酸の場合、水溶液中では HCl は完全に電離している為、10 倍に希釈すると、 $[\text{H}^+]$  も 10 分の 1 になるから、pH 4.0 となる。

これに対して、酢酸の場合は電離度は小さく、濃度によって変化するので、10 倍に希釈しても pH が 4.0 になることはない。pH 3.0 の酢酸水溶液の濃度を  $c$  とすると、 $10^{-3} = \sqrt{cK_a}$  である。従って、10 倍希釈の酢酸水溶液では、 $[\text{H}^+] = \sqrt{0.10cK_a} = 10^{-3.5}$  よって、 $\text{pH} = 3.5$  となる。

解 11  $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5}}{0.10}} = 1.4 \times 10^{-2}$

$[\text{OH}^-] = \sqrt{2.0 \times 10^{-6}}$  mol/L よって、 $\text{pOH} = 3 - \frac{1}{2} \log 2$  であるから、 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.15 = 11.2$

解 12 アンモニアの共役酸である  $\text{NH}_4^+$  の電離定数  $K_a$  は、 $K_a = K_w / K_b = 10^{-9} / 2$  mol/L である。よって、水溶液の水素イオン濃度は、 $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{10^{-10} / 2}$  mol/L よって、 $\text{pH} = 5 + \frac{1}{2} \log 2 = 5.15 = 5.2$

解 13 順に、 $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_3\text{O}^+$   $\text{Mg}^{2+}$

解 14  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の電離定数を  $K_b$  とすると、 $K_b = K_w / K_a = 10^{-9} / 3$  mol/L である。よって、水溶液の  $[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b}$  であるから、 $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-10}}{3}}$  mol/L で、 $\text{pOH} = 5 + \frac{1}{2} \log 3$  であるから、 $\text{pH} = 9 - \frac{1}{2} \log 3 = 8.76 = 8.8$

解 15 順に、 $\text{OH}^-$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CO}_3^{2-}$

解 16 (1) 塩基である  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  と強酸  $\text{H}^+$  が酸塩基反応をして、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  ができる為。

(2) 酸である  $\text{NH}_4^+$  と強塩基  $\text{OH}^-$  が酸塩基反応をして、 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  ができる為。

解 17 加水分解反応  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{H}^+$  ,  $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{OH}^-$  が共に起こらない為。

解 18 (1)  $[\text{H}^+] \approx \frac{0.10 \times 10.0 - 0.10 \times 9.9}{20} = \frac{10^{-3}}{2}$  mol/L よって、 $\text{pH} = 3.3$

(2)  $\text{pH} = 7.0$

(3)  $[\text{OH}^-] \approx \frac{0.10 \times 10.1 - 0.10 \times 10.0}{20} = \frac{10^{-3}}{2}$  mol/L よって、 $\text{pOH} = 3.3$  であるから、 $\text{pH} = 10.7$

解 19 (1) このとき、 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$  の平衡状態が成立している。ここで、 $[\text{NH}_3] \approx \frac{0.10 \times 10.0 - 0.10 \times 9.9}{20} = \frac{10^{-3}}{2}$  mol/L 及び  $[\text{NH}_4^+] \approx \frac{0.10 \times 9.9}{20} = \frac{10^{-1}}{2}$  mol/L であり、 $\frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a = \frac{K_w}{K_b}$  であるから、

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \times K_a \approx \frac{10^{-1}/2}{10^{-3}/2} \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-5}} = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{2} \text{ mol/L}$$

よって、 $\text{pH} = 7.3$

(2) このときは、0.050 mol/L の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  になっているので、

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{0.050 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}}} = \frac{10^{-5}}{2} \text{ mol/L}$$

よって、 $\text{pH}=5.3$

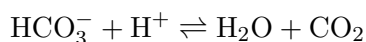
(3) このとき、 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$  の反応が完全に起こっているため、もはや平衡状態ではなく、水溶液中の水素イオンは、過剰に加えた塩酸に等しいから

$$[\text{H}^+] \approx \frac{0.10 \times 10.1 - 0.10 \times 10.0}{20} = \frac{10^{-3}}{2} \text{ mol/L}$$

よって、 $\text{pH}=3.3$

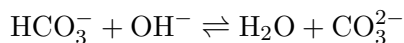
滴定曲線は略

解 20 炭酸水素ナトリウム水溶液に塩酸を少量加えると



の平衡が右に移動して、加えた分だけ  $\text{H}^+$  は増えない。

炭酸水素ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少量加えると



の平衡が右に移動して、加えた分だけ  $\text{OH}^-$  は増えない。

解 21 (1)  $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b$  即ち、 $\frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a = \frac{K_w}{K_b}$  であり、 $[\text{NH}_3] \approx 0.10 \text{ mol/L}$  且つ

$[\text{NH}_4^+] \approx 0.10 \text{ mol/L}$  とできるので、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

(2) 塩酸を加えると、この分  $\text{NH}_3$  が減少し、 $\text{NH}_4^+$  が増加する。

$$[\text{NH}_3] \approx \frac{0.10 \times 10.0 - 0.10 \times 0.1}{10.1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx \frac{0.10 \times 10.0 + 0.10 \times 0.1}{10.1} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{K_w}{K_b} = \frac{10.1}{9.9} \times 5.0 \times 10^{-10} = 5.1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

(3) 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、この分  $\text{NH}_4^+$  が減少し、 $\text{NH}_3$  が増加する。

$$[\text{NH}_3] \approx \frac{0.10 \times 10.0 + 0.10 \times 0.1}{10.1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx \frac{0.10 \times 10.0 - 0.10 \times 0.1}{10.1} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{K_w}{K_b} = \frac{9.9}{10.1} \times 5.0 \times 10^{-10} = 4.9 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

## Notes

<sup>1</sup>標準状態では、水は液体の状態でしか存在しないのは何故か？

標準生成自由エネルギー ( $\Delta G_f^\circ$ ) が、水蒸気-228.6 kJ/mol、水-237.1 kJ/mol であり、水の方が小さいので水蒸気が存在しても全て水になる。

<sup>2</sup>標準状態で、密閉容器に水を少し入れると、水が蒸発して、気液平衡状態になるのは何故か？

標準状態での自由エネルギーは水蒸気 > 水であるが、圧力が小さくなると自由エネルギーは小さくなる。圧力低下による自由エネルギー減少 ( $dG = V dp - S dT$ ) の度合いは、水蒸気 > 水であり、圧力が小さい場合は、水と水蒸気の自由エネルギーが等しくなり、水と水蒸気が共存できることになる。

標準状態から圧力を  $p$  Pa まで変化させたときの、水の自由エネルギーは

$$-237.1 + 1.8 \times 10^{-8} \times (p - 1.0 \times 10^5) \text{ kJ}$$

同様に標準状態から  $p$  Pa まで変化させたときの、水蒸気の自由エネルギーは

$$-228.6 + \frac{8.31 \times 298}{1000} (\ln p - \ln(1.0 \times 10^5)) \text{ kJ}$$

であり、水蒸気と水の自由エネルギーが等しくなる圧は  $p = 3.23 \times 10^3$  Pa となる。従って、25 °C での水の飽和蒸気圧は、 $3.23 \times 10^3$  Pa ということになるが、実測値は、 $3.17 \times 10^3$  Pa である。(chem090823a.mw)

<sup>3</sup>塩化ナトリウムの溶解

NaCl(aq) の標準生成エンタルピーは、 $-407.3$  kJ/mol で、標準生成自由エネルギーは  $-393.1$  kJ/mol である。一方、NaCl(固) の標準生成エンタルピーは、 $-411.2$  kJ/mol で、標準生成自由エネルギーは  $-384.1$  kJ/mol である。従って、NaCl(固) の水への溶解反応のエンタルピー変化は、 $3.9$  kJ/mol となり、吸熱反応となる。しかし、溶解反応の自由エネルギー変化は、 $-9.0$  kJ/mol であるから、NaCl(固) の水への溶解反応は自発的に起こることになる。

<sup>4</sup>ヨウ化水素生成反応の平衡定数  $K$

標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^\circ$  と圧平衡定数の関係は、

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln K_p$$

であるから、尚、HI の生成反応では、 $K = K_p$  である。

ギブズ・ヘルムホルツの式

$$\left( \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

に代入すると

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right) = -\frac{\Delta H_f^\circ}{RT^2}$$

が得られるので、平衡定数の温度変化は

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = -\frac{\Delta H_f^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

となる。

ヨウ化水素の生成反応の平衡定数は 400K で 197、800K で 37.2 であるから、生成エンタルピー ( $\Delta H$ ) は、この式から

$$\ln \frac{37.2}{197} = -\frac{\Delta H}{8.314} \left( \frac{1}{800} - \frac{1}{400} \right)$$

$\Delta H = -11.1$  kJ/mol となる (発熱)。尚、文献値を見ると、ヨウ化水素の標準生成エンタルピーは 26.5 kJ/mol であり、ヨウ化水素の生成反応は吸熱反応となるが、これはあくまでも標準状態に於ける生成エンタルピーであり、ヨウ化水素の生成反応は温度を高くすると発熱反応になることになる。

よって、 $T$  K での平衡定数は

$$\ln K - \ln(197) = -\frac{-11100}{8.314} \times \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{400} \right)$$

で与えられることになる (ただし、これはエンタルピーの温度変化を無視した場合である)。尚、この式から  $K = K_p = 49$  になる温度を求めると、686 K となる。(chem090824a.mw)

<sup>5</sup>水の生成熱

H<sub>2</sub>O(液) の標準生成エンタルピー ( $\Delta_f H^\circ$ ) =  $-285.8$  kJ/mol であるから、1mol の水素を完全燃焼させて得られる燃焼熱は、285.8 kJ である。しかし、この燃焼熱を全て仕事に使うことはできない。仮に燃料電池を形成して、熱による損失が無かったとしても、使えるエネルギーは標準生成自由エネルギーの分の 228.6 kJ/mol ということになる。従って、水素-酸素燃料電池の起電力を  $E$  V とすると  $[A \times V] = [W] = [J/s]$  であり、 $[As \times V] = [J]$  即ち、 $[J] = [C \times V]$  であるから、

$$228600 = 2 \times 9.65 \times 10^4 \times E$$

より、燃料電池の起電力は 1.18 V となる。

<sup>6</sup>標準還元電位

$[C \times V] = [J]$  (自由エネルギー) であるから、 $Zn^{2+}$  と  $Cu^{2+}$  の標準還元電位を  $E_1$ 、 $E_2$  とすると

$$2 \times 9.65 \times 10^4 \times E_1 = -147.1 \times 10^3$$

$$2 \times 9.65 \times 10^4 \times E_2 = 65.5 \times 10^3$$

であるから、 $E_1 = 0.770V$ 、 $E_2 = 0.339V$  となる。

<sup>7</sup>水の電離

純水の電気伝導度は、25℃ で、 $0.055 \mu S/cm (= 5.5 \times 10^{-6} S/m)$  である。一方、イオンのモル伝導率は、 $H^+$  と  $OH^-$  でそれぞれ  $350 \times 10^{-4} m^2 S/mol$ 、 $198 \times 10^{-4} m^2 S/mol$  であるから、水の電離でできる  $[H^+] (= [OH^-])$  を  $c mol/L = c \times 10^3 mol/m^3$  とすると、

$$c \times 10^3 mol/m^3 = \frac{5.5 \times 10^{-6} S/m}{(350 + 198) \times 10^{-4} m^2 S/mol}$$

これより、 $c = 1.00 \times 10^{-7} mol/L$  という結果が得られる。

尚、 $H^+$  のモル伝導率が  $Na^+$  ( $= 50 \times 10^{-4} m^2 S/mol$ ) などに比べて大きいのは、つまりは  $H^+$  の方が  $Na^+$  よりも電気を通しやすくなるのは、水素結合を介して、 $H^+$  は移動できる為である。