

## 酸解離定数

弱酸は、水に溶けても大部分が解離せず、HAのまま溶解している。HAの解離平衡 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ を考える。平衡定数は $K = [H^+][A^-] / [HA]$ 。酸の濃度が1 Mの時の電離度が1 %だったなら、残り99%の酸分子はHAのまま水に溶けている。平衡定数は、 $K = 0.01^2 / (1 - 0.01) \sim 0.0001$ と求められる。 $[H^+] = 0.01$ なので、**pHは2**である。酸の解離平衡の平衡定数の対数 $-\log_{10} K = 4$ を酸解離定数と呼ぶ。**酸解離定数が小さいほど(平衡定数が大きいほど)強い酸**と言える。

### pH=2の酸を100倍に薄めるとpHはいくつになる？

pHが2ということは、 $[H^+] = 0.01$ 。100倍に希釈すると、単純に100分の1の濃度になるか？

**弱酸:** 上の例では、平衡定数Kはそのままに、 $[HA]$ を1/100にすると、 $[H^+]$ は1/10になる。pHは**3**になる。

**強酸:** 強酸である塩酸の酸解離定数pKは-4、つまりKは $10^4$ にもなる。酸の濃度をxとし、pH=2、つまり $[H^+] = 0.01$ になるような濃度xを計算してみよう。

$K = [H^+][A^-] / [HA] = 0.01 \times 0.01 / (x - 0.01)$ より、xは約0.01となる。つまり、酸の濃度と、 $[H^+]$ の濃度はほぼ同じになる。なので、100倍に薄めると**pHは4**になる。

弱酸は、水で薄めると、それまで解離していなかった酸分子が解離しはじめるので、薄める効果が打ち消される。強酸ははじめからほぼ完全に解離しているので、希釈すると単純に薄まる。

## 中和

酸と塩基が過不足なく反応して、塩ができること。酸と塩基の(モル数×価数)が等しくなること。中性になることではない。弱酸と強塩基の反応では、中和しても中性にはならない。

(例) 酢酸 $CH_3COOH$ と水酸化ナトリウム $NaOH$ が中和すると $CH_3COONa$ 水溶液ができるが、酢酸の電離度が小さいため、 $H^+$ が十分供給されず、水素イオン濃度が下がって、中和点でややアルカリ性になる。(計算は略)

## 酸化と還元

酸化とは酸になること？

鉄が水と反応して酸化する(さびる)と酸化鉄 $Fe_2O_3$ (赤錆)

Naが水と反応すると酸化して $NaOH$ ！

### 酸化還元反応の例

鉄が錆びる。木が燃える。呼吸する。消化する。光合成。ナトリウムが水と反応する。電池が電流を生じる。単体が化合物になる。etc.

エネルギーを生み出す化学反応のほとんどが酸化還元反応。

酸化と還元は必ず同時に起こる。何かが錆びる時には、別の何かが還元されている。

鉄が錆びる時には、酸素が還元されて酸化物イオンになる。

### 酸化還元の三つの定義

- 酸素を得るのが酸化、酸素を失うのが還元

(例) Fe(単体)が酸素を得ると酸化されて $Fe_2O_3$ になる。

- 水素を失うのが酸化、水素を得るのが還元

(例) 酸化銅 $CuO$ とメタノール $CH_3OH$ が反応すると、酸化銅は還元されて銅単体 $Cu$ になり、メタノールは酸化されてホルムアルデヒド $HCHO$ になる。

- 電子を失うのが酸化、電子を得るのが還元

(例)  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

### 酸化剤と還元剤

酸化剤=ほかの物質を酸化する。      それ自身は還元される。

還元剤=ほかの物質を還元する。      それ自身は酸化される。



(s)は固相、(g)は気相、(aq)は水溶液を表す。

## 酸化数

単体に比べて、どれだけ電子を失ったかを示す。

酸化されると増加、還元されると減少する。

## 酸化数の決め方

- 単体の酸化数は0
- 酸素の酸化数は-2、ただし過酸化物では-1
- 水素の酸化数は+1、ただし金属水素化物では-1
- アルカリ金属の酸化数は+1、アルカリ土類は+2、ハロゲンは-1(酸化物の場合を除く)
- 分子やイオンにおいて、各原子に割り当てた酸化数の和が、その分子やイオンの電荷に等しくなるように定める。

HNO<sub>3</sub>の場合: 水素Hは酸化数+1、酸素Oは酸化数-2、全体で電気的中性なので、窒素Nの酸化数は+5となる。

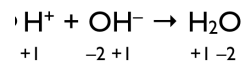
## 酸塩基反応と酸化還元反応

酸塩基反応は水素イオンと水酸化物イオンの反応(上述)。この反応では、酸化数は変化しないので、酸化も還元も起こらない。

酸化還元反応では、電子の受け渡しが起こり、結合状態が大きく変化するので、エネルギー変化も大きい。

## 半反応式

酸化剤あるいは還元剤の反応だけを示す化学反応式。(表10.1)



## 半反応式の書き方

- 酸化(還元)される物質だけの变化を書く。
- 酸素のバランスは水H<sub>2</sub>Oを書き加えて調節する。
- 水素のバランスはH<sup>+</sup>を書き加えて調節する。
- 最後に電子を加えて電荷を調節する。

## 実例

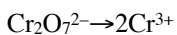
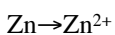
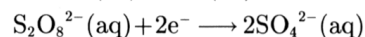
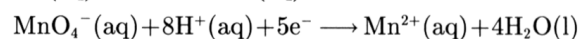
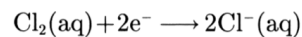
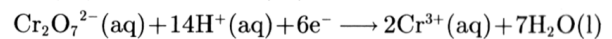
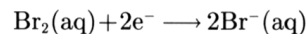
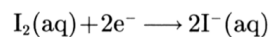
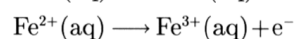
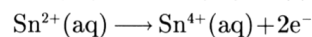
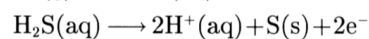
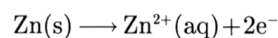


表 10.1 酸化剤・還元剤の例

### 酸化剤



### 還元剤



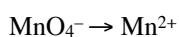
## 酸化還元反応式

酸化半反応式と、還元半反応式を合体させる。

酸化剤が受けとる電子数と、還元剤が放出する電子数が等しくなるように定数をかける。

例: 塩酸酸性のもとで、KMnO<sub>4</sub>(aq)とFeCl<sub>2</sub>(aq)を混ぜるとFeCl<sub>3</sub>(aq)ができる反応を書く。ただし、反応後、KMnO<sub>4</sub>(aq)のMnはMn<sup>2+</sup>になるものとする。

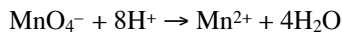
- まず、Mnの半反応式を書く。



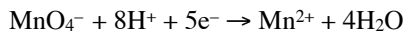
Mnの個数はつりあっている。酸素のバランスがとれていないので、水を書き足す。



今度は水素のバランスがとれていない! プロトンを加える。



左は酸化数の合計が+7、右は2。電子を加えて酸化数のバランスをとる。

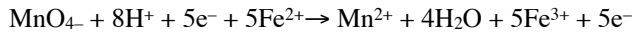


- 次に $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

こちらは酸素水素の過不足はない。単に酸化数のバランスがとれてないので、電子で調節する。



- Mnが還元される式が要する電子数と、Feが酸化されて出す電子数をつりあわせると、



これで酸化還元反応としては一応の完成。あとは反応しない $\text{K}^+$ と $\text{Cl}^-$ を左右に必要なだけ加える。

- $\text{K}^+$ と $18\text{Cl}^-$ を両辺に追加すると、



### 先週の練習問題と解答例

#### 練習問題1

化学反応  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$  の平衡定数は $K=4$ であった。この時、反応前のA、Bの濃度がそれぞれ4 M、1 Mだと、平衡でのABの濃度はどの程度になるか。

講義での例にならい、A、Bそれぞれ1Lと仮定します。4 M (4 mol/L)のA 1Lの中には分子Aが4モル含まれ、1 MのB 1Lの中にはB分子が1モル含まれます。これらを混ぜると2 Lの水溶液ができ、A、B分子のうち $x$ モルが反応してAB分子が生じるものとします。そして化学平衡の式 $K = [\text{AB}] / [\text{A}] [\text{B}]$ を組み立てます。混合後のAの濃度は $(4 - x)/2 \text{ mol/L}$ 、Bの濃度は $(1 - x)/2 \text{ mol/L}$ 、そして生成するABの濃度は $x/2 \text{ mol/L}$ 。これらを化学平衡の式に入れると、方程式 $4 = 2x / (4-x)(1-x)$ がえられます。式変形すると、 $2x^2 - 11x + 8 = 0$ 、この解(のうち意味のある方)は $x=0.86$ です。平衡濃度は $x/2 = 0.43 \text{ mol/L}$ です。(先週間違ったことを書いたような...)

#### 昨年度の期末試験の問題から抜粋(2012年2月実施)

問題3 ハードディスクは、回転する円盤上に、磁気で情報を記録する記録媒体である。文字や画像などの情報は、すべて0か1の値(ビット)に変換されて、円盤上に小さな磁化領域(磁化の向きで0か1かを区別する)として記録される。最新のハードディスク装置には数枚のディスクが入っていて、1枚あたり片面での記録容量は0.5テラバイト(1テラバイトは1兆バイト、1バイトは8ビット)にもなる。円盤上の、情報を記録できる面積は、片面で5000 mm<sup>2</sup>とされている。

- 個々のビットが正方形であると仮定し、1ビットを記録する面積の一辺の長さを求めよ。
- 1ビット分の面積に並ぶ原子の個数を推定せよ。ディスク表面は鉄原子(直径は125 pm (1pm = 10<sup>-12</sup> m))で覆われているものとする。

問題5 同じ体積の水、エタノール、イオン液体(融点が非常に低い、イオン結合性物質の液体)がそれぞれビンに密封されている。どれも無色透明である。ビンのふたを開けずに、家庭にある手近なものを使って、中身を見分ける方法を考えよ。