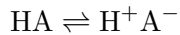


# 1価弱酸水溶液中に於ける弱酸分子のモル分率の pH 依存

平成 18 年 8 月 2 日

1 価弱酸 HA は水溶液中で



と一部電離して電離平衡状態にある。この水溶液に強酸を加えて、水素イオン濃度を大きくすると(即ち、水溶液の pH を小さくすると)、平衡移動の法則(ル・シャトリエの原理)より、上記の電離平衡は左向きに移動するので、HA の電離度(A<sup>-</sup> のモル分率  $\chi'$ ) はそれだけ小さくなり(HA のモル分率  $\chi$  は大きくなり)、逆に強塩基をくわえて、水酸化物イオンの濃度を大きくすると(即ち、水溶液の pH を大きくすると)、電離平衡は右向きに移動するので、HA の電離度(A<sup>-</sup> のモル分率  $\chi$ ) は大きくなる(HA のモル分率  $\chi$  は小さくなる)。このように、弱酸(や弱塩基)の水溶液の pH を変えると、弱酸分子(や弱塩基分子)のモル分率は変動する。

ここでは、1 価弱酸 HA(電離定数  $K_a$ ) の水溶液中に於ける HA や A<sup>-</sup> のモル分率が pH によってどのように変わるかを調べることにする。弱酸 HA が水溶液中で電離平衡状態にある場合は、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (1)$$

が成り立つ。また、水溶液中では、質量均衡が成立するので

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (2)$$

が成り立つ。この 2 つの式をまとめると

$$c = [\text{HA}] + K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}] \times \frac{[\text{H}^+] + K_a}{[\text{H}^+]}$$

を得る。ここで、HA のモル分率  $\chi$  は

$$\chi = \frac{[\text{HA}]}{c}$$

であるから、結局

$$\chi = \frac{1}{\frac{[\text{H}^+] + K_a}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (3)$$

を得る。同様に、A<sup>-</sup> のモル分率  $\chi'$  は

$$\chi' = 1 - \chi = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (4)$$

となる。

例として、酢酸 ( $K_a=2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ) の水溶液の pH を変動させた場合、酢酸のモル分率 ( $\chi$ ) や酢酸イオンのモル分率 ( $\chi'$ ) がどうなるかを数式処理システム Maple を使って描画させた結果が、次の図 1 である。図で、赤が酢酸分子のモル分率で青が酢酸イオンのモル分率である。

ここで、酢酸水溶液で酢酸分子のモル分率が  $\frac{1}{2}$ (酢酸イオンのモル分率も  $\frac{1}{2}$ ) となるのは、(3) 式で

$$\frac{1}{2} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}$$

の場合であるから、それは  $[\text{H}^+] = K_a$  のとき、即ち  $\text{pH} = \text{p}K_a$  のときである ( $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$ )。酢酸の場合は、 $\text{pH} = 4.56$  のとき、水溶液中の酢酸分子の酢酸イオンの物質量が等しくなる。

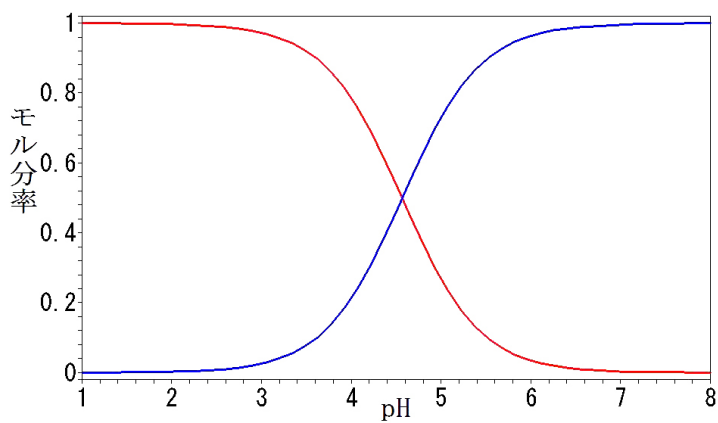


図 1: 酢酸水溶液中に於ける酢酸のモル分率の pH 依存

問 1 アンモニア水に強酸や強塩基を加え、その水溶液 pH を調節すると、水溶液中のアンモニアのモル分率も変化する。このとき、アンモニアのモル分率が  $\frac{1}{2}$  となるのは、水溶液の pH がいくつのときか。ただし、アンモニアの  $K_b=1.74 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  とする。(答 9.24)