

第0章 序論

2009.4.13スタート

単位・気体

国際単位系

(SI: International System of Units)

MKS単位系(m, kg, s) → MKSA(m, kg, s, A) → SI
cf. CGS単位系 (cm, g, s)

物理量を表すための共通の単位系として

1960年国際度量衡総会でSI が採択された。

化学では、国際純正・応用化学連合 (IUPAC:
International Union of Pure and Applied Chemistry) が
SIを採用した。

cf. IUPAP

科学の分野ではSIを用いることが勧告されている。

SIと非SI

SI (SI単位とSI接頭語からなる。)

SI単位 — SI基本単位 (m, kg, s, A, K, mol, cd)
— SI組立単位 (Hz, N, Pa, J, Wなど)

基本単位の積または商の組み合わせにより作られる。

SI接頭語 10の整数乗もしくは整数乗分の1をあらわす方法

SI以外の単位

SIと併用される単位 (min, L, bar, eV, uなど)

それ以外の慣用単位 (atm, mmHg, calなど)

SI単位の特長

- ① 1つの物理量は原則としてただ1つのSI単位をもつ。
- ② SI組立単位はSI基本単位の積または商の組み合わせでつくられ、単位の変換に1以外の数が現れない。
すなわち、SI単位は、一貫性のある(coherentな)単位系である。
- ③ 単位の定義は科学技術の現状で許される限りの明確さをもつ。SI基本単位の定義のうちで人工的な原器に依存しているのは質量のkgだけである。
- ④ SI単位にSI接頭語を一つつけた単位(SI単位の10進の倍量および分量」とよばれる)を使うことができる。
接頭語を使うと一貫性は失われるが、実用的に便利である。
- ⑤ 組立物理量の次元は、そのSI組立単位をSI基本単位で表したものに対応する。

SI基本単位の定義

- **メートル**: メートルは1秒の299 792 458 分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さである。
- **キログラム**: キログラムは質量の単位であって、単位の大きさは国際キログラム原器の質量に等しい。
- **秒**: 秒は、セシウム133の原子の基底状態の二つの超微細準位構造の間の遷移に対応する放射の周期の9 192 631 770倍の継続時間である。
- **アンペア**: アンペアは、真空中に1メートルの間隔で平行に配置された無限に小さい円形断面積を有する無限に長い2本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ1メートルにつき 2×10^{-7} ニュートンの力を及ぼし合う一定の電流である。

SI基本単位の定義(続き)

- **ケルビン**: 熱力学温度の単位、ケルビン K は、水の三重点の熱力学温度の $1/273.16$ である。
- **モル**: 1) モルは、 0.012 キログラムの炭素 ^{12}C の中に存在する原子の数に等しい数の要素粒子 (elementary entities) を含む系の物質質量であり、単位の記号は mol である。
2) モルを用いるとき、要素粒子が指定されなければならないが、それは原子、分子、イオン、電子、その他の粒子またはこの種の粒子の特定の集合体であってよい。
- **カンデラ**: カンデラは、周波数 540×10^{12} ヘルツの単色放射を放出し、所定方向におけるその放射強度が $1/683$ ワット毎ステラジアンである光源の、その方向における光度である。

慣用単位的重要性

科学の分野では権威のある国際団体がSIを使用するように勧告してきた(注: 強制ではない)。

教育の現場などではこれまで習慣で用いてきた慣用単位が便利であることから、慣用単位からSI単位への移行はそう簡単なものではない。

例 圧力の単位 (atm → Pa)

医療の世界では、慣用単位が日常的に行われている。(mmHg)

SI単位、非SI単位の両方に使い慣れておく必要がある。

気体の性質

- ボイルの法則 (1660)

$$PV = \text{一定} \quad (T: \text{一定})$$

ボイル-シャルルの法則

- シャルルの法則 (1787)

$$V/T = \text{一定} \quad (P: \text{一定})$$

$$PV/T = \text{一定}$$

(一定量の気体)

- アボガドロの法則 (1811)

すべての気体は同温同圧では同体積中に同数の分子を含む。

⇒ 理想気体の状態方程式

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

$$PV_m = RT \quad V_m : \text{モル体積}$$

$$P = cRT$$

$$PV = (w/M) RT \quad M : \text{モル質量}$$

$$PM = \rho RT$$

注意:

$P \rightarrow 0$ の極限で成立する状態式である。

ドルトンの分圧の法則

- 理想混合気体 ドルトンの分圧の法則

$$P = \sum p_i$$

- $p_i = x_i P$ x_i :成分*i*のモル分率

実在気体の状態方程式

理想気体の性質

- 分子間力が働かない。(衝突による効果のみ)
- 質点(分子の大きさを無視する)

実在気体では補正が必要になる。

$$P \rightarrow p + a(n/v)^2$$

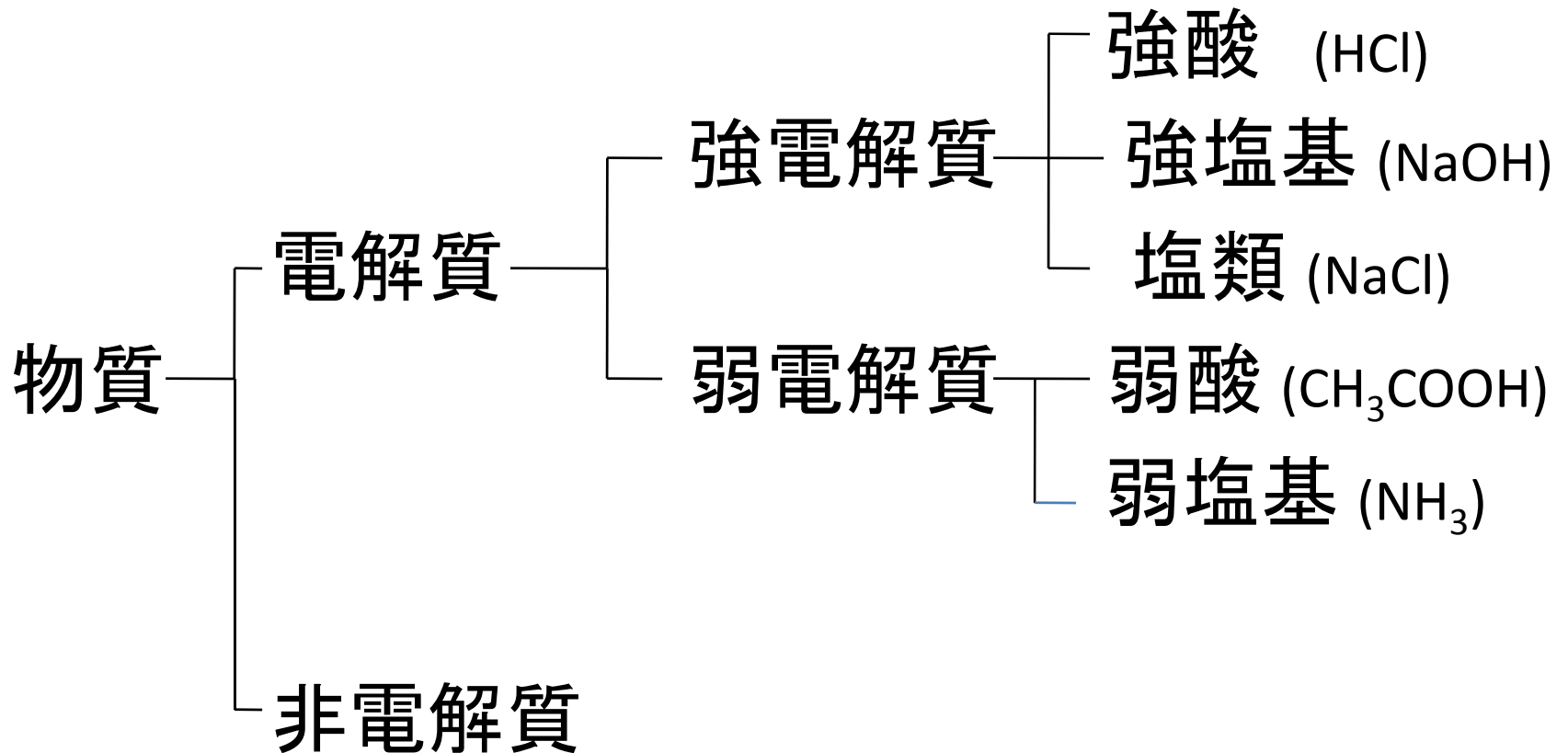
$$V \rightarrow v - nb$$

$$\{ p + a(n/v)^2 \} (v - nb) = nRT$$

第1章 電解質溶液、電離平衡

4.27～

電解質



酸と塩基

アレニウスの酸・塩基

酸：水溶液中で水素イオンを生じる物質

塩基：水溶液中で水酸化物イオンを生じる物質

ブレンステット・ローリーの酸塩基 (1923)

酸：陽子(プロトン)を放出することのできる物質
(陽子供与体 proton donor)

塩基：陽子(プロトン)を受け取ることのできる物質
(陽子受容体 proton acceptor)

ルイスの酸塩基

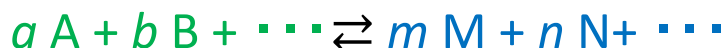
ルイス (Lewis) の酸塩基

- ブレンステット・ローリーの定義をさらに一般化したもの
- 酸：電子対に対して親和性のある構造をもった物質。**電子対の受容体**。
- 塩基：非共有電子対をもった物質。**電子対の供与体**

参考：ルイス構造

化学平衡の法則(質量作用の法則)

「分子式がA, B, ..., M, N, ...で表される物質の間に



なる**化学平衡**(chemical equilibrium)があるとする。

$a, b, \dots, m, n, \dots$ は分子数を表し、**化学量論係数** (stoichiometric coefficient) と呼ばれる。このとき

$$\frac{[M]^m [N]^n \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} = K$$

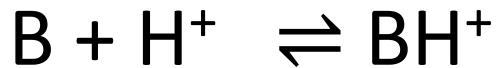
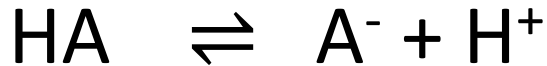
(K は平衡定数。濃度によらない。温度による。

[]は平衡時におけるモル濃度。)

が成り立つ。」というのが化学平衡の法則または質量作用の法則である。

化学反応式の左辺を**反応系**または**原系**、右辺を**生成系**という。平衡定数の式においては**分母を反応系**、**分子に生成系**を置くことになっている。

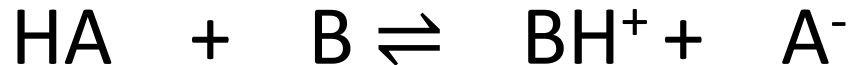
酸塩基反応



酸と塩基は対になっている。

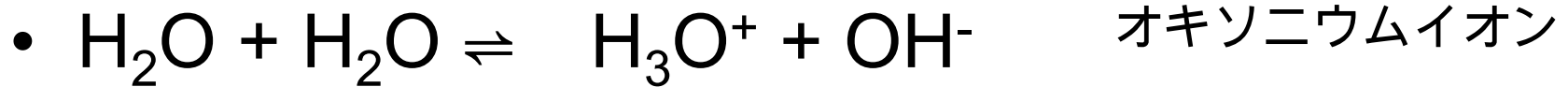
HAとA⁻, BH⁺とBは共役な酸・塩基対 (conjugate acid-base pair)をなすという。

酸塩基反応



水溶液中の電離平衡

(1) 水の電離



簡略化して



この平衡に化学平衡の法則を当てはめると、

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

H₂Oの濃度は一定とみなせる

発展：水の濃度（活量）は1とみなせる

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad K_w: \text{水のイオン積 (p10 表1-4)}$$

$$25^\circ\text{C} \text{では } 1.008 \times 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2 \quad \text{L} = \text{dm}^3$$

水溶液中の電離平衡

(2) pH

25°Cにおける純水中の水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度は次のようになる。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

水溶液中の酸性、中性、塩基性は

酸性: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$

中性: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

塩基性: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

水素イオン指数 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ cf. $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

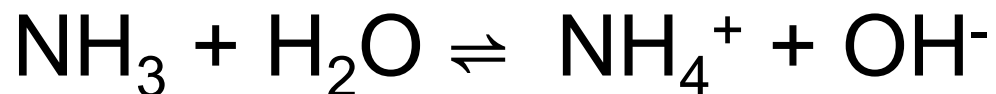
(1909 年: セーレンセンが pH という記号を導入した)

酸、塩基の解離指数 $\text{p}K = -\log K$

酸・塩基の電離定数(化学Ⅱ)



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



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

高校化学：電離度(α)と電離定数(K)



電離前	c	0	0 [mol dm ⁻³]
-----	-----	-----	-----------------------------

電離後	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$ [mol dm ⁻³]
-----	---------------	-----------	-----------------------------------

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

オストワルドの希釈律

電離度 α が非常に小さい場合、 $1-\alpha$ を1とみなせるので、

$$K_a = c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{K_a/c} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$$

希薄水溶液中の電離平衡

1. (平) 電離平衡の式 (平衡定数の式)
2. (中) 電気的中性の式 (電荷バランスの式)
3. (量) 化学量論の式 (物質保存の式)

この連立方程式を作って解けばよいという方針で一貫すれば、二段階以上の電離平衡にも対応できる。

連立方程式を解く上での 近似(省略)と仮定

- まず連立方程式を書き下し、それを出発点として命題を解く。いきなり既成の近似式を用いると失敗に終わることが多い。
- 方程式が簡単には解けないとき、状況判断により「**近似**」(あるいは「**省略**」)をいれて解く場合がある。しかし、その近似が妥当であるかどうかを確認できない段階では、「近似」というより「**仮定**」である。従って、仮定から導いた結果については、それが仮定と自己矛盾していないことを確認する必要がある。

濃度 c (mol dm^{-3}) の一価の弱酸水溶液

(HAと略記) 電離定数 $= K_a$



$$(\text{平}) \quad [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a \quad \cdots \textcircled{1}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad \cdots \textcircled{2}$$

$$(\text{中}) \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \cdots \textcircled{3}$$

$$(\text{量}) \quad c = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (\text{Aの保存}) \quad \cdots \textcircled{4}$$

必要に応じて電離度 α を用いればよい

$$\alpha = [\text{A}^-] / c \quad \cdots \textcircled{5}$$

$$\textcircled{5} \text{を} \textcircled{4} \text{に入れると } [\text{HA}] = c(1-\alpha) \quad \cdots \textcircled{6}$$

近似しないでまともに連立方程式を解こうとするとどうなるか。

(量)の式を(平)の式に代入して、[HA]を消去する。

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

[A⁻]でまとめると、

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

(中) [H⁺] = [A⁻] + [OH⁻]に代入して、

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

[H⁺]に関する三次方程式が導かれる。

近似(1) : 水の電離が酸の電離よりもはるかに小さい場合



すなわち $[\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-]$ のとき

(中) $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ ∴ ③の $[\text{OH}^-]$ を無視できるので

$$[\text{H}^+] \doteq [\text{A}^-] = c\alpha \quad \dots \textcircled{7}$$

⑥ $[\text{HA}] = c(1-\alpha)$ と ⑦ $[\text{H}^+] \doteq [\text{A}^-] = c\alpha$ を

① (平) $[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_a$ に入れると

$$K_a \doteq c^2\alpha^2 / c(1-\alpha) = c\alpha^2 / (1-\alpha) \quad (\text{Ostwaldの希釈律})$$

$$c\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0 \quad (\text{二次方程式に次数が下がった!})$$

$$[\text{この方程式を} c \text{倍して、} [\text{H}^+] = c\alpha \text{より } [\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_ac = 0$$

K_a と c が分かれば α がわかる。 $\Rightarrow$ $[\text{H}^+]$ も分かる。

近似(2) 酸の電離が小さい。 $\alpha \ll 1$ のとき

⑥ $[HA] = c(1-\alpha)$ より $[HA] \doteq c \cdots \textcircled{8}$

⑤ $\alpha = [A^-] / c$ と⑧ $[HA] \doteq c$ を

① (平) $[H^+] [A^-] / [HA] = K_a$ に入れると

$K_a \doteq c\alpha[H^+] / c = \alpha[H^+] \cdots \textcircled{9}$

③ (中) $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ と⑤ $\alpha = [A^-] / c$ から
 $[H^+] = [OH^-] + c\alpha \cdots \textcircled{10}$

⑩の両辺に $[H^+]$ を掛けて② $[H^+] [OH^-] = K_w$ と⑨
を使うと、

$$[H^+]^2 \doteq K_w + cK_a \quad \therefore [H^+] \doteq \sqrt{K_w + cK_a}$$

近似(3) 酸の電離が小さく、水の電離は更に小さい 近似(1) + 近似(2)

⑦ ($[H^+] \doteq [A^-]$)と⑧ ($[HA] \doteq c$)を

①(平) $[H^+] [A^-] / [HA] = K_a$ に入れると

$$[H^+]^2 \doteq cK_a \quad \therefore [H^+] \doteq \sqrt{cK_a}$$

演習問題

25°Cにおいて濃度が 0.1 mol dm^{-3} , 0.01 mol dm^{-3} , $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸水溶液について、解離度及びpHを求めなさい。ギ酸水溶液、モノクロロ酢酸水溶液についても同様に求めなさい。解離定数は、講義資料p9 表1-2を参照すること。また、 $\alpha \ll 1$ と仮定したときの近似式で求めた解離度とのずれを議論しなさい。

一価の弱酸(HA)の電離平衡 のまとめ

近似なし $[H^+]$ に関する3次方程式を解かなければいけない。

(コンピュータで解析的に解くことは可能である。)

近似(1) $[H^+]$ に関する2次方程式

$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0$ を解けばよい。

近似(2) $[H^+] = \sqrt{K_w + cK_a}$

近似(3) $[H^+] = \sqrt{cK_a}$

濃度 c (mol dm^{-3}) の一価の弱塩基溶液

(弱塩基にはBrønsted-Lowry型が多いのでBと略記)

電離定数: K_b

(平) $[\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}] = K_b, [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

(中) $[\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

(量) $c = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ (Bの保存)

濃度 c (mol dm^{-3}) の二価の弱酸。 硫化水素と炭酸のケース (K_{a1}, K_{a2})

(平) $[\text{H}^+][\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = K_{a1},$

$$[\text{H}^+][\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = K_{a2}, \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

(中) $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$

(量) $c = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$ (Sの保存)

(平) $[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{a1},$

$$[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_{a2}, \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

(中) $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$

(量) $c = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ (CO_3 の保存)

濃度 c (mol dm^{-3}) の三価の弱酸。 リン酸のケース

$$(\text{平}) [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4] = K_1$$

$$[\text{H}^+] [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_2$$

$$[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] = K_3$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

$$(\text{中}) [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$(\text{量}) c = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

(PO_4 の保存)

難溶性電解質

一定量の溶媒に溶ける固体の量には限界がある。溶質が限度まで溶解している溶液を**飽和溶液**といい、その濃度をその溶質の**溶解度(solubility)**という。溶解度は温度によって変わる。溶解度は溶媒100 gに溶解できる溶質の質量で表すか、あるいはモル濃度 (mol dm^{-3}) で表す。

塩(固体)がその飽和溶液と共存しているとき、固体と溶液中のイオンの間には次の平衡が成立する。

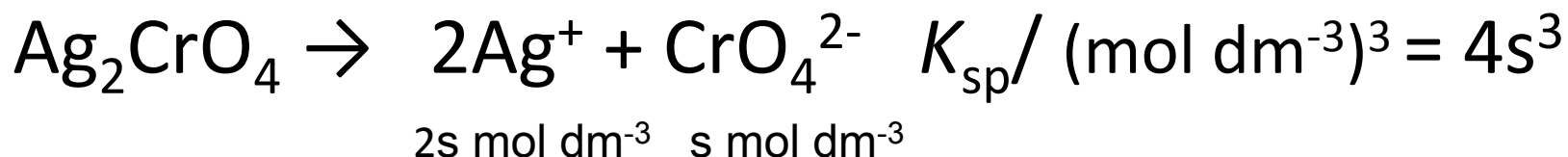
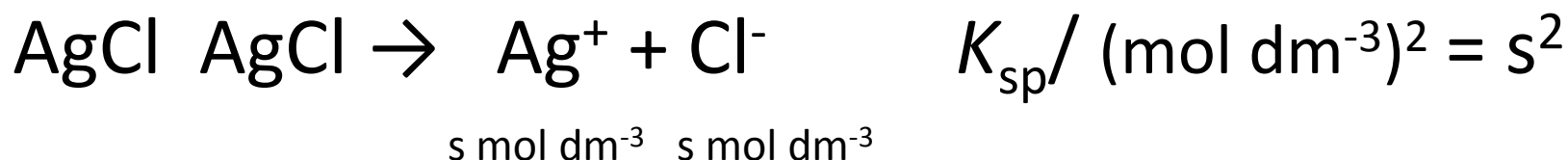


このとき $[\text{M}^{q+}]^m [\text{X}^{r-}]^n = K_{sp}$ は一定となる。

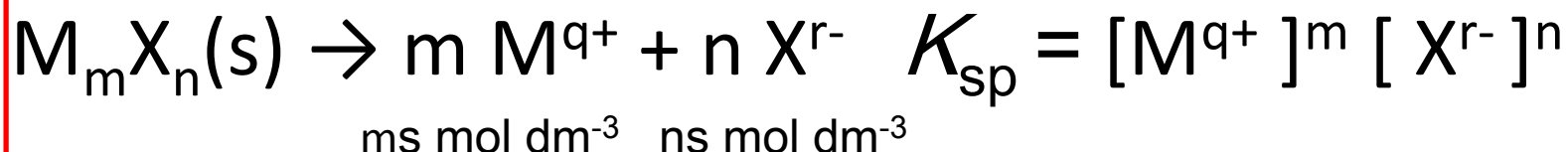
これを**溶解度積 (solubility product)**という。

溶解度(mol dm^{-3})と溶解度積の関係

溶解度を $s \text{ mol dm}^{-3}$ とすると、



一般に



$$K_{\text{sp}} / (\text{mol dm}^{-3})^{m+n} = m^m n^n s^{(m+n)}$$

純水に AgCl(s) を加えた状態

沈殿が析出している場合（下図のように）

（平） $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$ $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

（中） $[\text{Ag}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

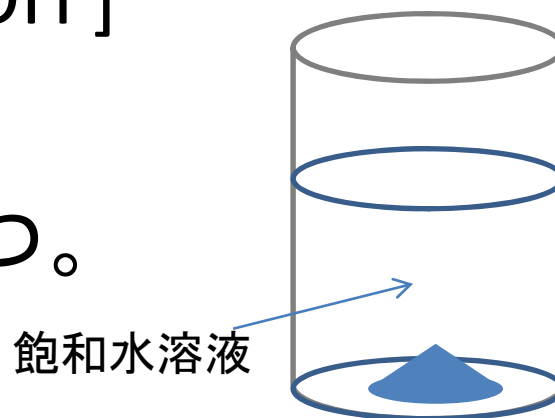
（量） $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-], [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

飽和溶液のみのときも

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$ が成り立つ。

不飽和溶液のときは

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{sp}$ である。



溶液に AgCl(s) と濃度 $c(\text{mol dm}^{-3})$ の NaCl (強電解質)が存在する状態 (共通イオン効果)

(平) $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

(中) $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$

(量) $[\text{Na}^+] = c$, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

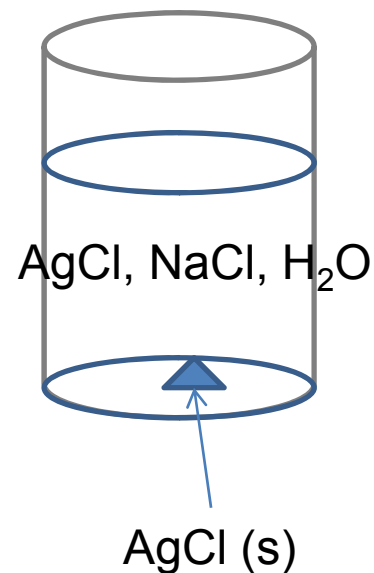
Ag^+ は加水分解せず Cl^- と錯イオンを作らないとする。

(中)と(量)から $c + [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

$[\text{Ag}^+]$ をかけて整理すると

$$[\text{Ag}^+]^2 + c[\text{Ag}^+] - K_{sp} = 0$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4K_{sp}}}{2}$$



共通イオン効果 (common ion effect)

塩化銀の純水に対する溶解度積は25°Cで、

$K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ であるから、

溶解度は $s \text{ M} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ である。

0.01 mol/l NaCl共存下では、

$$[\text{Ag}^+] = s \text{ M} \quad [\text{Cl}^-] = (0.01 + s) \text{ M}$$

(加水分解の影響を無視できるとすると、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$)

$$s(0.01+s) = 1.7 \times 10^{-10}$$

$s \text{ M} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ M}$ 溶解度は3桁落ちる。

硫化物の沈殿

(2価金属硝酸塩の水溶液に H_2S ガスを吹き込む)

$$(\text{平}) [\text{H}^+] [\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = K_{a1},$$

$$[\text{H}^+] [\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = K_{a2}, \quad [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{M}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = K_{sp}$$

$$(\text{中}) [\text{H}^+] + 2[\text{M}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$$

$$(\text{量}) c = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + p(\text{Sの保存}) \text{ など}$$

MSの沈殿量 p : 1 dm³当たりの物質質量として換算。

(中)、(量)の式は非常に複雑であり使いものにならない。

硫化水素法の実際

(平)の式を左辺、右辺でそれぞれ掛けて

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_{a1} K_{a2} \quad \begin{array}{l} K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M} \\ K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M} \end{array}$$

$$[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}$$

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}} [\text{H}^+]^2}{K_{a1} K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}$$

飽和水溶液中の H_2S 濃度は25 °Cで0.1 mol dm⁻³である。(ヘンリーの法則による)

無機定性分析への応用:

第2族の分離

$$[\text{H}^+] = 0.3 \text{ M}, [\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M} \quad [\text{H}^+]^2 = 0.09 \approx 0.1$$

$$[\text{M}^{2+}] \approx K_{\text{sp}} \times 10^{21}$$

第2族

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-15} \text{ M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] \approx 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx 10^{-7} \text{ M}$$

液中には残らない。

第4族

$$[\text{Zn}^{2+}] \approx 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Co}^{2+}] \approx 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] \approx 10^0 \text{ M}$$

液中に溶けたまま。

無機定性分析への応用: 第4族の分離(塩基性下)

$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}$ と仮定すると

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M} \quad [\text{H}^+]^2 = 10^{-20}$$

$$[\text{M}^{2+}] \approx K_{\text{sp}} \times 10^2$$

第2族

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-34} \text{ M}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] \approx 10^{-26} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx 10^{-26} \text{ M}$$

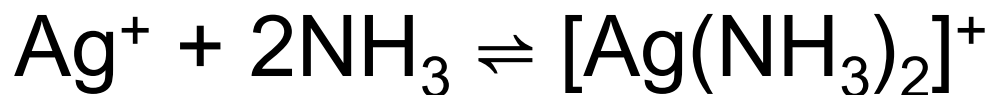
第4族

$$[\text{Zn}^{2+}] \approx 10^{-22} \text{ M}$$

$$[\text{Co}^{2+}] \approx 10^{-20} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] \approx 10^{-19} \text{ M}$$

錯イオンの形成

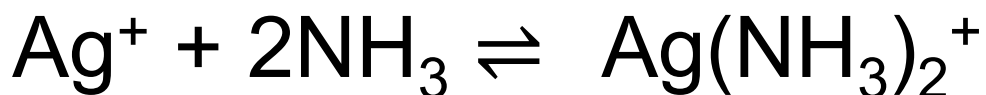
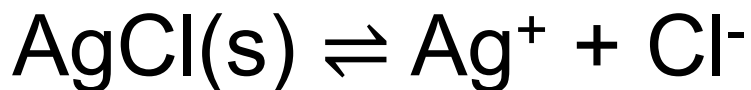


質量作用の法則をあてはめると

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_f = \frac{1}{K_d}$$

安定度定数 不安定度定数
(生成定数) (解離定数)

例：塩化銀の沈殿にアンモニア水を加えると溶解する機構



$$(\text{平}) [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ M}^2$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 = K_{\text{f}} = 1.7 \times 10^7 \text{ M}^{-2}$$



$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{\text{sp}} K_{\text{f}} = 2.9 \times 10^{-3}$$

塩化銀の1.0 Mアンモニア水に対する溶解度

飽和溶液のモル濃度として表したときのAgClの溶解度を x とすると、

$$(\text{量}) \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = x$$

$$[\text{NH}_3] = 1.0 \text{ M} - 2x \quad \text{これらを前スライドの式へ}$$

$$\frac{x^2}{(1 \text{ M} - 2x)^2} = 2.9 \times 10^{-3}$$

$$x = 4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$$

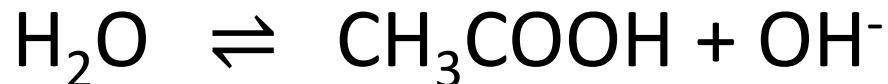
注意: 液中の Ag^+ , NH_4^+ の寄与を省略した。

塩の加水分解

- 弱酸と強塩基からなる塩 CH_3COONa
 $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{NaOH}$
- 強酸と弱塩基からなる塩 NH_4Cl
 $\text{HCl} \quad \text{NH}_3$



+





+



(H^+)

純水の溶かす

- 弱酸と強塩基からなる塩 → 塩基性
- 強酸と弱塩基からなる塩 → 酸性

加水分解に関する覚える必要のない知識
加水分解定数 K_h , 加水分解度 h



電離前

c

0

0 [mol dm⁻³]

$$\text{電離後} \quad c(1-h) \qquad ch \qquad ch \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{ch \cdot ch}{c(1-h)} = \frac{ch^2}{1-h}$$

$h \ll 1$ が成り立つときは、

$$K_h = ch^2 \quad h = \sqrt{K_h/c} \quad [H^+] = \sqrt{cK_h}$$

加水分解定数と解離定数との関係

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

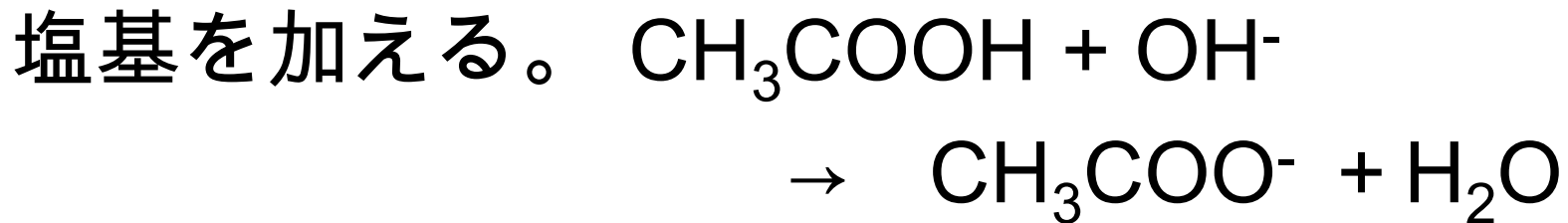
酸解離定数もしくは塩基解離定数が分かれば、
加水分解定数の値は必要ない。

$h \ll 1$ が成り立つときは、

$$K_h = ch^2 \quad h = \sqrt{K_w / cK_a} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{cK_w / K_a}$$

緩衝液(buffer solution)

- 弱酸とその塩の混合溶液は、酸または塩基の添加によるpHの変化を和らげる作用をもつ—緩衝作用



緩衝液：酢酸(c_a) + 酢酸ナトリウム(c_s)

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

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log K_a -\log (c_a/c_s)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

ヘンダーソン・ハッセルベルヒの式

Henderson-Hasselbalch equation

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{proton acceptor}]}{[\text{proton donor}]}$$

$[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ のとき $\text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = \text{p}K_a$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ の溶液で

$c_a = c_s$ のとき、 $\text{pH} = 4.75$

緩衝液: $\text{NH}_3 (c_b) + \text{NH}_4\text{Cl}(c_s)$

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

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

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log (c_b/c_s)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \approx \text{p}K_b + \log \frac{c_s}{c_b}$$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14.0$ (25 °C) より、pHを求められる。

加水分解(平中量による取扱い)

(a) 強塩基BOHと弱酸HAからできた塩BA(強電解質)の c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)水溶液

$$(\text{平}) [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a \quad [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

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

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

$$(\text{量}) \text{と} (\text{中}) \text{より} [\text{H}^+] + c = [\text{OH}^-] + c - [\text{HA}]$$

$$\text{よって} \quad [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\text{HA}] > 0$$

この液が塩基性であることがわかる。

加水分解(2)

(b) 弱塩基Bと強酸HAからできた塩BHA(強電解質)の c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)水溶液

(平) $[\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}] = K_b, [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

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

(量) $c = [\text{BH}^+] + [\text{B}] = [\text{A}^-]$

$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{B}] > 0$ が得られるので、この液が酸性であることがわかる。

加水分解(3)

(c) 弱酸HAと弱塩基Bの塩BHA(強電解質)の c
($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)水溶液

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

$$[\text{BH}^+] [\text{OH}^-] / [\text{B}] = K_b, \quad [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

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

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

緩衝液

弱酸HAを c_a (mol dm⁻³)、その塩NaA(強電解質)を c_s (mol dm⁻³)含む水溶液

(平) $[H^+][A^-]/[HA] = K_a$, $[H^+][OH^-] = K_w$

(中) $[H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-]$

(量) $c_a + c_s = [HA] + [A^-]$, $c_s = [Na^+]$

$$[A^-] = \frac{(c_a + c_s)K_a}{[H^+] + K_a}; \quad [H^+] + c_s = \frac{(c_a + c_s)K_a}{[H^+] + K_a} + [OH^-]$$

加水分解の具体例:

0.1 M CH_3COONa 水溶液のpHを求める

(量)の式を(平)の式に代入して、 $[\text{HA}]$ を消去する。

$$[\text{H}^+] [\text{A}^-] / (0.1 - [\text{A}^-]) = K_a$$

$[\text{A}^-]$ でまとめると、 $[\text{A}^-] = 0.1 K_a / ([\text{H}^+] + K_a)$

(中) $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ に代入して、

$$[\text{H}^+] + 0.1 = \frac{0.1 K_a}{[\text{H}^+] + K_a} + [\text{OH}^-]$$

両辺に $[\text{H}^+] + K_a$ をかけて、分母をとりはらう。

$$([\text{H}^+] + 0.1)([\text{H}^+] + K_a) = 0.1 K_a + [\text{OH}^-]([\text{H}^+] + K_a)$$

$$([H^+] + 0.1)([H^+] + K_a) = K_a(0.1 + [OH^-] + K_w/K_a)$$

近似: $0.1 \gg [H^+]$, $0.1 \gg K_w/K_a \approx 10^{-10}$ (自明)

$$0.1([H^+] + K_a) = K_a(0.1 + [OH^-])$$

$$0.1[H^+] = K_a[OH^-]$$

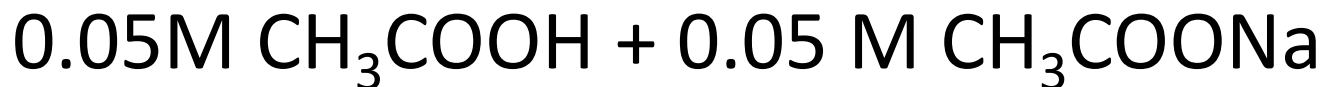
$$[H^+] = \sqrt{K_a K_w / 0.1} \quad (\text{加水分解の近似式の導出})$$

$$[H^+] = (1.75 \times 10^{-5} \times 1.008 \times 10^{-14} \div 0.1)^{1/2}$$

=

近似が妥当であることを確かめること

緩衝液の具体例



$$[\text{H}^+] + 0.05 = \frac{0.1K_a}{[\text{H}^+] + K_a} + [\text{OH}^-]$$

$$([\text{H}^+] + 0.05)([\text{H}^+] + K_a) = K_a(0.1 + [\text{OH}^-] + K_w/K_a)$$

近似: $0.05 \gg [\text{H}^+]$, $0.1 \gg K_w/K_a \approx 10^{-10}$ (自明)
, $0.1 \gg [\text{OH}^-]$

$$0.05([\text{H}^+] + K_a) = 0.1 K_a$$

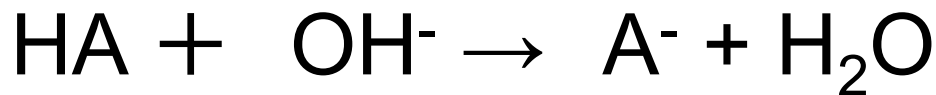
$$[\text{H}^+] = (0.05/0.05)K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.75$$

近似が妥当であることを確かめること。

緩衝指数(緩衝能) β : 緩衝作用について 緩衝液のpH変化に抵抗する能力

HA (濃度 c_a)とNaA (濃度 c_s)の緩衝液系について塩基を加えると、



の反応の結果 A^- の増加を引き起こす。そこで、
緩衝指数は次のような形で与えられる。

$$\beta \equiv \frac{d[\text{OH}^-]}{d(\text{pH})} = \frac{d[\text{A}^-]}{d(\text{pH})}$$

[H⁺]に関する微分を用いて、

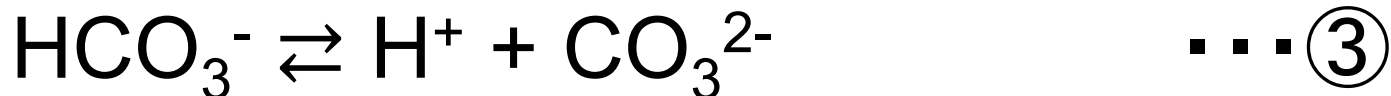
$$\beta = \frac{d[A^-]}{d[H^+]} \frac{d[H^+]}{d(\text{pH})} = \frac{-(c_a + c_s)K_a}{([H^+] + K_a)^2} \cdot -2.303[H^+]$$

$$\beta = \frac{2.303 (c_a + c_s)K_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2}$$

- 緩衝液の濃度が高いほど緩衝指数は大きくなる。
- [H⁺] = K_aのとき(すなわちpH = p K_a)のとき、最大の緩衝指数になる。

重炭酸系の緩衝液—血液のpH調節

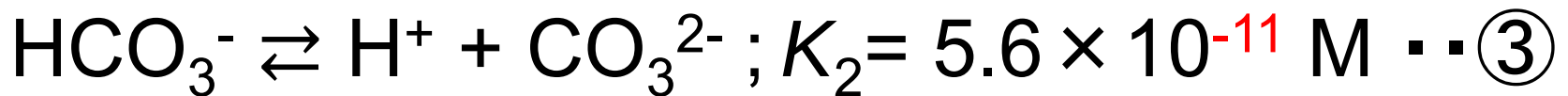
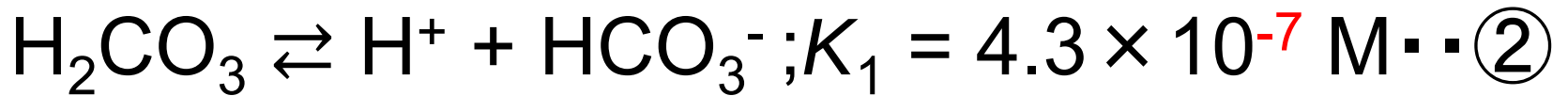
水溶液中の炭酸を扱うとき



①の平衡は左側に偏っていて、

$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2(\text{g})] = 2.6 \times 10^{-3} \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

であるが、便宜上、すべての溶解した CO_2 を H_2CO_3 とみなして、 H_2CO_3 の電離として取り扱う。



中性付近では、③の電離平衡は実質的に無視できるので、②式に関して、Henderson-Hasselbalchの式を立てると、

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

生理的な温度(37 °C)では、 $\text{p}K_1 = 6.10$ であることが知られている。

- 溶液に溶解する気体の濃度は溶液に接する気体の分圧に比例する(Henryの法則)。
- 37 °C、760 mmHg (1 atm) CO₂ 圧では 1 l の血液に 560 ml の CO₂ が溶解する。今考えている温度と圧力で、CO₂ 1 mol の体積が 25.29 l であり、溶解した CO₂ 濃度に比べて、H₂CO₃ の濃度が十分に小さければ、[H₂CO₃] を [CO₂ (aq)] に置き換えて、

$$[\text{CO}_2 (\text{aq})] = (P_{\text{CO}_2} / 760)(0.560) / (25.29) = 2.91 \times 10^{-5} P_{\text{CO}_2}$$

をH-Hの式に代入すると

学部授業との関連性

$$\text{pH} = 6.10 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{(2.91 \times 10^{-5} P_{\text{CO}_2})}$$

P_{CO_2} はmmHg単位で表した CO_2 分圧。

- 種々の原因でガス交換が低下すると P_{CO_2} が上昇してアシドーシスとなり、また過呼吸状態では、逆に P_{CO_2} が低下してアルカドーシスが起こる。
- 血液のpHが正常pH(7.4 ± 0.05)より低い状態を酸血症、高い状態をアルカリ血症という。