

一般化学

- Chemistry -

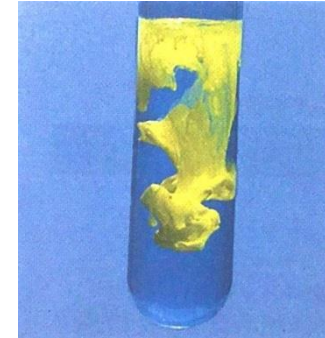
第8回 水溶液内の反応

東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

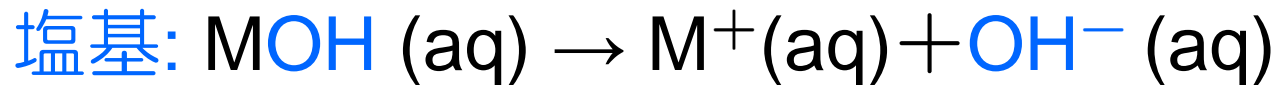
本日の重要ポイントと目標

■ 沈殿とは

易溶 + 易溶 → 易溶 + 難溶 (沈殿)

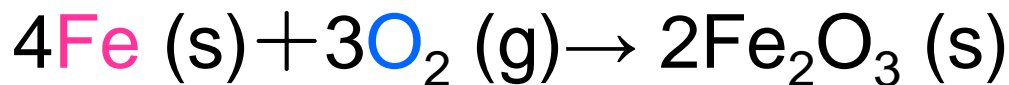


■ 酸と塩基と中和

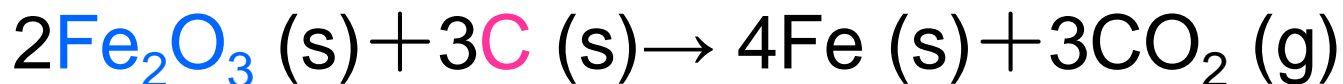


■ 酸化還元

鉄の酸化



酸化鉄の還元



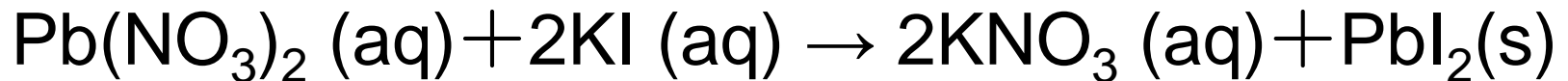
化学反応の様式

教科書7.1

化学反応の代表例

■ 沈殿反応

可溶性イオン性物質を不溶性の物質にして
溶液から分離すること



易溶

易溶

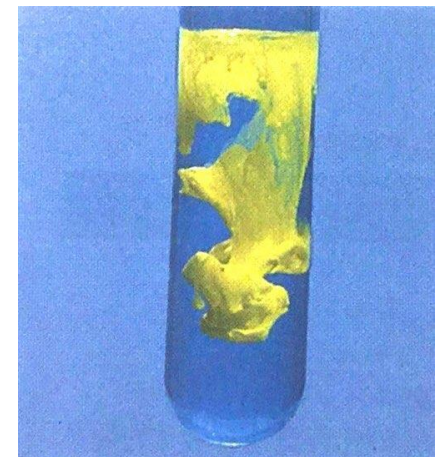
易溶

難溶

沈殿が生じる→
金属イオンが溶液から除去可能

Q. どんなことに使えるでしょう？

E. 沈殿が生じる様子を実際に見てみよう



化学反応の様式

■ 酸化還元反応

電子が反応物間で移動すること

その結果、原子上の電荷が変化する



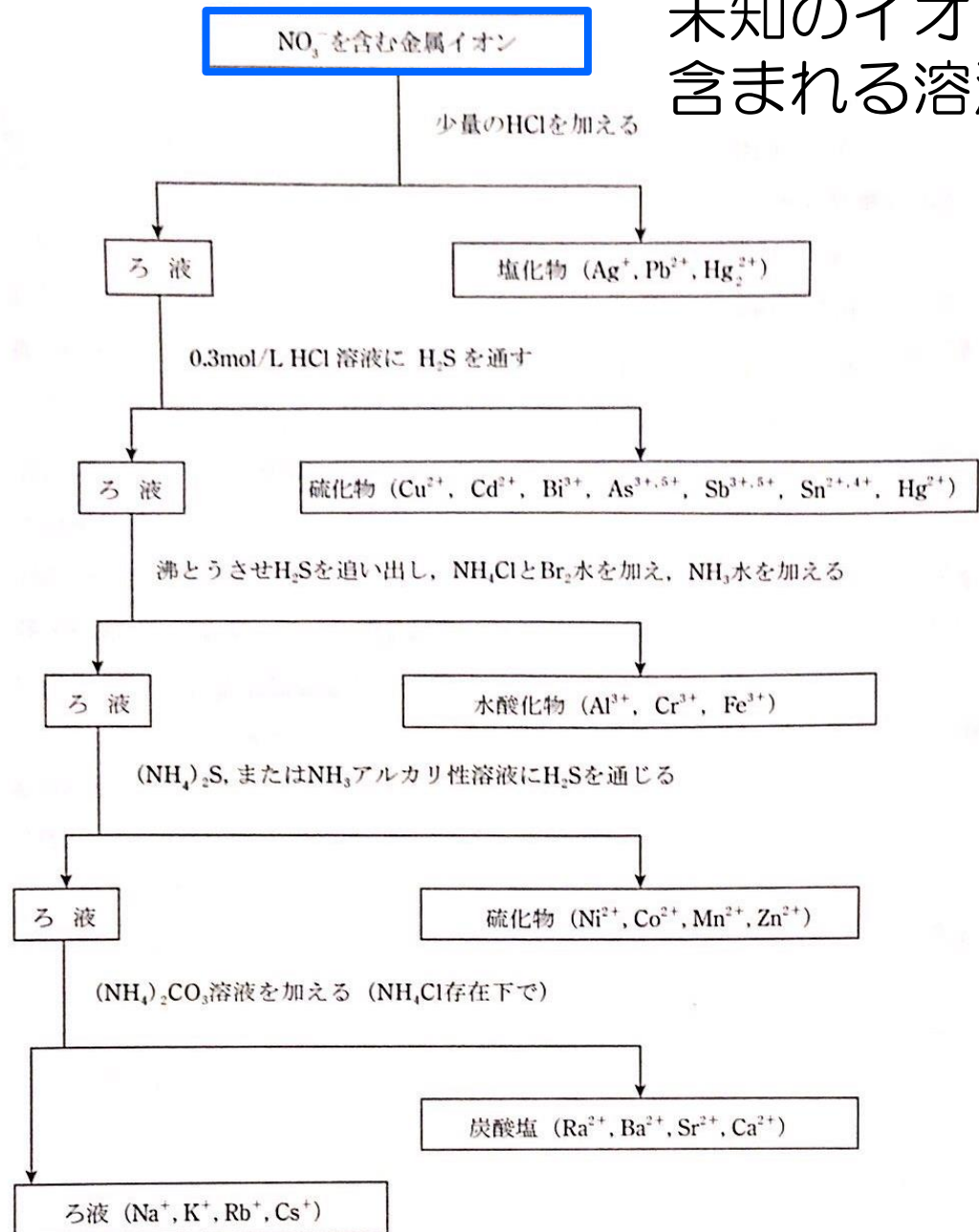
Q. 電子の移動の様子とMgの価数変化を書いてみましょう

Q. 例題7.1を解いてみよう

沈殿反応の活用例

陽イオンの系統的
分離が可能になる

未知のイオンが
含まれる溶液



水溶液中の電解質

Q. 物質を水に溶かすとは? 絵を描いてみてください

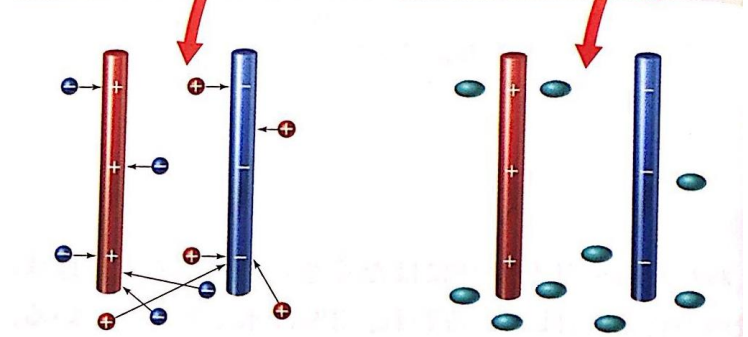
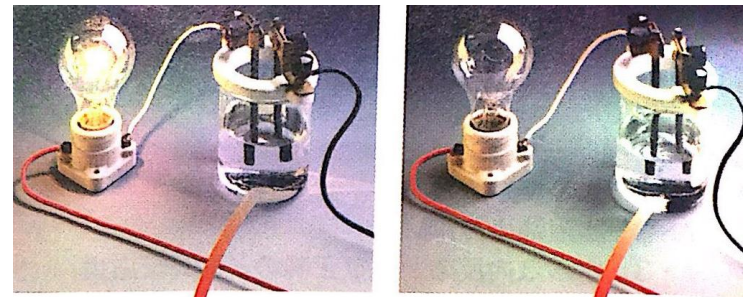
スクロース → 水に囲まれた中性のスクロース分子

NaCl → Na⁺とCl⁻がバラバラ(解離)になってイオン化

右図7.1

NaClのように水に溶けて
電気伝導性のイオンの溶液
を生じる物質を電解質

スクロースのようにイオンを
作らない物質を非電解質



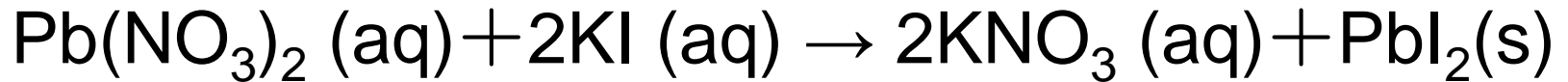
NaCl

スクロース

水溶液中の正味のイオン反応式 教科書7.3

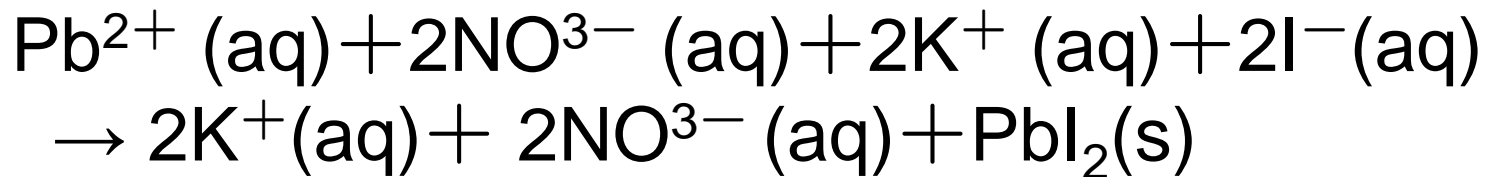
分子反応式

イオン化していない状態での化学反応を示したもの



イオン反応式

イオン化した状態も示したもの



Q. 正味のイオン反応式にしてみましょう

沈殿反応と溶解度

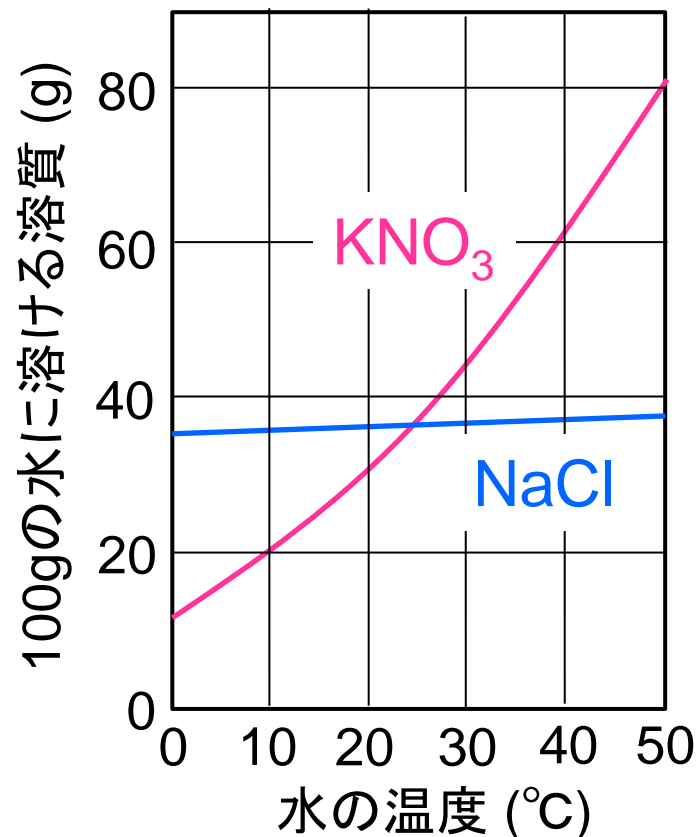
沈殿反応が起こるかは、各生成物の溶解度で決まる

溶解度が低い→沈殿が生じる
溶解度が高い→沈殿は生じない

右図は溶液中に1種類の化合物しかない最も単純な溶解度曲線 (中学理科)

Q. 思い出して説明せよ

実際は数種類の化合物が溶液中に存在し、かつ溶ける溶けないの定義もあいまい



沈殿反応と溶解度

沈殿反応が起こるかどうかの判断基準

- 沈殿が生じにくいカチオン

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+

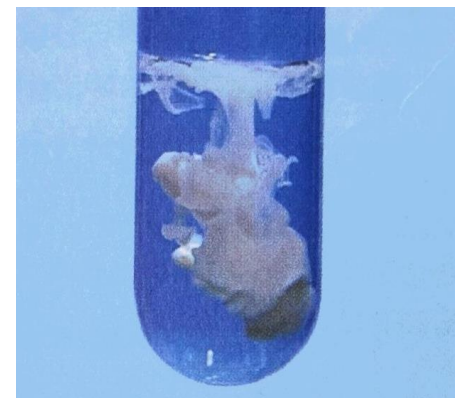
- 沈殿が生じにくいアニオン

Cl^- , Br^- , I^- (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} は除く)

NO_3^- , ClO_4^- , CH_3CO_2^-

SO_4^- (Ba^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} は除く)

Q. 気づくことは?



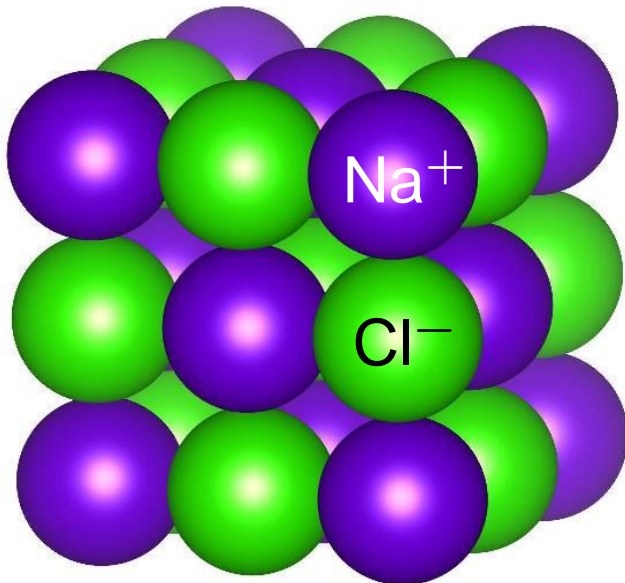
イオン結合

教科書4.1

ナトリウム原子 (陽イオン, カチオン, cation)
ナトリウムイオン



塩素原子 塩素イオン
(陰イオン, アニオン, anion)



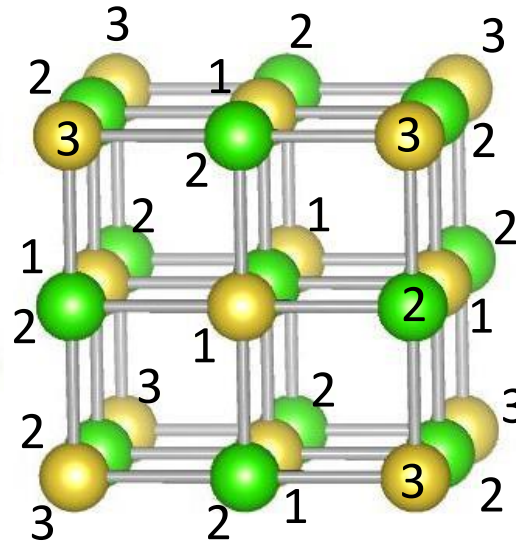
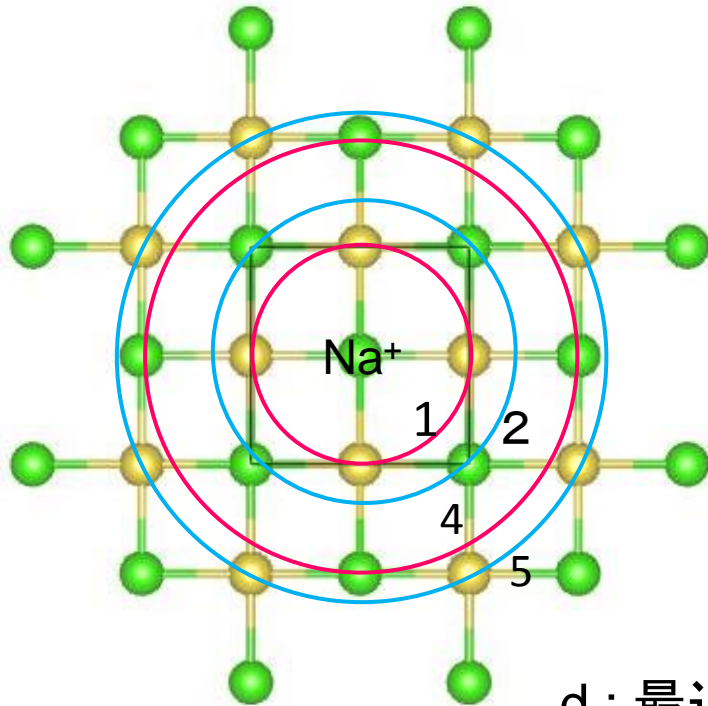
Na⁺は周囲を6個のCl⁻で
Cl⁻は周囲を6個のNa⁺で
囲まれて安定化している

マーテルングエネルギー

結晶の全クーロンエネルギー

$$V = \sum \frac{(z_A e) \times (z_B e)}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad \frac{4\pi\epsilon_0 V_{AB}}{e^2} = \sum \frac{z_A z_B}{d} = \frac{z^2}{d} \left(-6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{2} \dots \right)$$

$$\sim \frac{z^2}{d} \times \underline{1.748}$$



d : 最近接距離

マーテルング定数
(構造依存定数)

*Madelung energy
はVに-を付ける

詳細は無機化学で

酸、塩基と中和反応

教科書7.5

酸と塩基

教科書144ページ 「1777年～提案した」まで読む

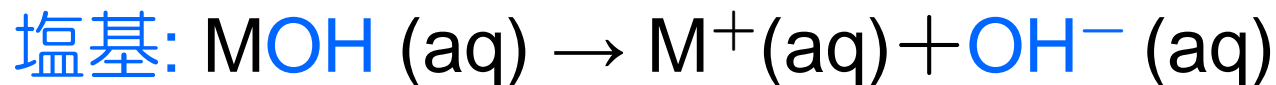
アントワーヌ・ラボアジエ (1743-1794)

- 酸をつくるものという意味で
オキシジェン(oxygen)と命名



スヴァンテ・アレニウス (1859-1927)

- 電解液の電気伝導 (1903 ノーベル化学賞)
- 酸と塩基の定義 (アレニウスの定義)



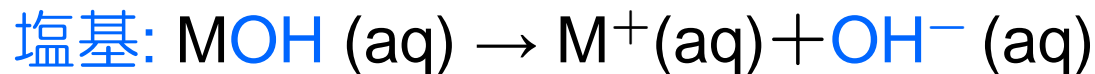
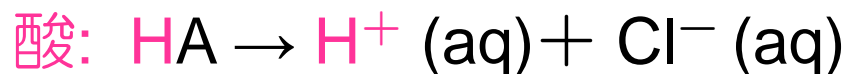
*実際は H^+ でなく水が配位した H_3O^+

酸、塩基と中和反応

強酸と弱酸

解離の程度が大きな酸は強電解質で強酸

キーワード



強塩基と弱塩基

解離の程度が大きな塩基は強電解質で強塩基


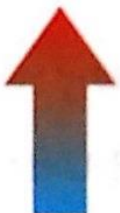
 <p>強酸</p> <p>弱酸</p>	$HClO_4$	過塩素酸	$NaOH$	水酸化ナトリウム	 <p>強塩基</p> <p>弱塩基</p>
	H_2SO_4	硫酸	KOH	水酸化カリウム	
	HBr	臭化水素酸	$Ba(OH)_2$	水酸化バリウム	
	HCl	塩酸 (塩化水素酸)	$Ca(OH)_2$	水酸化カルシウム	
	HNO_3	硝酸	NH_3	アンモニア	
	H_3PO_4	リン酸			
	HF	フッ化水素酸			
	CH_3CO_2H	酢酸			

表7.2

酸の命名

ほとんどの酸が酸素を含むオキソ酸(～酸、亜～酸)

その他は～化水素酸とよぶ

オキソ酸

HNO_2	亜硝酸	(nitrous acid)
HNO_3	硝酸	(nitric acid)
H_3PO_4	リン酸	(phosphoric acid)
H_2SO_3	亜硫酸	(sulfurous acid)
H_2SO_4	硫酸	(sulfuric acid)
HClO	次亜塩素酸	(hypochlorous acid)
HClO_2	亜塩素酸	(chlorous acid)
HClO_3	塩素酸	(chloric acid)
HClO_4	過塩素酸	(perchloric acid)

オキソ酸イオン

NO_2^-	亜硝酸イオン	(nitrite ion)
NO_3^-	硝酸イオン	(nitrate ion)
PO_4^{3-}	リン酸イオン	(phosphate ion)
SO_3^{2-}	亜硫酸イオン	(sulfite ion)
SO_4^{2-}	硫酸イオン	(sulfate ion)
ClO^-	次亜塩素酸イオン	(hypochlorite ion)
ClO_2^-	亜塩素酸イオン	(chlorite ion)
ClO_3^-	塩素酸イオン	(chlorate ion)
ClO_4^-	過塩素酸イオン	(perchlorate ion)

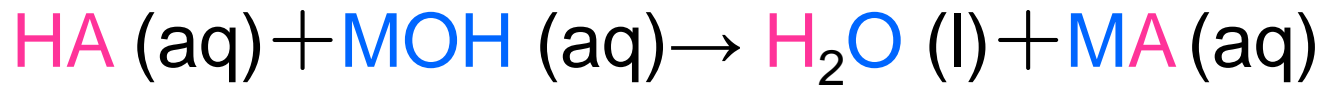
表7.3

酸、塩基と中和反応

教科書7.5

中和反応

酸と塩基を等しい化学量論比で混合して水と塩を生じる反応



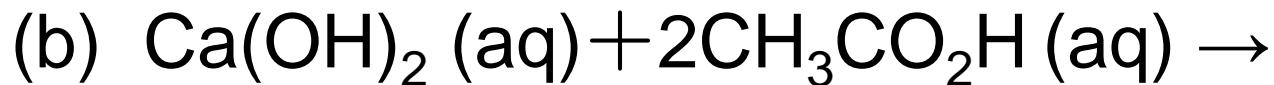
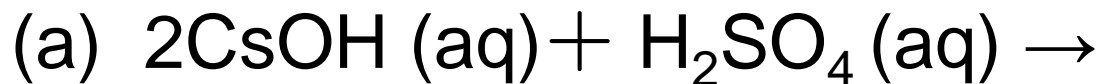
酸

塩基

水

塩

Q. 例題7.11を解いてみよう



酸化還元反応

教科書7.6

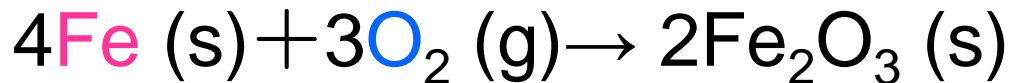
酸化

単体の元素と酸素が結びついて酸化物を生じること (昔)
→ 単体や化合物が1個以上の電子を失うこと (現代)

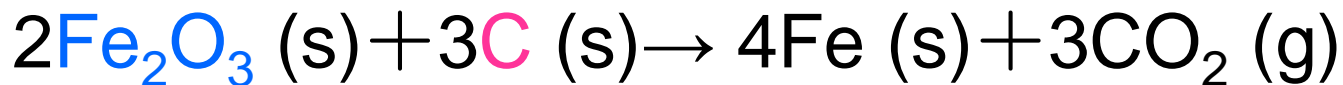
還元

酸化物から酸素を除いて単体を生じること (昔)
→ 物質が1個以上の電子を得ること (現代)

鉄の酸化(Feが酸化される)



酸化鉄の還元(Fe_2O_3 が還元される)



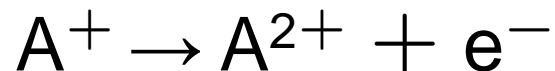
*反応の中で酸化と還元は常にペア

酸化還元反応

酸化: 1個以上の電子を失う

還元: 1個以上の電子を得る

Q. 次の式は酸化と還元どちらでしょう



酸化還元の指標となるものはないか?

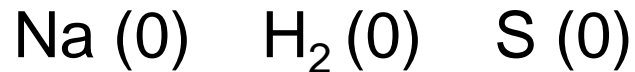
キーワード

→ 酸化数: 原子が中性か電子過不足状態かを見る指標

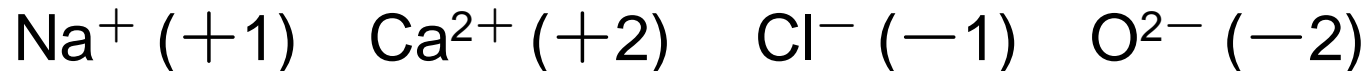
*あくまで形式的なもので実際の状態からのずれも多いが
非常に便利な指標

酸化数の定義

1. 単体原子の酸化数はゼロ



2. 単原子イオン中の酸化数は電荷と同一



3. 化合物中の原子は単原子イオンの酸化数を取りやすい

*水素(+1, -1)、酸素(-1)、ハロゲン(-1)は常に()の値



4. より一般的には全体の電荷バランスが保たれる



Q. 例題7.8, 問題7.13を解く

電気陰性度(Electron negativity) 教科書5.4

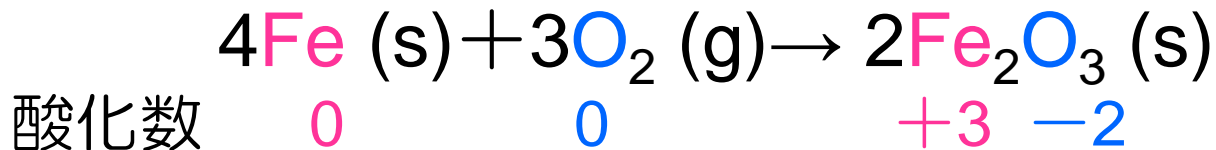
H							He	
3.06								
2.20							5.50	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.6	
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36	
0.93	1.31	1.61	1.9	2.19	2.58	3.16		
K	Ca							
1.03	1.3							
0.82	1.00							

単位
(eV)

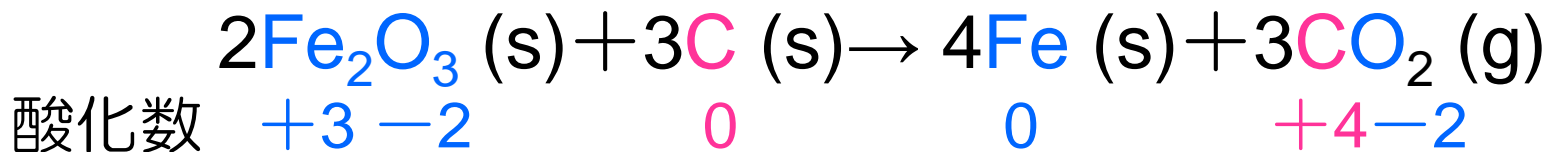
電気陰性度: 化合物中原子が電子を引き付ける力

酸化還元反応の特定

鉄の酸化



酸化鉄の還元



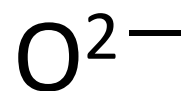
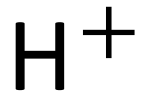
還元剤: 還元を引き起こす、1個以上電子を失う
酸化を受ける、酸化数が増加

酸化剤: 酸化を引き起こす、1個以上電子を獲得
還元を受ける、酸化数が減少

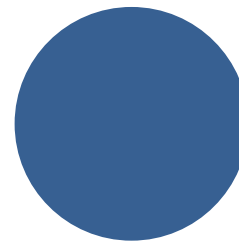
水素は不思議な両性イオン

プロトン
proton

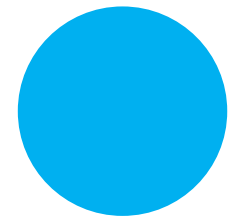
ヒドリド
hydride



0.38 Å



1.54 Å



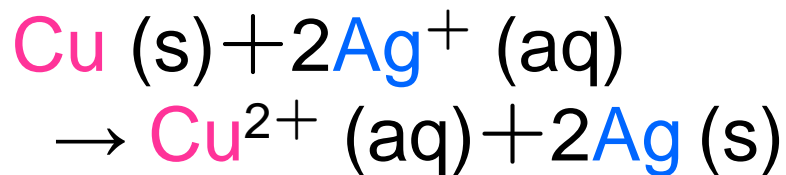
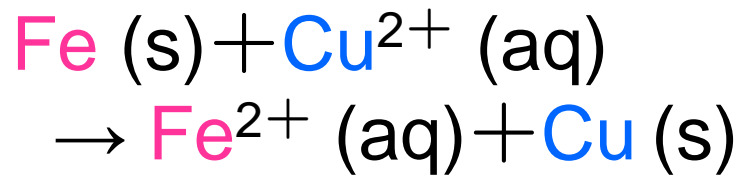
1.40 Å

イオン半径

単体の活性系列

教科書7.8

鉄を銅イオン溶液に入れると
銅でメッキされる



Q. どの原子が酸化、還元
されたのでしょうか

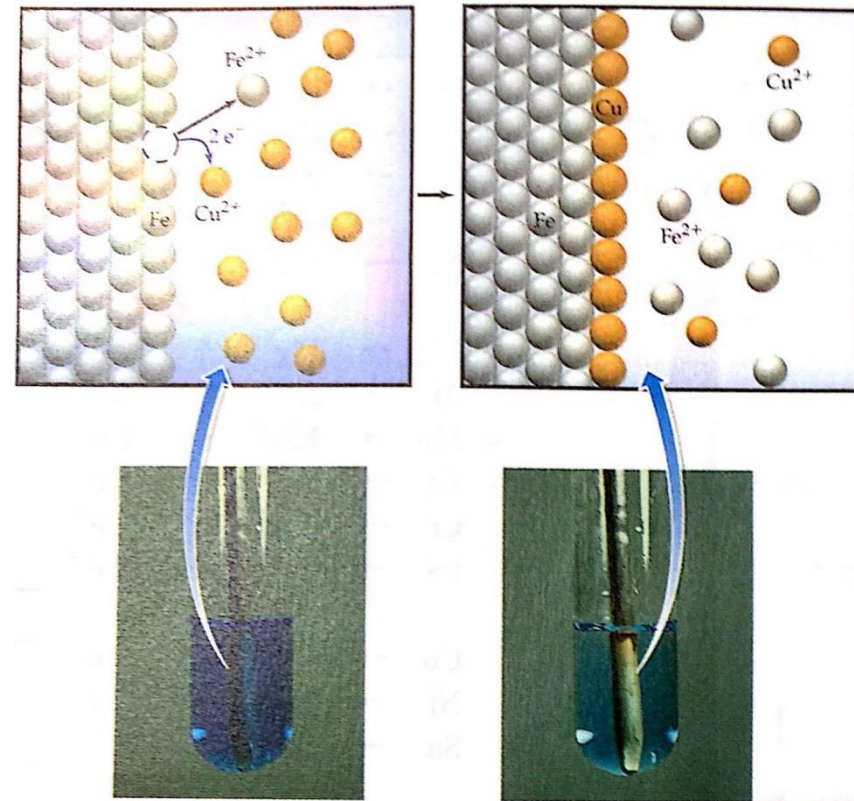


図7.2

E. 実際のメッキの様子、銅が溶ける様子を見てみよう

単体の活性系列

表7.4

強い還元性



弱い還元性

Li	→	Li ⁺	+	e ⁻
K	→	K ⁺	+	e ⁻
Ba	→	Ba ²⁺	+	2e ⁻
Ca	→	Ca ²⁺	+	2e ⁻
Na	→	Na ⁺	+	e ⁻
Mg	→	Mg ²⁺	+	2e ⁻
Al	→	Al ³⁺	+	3e ⁻
Mn	→	Mn ²⁺	+	2e ⁻
Zn	→	Zn ²⁺	+	2e ⁻
Cr	→	Cr ³⁺	+	3e ⁻
Fe	→	Fe ²⁺	+	2e ⁻
Co	→	Co ²⁺	+	2e ⁻
Ni	→	Ni ²⁺	+	2e ⁻
Sn	→	Sn ²⁺	+	2e ⁻
H₂	→	2H⁺	+	2e⁻
Cu	→	Cu ²⁺	+	2e ⁻
Ag	→	Ag ⁺	+	e ⁻
Hg	→	Hg ²⁺	+	2e ⁻
Pt	→	Pt ²⁺	+	2e ⁻
Au	→	Au ³⁺	+	3e ⁻

イオンと単体の間でどちらが電子を獲得しやすいかは単体の水溶液中における**活性系列**で決まる

表の上位の単体は電子を失いやすく強い還元剤
下位の単体は電子を失わず弱い還元剤

Q. 先ほどの反応を説明して見よう

単体の活性系列

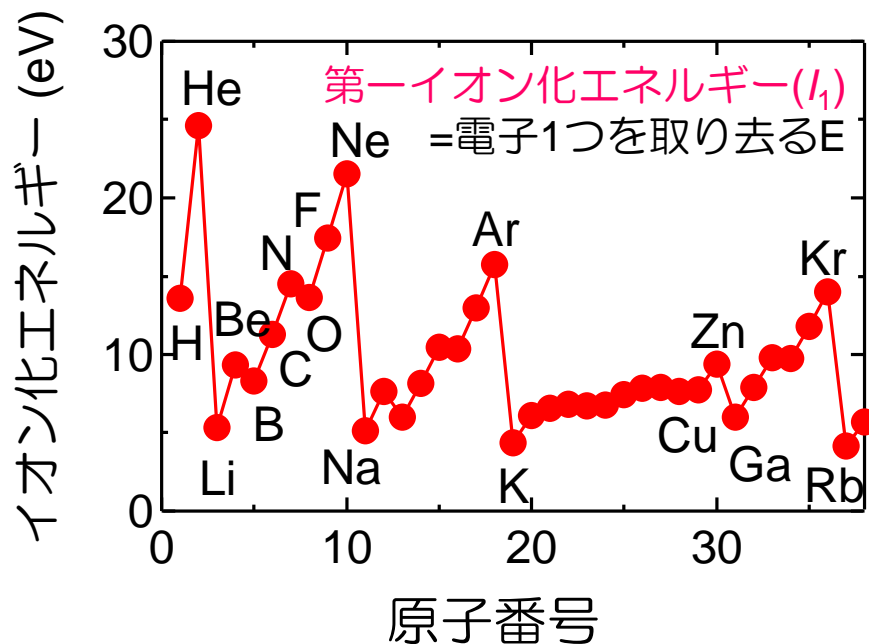
Li	→	Li ⁺	+	e ⁻	-3.05 V
K	→	K ⁺	+	e ⁻	-2.30
Ba	→	Ba ²⁺	+	2e ⁻	-2.92
Ca	→	Ca ²⁺	+	2e ⁻	-2.84
Na	→	Na ⁺	+	e ⁻	-2.71
Mg	→	Mg ²⁺	+	2e ⁻	-2.36
Al	→	Al ³⁺	+	3e ⁻	-1.68
Mn	→	Mn ²⁺	+	2e ⁻	-1.18
Zn	→	Zn ²⁺	+	2e ⁻	-0.76
Cr	→	Cr ³⁺	+	3e ⁻	-0.74
Fe	→	Fe ²⁺	+	2e ⁻	-0.44
Co	→	Co ²⁺	+	2e ⁻	-0.28
Ni	→	Ni ²⁺	+	2e ⁻	-0.26
Sn	→	Sn ²⁺	+	2e ⁻	-0.14
H₂	→	2H⁺	+	2e⁻	0
Cu	→	Cu ²⁺	+	2e ⁻	0.34
Ag	→	Ag ⁺	+	e ⁻	0.80
Hg	→	Hg ²⁺	+	2e ⁻	0.80
Pt	→	Pt ²⁺	+	2e ⁻	1.19
Au	→	Au ³⁺	+	3e ⁻	1.52

活性系列とはイオン化傾向のことで水素基準の標準電極電位で表される

—より正確に—
活性系列はイオン化のしやすさの序列ではなく、化学平衡上での偏りやすさ(標準電極電位に従う)を示したもの

単体の活性系列

Li	→	Li ⁺	+	e ⁻	-3.05 V
K	→	K ⁺	+	e ⁻	-2.30
Ba	→	Ba ²⁺	+	2e ⁻	-2.92
Ca	→	Ca ²⁺	+	2e ⁻	-2.84
Na	→	Na ⁺	+	e ⁻	-2.71
Mg	→	Mg ²⁺	+	2e ⁻	-2.36
Al	→	Al ³⁺	+	3e ⁻	-1.68
Mn	→	Mn ²⁺	+	2e ⁻	-1.18
Zn	→	Zn ²⁺	+	2e ⁻	-0.76
Cr	→	Cr ³⁺	+	3e ⁻	-0.74
Fe	→	Fe ²⁺	+	2e ⁻	-0.44
Co	→	Co ²⁺	+	2e ⁻	-0.28
Ni	→	Ni ²⁺	+	2e ⁻	-0.26
Sn	→	Sn ²⁺	+	2e ⁻	-0.14
H₂	→	2H⁺	+	2e⁻	0
Cu	→	Cu ²⁺	+	2e ⁻	0.34
Ag	→	Ag ⁺	+	e ⁻	0.80
Hg	→	Hg ²⁺	+	2e ⁻	0.80
Pt	→	Pt ²⁺	+	2e ⁻	1.19
Au	→	Au ³⁺	+	3e ⁻	1.52

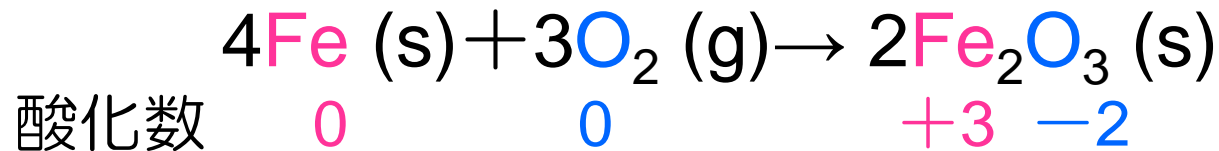


➤ イオン化エネルギーとの関係
 活性系列は、原子からイオン、
 その水和のエネルギーの合計と
 対応している (昇華熱 + I₁ + 水和熱)

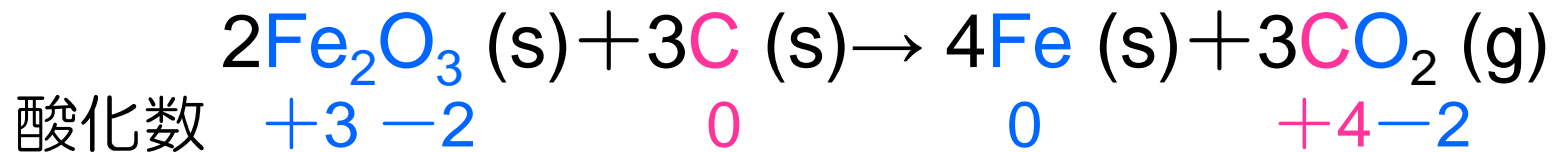
本日の最重要ポイント

■ 酸化還元反応

鉄の酸化



酸化鉄の還元



還元剤: 電子を失う、酸化数が増加、自身は酸化

酸化剤: 電子を獲得、酸化数が減少、自身は還元

教科書7.10は各自読んでおくこと

第8回まとめ

今回は、水溶液内の反応について

- 沈殿とは
- 酸と塩基、中和
- 酸化還元とは
- 単体の活性系列

を学んだ

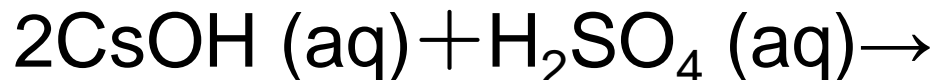
次回は「熱化学」です

一般化学 第8回小テスト

Q1. 第8回のキーワードを記しなさい

Q2. よう化ナトリウムと硝酸銀は水溶液中で沈殿を生じるか?
生じる場合は化学反応式を記せ

Q3. 酸塩基反応のイオン反応式と正味のイオン反応式を書け



Q4. 次の反応式で酸化される物質と還元される物質を示し、その理由も書きなさい

