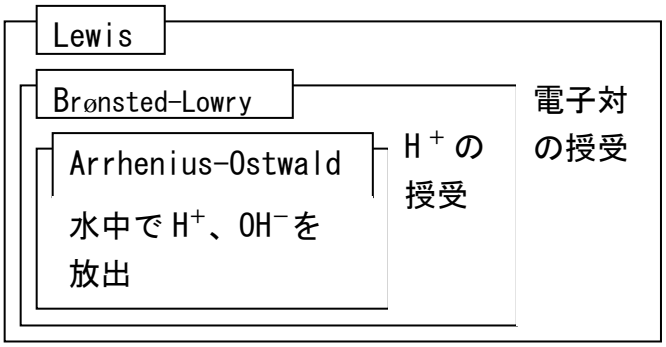
酸塩基、錯形成、酸化還元平衡

(2005. 10. 7, 13.)

1. 酸塩基平衡

1.1 酸塩基の概念

(1)Arrhenius-Ostwald の概念
　酸　：水中で水素イオンを生じる物質
　塩基：水中で水酸化物イオンを生じる物質
(2)Brønsted-Lowry の概念
　酸(Brønsted 酸)：水素イオンを供与できる物質
　塩基(Brønsted 塩基)：水素イオンを受容できる物質
(3)Lewis の概念
　酸　：電子対を受容できる物質
　塩基：電子対を供与できる物質
と定義された。



(1)、(2)、(3)の順に酸塩基の概念が広くなっている。一般に 2 の概念に属するものを単に酸塩基ということが多い。また、錯形成は(3)の概念に包含される、広義には酸塩基反応の一つである。

注意　特にことわりのない限り水中での話である。

1.2 Brønsted-Lowry(BL)の概念に基づく酸塩基平衡

BL 概念では、共役酸塩基の概念を導入する。

$$HA + B = A + BH \qquad (1)$$

ここで、A は HA の共役塩基、BH は B の共役酸、逆に HA は A の共役酸、B は BH の共役塩基とよぶ。たとえば、水中での酸解離の場合、

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+ \qquad (2)$$

となり、水が Brønsted 塩基としてはたらいていることがわかる。したがって、酸や塩基としての相対的な強さは一定であるが、絶対的な強さは溶媒によって変化する。たとえば、過塩素酸は水中では完全に解離する強酸であるが硫酸中ではわずかに解離するのみである。

酸 HA が、水中で H_3O^+より強い酸であるとすると、式２の平衡は完全に右に移行する。したがって、水中での酸の強さは、H_3O^+の酸としての強さを越えることができない（水平化効果）。塩酸、硝酸、過塩素酸などいわゆる強酸といわれるものにも本質的には酸としての強さの違いがあるが、水中では水平化効果のために同じ強さ(H_3O^+の酸としての強さ)になってしまう。塩基の場合も同じであり、水中では OH^-の強さを越えることはない。（これらのことは、水だけでなくすべての溶媒について一般的にいえることである）

酸あるいは塩基の強さは、定量的には、酸解離定数(K_a)で表される。

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (3)$$

塩基の強さは、その共役酸の酸解離定数から定量的に知ることができる。また、次式の平衡定数からも知ることができる。

$$A + H_2O = HA + OH^- \qquad (4)$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A]} \qquad (5)$$

式 3、5 から

$$K_aK_b=[H_3O^+][OH^-]=K_w \qquad (6)$$

となる。K_wを水のイオン積という（25°C で 1.008×10^{-14}であり、温度上昇により増加する）。

次の各式を用いて連立方程式を解くことで、すべての溶存化学種の平衡濃度を知ることができる。

酸解離定数
イオン積
電荷均衡式（正電荷と負電荷の濃度はつり合わなければならない）
質量均衡式（反応の前後で物質量は変化しない）

例題 1

1.0×10^{-3} M、1.0×10^{-5} M、1.0×10^{-7} M、1.0×10^{-9} M の HCl 水溶液の水素イオン濃度を求めよ。ただし、これらの濃度での HCl は完全解離である。

解答

電荷均衡式： $[H^+]=[OH^-]+[Cl^-]$

$[OH^-]=K_w/[H^+]$を代入して解くと、

HCl 濃度	$[H^+]$
1.0×10^{-3} M	1.0×10^{-3} M
1.0×10^{-5}M	1.0×10^{-5}M
1.0×10^{-7}M	1.6×10^{-7}M
1.0×10^{-9}M	1.0×10^{-7}M (1.005×10^{-7}M)

例題 2

1.00×10^{-2} M(C_A)の酢酸(AcOH)水溶液中の全化学種の濃度を求めよ。ただし、酢酸の酸解離定数(K_a)は$10^{-4.76}$である。

解答　電荷均衡式　$[H^+]=[OH^-]+[AcO^-]$

質量均衡式　$C_A=[AcOH]+[AcO^-]$

酸解離定数　$K_a=[AcO^-]\ [H^+]/[AcOH]$　より、

$$[H^+]=K_w/[H^+]+K_aC_A/([H^+]+K_a) \qquad (7)$$

この$[H^+]$に関する三次方程式の解から求めることができる。どうしてもこのような多次方程式を解く必要があるときには、Newton 法などを用いて解を求めることができるが、多くの場合適切な近似により二次以下の方程式にしてから解くことができる。

この場合には、$[OH^-]$が$[AcO^-]$に比べてはるかに小さいと考えられるので、式 7 の右辺第 1 項を無視することにより解を求める。

その結果、

$[H^+]=4.08\times10^{-4}$M

$[OH^-]=2.45\times10^{-11}$M

$[AcO^-]=4.08\times10^{-4}$M

$[AcOH]=9.59\times10^{-3}$M

を得る。先の近似($[AcO^-]\gg[OH^-]$)が正しかったことがわかる。

練習問題 1

1.00M リン酸水溶液に含まれるすべてのイオン種の濃度を求めよ。ただし、リン酸の酸解離定数は、pK_1=2.12、pK_2=7.21、pK_3=12.32 である。

酸塩基滴定

酸による塩基の滴定あるいは塩基による酸の滴定時の pH 変化は上の計算で追いかけることができる($pH=\log[H^+]$と仮定した場合)。

例題 3

0.1M　酢酸溶液を 1M　NaOH 溶液で滴定した。当量点での pH を求めよ。

解答　当量点では体積がはじめの 1.1 倍になる。したがって、0.091M の酢酸ナトリウム溶液の pH を求めれば

よい。

電荷均衡式　$[Na^+]+[H^+]=[OH^-]+[AcO^-]$　に置換を行い整理すると、

$$[H^+]^3+(K_a+C_A)\ [H^+]^2-K_w[H^+]-K_aK_w=0$$

を得る。pH は、中性近傍であると考えられるので、仮に$[H^+]=1\times10^{-7}$とすると、第一項、第三項は10^{-21}オーダー、それに対して他は 3 桁以上大きいとなる。そこで、第二項と第四項だけを残して他を無視すると、

$[H^+]=[K_aK_w/(K_a+C_A)]^{1/2}$となり、$[H^+]=1.38\times10^{-9}$、pH=8.86 となる。

練習問題 2

半当量点では、$[HA]=[A^-]$が成り立つと考え、$pH=pK_a$の近似から K_aの値が求められるとすることが多い。しかし、厳密には正しくない。$pK_a=2$、$C_A=0.1$ M のとき、半当量点の pH はどれだけか。また、近似が最もよいのはどういうときか。

滴定曲線（図 1）を見ると、$pH=pK_a$付近で塩基の添加による pH 変化が小さくなっている。これを pH 緩衝とよぶ。緩衝指数（β）を次式で定義する。

$$\beta=\frac{dC_B}{dpH} \qquad (8)$$

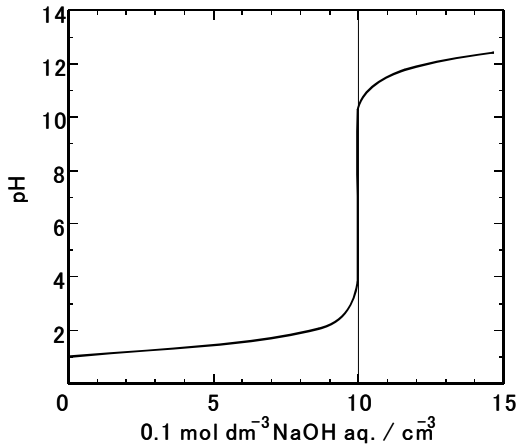
たとえば、HCl を NaOH で滴定したときを考えると、電荷均衡式より

$$C_B+[H^+]=[OH^-]+C_A$$
$$=K_w/[H^+]+C_A$$

$$\frac{dC_B}{dpH}=\frac{-K_w}{[H^+]^2}-1 \quad と$$

$$dpH=-\frac{d[H^+]}{2.3[H^+]} \quad より$$

$$\beta=\frac{2.3(K_w+[H^+]^2)}{[H^+]} \qquad (9)$$



となる。したがって、最小のβは、$[H^+]=10^{-7}$M のときに得られる。これは、HCl-NaOH の滴定曲線から明らかである。

1.3 *Debye-Hückel* 理論による活量補正

以下の計算では簡単のために、平衡定数はモル濃度で表されるものとするが、熱力学的には活量で表されるべきである。簡単な活量補正の方法は Debye-Hückel 理論によるものであり、非常に希薄な溶液では活量係数は次式で表される：

$$-\log\gamma=Az^2\sqrt{I}=0.51z^2\sqrt{I} \qquad (10)$$

と書くことができる。これを Debye-Hückel の limiting law という。溶液のイオン強度が高く、limiting law が成り立たない場合、以下のような拡張 Debye-Hückel limiting law が適応される:

$$-\log\gamma=\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \qquad (11)$$

ここで、A と B は定数であり、25℃の水溶液ではそれぞれ 0.51、3.3×10^7 である。a は、イオン径パラメーターであり多くのイオンについて約 3～6Å である。I は無次元のイオン強度である。a が 3Å のイオンについては、Ba～1 とすることができる。非常に希薄な溶液では分母の $\sqrt{I}$ が無視できるので、式 11 は式 10 と一致する。

例題 1　(1)　0.001M の LiCl 溶液中の Li^+と Cl^-の活量係数を式 10 および式 11 から求めよ。

(2)　0.01M の KCl を含む 0.001M LiCl 溶液中の Li^+と Cl^-の活量係数を式 10 および式 11 から求めよ。

ただし、Li^+とCl^-の a はそれぞれ 6Å、3Å である。

解答

(1)　I=0.001　　11 式より、$-\log\gamma_{Li}$=0.0152、γ_{Li}=0.966、$-\log\gamma_{Cl}$=0.0156、γ_{Cl}=0.965

10 式より、$-\log\gamma_{Li}=-\log\gamma_{Cl}$=0.0161、　$\gamma_{Li}=\gamma_{Cl}$=0.964

(2)　I=0.011　　11 式より、$-\log\gamma_{Li}$=0.0443、γ_{Li}=0.903、$-\log\gamma_{Cl}$=0.0485、γ_{Cl}=0.894

10 式より、$-\log\gamma_{Li}=-\log\gamma_{Cl}$=0.0535、　$\gamma_{Li}=\gamma_{Cl}$=0.884

練習問題 3

(1)　0.001M　Na_2SO_4溶液中のNa^+(4Å)とSO_4^{2-}(4Å)の活量係数を求めよ。

(2)　0.01M　Na_2SO_4を含む 0.001M $Al_2(SO_4)_3$溶液中のAl^{3+}(9Å)とSO_4^{2-}の活量係数を求めよ。(ただし、Al^{3+}は加水分解しないものとする)

一般に、limiting law は、価数の小さなイオンほどよく成り立つ。1 価のイオンでは、limiting law を用いて、イオン強度 0.05 までであれば log 単位で±0.02 の正確さで活量係数を計算できる。3 価のイオンでは同じ正確さの活量係数はイオン強度 0.005 以下のときにしか得られない。

熱力学的平衡定数を用いてモル濃度に基づく計算をするときには、熱力学的平衡定数にイオン強度の補正を加えてからモル濃度基準の平衡定数に変換してから計算をするとよい。

Ba～1 のとき、

$$-\log\gamma = \frac{0.51z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (12)$$

が成立するので、

$$aA^{Z_A} + bB^{Z_B} = cC^{Z_C} + dD^{Z_D} \qquad (13)$$

の平衡定数について、以下の関係が成り立つ

$$\begin{aligned} \mathrm{p}K &= \mathrm{p}K + c\log\gamma_C + d\log\gamma_D - a\log\gamma_A - b\log\gamma_B \\ &= \mathrm{p}K + 0.51\left(az_A{}^2 + bz_B{}^2 - cz_C{}^2 - dz_D{}^2\right)\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \end{aligned} \qquad (14)$$

練習問題 4

リン酸の熱力学的酸解離定数は、$\mathrm{p}K_1$=2.12、$\mathrm{p}K_2$=7.21、$\mathrm{p}K_3$=12.32 である。　I=0.1 のとき、濃度酸解離定数はどれだけか。

また、アンモニウムイオンの酸解離定数 $\mathrm{p}K_a$=9.24 はイオン強度によってどのように変化するか。

2. 錯形成平衡

錯形成平衡は、次のいずれかの平衡式で表される。

$M+L = ML$　　K_1

$ML+L = ML_2$　　K_2

$ML_2+L = ML_3$　　K_3

:

$M+L = ML$　　β_1

$M+2L = ML_2$　　β_2

$M+3L = ML_3$　　β_3

:

K_1、K_2、K_3を逐次生成定数、β_1、β_2、β_3を全生成定数とよぶ。

平衡濃度の計算は、基本的に酸塩基の場合と同じである。

例題 5

Cu(II)と NH_3 間の逐次生成定数は、$K_1=10^{4.31}$、$K_2=10^{3.67}$、$K_3=10^{3.04}$、$K_4=10^{2.30}$ である。NH_3 の平衡濃度 $[NH_3]=0.01M$ のとき Cu(II)の溶存化学種の存在比を求めよ。

解答　$Cu(II)_{total}=[Cu]+[Cu(NH_3)]+[Cu(NH_3)_2]+[Cu(NH_3)_3]+[Cu(NH_3)_4]$

$$=[Cu]+\beta_1[Cu][NH_3]+\beta_2[Cu][NH_3]^2+\beta_3[Cu][NH_3]^3+\beta_4[Cu][NH_3]^4$$

$$=[Cu]\underline{(1+\beta_1[NH_3]+\beta_2[NH_3]^2+\beta_3[NH_3]^3+\beta_4[NH_3]^4)}=[Cu]A$$

したがって、存在比は、

Cu　　：　$1/A=3.09\times10^{-6}$

$Cu(NH_3)$　：　$\beta_1[NH_3]/A=6.31\times10^{-4}$

$Cu(NH_3)_2$：　$\beta_2[NH_3]/A=2.95\times10^{-2}$

$Cu(NH_3)_3$：　$\beta_3[NH_3]/A=0.324$

$Cu(NH_3)_4$：　$\beta_4[NH_3]/A=0.646$

練習問題 5

Co(II)のヒドロキソ錯体($Co(OH)^+$)の生成定数は $10^{4.1}$ である。Co(II)の 50%が水和錯体、残りの 50%がヒドロキソ錯体として存在する pH を求めよ。

多くの場合、金属イオンは目的配位子以外の配位子と錯形成していたり、目的配位子は他の金属イオンに配位したり酸塩基平衡に関与していたいする。もちろん、すべての平衡定数が既知であれば計算可能である。

たとえば、上述の例で NH_3 には pH 変化に伴う酸塩基平衡があるが配位子としてはたらくのは NH_3 のみで、NH_4^+は錯形成に関与しない。

そこで、生成定数中の$[NH_3]$にαC_L（αは解離度、C_Lはアンモニアの全濃度(すなわち、$[NH_3]+[NH_4^+]$)）を代入して計算すればよい。

例題 6　例題４で pH=9.0 のとき、Cu(II)の化学種の存在比を求めよ。NH_4^+の pK_a は、9.26 である。

解答　$\alpha=K_a/(K_a+C_L)=0.36$

Cu　　：　$1/(1+\beta_1\alpha C_L+\beta_2(\alpha C_L)^2+\beta_3(\alpha C_L)^3+\beta_4(\alpha C_L)^4 = 1.03\times10^{-4}$

$Cu(NH_3)$　：6.85×10^{-3}

$Cu(NH_3)_2$：0.127

$Cu(NH_3)_3$：0.503

$Cu(NH_3)_4$：0.362

金属錯体の組成が未知のときには、連続変化法(continuous variation method)、モル比法(molar ratio method)などが用いられる。

例えば、次の反応の場合

$$mM + nL = M_mL_n$$

連続変化法では、M、L の初濃度 M_0、L_0 の和(M_0+L_0)を一定に保ち、M_0 を変化させる。M_mL_n だけを分光光度法などでモニターし、その最大値を与える M_0 を求める。$M_0:L_0$ が m : n を反映する。モル比法では、金属イオンの濃度を一定にして同様の実験を行うと、モル比を反映する屈曲点が現れる。

3. 酸化還元平衡

3.1 Nernst 式

還元反応が起きる電極の電位と酸化反応の起きる電極の電位との差を起電力(E)という。

$$E=\Phi_{red}-\Phi_{ox} \qquad (15)$$

温度、圧力が一定のときには、起電力と電池反応のギブス自由エネルギー変化との間に次の関係が成り立つ。

$$\Delta G^\circ = -zFE \qquad (16)$$

ここで、zは電極反応に関与した電荷、Fはファラデー定数(96.485 kC mol^{-1})である。

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

の反応が起きるとき、そのギブス自由エネルギー変化は以下のように表すことができる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C{}^c a_D{}^d}{a_A{}^a a_B{}^b} \qquad (17)$$

17 式に 16 式を代入すると、

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C{}^c a_D{}^d}{a_A{}^a a_B{}^b} \qquad (18)$$

を得る。18 式は Nernst 式と呼ばれる。

3.2 標準電極電位

電池の組み合わせは無限に存在する。したがって、種々の組み合わせに対して電位を定義するより、電極電位を特定の電極に対する電位として定義することが現実的である。基準電極として標準水素電極を用いるのが一般的である。

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(1\mathrm{atm})|\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}} = 1) \qquad (19)$$

このような、電池を構成する電極のうち一方だけを抜き出したものを半電池という。半電池の電位は 19 式に示した標準水素電極に対する電位として定義される。たとえば、亜鉛電極の電位は以下の電池の起電力として定義される。

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(1\mathrm{atm})|\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}} = 1)\|\mathrm{Zn^{2+}}|\mathrm{Zn} \qquad (20)$$

ここで、縦の一本線は界面を表し、二本線は電位差のない界面を表す。また、左側の電極で酸化反応、右側で還元反応が起きる。すなわち 20 式は

左側： $\mathrm{H_2} \rightarrow 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e}$

右側： $\mathrm{Zn^{2+}} + 2\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{Zn}$

のように反応が進むことを仮定している。この電池の起電力は、$a_{\mathrm{Zn^{2+}}} = 1$のときに、−0.763V である。この値を、亜鉛電極の標準電極電位という。

16 式から、$E^\circ = -0.763\,\mathrm{V}$ では、$\Delta G^\circ > 0$ であることがわかる。つまり、20 式の電池を構成する電極反応は自発的に進まない、言い換えると $\mathrm{H_2}$ は Zn(II)を還元できない。

<u>例題 7</u>　$\mathrm{Cu}|\mathrm{Cu^{2+}}$ の標準電極電位は 0.337V である。次の電池の起電力を求めよ。

$$\mathrm{Cu}|\mathrm{Cu^{2+}}(a_{\mathrm{Cu^{2+}}} = 1)\|\mathrm{Zn^{2+}}(a_{\mathrm{Zn^{2+}}} = 1)|\mathrm{Zn}$$

$$\mathrm{Zn}|\mathrm{Zn^{2+}}(a_{\mathrm{Zn^{2+}}} = 1)\|\mathrm{Cu^{2+}}(a_{\mathrm{Cu^{2+}}} = 0.1)|\mathrm{Cu}$$

<u>解答</u>

E = -0.763-0.337=-1.100

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \ln \frac{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}} = 1.071$$

沈殿平衡や酸塩基、錯形成平衡が関与する系では、これらの効果を考慮する必要がある。

<u>例題 8</u>

$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgI}\,|\,\mathrm{I^-}(a_{\mathrm{I^-}} = 1)$　の電極電位を求めよ。

$AgI \rightarrow Ag^{+} + I^{-}$　($K_{sp}=10^{-16.07}$)

$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$ (E° =0.799V)

解答

上の半電池は、$AgI + e \rightarrow Ag + I^{-}$　に相当し、

電極電位は　$Pt|H_2(1atm)||H^{+}(a_{H^{+}}=1)||I^{-}(a_{I^{-}}=1)|AgI|Ag$　の電池から求められる。

$Pt|H_2(1atm)||H^{+}(a_{H^{+}}=1)||Ag^{+}(a_{Ag^{+}})|Ag$　の Nernst 式は

$$E = 0.799 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Ag^{+}}}$$

で表される。

$a_{Ag^{+}} = \frac{K_{SP}}{a_{I^{-}}} = K_{SP}$　　を代入すると、E = −0.151V を得る。

例題 9

Ag^{+}　がアンモニアと 1:1 および 1:2 錯体を生成する。逐次生成定数をそれぞれ K_1、K_2 とするとき、電極電位はどのように変化するか。

解答

$$E = 0.799 - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^{+}}} = 0.799 - \frac{RT}{F}\ln\frac{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2}{C_{Ag^{+}}y_{Ag^{+}}}$$

ただし、$C_{Ag^{+}}$ と $y_{Ag^{+}}$ はそれぞれ Ag^{+}の全濃度と活量係数である。

例題 10

次の反応の標準電極電位を求めよ。

$$Fe(OH)_3 + e + 3H^{+} \rightarrow Fe(II) + 3H_2O \quad \cdots\cdots \quad 1$$

ただし、$Fe(III) + e \rightarrow Fe(II)$　の　$E^{\circ} = 0.77V$、$Fe(OH)_3$の溶解度積は $K_{sp}=10^{-37.4}$ である。

解答

Fe の酸化還元平衡について Nernst 式は次のように書ける。

$$E = 0.77 - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe(II)}}{a_{Fe(III)}}$$

1 式を構成する溶存成分は、Fe(II) と H^{+}だけなので、溶解度積と水のイオン積を利用して常識から Fe(III) の活量を消去すると、

$E = 0.77 - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe(II)}}{a_{H^{+}}{}^{3}}\frac{K_W{}^{3}}{K_{sp}}$ を得る。したがって、求めるべき標準電極電位は、

$E = 0.77 - \frac{RT}{F}\ln\frac{K_W{}^{3}}{K_{sp}}$ =1.04V　である。

練習問題答

1　(1)　Na^+;0.942、SO_4^{2-};0.787　(2)　Al^{3+};0.253、SO_4^{2-};0.459

2　pK_1=1.88、pK_2=6.73、pK_3=11.60

3　$[H_3PO_4]$ =0.92 M、$[H_2PO_4^-]$ = $[H^+]$ = 0.083 M、$[HPO_4^{2-}]$ = 6.2×10^{-8}M、 $[PO_4^{3-}]$=3.6×10^{-19}M

4　$K_a=10^{-7}$

5　pH=9.9

問題

1.　酢酸の pK_a＝4.76、Ni(II)の酢酸錯体の生成定数は、log K_1=1.1 である。以下の問いに答えよ。ただし、最終的な計算結果は有効数字２桁で示せ。

(1)　酢酸と酢酸ナトリウムを混合し、pH=5、濃度 0.1M の酢酸緩衝溶液を調整した。この溶液を 1/作るのに必要な酢酸と酢酸ナトリウムはそれぞれ何 mol か。

(2)　(1)の溶液に Ni(II)を添加した。このとき、Ni(II)-酢酸錯体の全 Ni(II)濃度に対する割合はどれだけか。沈殿生成はなく、Ni(II)は酢酸イオン以外の陰イオンとは錯形成しないものとする。

2.　0.1M リン酸水溶液を 0.1M NaOH 水溶液で滴定した。第一、第二当量点での pH を求めよ。

3.　Fe(III) + e　→　Fe(II)　　の E° = 0.77V、

Fe(II) + 2e　→　Fe　　の E° = −0.44V である。Fe(III) + 3e　→　Fe の E° を求めよ。

4.　$Fe(OH)_3 + e + H^+ \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$　について以下の問に答えよ。

ただし、$Fe(OH)_2$ 、$Fe(OH)_3$ の溶解度積はそれぞれ $10^{-15.1}$、$10^{-37.4}$ である。

(1)　上の反応の標準電極電位を求めよ。

(2)　上の反応の電極電位は pH に関してどのような関数になるか。

5.　塩酸、硝酸、過塩素酸などは水中ではいわゆる強酸である。これらの酸の強さを区別するにはどのようにすればよいか。