

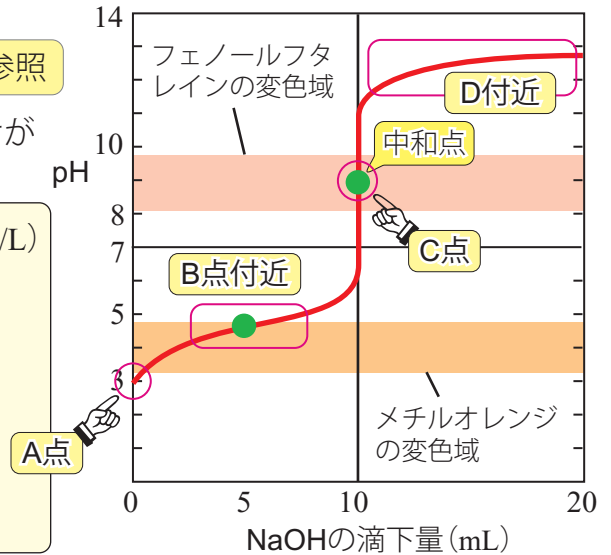
電離平衡の計算問題タイプ一覧

電離平衡に関する計算問題は、水素イオン濃度 $[H^+]$ やpHを求める問題が大半を占める。水素イオン濃度 $[H^+]$ やpHを求める問題には、①弱酸(弱塩基)、②緩衝溶液、③弱酸と強塩基(弱塩基と強酸)の塩の水溶液の3つのタイプがあるが、①弱酸 = 「強塩基を加える前のA点」、②緩衝溶液 = 「A点から中和点に達するまでのB点付近」③弱酸と強塩基の塩 = 「C点(中和点)」となる。

上記のように、中和滴定の滴定曲線(酢酸 CH_3COOH の水溶液を水酸化ナトリウム $NaOH$ 水溶液で滴定する実験)と関連づけて覚えることがポイントなる!

※中和点を越えたD付近は、強塩基($NaOH$)が過剰の場合で、電離平衡に関係なく解ける。

■ CH_3COOH 水溶液を $NaOH$ 水溶液で滴定



I. 弱酸の $[H^+]$ ・pH(=A点)タイプ → チャート③参照

$NaOH$ を滴下する前には、溶液中に弱酸である CH_3COOH だけが含まれているので、弱酸の $[H^+]$ やpHを求める問題となる。

K_a : 酢酸の電離定数 (mol/L), α : 電離度, C : 酢酸の濃度 (mol/L)

$$[H^+] = C\alpha \text{ (mol/L)}, \quad pH = -\log_{10} C\alpha$$

また, $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ より

$$[H^+] = \sqrt{CK_a} \text{ (mol/L)}, \quad pH = -\log_{10} \sqrt{CK_a}$$

※ $K_a \ll C$ のときに成立する。

II. 緩衝溶液の $[H^+]$ ・pH(=B点付近)タイプ → チャート⑤, ⑥参照

$NaOH$ を滴下してから中和点に達するまでで、弱酸である CH_3COOH と塩である CH_3COONa が共存している緩衝溶液の $[H^+]$ やpHを求める問題となる。※B点は中和点までの中間点。

K_a : 酢酸の電離定数 (mol/L), C_a : 酢酸の濃度 (mol/L), C_s : 酢酸ナトリウムの濃度 (mol/L)

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a \text{ (mol/L)}, \quad pH = -\log_{10} \left(\frac{C_a}{C_s} K_a \right)$$

※特に $C_a = C_s$ の場合 (B点) には, $pH = -\log_{10} K_a$ となる。

滴定曲線が垂直に立ち上がっている部分をpHジャンプという。中和点の位置はpHジャンプの真ん中。

III. 塩の水溶液の $[H^+]$ ・pH(=C点)タイプ → チャート⑦参照

中和点では、 CH_3COOH が完全に中和されて、塩 CH_3COONa のみが生じているので、この塩の加水分解を考えることがポイントとなる。つまり、塩の水溶液の $[H^+]$ やpHを求める問題となる。

K_a : 酢酸の電離定数 (mol/L), K_w : 水のイオン積の濃度 (mol/L)², x : 酢酸ナトリウムの濃度 (mol/L)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}} \text{ (mol/L)}, \quad pH = -\log_{10} \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}}$$

★ 強塩基の $[H^+]$ ・pH(=D付近) ~~電離平衡は関係ない!~~

中和点を越えて強塩基が過剰の場合で、 $NaOH$ が CH_3COOH より多くなるので混合後の溶液は未反応の $NaOH$ と中和によって生じた CH_3COONa の混合溶液となる。しかし、 CH_3COONa の加水分解で生じる OH^- は、 $NaOH$ から生じる多量の OH^- に比べてごくわずかであり無視できる。よって、過剰分の $NaOH$ だけを考えればよい。濃度 y (mol/L) の $NaOH$ は完全に電離するので、 $[OH^-] = y$ (mol/L) となる。

y : 水酸化ナトリウムの濃度 (mol/L) $[OH^-] = y$ (mol/L), $pH = 14 + \log_{10} y$

弱酸の水素イオン濃度[H⁺]とpHの求め方

強酸・強塩基の場合は必要ない!

弱酸は電離度の小さい酸のため、弱酸のpHを計算するには電離度の値が必要となる。

また、電離の平衡定数である電離定数を用いても求めることができる。

弱酸の代表である酢酸CH₃COOHを例に、C(mol/L)の酢酸CH₃COOHの[H⁺]とpHを求める過程を解説する。

STEP1 CH₃COOHの反応テーブルを書く。

CH₃COOHは弱酸であり、次のように一部が電離する。



このような電離による平衡を電離平衡という。

①式で、H₂Oを省略し、H₃O⁺をH⁺で表すと



ここで、C(mol/L)のCH₃COOHの電離度をαとすると、電離したイオンの濃度は酸の濃度C(mol/L)に電離度αをかけて得られるので、次のようになる。



反応前	C	0	0	(mol/L)	
反応量	-Cα	+Cα	+Cα	(mol/L)	反応量は係数に比例! 反応によって減少→-, 増加→+
平衡時	C(1-α)	Cα	Cα	(mol/L)	「反応前」+「反応量」の値となる。

STEP2 反応テーブルより、平衡時のモル濃度の値を電離定数の式に代入する。

平衡時のモル濃度は、[CH₃COOH]=C(1-α)(mol/L), [CH₃COO⁻]=[H⁺]=Cα(mol/L)

化学平衡の法則より、電離定数K_aは

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

このK_aを酸の電離定数といい、温度一定のもとで一定の値となる。K_aのaはacid(酸)のa

STEP3 αの値が近似できるか判断し、αについて解く。

(i) α < 0.05 または問題文中に「αは非常に小さい」・「αは1より限りなく小さい」等の記載がある場合

α << 1 のため、1-α ≒ 1と近似できる。

よって、②式は $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \doteq C\alpha^2$

αについて変形すると $\alpha^2 \doteq \frac{K_a}{C} \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \dots\dots ③$

(ii) (i) でない場合

②式 ⇔ $C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0 \quad (0 < \alpha \leq 1)$

1-α ≒ 1と近似できないので2次方程式を解くことになる!

解の公式より $\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C}$

STEP4 [H⁺]=Cαに、STEP3で求めたαの値を代入する。

(i) の場合は $[\text{H}^+] = C\alpha = C \times \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{CK_a} \dots\dots ④$

STEP5 STEP4で求めた[H⁺]の値をpH = -log₁₀[H⁺]に代入する。

pH = -log₁₀[H⁺] = -log₁₀√CK_a

Point!
②, ③, ④は公式で、すべて自力で導けるようにする。
穴埋めや答えのみの問題では導いている余裕はないので、公式は必ず覚えて、素早く使えるようにしよう!