

溶液 = **溶媒** + **溶質**

↓
な相

溶質を溶かしている物質 溶けている物質

||

固体 + 液体 = 液体 + 固体

液体A + 液体B = 一般にAとBの多い方を溶媒、少ないほうを溶質と定義する。

気体 + 液体 = 液体 + 気体

例: 水にショ糖を溶かした水溶液は、水固有の性質やショ糖固有の性質は示さない。____性が分子レベルで達成されている混合物であり、化合物ではない。

溶質 (solute)

- 分子の形で溶けているもの(非)
- イオンの形に解離して溶けているもの ()

- 水溶液 - **電解質** 水溶液中で陽イオンと陰イオンに____する物質、____性水溶液になる。

強電解質 (strong electrolyte): 水溶液中でほぼ完全に____する物質

イオン結合性化合物 (NaCl)

(strong acid) **強酸** → 無機酸 (HCl, HNO₃, HBr, H₂SO₄)

(strong base) **強塩基** → 1, 2 族金属水酸化物 (NaOH, Sr(OH)₂)
酸の1族金属塩など (CH₃COOLi, KNO₃)

弱電解質 (weak electrolyte): ____度の小さい物質

弱酸 **弱塩基**

(weak acid) (weak base)

水、アンモニア、リン酸、ホウ酸、炭酸、
多くの2価、3価金属の水酸化物
ほとんどの有機酸、有機塩基

濃度 質量百分率、容量百分率、モル分率、質量モル濃度、モル濃度 (容量モル濃度)、規定 (当量濃度)

溶液の濃度には、溶液中の溶媒Aの濃度と溶質Bの濃度の2種類があるが、一般に水溶液では後者だけを溶液の濃度と考える。

質量 (重量) 百分率 (weight percent, %) wt.%, w/w%

溶媒Aの質量を m_A とし、溶質Bの質量を m_B とすれば、

溶質の質量百分率 (%) = $\frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100$

例: 100gの水に50mgのグルコースを溶かした水溶液の質量百分率

容量 (容積) 百分率 (volume percent, %) vol.%, v/v%

溶媒Aの容量を V_A とし、溶質Bの容量を V_B とすれば、

溶質の容量百分率 (%) = $\frac{V_B}{V_A + V_B} \times 100$

注意: 容量百分率は、溶媒A + 溶媒Bの時に使用されることが多いが、V_A+V_B は混合前のそれぞれの体積の総和であり、混合後の体積 V_C では無いことに注意。溶媒の場合、混合後に分子間相互作用により V_A+V_B = V_C でないこともある。

ppmやppb 溶質が溶媒に比べて極端に少ない時、
下式の質量は、気体や液体では容量でもよい、

水に50mgのグルコース $\frac{50 \times 10^{-3}}{100 + 50 \times 10^{-3}} \approx \frac{50 \times 10^{-3}}{100} = \frac{500}{10^6} = 500 \text{ ppm}$ 実際にはもっと少ない時に使用

1 ppm = $\frac{\text{溶質} 1}{\text{溶媒} 10^6}; \text{質量(溶質)} \times 10^6, \text{ ppb}; \frac{\text{質量(溶質)}}{\text{質量(溶媒)}} \times 10^9$

モル分率 (mole fraction)

溶液を構成する全物質の物質質量 (mol, 便宜上 mol 数とも言う) の総和に対する i 成分の mol 数 n_i の比率。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

例: 100gの水に50mgのグルコースを溶かした水溶液のモル分率。
水の分子量は 18 g mol⁻¹、グルコースはC₆H₁₂O₆なので 180 g mol⁻¹。したがって、100 gの水は100/18 mol、50mgのグルコースは 0.05/180 molなので、グルコースのモル分率は、

$$x = \frac{0.05/180}{100/18 + 0.05/180} \approx \times 10^{-5}$$

質量モル濃度 (molality; mol kg⁻¹, m)

溶媒 1 kg中に溶けている溶質のmol数 (n_B 物質質量)

溶質の質量モル濃度 = $\frac{n_B}{m_A} = \frac{w_B}{M_B \times m_A}$ ただし、w_Bは溶質の質量(kg)、M_Bは溶質の分子量、m_Aは溶媒の質量(kg)。

例: 100gの水に50mgのグルコースを溶かした水溶液の質量モル濃度 _____ = mol kg⁻¹

容量モル濃度 (molarity; mol dm⁻³, M)

溶液 1 dm³中に溶けている溶質のmol数 (n_B 物質質量)

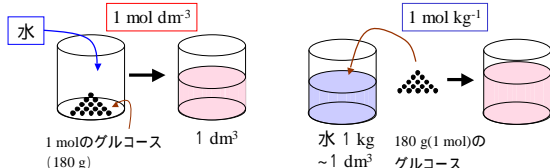
単にモル濃度と呼ばれるもの。質量モル濃度と容量モル濃度は単位だけでなく、定義が異なることに注意。

容量モル濃度 (molarity; mol dm⁻³, M) 溶液 1 dm³ 中に溶けている溶質のmol数 (n_B 物質)

$$\text{溶質のモル濃度} = \frac{n_B}{V} = \frac{W_B}{M_B \times V}$$

ただし、Vは溶液の容量(体積)を表す。

例: グルコース水溶液の濃度 1 mol dm⁻³ と 1 mol kg⁻¹ の水溶液を作る時の操作の違い。



Copyright © A.Azawa

規定 (当量濃度, normality, N)

イオンなどが化学反応する場合には、ある一定の量の割合で起こる。この一定の量は当量 (equivalent weight) という概念を用いると、理解しやすい。当量に等しいg数を1グラム当量と言う。

例: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 1 mol dm⁻³ どちらのHClとNaOHが同量反応すると中和。

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 1 mol dm⁻³ のH₂SO₄ と 2 mol dm⁻³ のNaOHが同量で中和。
 同モル濃度の場合、中和反応にはNaOHが2倍量必要。

当量
 HCl: H⁺ を1つ出せる。H₂SO₄: H⁺ を2つ出せる。
 NaOH: OH⁻ を1つ出して、H⁺ を1つ受けられる。

Copyright © A.Azawa

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

1当量のH₂SO₄と、1当量のNaOHが同量あると中和する。

1グラム当量含む濃度 = 1規定 = 1N

- H₂SO₄の場合、H⁺を2つ出せるので、1 mol dm⁻³ のモル濃度水溶液を作成すると、この水溶液は 2N となる。
- NaOHの場合、OH⁻を1つ出して、H⁺を1つ受け取れるので、1 mol dm⁻³ のモル濃度水溶液を作成すると、この水溶液は 1N となる。

1NのH₂SO₄水溶液(0.5 mol dm⁻³)を作成しておけば、NaOHとは同量で反応して、中和する。

実際には1.000 Nの溶液は作るのが困難であるので、例えば1.030 N ≡ 1.0 N (f = 1.030)と書いて濃度を表す。

Copyright © A.Azawa

電離 (electrolytic dissociation, or, ioniation) aqueous: 水分子と会合しているという意味

塩類 (有機塩、イオン化合物など) の場合
 $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 溶解と同時に各イオンは水中で自由になる。イオンのまわりに、極性の大きい水分子が結合してエネルギー的に安定化するために溶ける。

水和 (hydration)
 溶媒和 (solvation)

無機酸などの場合
 $\text{HCl(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

陽子移行 (proton transfer) 水分子と反応してイオンを生成する。H⁺が水分子に移って電離するが、簡単のためH₂Oを省いてH⁺(aq)とする場合が多い。

Copyright © A.Azawa

電離平衡 (ionization equilibrium) と平衡定数 (equilibrium constant)

強電解質の場合、電離度は、ほぼ1であるので水溶液中では完全にイオンになっているが、弱電解質の電離度は非常に小さいので、電離平衡がおこる。この時の平衡定数を解離定数という。

$\text{HgCl}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgCl}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 電離平衡 希薄水溶液 (equilibrium constant)

異相平衡
 $\text{HgCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{aq})$

平衡定数 (解離定数) (電離定数) (ionization constant)
 $K = \frac{[\text{HgCl}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_2]}$

酸、塩基の場合 (dissociation constant)

質量作用の法則 (law of mass action: 集団作用の法則、化学平衡の法則)

Copyright © A.Azawa

質量作用の法則 (law of mass action: 集団作用の法則、化学平衡の法則)

ルルウェーの数学者・化学者 Guldberg (グルベルグ) とその義弟の化学者 Waage (ヴォーゲ) (1864年)

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

化学平衡は右式で表されるように右と左の濃度分布が釣りあう状態。
 Kは温度と圧力に依存。

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

例 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ 425°C, 濃度は × 10⁻³ mol dm⁻³

[HI]	[H ₂]	[I ₂]	[H ₂][I ₂]/[HI] ²	反応方向
3.531	0.4789	0.4789	0.01840	→ 正反応
8.410	1.1409	1.1409	0.01840	← 逆反応
15.588	3.5600	1.2500	0.01831	← 逆反応
17.671	1.8813	3.1292	0.01835	← 逆反応

van't Hoff は化学反応速度論から上式を議論した。上式の正確な導出は熱力学による。化学平衡の定義、右辺の化学ポテンシャルの和と左辺のそれが一致するということから導かれる。

Copyright © A.Azawa

溶解度積 (solubility product, K_{sp})

$$\text{HgCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgCl}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

飽和水溶液 $K = \frac{[\text{HgCl}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HgCl}_2(\text{s})]}$

固体の濃度は一定 (活量 = 1)

$$K[\text{HgCl}_2(\text{s})] \equiv K_{sp} = [\text{HgCl}^+][\text{Cl}^-] \approx 10^{-18}$$

一般に $A_m B_n(\text{s}) \rightleftharpoons m A^{n+}(\text{aq}) + n B^{m-}(\text{aq})$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

n^+ , m^- の価数は HgCl_2 のように変わることもある。

Copyright: A. Amano 13

共通イオン効果

実験: BaSO_4 を BaCl_2 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液に溶解する。

水 BaSO_4 Ba^{2+} SO_4^{2-} Ba^{2+}

BaCl_2 水溶液 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Ba^{2+} Cl^- SO_4^{2-} Ba^{2+} Cl^- Ba^{2+}

BaSO_4 が溶解できる物質量は同じでしょうか？

Copyright: A. Amano 14

$$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \quad \text{BaSO}_4 \text{ の溶解度積 } K_{sp} \text{ は}$$

$$\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- \quad K_{sp} = 0.94 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

今、 BaCl_2 溶液中に BaSO_4 を溶解した時、 BaSO_4 が溶解した濃度を x [mol dm^{-3}] とおくと、溶解度積の定義により、

$$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = [\quad] [\quad] = 0.94 \times 10^{-10} = (1.0 \times 10^{-3} + x) \times x$$

$$(1.0 \times 10^{-3} + x) \times x = 0.94 \times 10^{-10}$$

$$x^2 + 10^{-3} x - 0.94 \times 10^{-10} = 0$$

Copyright: A. Amano 15

$$x = \frac{-10^{-3} \pm \sqrt{10^{-6} + 4 \times 0.94 \times 10^{-10}}}{2} \Rightarrow \frac{-10^{-3} + 10^{-3} \sqrt{1 + 4 \times 0.94 \times 10^{-4}}}{2}$$

$$\approx \frac{-10^{-3} + 10^{-3} \times 1.000188}{2} = \frac{1.88 \times 10^{-7}}{2} = 0.94 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

別解

BaSO_4 が溶けることができるモル濃度は、 $0.94 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ である。

水には $\sqrt{K_{sp}} = 0.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶けるので、 BaCl_2 の $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液には水の時に比べて約 1/100 しか溶けていないことがわかる。

Copyright: A. Amano 16