

化学平衡 03 電離平衡

A. 電離平衡

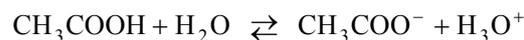
1887年、アレニウスは電解質中にはイオンが存在するという電離説を発表しました。

この説は

「電解質は水に溶けると、その一部あるいは全部が陽イオンと陰イオンに分かれ、分かれていない電解質と平衡を保って存在する。」

というものです。

たとえば、酢酸の電離平衡を考えてみましょう。電離式は次のとおりです。



この電離平衡の平衡定数 K は $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$ となります。

水のモル濃度は希薄溶液中の溶質のそれよりはるかに大きいことと水の電離は無視していいほど小さいことから、

水のモル濃度は $[\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{1000[\text{g}]}{18[\text{g/mol}]} \approx 55.6[\text{mol/L}]$ で一定とみなせます。

よって、上式を $K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ と変形し、

$K_a = K[\text{H}_2\text{O}]$ とおくと、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ となります。

さらに、 H_3O^+ を H^+ で表せば、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ となります。

この K_a を電離定数または解離定数といいます。

電離定数は、温度一定ならば、溶質の濃度に関係なく一定です。

B. 電離度と弱電解質の電離

電離度は、次のように定義されます。

電解質を A とすると、

$$\text{電解質 A の電離度 } \alpha = \frac{\text{電離した電解質Aの物質量 (モル濃度)}}{\text{溶解した電解質Aの物質量 (モル濃度)}} \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$$

たとえば、 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ において、

濃度 $C \text{ mol/L}$ の酢酸を溶かしたときの電離度を α とすると、

電離する酢酸の濃度は $C\alpha \text{ mol/L}$ です。

この $C\alpha \text{ mol/L}$ の酢酸は、 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ と電離するので、

$C\alpha \text{ mol/L}$ の CH_3COO^- と H^+ が生成します。

また、電離していない酢酸の濃度は $C - C\alpha = C(1 - \alpha) \text{ mol/L}$ となります。

これをまとめると次のようになります。

	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H^+
電離前のモル濃度	C		0		0
モル濃度変化	$-C\alpha$		$+C\alpha$		$+C\alpha$
電離平衡時のモル濃度	$C(1 - \alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

これより、電離定数 K_a は、

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)} \\ &= \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \end{aligned}$$

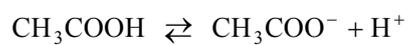
ここで、 α が十分小さいとき、 $1 - \alpha = 1$ とみなせるので、

$K_a = C\alpha^2$ となります。

よって、このとき $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ となります。

問題

次の問いに答有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 $\sqrt{1.8}=1.34$ とする。
酢酸水溶液中では、次の電離平衡が成り立っている。



このとき、電離定数 K_a は $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ と表され、

25°Cにおける K_a の値は $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。

0.10 mol/L の酢酸水溶液の電離度を求めよ。

解答

$$1.3 \times 10^{-2}$$

解説

電離度を α とすると,

	CH_3COOH	\rightarrow	CH_3COO^-	$+$	H^+
電離前のモル濃度	0.10		0		0
モル濃度変化	-0.10α		$+0.10\alpha$		$+0.10\alpha$
電離平衡時のモル濃度	$0.10(1-\alpha)$		0.10α		0.10α

$$\text{よって, } K_a = \frac{0.10\alpha \times 0.10\alpha}{0.10(1-\alpha)} = \frac{0.10\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\text{これと } K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ より, } \frac{0.10\alpha^2}{1-\alpha} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{これより } \alpha^2 + 1.8 \times 10^{-4}\alpha - 1.8 \times 10^{-4} = 0$$

ゆえに,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{-1.8 \times 10^{-4} + \sqrt{(1.8 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1.8 \times 10^{-4}}}{2} \\ &\approx \frac{-1.8 \times 10^{-4} + 2\sqrt{1.8 \times 10^{-2}}}{2} \quad \left(\because (1.8 \times 10^{-4})^2 \ll 4 \times 1.8 \times 10^{-4} \right) \\ &\approx \sqrt{1.8 \times 10^{-2}} \quad \left(\because |-1.8 \times 10^{-4}| \ll 2\sqrt{1.8 \times 10^{-2}} \right) \\ &= 1.34 \times 10^{-2} \\ &\approx 1.3 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

補足

電離度は十分小さいものとするのであれば,

$$K_a = \frac{0.10\alpha \times 0.10\alpha}{0.10(1-\alpha)} = \frac{0.10\alpha^2}{1-\alpha} \approx 0.10\alpha^2 \text{ より,}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{K_a}{0.10}} \\ &= \sqrt{1.8 \times 10^{-4}} \\ &= 1.34 \times 10^{-2} \\ &\approx 1.3 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>
 バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、
 内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>