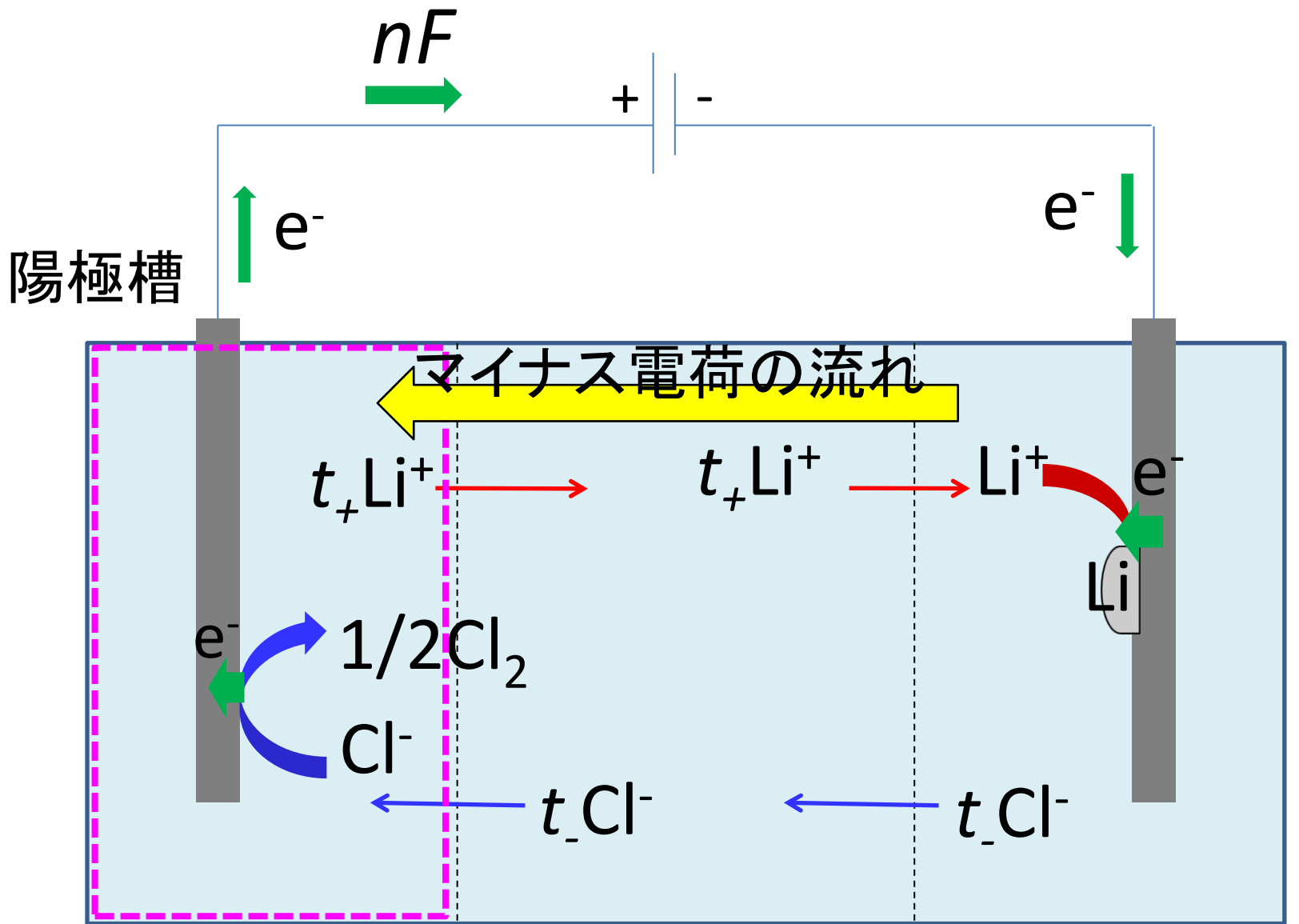


前回の演習問題の解説



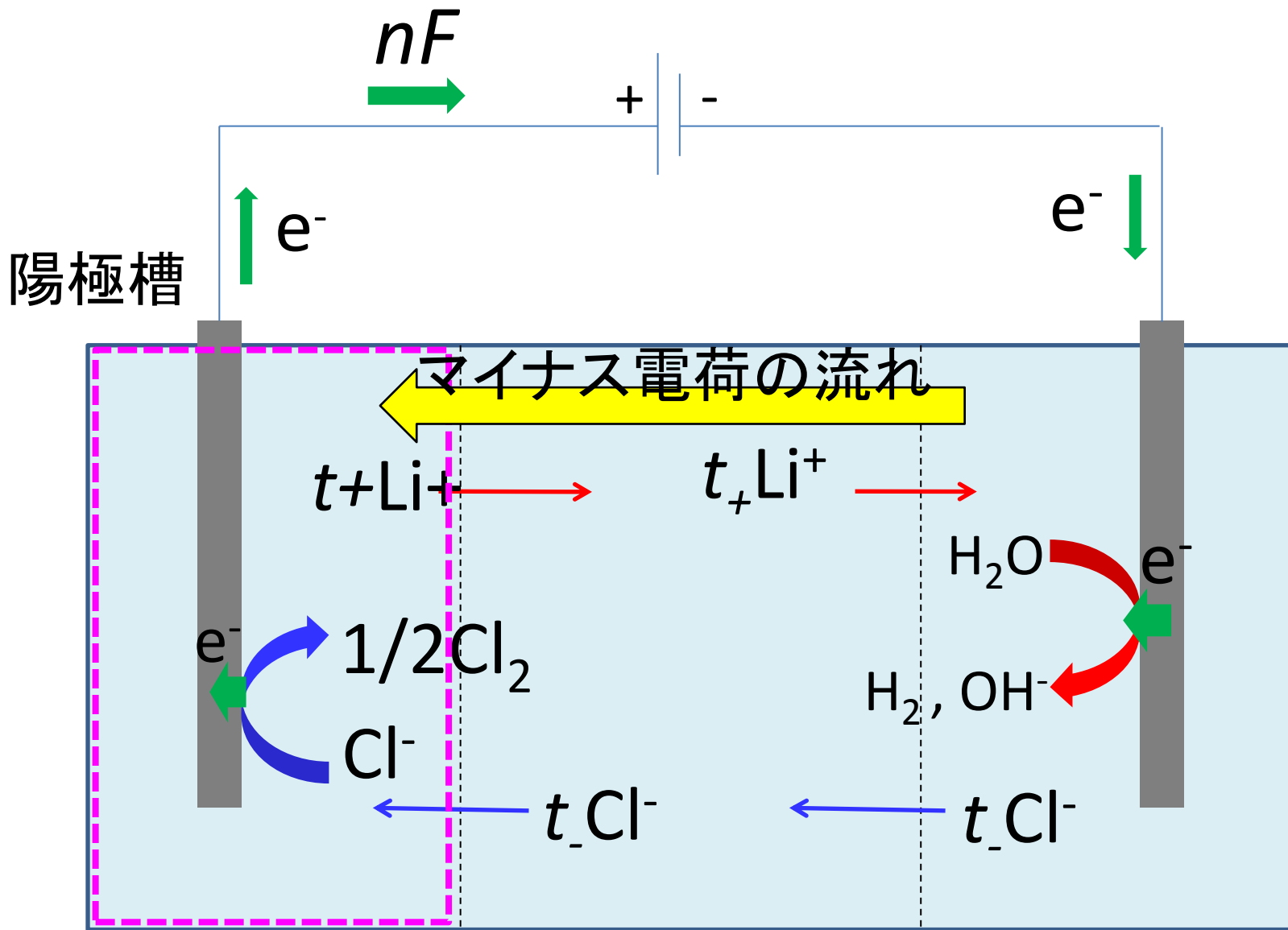


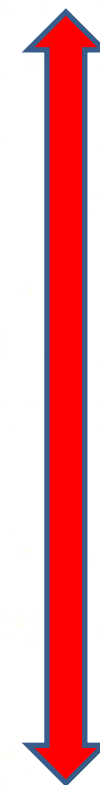


表 10-1 標準電極電位 (25°C)

| 電 極 | 電 極 反 応 | E° (V) |
|---|--|---------------|
| Li Li ⁺ | Li ⁺ + e → Li | -3.045 |
| K K ⁺ | K ⁺ + e → K | -2.925 |
| Ca Ca ²⁺ | Ca ²⁺ + 2e → Ca | -2.866 |
| Na Na ⁺ | Na ⁺ + e → Na | -2.714 |
| Mg Mg ²⁺ | Mg ²⁺ + 2e → Mg | -2.363 |
| Al Al ³⁺ | Al ³⁺ + 3e → Al | -1.662 |
| Zn Zn ²⁺ | Zn ²⁺ + 2e → Zn | -0.763 |
| Fe Fe ²⁺ | Fe ²⁺ + 2e → Fe | -0.440 |
| Cd Cd ²⁺ | Cd ²⁺ + 2e → Cd | -0.403 |
| Ag AgI (s), I ⁻ | AgI + e → Ag + I ⁻ | -0.151 8 |
| Sn Sn ²⁺ | Sn ²⁺ + 2e → Sn | -0.140 |
| Pb Pb ²⁺ | Pb ²⁺ + 2e → Pb | -0.126 |
| Fe Fe ³⁺ | Fe ³⁺ + 3e → Fe | -0.036 |
| Pt, H ₂ H ⁺ | 2H ⁺ + 2e → H ₂ | 0 |
| Ag AgBr, Br ⁻ | AgBr + e → Ag + Br ⁻ | +0.071 3 |
| Pt Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ | Sn ⁴⁺ + 2e → Sn ²⁺ | +0.15 |
| Ag AgCl (s), Cl ⁻ | AgCl + e → Ag + Cl ⁻ | +0.222 5 |
| Cu Cu ²⁺ | Cu ²⁺ + 2e → Cu | +0.337 |
| Pt, I ₂ I ⁻ | I ₂ + 2e → 2I ⁻ | +0.535 5 |
| Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺ | Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺ | +0.771 |
| Hg Hg ₂ ²⁺ | Hg ₂ ²⁺ + 2e → Hg | +0.789 |
| Ag Ag ⁺ | Ag ⁺ + e → Ag | +0.799 1 |
| Pt Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺ | 2Hg ²⁺ + 2e → Hg ₂ ²⁺ | +0.920 |
| Pt, Br ₂ Br ⁻ | Br ₂ + 2e → 2Br ⁻ | +1.065 2 |
| Pt, Cl ₂ Cl ⁻ | Cl ₂ + 2e → 2Cl ⁻ | +1.359 5 |

起こりにくい

起こりやすい



還元反応

酸化反応

起こりやすい

起こりにくい

陽極槽におけるLi⁺の減少量とした場合

$$n = 0.6720/42.392$$

$$= 0.01585 = 0.05 \text{ (F)} \times t_+(\text{Li}^+)$$

$$t_+(\text{Li}^+) = 0.01585/0.050 = 0.317$$

陰極槽におけるLi⁺の減少量とした場合

$$n = 0.01585$$

$$= 0.05 - 0.05 \times t_+(\text{Li}^+)$$

$$t_+(\text{Li}^+) = (0.05-0.01585)/0.05 = 0.683$$

水の役割

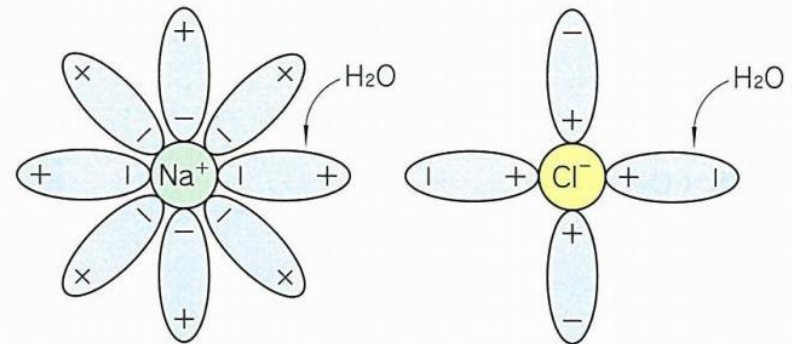
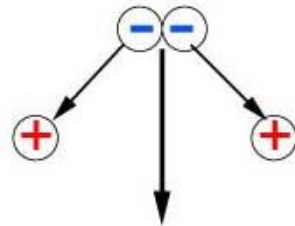
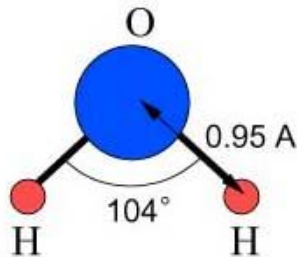
(1) 水の誘電率が大きい

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1q_2}{r^2} \quad (1)$$

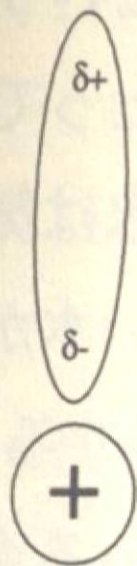
クーロンの法則

二つの電荷を帯びた粒子(荷電粒子)間に働く力の大きさは、二つの粒子の電荷(と)の積に比例し、粒子間の距離 r の二乗に反比例する。

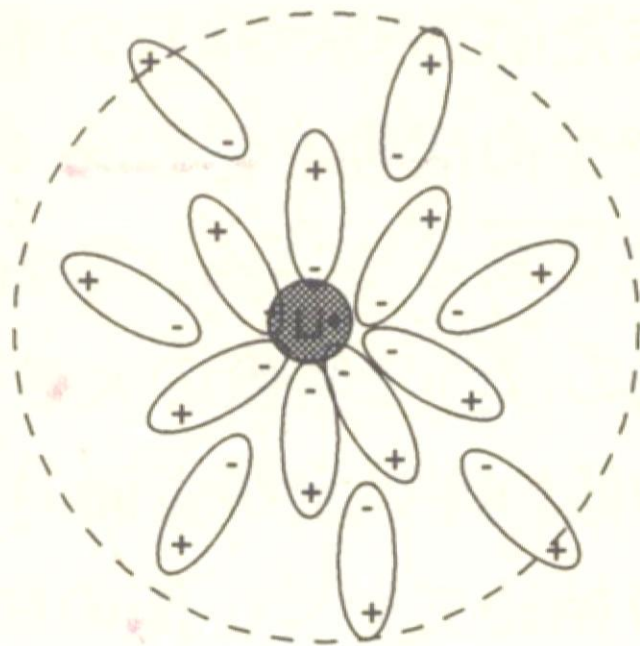
(2) 水和効果(イオン-双極子相互作用)



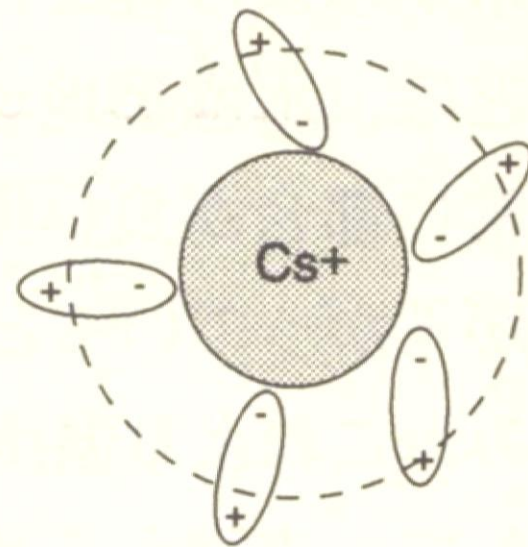
図II-9 水中のナトリウムと塩化物イオン



(a)



(b)



(c)

図3-9 イオンと双極子の結合(a)、リチウムイオンとセシウムイオンの水和の様子(b)、(c)

イオン単独の大きさはリチウムの方が小さいが、水和したとき(点線)はリチウムの方が大きくなる。(ただし右図では部分的な電荷の移動を意味する δ は省いてある)

典型元素の原子とイオンの大きさ (単位はnm)

黒数字：原子が結合するときの半径

赤数字：陽イオンが結合するときの半径

青数字：陰イオンが結合するときの半径

| 族 周期 | 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|---|--|--|--|-------------|--|---|-------------|
| 1 | H 0.030 | | | | | | | He 0.140 |
| 2 | Li 0.152 Li ⁺ 0.090 | Be 0.111 Be ²⁺ 0.059 | B 0.081 | C 0.077 | N 0.074 | O 0.074 O ²⁻ 0.126 | F 0.072 F ⁻ 0.119 | Ne 0.154 |
| 3 | Na 0.186 Na ⁺ 0.116 | Mg 0.160 Mg ²⁺ 0.086 | Al 0.143 Al ³⁺ 0.068 | Si 0.117 | P 0.110 | S 0.104 S ²⁻ 0.170 | Cl 0.099 Cl ⁻ 0.167 | Ar 0.188 |
| 4 | K 0.231 K ⁺ 0.152 | Ca 0.197 Ca ²⁺ 0.114 | Ga 0.122 Ga ³⁺ 0.076 | Ge 0.123 Ge ⁴⁺ 0.067 | As 0.121 | Se 0.117 Se ²⁻ 0.184 | Br 0.114 Br ⁻ 0.182 | Kr 0.202 |
| 5 | Rb 0.247 Rb ⁺ 0.166 | Sr 0.215 Sr ²⁺ 0.132 | In 0.163 In ³⁺ 0.094 | Sn 0.141 Sn ⁴⁺ 0.083 | Sb 0.145 | Te 0.137 Te ²⁻ 0.207 | I 0.133 I ⁻ 0.206 | Xe 0.216 |

表 3-3 水溶液中のイオンの移動加速 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10000$)

| 陽イオン | 移動速度 | 陰イオン | 移動速度 |
|------------------|------|---------------------|------|
| H^+ | 32.6 | OH^- | 17.7 |
| Li^+ | 3.4 | F^- | 4.9 |
| Na^+ | 4.4 | Cl^- | 6.8 |
| K^+ | 6.6 | ClO_3^- | 5.7 |
| Rb^+ | 6.9 | ClO_4^- | 6.1 |
| Cs^+ | 6.9 | Br^- | 7.0 |
| NH_4^+ | 6.6 | I^- | 6.9 |
| Mg^{2+} | 4.7 | CO_3^{2-} | 6.3 |
| Ca^{2+} | 5.3 | SO_4^{2-} | 7.1 |
| Ba^{2+} | 5.7 | CrO_4^{2-} | 7.4 |
| Al^{3+} | 4.1 | PO_4^{3-} | 4.9 |

表 3-4 結晶イオン半径と水溶液中の水和イオン半径(水和数)

水のふしぎ, 山文社から引用

| イオン | 結晶中のイオン 半径/Å | 水和イオン半径 /Å | 平均水和数 | B-係数** |
|---|-----------------|---------------|-------|---------|
| Li ⁺ | 0.68 | 3.7 | 7 | +0.1495 |
| Na ⁺ | 0.97 | 3.3 | 5 | +0.0863 |
| K ⁺ | 1.33 | 2.5 | 4 | -0.0070 |
| Rb ⁺ | 1.52 | 2.4 | 3.5 | -0.030 |
| Cs ⁺ | 1.70 | 2.4 | 3.5 | -0.045 |
| NH ₄ ⁺ | 1.45 | 2.5 | 3.5 | -0.0074 |
| N(CH ₃) ₄ ⁺ | 3.47 | 3.5 | - | - |
| N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺ | 4.00 | 4.0 | - | - |
| N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺ | 4.52 | 4.5 | - | - |
| N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺ | 4.94 | 4.9 | - | - |
| H ⁺ (H ₃ O ⁺) | 1.40 | 2.8 | 11 | +0.069 |
| OH ⁻ (H ₂ O) | 1.45 | 2.8 | | +0.112 |
| Mg ²⁺ | 0.65 | 4.4 | 11 | +0.3852 |
| Ca ²⁺ | 0.99 | 4.2 | 10 | +0.285 |
| Ba ²⁺ | 1.35 | 4.1 | 9 | +0.220 |

H⁺とOH⁻はなぜ異常に速く動けるのか？

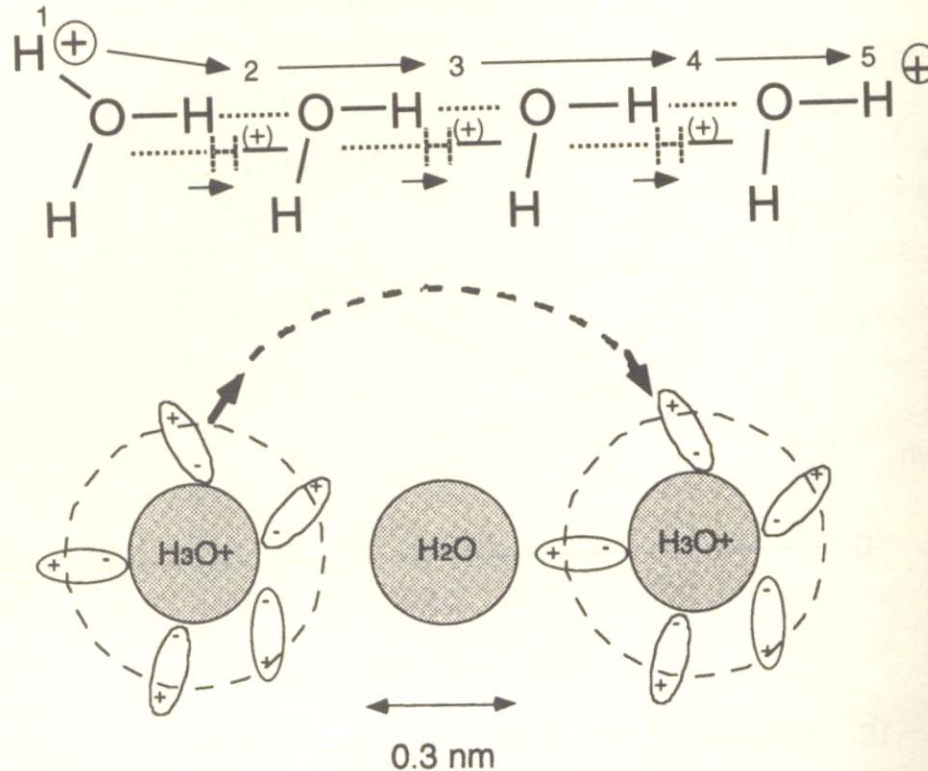


図 3-11 H⁺の移動のホッピングモデル。1の水素イオンは動かないが水素結合の僅かな移動だけで⊕の電荷は1→5へ途中のHを飛石にして移動できる。(上図)。通常の移動の場合(下図)

基礎電気化学(9)

~ 解離平衡と水素イオン濃度,
酸と塩基, 緩衝溶液 ~



2010-11-22



この授業で学ぶこと。

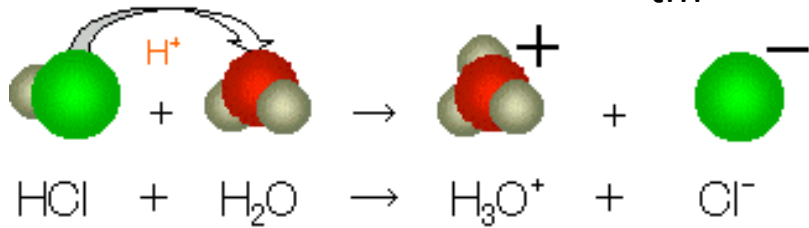
- 酸と塩基の定義
- 弱酸と強塩基の塩，強酸と弱塩基の塩の水溶液の性質
- 緩衝溶液

酸・塩基・塩の反応(1)

Web化学より引用

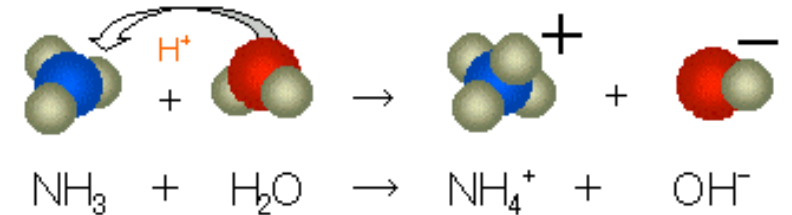
(1) アレーニウスの定義

<http://kminami373.hp.infoseek.co.jp/webkagaku/index.htm>



酸 + 水 → オキシウムイオン + 塩化物イオン

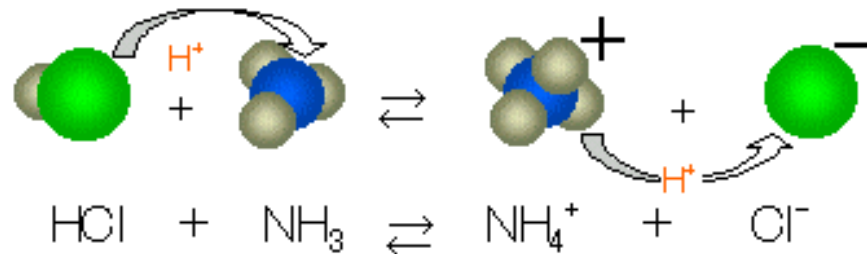
水溶液中でオキシウムイオン H_3O^+ (水素イオン H^+)を生じる物質。



塩基 + 水 → アンモニウムイオン + 水酸化物イオン

水溶液中で水酸化物イオン OH^- を生じる物質

(2) ブレンステッドの定義



酸 + 塩基 → アンモニウムイオン + 塩化物イオン

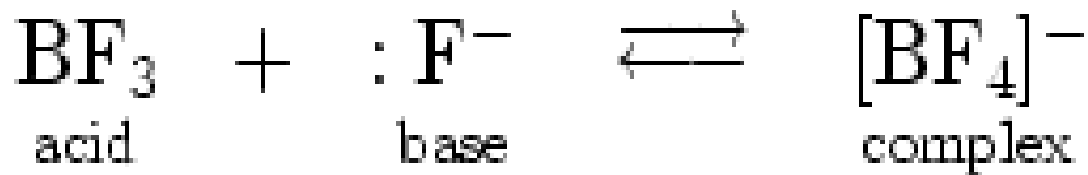
塩化水素 + アンモニア ← 酸 + 塩基

H^+ を与える分子やイオンが酸であり、 H^+ を受け取る分子やイオンが塩基である。

酸・塩基・塩の反応(2)

(3) ルイスの定義

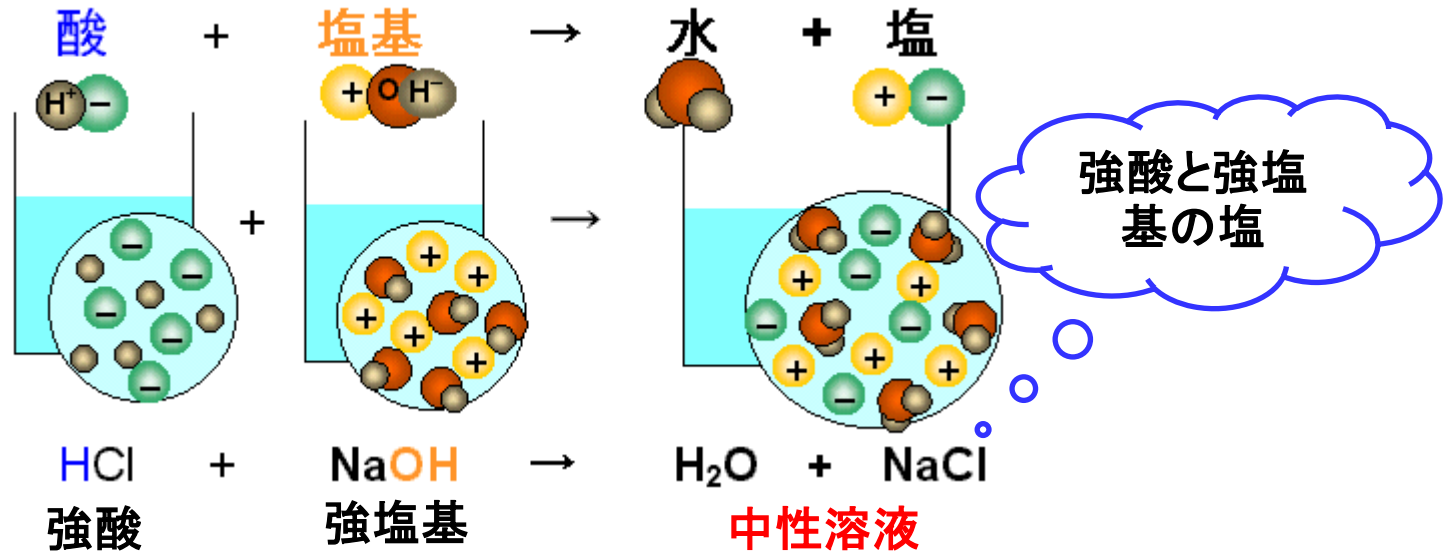
酸は電子対を受け取るあらゆる物質であり、塩基は電子対を供与するあらゆる物質である。



(1) 塩と化学平衡

Web化学より引用

<http://kminami373.hp.infoseek.co.jp/webkagaku/index.htm>



(1) 強酸と強塩基の塩 (NaCl: HCl + NaOH)

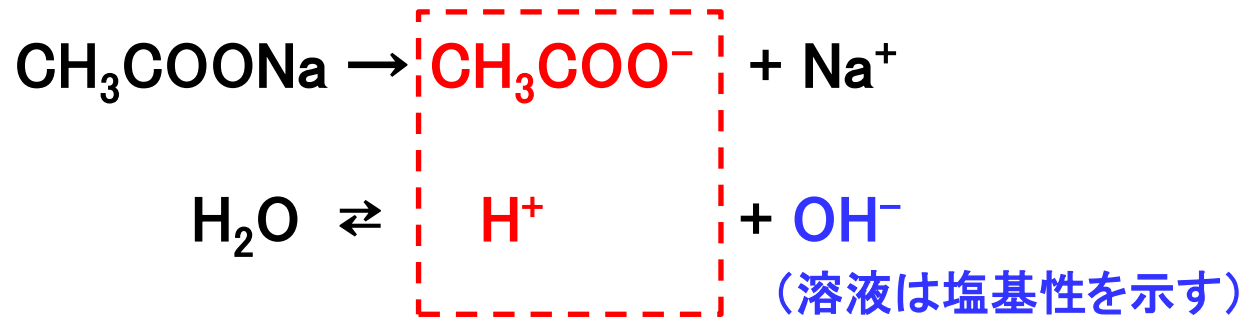
(2) 弱酸と強塩基の塩 (CH₃COONa: CH₃COOH + NaCl)

(3) 強酸と弱塩基の塩 (NH₄Cl: HCl + NH₃)

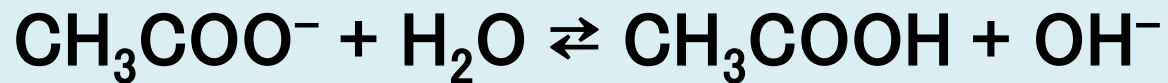
(4) 弱酸と弱塩基の塩 (CH₃COONH₄: CH₃COOH + NH₃)

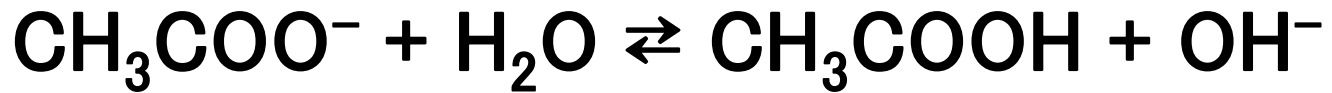
(2) 弱酸と強塩基の塩 (CH_3COONa : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$)

酢酸ナトリウム CH_3COONa の加水分解



一部が反応して CH_3COOH 分子となる。
一つにまとめると。





| | | | |
|-----|----------|------|------|
| 溶解前 | c | 0 | 0 |
| 平衡時 | $c(1-h)$ | ch | ch |

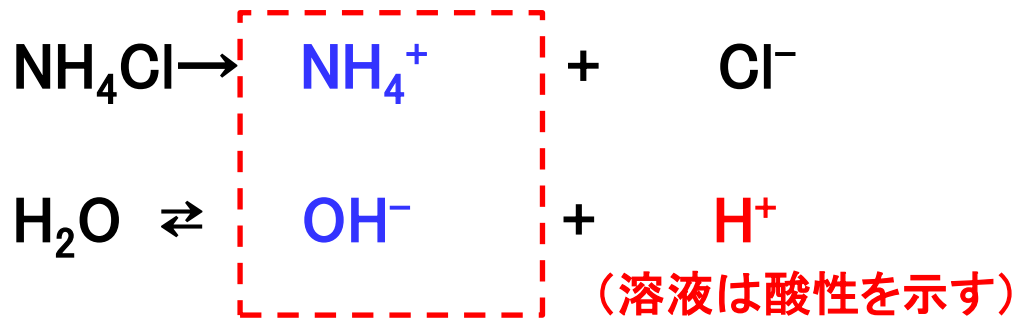
$$K_h \text{ (加水分解定数)} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{ch \times ch}{c(1-h)} \doteq ch^2$$

$$\therefore h = \sqrt{K_h/c} \quad K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[\text{OH}^-] = ch = \sqrt{K_h c} = \sqrt{(K_w c) / K_a}, \quad [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = \sqrt{(K_a K_w) / c}$$

(3) 強酸と弱塩基の塩 (NH_4Cl : $\text{HCl} + \text{NH}_3$)

塩化アンモニウム NH_4Cl の加水分解



一部が反応して NH_3 と H_2O 分子となる。
一つにまとめると。





| | | | |
|-----|----------|------|------|
| 溶解前 | c | 0 | 0 |
| 平衡時 | $c(1-h)$ | ch | ch |

$$K_h \text{ (加水分解定数)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{ch \times ch}{c(1-h)} \div ch^2$$

$$\therefore h = \sqrt{(K_h/c)} \quad K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = K_w/K_b$$

$$[\text{H}^+] = ch = \sqrt{(K_h c)} = \sqrt{((K_w c)/K_b)}, \quad [\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = \sqrt{((K_b K_w)/c)}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 \text{ (一定値を水のイオン積という)}$$

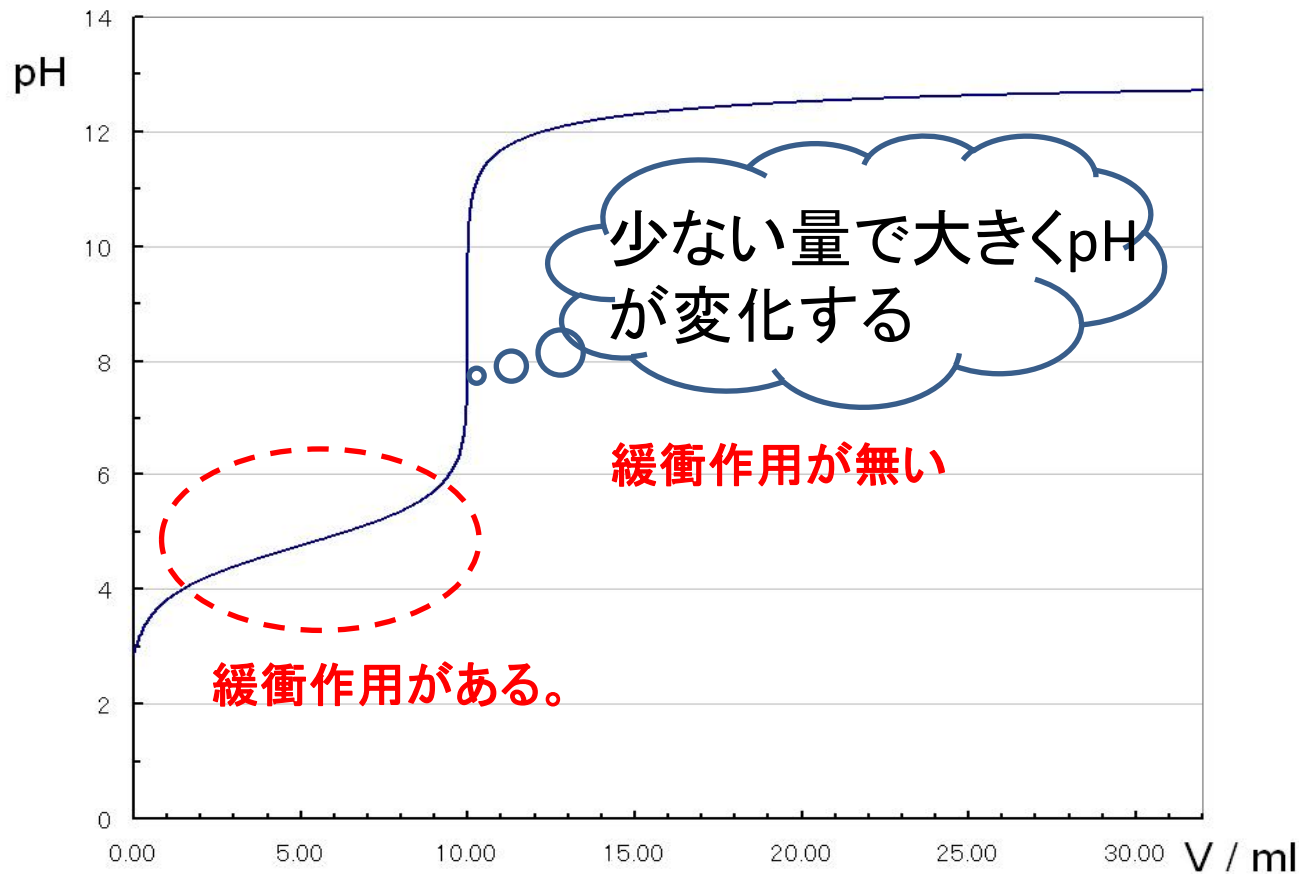
$$pH = -\log [H^+], \quad [H^+] = 10^{-pH} \text{ (mol/l)}$$

身近な物質のpH

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| [H ⁺] (mol/l) | 10 ⁻¹ | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹⁴ |
| [OH ⁻] (mol/l) | 10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻⁹ | 10 ⁻⁸ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 10 ⁰ |
| 生活の中のpH | レモン トイレ洗剤 | りんご | みかん | すいか | しょうゆ | だいこん | 牛乳 | | 虫さされ薬 | セッケン水 | | パイプ洗浄剤 | | |
| 人体中のpH | 胃液 | 酢 | ソース | | 尿 | | 血液 | なみだ | | | | 植物の灰を入れた水 | | |
| [比較] 0.1mol/l 水溶液のpH | HCl | | CH ₃ COOH | | | | NaCl | | | | NH ₃ | | NaOH | |

緩衝溶液(1)

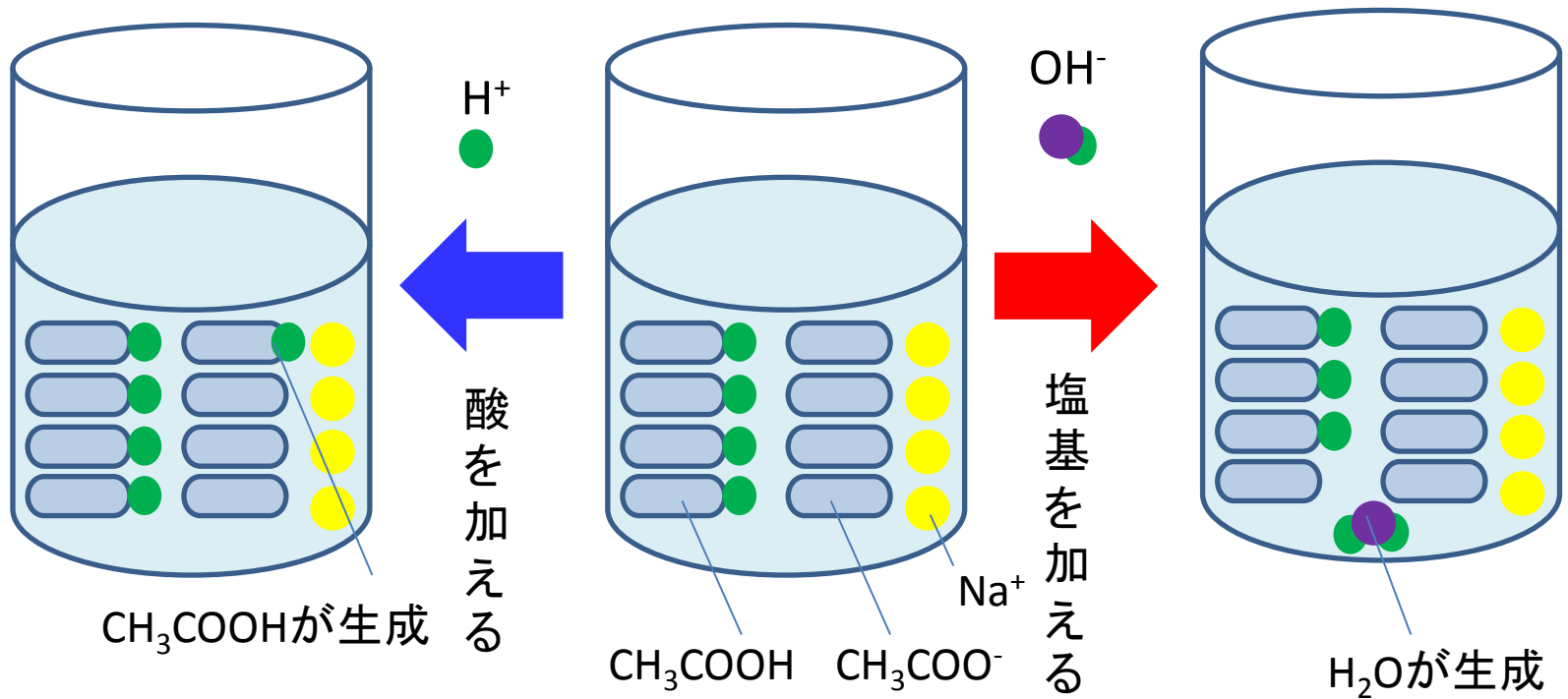
酸・塩基の水溶液を少量加えても、pHがほとんど変化しない溶液。



0.1mol/l酢酸10mlを0.1mol/l水酸化ナトリウムで滴定

緩衝溶液(2)

・弱酸とその塩 あるいは 弱塩基とその塩



緩衝溶液(3)

・ CH_3COOH の溶液(C_a)にその塩の酢酸ナトリウム(C_s)を加えた場合の水溶液の水素イオン濃度？

解離平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

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

変形すると,

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

酢酸ナトリウム CH_3COONa はほとんど完全に解離しているので

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s$$

酢酸はほとんど解離していないので,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$$

$$\text{したがって, } [\text{H}^+] = K_a C_a / C_s$$

練習問題4-1

0.1 mol/Lの酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度を求めよ。ただし、酢酸の $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{((K_a K_w)/c)} \text{より,}$$

$$\begin{aligned} K_a &= 1.75 \times 10^{-5}, K_w = 1.0 \times 10^{-14}, \\ 0.1 \text{ mol/Lを代入すると,} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{(1.75 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}/0.1)} \\ &= 1.32 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

練習問題4-2

pHが6である緩衝溶液を作るには、酢酸ナトリウムと酢酸の濃度をどのような割合に混合すればよいか。ただし、酢酸の $K_a = 10^{-4.7}$

$$[H^+] = K_a C_a / C_s \text{ より } C_a / C_s = [\text{酢酸濃度}] / [\text{酢酸ナトリウム濃度}] = [H^+] / K_a = 10^{-6} / 10^{-4.7} = 10^{-1.3} = 0.05$$

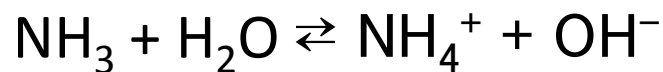
つまり、 $[\text{酢酸濃度}] = 0.05[\text{酢酸ナトリウム濃度}]$
酢酸ナトリウムの濃度が酢酸の20倍必要

小テスト4-2

アンモニアの溶液(C_b)にその塩の塩化アンモニウム(C_s)を加えた場合の水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$, 水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ を K_b , K_w , C_b , C_s などを用いて表しなさい?

ヒント

解離平衡



$$K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$$

加水分解平衡



$$K_h = [NH_3][H^+]/[NH_4^+]$$