

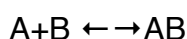
化学平衡

平衡とは、対向する過程がつりあっている状態。静止状態ではなく、動的なつりあい状態。(気液平衡、固液平衡)

$A+B+C+\dots \rightarrow X+Y+Z+\dots$ という反応を考える。

はじめは、反応がどんどん進んでも、いずれ左辺(反応物)の量が減り、右辺(生成物)から左辺への反応(逆反応)とつりあって、見掛け上、反応物も生成物も濃度変化しなくなる。この状態を化学平衡と呼ぶ。

水溶液の中での次のような反応を考える。



という反応では、A、B分子はどちらも水に溶けているので、めったに衝突が起こらないが、ひとたび衝突すると、ある確率で反応が起こってABが生じる。一方、AB分子のなかのいくらかは、自発的に分解して、A+Bに戻ってしまう。

右向き(正)の反応は、Aの濃度に比例して速くなる(衝突頻度が増える)し、Bの濃度にも比例する。従って、右向き(正)の反応が起こる頻度は以下のようにかける。

$$r = k_{\text{右}}[A][B]$$

左向き(逆)も同じように、

$$r = k_{\text{左}}[AB]$$

$k_{\text{右}}$ 、 $k_{\text{左}}$ は比例定数。(直接測定不可能)

$[A]$ はA分子の体積モル濃度を表す。単位は mol dm^{-3} 。

平衡状態では、右向き反応と左向き反応の頻度が一致するので、 $k_{\text{右}}[A][B] = k_{\text{左}}[AB]$

$k_{\text{右}}/k_{\text{左}}$ をKと書くと、 $K = k_{\text{右}}/k_{\text{左}} = [AB]/[A][B]$ は実測できる。(平衡状態の水溶液中の、A、B、ABの濃度を測定すればKが得られる) Kを平衡定数と呼ぶ。

分母に左辺の濃度積、分子に右辺の濃度積を書くことに注意。反応式を左右逆に書くと、平衡定数は逆数になる。

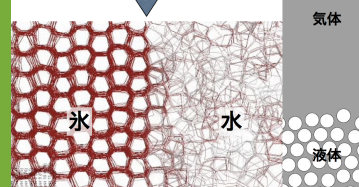
一たびKを求めれば、AとBの濃度が違う場合にも、どれだけABが生成するかを推定することができる。

(化学反応式は、Aの1分子がBの1分子と反応するということは教えてくれるが、物質質量については何も教えてくれない)

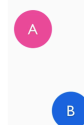
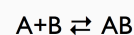
化学平衡

- 平衡とは
- 気液、固液、etc.
- 逆過程が必ず存在する。
- 化学反応式 $A+B \rightarrow C$ には、物質の量に関する情報がない。

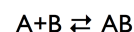
平衡は動的なつりあい状態。
静止状態ではない。



化学平衡

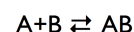


化学平衡



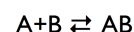
- 分子AとBが衝突すると反応が起こる。
- 衝突頻度はAの濃度にもBの濃度にも比例する。
- ABの分解頻度も濃度に比例する。

化学平衡



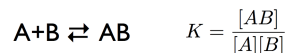
- 右向き(正)の反応が起こる頻度: $k_{\text{右}}[A][B]$
- 左向き(逆)の反応が起こる頻度: $k_{\text{左}}[AB]$
- 平衡状態では、両者が等しくなる。

平衡定数



- $k_{\text{右}}[A][B] = k_{\text{左}}[AB]$
- $k_{\text{右}}/k_{\text{左}} = K$ と書くと、 $K = \frac{[AB]}{[A][B]}$

平衡定数



反応前	反応後(平衡状態)
A, 1dm ³ の水に 1mol B, 1dm ³ の水に 1mol	2dm ³ の水に A 0.5 mol B 0.5 mol AB 0.5 mol

水の電離平衡

水分子は、水の中で、非常に小さい割合(一千万分子につき1分子ぐらい)だが、塩のように H^+ と OH^- に電離する。この反応の平衡定数は、上の式に従い、次のように書ける。

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

水の中の水分子のモル濃度 $[H_2O]$ はほぼ定数なので、 $K[H_2O]$ を新たな定数 K_w と書くことにすれば、

$$K_w = K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

と書ける。定数 K_w を水のイオン積と呼ぶ。298.15Kで

$K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 。水が解離すれば、 H^+ と OH^- は等量生成する(同じ濃度になる)ので、それぞれの濃度は $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ となる。

この平衡は、純粋な水だけでなく、様々な水溶液でも成り立つ。例えば、塩化水素ガス1molを水1Lに溶かした水溶液(塩酸)では、塩化水素が電離して H^+ と Cl^- がそれぞれ $[H^+] = [Cl^-] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 溶けている。このため、 H^+ と解離平衡にある OH^- の濃度は 10^{-14} に減る。こんな風に、水の中の H^+ と OH^- の濃度は、溶けているものによって桁違いに変化するが、あまりにも変化幅が大きいので、便宜的に H^+ の濃度の常用対数を使う。これをpHと呼ぶ。

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \leftrightarrow pH = 8$$

酸と塩基

酸っぱいものと苦いもの。別個の性質のように見えるが、混ぜると両者の性質が打ち消しあう。

酸と塩基の本質的な違いは何か。

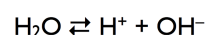
アレニウスの定義

酸: 水に溶けて電離し、水素イオンを生じる物質 (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , etc.)

塩基: 水に溶けて電離し、水酸化物イオンを生じる物質 ($NaOH$, $Ca(OH)_2$, $LiOH$, etc.)

アレニウスの塩基のことをアルカリと呼ぶ。

水の電離平衡



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_w = K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

pH

- 水素イオン(プロトン)濃度の対数
 $pH = -\log_{10}[H^+]$

$$[H^+] = 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \leftrightarrow pH = 8$$

酸と塩基

- すっぱいもの、にがいもの、アルカリ
- HCl , HNO_3 , H_2SO_4 || $NaOH$, $Ca(OH)_2$,
- 3種類の定義
- Arrhenius, Brønsted-Lowry, Lewis

Arrheniusの定義

- 酸: 水に溶けて H^+ を生じるもの
- 塩基: 水に溶けて OH^- を生じるもの
- Arrheniusの塩基のことをアルカリと呼ぶ
- pHで酸性、塩基性を測れる

限界

- 水に溶けない物質でも、塩基のような振舞いをするものがある。
例: $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, etc.

Brønsted-Lowryの定義

- 酸: 他の物質に H^+ を与えることができる
- 塩基: H^+ を受けとることができる

酸・塩基の相対化

- Brønstedの定義では、酸・塩基は、化学反応式の中で相対的な「役割」を示す



酸は水溶液中の水素イオン濃度を高くする。塩基は水酸化物イオンの濃度を高くするため、水素イオン濃度を低くする。
(水のイオン積)

アレニウス酸・塩基の強さは、pHで測ることができる。(pH < 3: 強酸性、3 < pH < 6: 弱酸性、6 < pH < 8: 中性、8 < pH < 11: 弱アルカリ性、11 < pH: 強アルカリ性)

ブレンステッド・ロウリーの定義

酸: 他の物質にH⁺を与えることができる

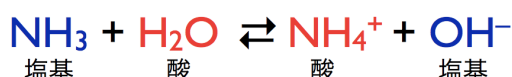
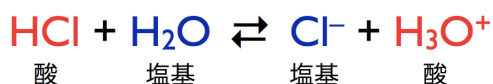
塩基: 他の物質からH⁺を受けとることができる

アレニウスの酸塩基の定義では、水に溶けない物質は扱えない。例えば、Al(OH)₃やMg(OH)₂は水に溶けないが、酸を直接かければアルカリと同じように反応して塩を作る。

ブレンステッドは酸と塩基の定義を拡張したが、その結果、酸性、塩基性という性質は相対的なものになってしまった。

酸・塩基の相対化

- Brønstedの定義では、酸・塩基は、化学反応式の中で相対的な「役割」を示す



同じ物質が、反応する相手によって、酸としても塩基としても働く。

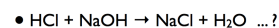
2分子→2分子の反応の場合には、酸と塩基の役割の交代が起こる。酸は、水素イオンを供与した結果、塩基となる。塩基は、水素イオンを受けとって酸になる。このような関係を共役(きょうやく)と呼ぶ。

ルイスの定義

酸: ほかの物質から、電子対を受けとることができる。

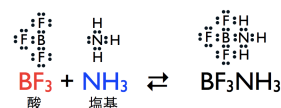
塩基: 他の物質に、電子対を渡すことができる。

酸塩基反応の実際



Lewisの定義

- 酸: 電子対を受けとることができる
- 塩基: 電子対を与えることができる



酸・塩基の価数

- 1分子あたり放出できる、H⁺、OH⁻の最大数。
- 1価: HCl, NaOH, HNO₃, etc.
- 2価: H₂CO₃, H₂SO₄
- 3価: H₃PO₄, Al(OH)₃

酸・塩基の強弱

- 酸の分子が水和しても、100%電離するとは限らない。電離度
- $$\text{電離度} = \frac{\text{H}^+\text{の濃度}}{\text{酸の濃度} \times \text{価数}}$$
- ほぼ完全に電離する酸を強酸と呼ぶ。

塩酸HClと水酸化ナトリウムNaOH水溶液の反応は、つきつめて考えれば、 H^+ と OH^- の反応と言える。なぜなら、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中で、それぞれ Cl^- と Na^+ は電離していて、生成物(食塩水)の中と何も変化していないから。

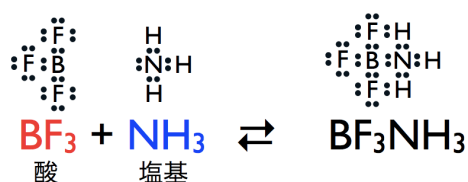
さらに言えば、 H と OH の間で何がやりとりされているか、と考えると、それは電子対である、と言える。

ルイスは、電子対をうけわたす反応にまで、酸塩基反応を拡張した。

H^+ と電子対では、電荷が逆なので、渡す向きも逆になることに注意。

Lewisの定義

- 酸: 電子対を受けとることができる
- 塩基: 電子対を与えることができる



酸と塩基の価数

水素イオンを最大でいくつ放出できるか、受けいれられるかを、酸・塩基の価数と呼ぶ。

一価: HCl , HNO_3 , $NaOH$

二価: H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$

三価: H_3PO_4

酸と塩基の強弱

2価の酸が、必ずしも1価の酸よりも強い酸ではない。(例: 炭酸 H_2CO_3)

弱い酸・塩基では、水に溶けても完全に電離しない。

酸が溶けた量の1%しか電離しなければ、100%電離した時に比べて百分の1しか H^+ を生じないので、pHが2も違ってくる。

電離度を以下の式で定義する。

$$\text{電離度} = (H^+\text{の濃度}) / (\text{酸の濃度} \times \text{価数})$$

強酸は電離度が1に近く、弱酸はそれより桁違いに小さい。