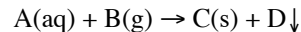
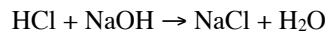
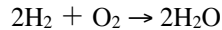


化学反応式



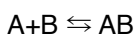
- 反応の前後で変化しないものは反応式には書かない。
- 左右の原子の個数が必ず一致する。物質は生成消滅しない。(そのように係数を決める)
- (s)、(l)、(g)はそれぞれ固液気相をあらわす。↓は沈殿(溶液中に固体生成)、↑は気体の発生を表す。これらの添え字は書かない場合もある。
- →の下に、加熱を意味する△や、触媒(反応で変化しないが、反応を助ける物質)を書く場合もある。
- 逆反応が無視できない反応(可逆反応)の場合は、 \rightleftharpoons を使う。

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)

化学反応式だけでは、反応する物質の量に関することが全くわからない。化学反応においては、化学平衡こそが最も重要な概念である。

水溶液の中での次のような反応を考える。



この反応では、A、B分子はどちらも水に溶けているので、めったに衝突が起らないが、ひとたび衝突すると、ある確率で反応が起って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。反応が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。

右向きの反応は、Aの濃度[A]と表記。体積モル濃度を表す。単位はmol dm⁻³。)に比例して速くなる(衝突頻度が増える)し、Bの濃度[B]にも比例する。従って、右向きの反応が起る頻度は以下のようにかける。

$$r = k_{\text{右}}[\text{A}][\text{B}]$$

左向きも同じように、

$$r = k_{\text{左}}[\text{AB}]$$

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

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、

$$k_{\text{右}}[\text{A}][\text{B}] = k_{\text{左}}[\text{AB}]$$

が成り立つ。

$k_{\text{右}}/k_{\text{左}}$ をKと書くと、 $K = k_{\text{右}}/k_{\text{左}} = [\text{AB}]/[\text{A}][\text{B}]$ は実測できる。¹このKを平衡定数と呼ぶ。²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の濃度が変わった時にABが生成する量を推定できる。³

平衡は動的なつりあい状態。
静止状態ではない。

溶液内反応

化学平衡

$$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$$

平衡定数

$$K = \frac{[\text{AB}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

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

¹ 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

² 定数とは言っても、同じ温度・圧力ではAやBの濃度に依存しないという意味である。温度や圧力でKは変動する。

³ 化学反応式だけでは、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、物質については何も教えてくれない。

濃度がどちらも1 M (1 mol/L)のA,B水溶液それぞれ1 Lを混ぜて、反応後にABが0.5 mol生じたとしよう。(混ぜることで、水の量が増えていることに注意) 反応前には1 molあったA,Bのうち、0.5 molがABを作るのに消費されたので、残るA,Bは0.5 molずつで、その濃度は0.25 M。反応生成物のABの濃度も0.25 M。これらを平衡定数の式に入れると平衡定数 K は_____ [L/mol]と求まる。この K を使えば、反応前の濃度が変化した場合のABの生成量もわかる。(→練習問題1)

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、水中のNaClと同じように、 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 $K_w=1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 。⁴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。3種類の定義がある。

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。

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。

⁴ 化学平衡定数 K と同じく、 K_w も温度・圧力で変化する。

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。(→練習問題2)

酸塩基反応の本質

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、Cl⁻とNa⁺はどちらも電離していて、反応生成物(食塩水)の中と何も変化していないから。

しかし、ルイスは、酸塩基反応の本質をさらに深く考察し、特定の元素(水素)に依存しない、酸塩基の定義を考案した。

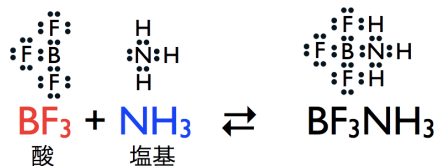
ルイスの定義

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。

塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の反応の本質は、H⁺とOH⁻の反応だと言った。では、HとOHの間で、実際にやりとりされているのは何か?それは電子対である。

そこで、ルイスは、電子対をうけわたす反応を一般的に、酸塩基反応と呼ぶことにした。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。



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, HNO₃, NaOH

二価: H₂SO₄, Ca(OH)₂

三価: H₃PO₄

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 H₂CO₃)

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。

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

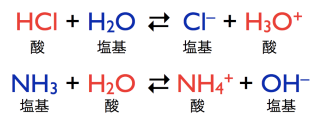
強酸は電離度が1に近く、弱酸はそれより桁違いに小さい。

酸解離定数

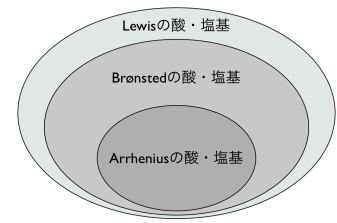
弱酸HAの解離平衡 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ を考える。平衡定数は $K = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$ 。酸の濃度が1 Mの時の電離度が1%だったなら、残り99%の酸分子はHAのままで水に溶けている。平衡定数は、 $K = 0.01^2 / (1 - 0.01) \sim 0.0001$ と求められる。 $[\text{H}^+] = 0.01$ なので、この時のpHは2である。酸の解離平衡の平衡定数の対数 $-\log_{10} K = 4$ を酸解離定数と呼ぶ。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。

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・塩基の概念が拡張された



pH=2の酸を100倍に薄めるとpHはいくつになる？

弱酸の場合：上の例では、平衡定数Kをそのままにして、[HA]を1/100にすると、[H⁺]は1/10になる。pHは3になる。

強酸の場合：強酸の酸解離定数pKは-4、つまりKは10⁴にもなる。酸の濃度をxとし、pH=2、つまり[H⁺]=0.01になるような濃度を計算してみよう。

$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 0.01 \times 0.01 / (x - 0.01)$ 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。

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CH₃COOHと水酸化ナトリウムNaOHが中和するとCH₃COONa水溶液ができるが、酢酸の電離度が小さいため、CH₃COO⁻ + H⁺ ⇌ CH₃COOH という平衡で、CH₃COO⁻ イオンが水中の H⁺を奪って CH₃COOHに戻ってしまう。そのため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。

先週の練習問題と解答例

練習問題

FrF(フッ化フランシウム)の場合、Fr⁺とF⁻のイオン半径はそれぞれ0.18nmと0.13nmで、陰イオンのほうがかなり小さい。限界イオン半径比の考え方にもとづき、FrFの結晶構造を予測せよ。

イオン半径比は $0.13/0.18 = 0.72$ 。CsCl型の限界イオン半径比0.732よりは少し小さいので、FrFがCsCl型になると、陽イオン同士が接触することになり都合が悪い。そのため、限界イオン半径比がより小さいNaCl型の結晶構造になると思われる。なお、Frは極めて半減期が短く、最も希少な放射性元素の一つなので、実際には結晶が作れるほどの量を手にいれるのは不可能である。