

## 強電解質水溶液における電離度

Strong Electrolytes Dissociate Completely in Aqueous Solution, Don't They?

大川 忠

### 1 はじめに

以下に紹介する問題は、平成5年度某私立大学の入試に出題されたものである。

「水酸化ナトリウム 1.00 mol を水 1.00 kg に溶かした溶液の凝固点は  $-3.33$  であった。この溶液中の水酸化ナトリウムの電離度を求めよ。ただし、水のモル凝固点降下を  $1.85 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$  とする。」

本誌の読者諸兄ならば、こんな問題は簡単に解答できるに違いない。水酸化ナトリウムの電離度を  $\alpha$  とすると、溶液内の粒子数は  $1.00 \times (1 + \alpha)$  mol となるはずで、この水溶液の凝固点が  $-3.33$  と与えられているので、凝固点降下度について

$$3.33(\text{K}) = 1.85(\text{K}\cdot\text{kg/mol}) \times 1.00 \times (1 + \alpha) (\text{mol})$$

という式が成立するはずである。これを解いて容易に  $\alpha = 0.80$  と求められる。おそらく、出題者もこれを正解としていると思われる。このように、もっともらしい数値が求まると、あまり疑問を感じないで通り過ぎてしまいがちだが、ここで受験生に要求した作業の中身は何なのだろうか。

### 2 水溶液中の電解質の状態

分子性物質の水溶液であれば、溶解している分子の中のどれだけの割合が電離しているのかという議論は可能である。これと同じ形式の議論を典型的なイオン性物質である水酸化ナトリウムの水溶液においてもするように要求しているのだが、イオンに解離せずに溶解している水酸化ナトリウムというものにどのような秒増を考へ、というのだろうか。とにかく計算の作業においては、水酸化ナトリウムが電離せずに NaOH という1組のイオン対の状態で溶解することとし、その上で電離度を求めることになる。

イオン性物質の溶解現象について、高校の化学の教科書では、どの教科書でも概ね次のように記載されている。イオン結晶を水に入れると、成分のイオンに電離し、それぞれが水和されて溶解する。また、水に溶解したイオンが水和している理由として、水分子が極性分子であり、水分子がイオンと静電気力で結合し強く水和し、水和イオンを形成することが示されている。そして、電解質の中で、水に溶かしたときに、ほとんど完全に電離する物質を強電解質、一部だけが電離する物質を弱電解質という、と書かれている。したがって、高校生や受験生にとって、強電解質の水溶液では、分子性物質や弱電解質の水溶液中での電離度と同様の議論はもともと成立しないのである。強電解質の

水溶液では完全電離を前提とし、計算される凝固点降下度と実測された凝固点降下度を比較して、見かけの電離度を求めることができるだけなのである。

物理的には、イオン間のクーロン相互作用のためにイオンが独立した粒子のようにふるまえなくなるので、見かけの電離度が1にならなくなるだけである。この現象は、すでに強電解質溶液の性質としてデバイ - ヒュッケル (Debye - Hückel) の理論<sup>1)</sup>の形でまとめられ、多くの実験によりその妥当性も検証されている。ただし、イオン価の大きいイオンからなる電解質の水溶液が高濃度の溶液中では、溶液の電気伝導度の濃度依存性を解析することにより、イオン対が形成されていることは判明している。しかし、イオン対の形成については、高校生は全く知らないことであり、あえて教えるべき現象ではない。もし、このような背景を知らずに、うっかり強電解質水溶液における電離度をとり上げたのであれば、教育的な配慮を欠いた不適切な出題であり、出題者は不勉強のそしりをまぬがれないであろう。

### 3 酸・塩基の電離度

冒頭で紹介した問題と同様の強電解質の水溶液における電離度を問う問題は、毎年どこかの大学で出題されているが、このようなことはあってはならないことである。そこで、高校の化学の教科書(もちろん検定済み)を調べてみると、当然のことながら酸や塩基の水溶液における電離度の値が示されている。手元にある6種の教科書の中に下表のように強酸・強塩基の電離度を、あえて見かけの電離度の値を示して1ではとてあるものが2種あった。

表1 酸・塩基の電離度の値

(25 °C の水溶液中, 濃度 0.10 mol/l)

酸	電離度	塩基	電離度
HCl	0.99	NaOH	0.91
HNO <sub>3</sub>	0.99	KOH	0.91
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.55	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.87
CH <sub>3</sub> COOH	0.016	NH <sub>3</sub>	0.013

注) Ca(OH)<sub>2</sub> のみ 0.010 mol/l

CH<sub>3</sub>COOH や NH<sub>3</sub> のような弱電解質の水溶液中の電離度を具体的に示して、これらが水溶液中でそのごく一部のみが電離し、大部分が分子のまま存在していることを示すことは大切である。しかし、強電解質の水溶液中の見かけの電離度が1ではないと主張して、それで高校生に何を伝えたいというのだ。筆者の試算によると、強塩基の方の電離度は、デバイ - ヒュッケルの理論から計算される見かけの電離度の値が示されているらしいが。また、強酸の水溶液中の電離度の値は何を根拠にこのような値が示されているのだろうか。特に 0.10 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の電離度を 0.55 としなけ

ればならない必然性は何なのだろうか。これも筆者が  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の電離について、文献にあるように 1 段目は完全電離とし、2 段目のみ電離定数  $\text{p}K_a = 2.0$  を用いてその電離度を求めた結果と比較すると、2 段目の電離度  $\alpha_2$  が 0.084 となり、溶液内の各イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = 0.10 \times (1 + 0.084) = 0.11(\text{mol/l})$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0.10 \times (1 - 0.084) = 0.092(\text{mol/l})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.10 \times 0.084 = 0.0084(\text{mol/l})$$

となる。これらのイオンの濃度の中で水素イオンについて形式的に  $[\text{H}^+] = 0.10$  と比較して  $\alpha = 0.55$  としたのであれば、あまりにも杜撰な論理と言わざるを得ない。

弱酸や弱塩基の水溶液中の電離度が、1 に比べてずっと小さく、濃度の平方根に比例して変化することは、少し定量的な考察をすれば、化学平衡の成立する一つの例として高校生でも容易に理解できる。したがって、このような定量的な取り扱いはもっと積極的にすべきであり、このような経験を通して化学が暗記ものではなく、物質を通して自然を理解する自然科学の一分野であるとわからせることができるようになるともいえる。弱電解質の電離度が濃度によって変わるのが普通の現象であり、強電解質の電離度が濃度によらず常に 1 とみなせるといのが異常なのである。高校生に対して、この強電解質の異常性をことさら強調する必要はないが、あえて電離度が 1 ではないと主張する必要はさらさらない。強電解質の水溶液の凝固点降下度や浸透圧の測定から、その水溶液において見かけの電離度が 1 にならないという事実があっても、それが直ちにその分だけ電離していない化学種が生成していることを意味してはいないのである。

高校の化学の教科書では、取り扱いの単純さからか、強酸、強塩基が先にあって、弱酸、弱塩基は電離度が問題になるので、何やらややこしいものという扱いを受け、後まわしになっている。高校の化学では、化学の専門家を養成しようとしているのではないので、このような取扱いは妥当であろう。しかし、何かの都合で論理に矛盾があったり飛躍や逆転があったりすれば、その教科書を使って学習する高校生は、やはり化学は暗記ものと考えてしまうに違いない。したがって、難しいからといって避けてばかりいることは決して良いことではない。

#### 4 おわりに

日本化学会でも入試問題の検討を行い、その改善のために種々提言をし、徐々にではあるがその効果が現れてきているようである<sup>2)</sup>。しかし、入試問題にこのような悪問は後を絶たないし、教科書の中にも高校生に何を伝えたいのかという意図がさっぱり伝わってこない記述が多々あるのが現状である。入試問題の作成に多くの先生方がご苦労なさっていることも、教科書を執筆するために精魂傾けておられる先生方がおられることも十分に承知しているつもりだが、ここで取り上げた例は、高校生達が納得できるそし

て論理的に理解できるはずのことを、いいかげんな数値を求めることに満足して、かえってわからなくさせてしまうという重大な欠陥をかかえるものであるだけに見過ごすことはできない。こんなところに理科嫌いを増やし理科離れを促す原因があったとしたら……、関係各位のご検討を賜りたい。

#### 参考文献

- 1 ) Debye, P. and Hückel, E. , Physik. Z. 24, 185(1923) .  
    デバイ「化学物理学」和田昭允, 和達三樹訳, 5章, みすず書房
- 2 ) 化学の大学入試問題を考える, 化学と工業, 41, A486(1988), *ibid.*42, 984, *ibid.*43, 1032(1990), *ibid.*45, 1468(1992), *ibid.*45, 2266(1992), *ibid.*46, 1159(1993), *ibid.*47, 1000(1994)