

### 溶液中のイオン

相互作用の強さ

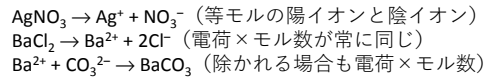
選  
↑  
↓  
感

- ・ 共有結合 (不可逆変化)
- ・ **静電相互作用**
- ・ 水素結合
- ・ 双極子相互作用
- ・ ファン・デル・ワールス相互作用、分子間力

静電相互作用は化学種の動態を左右する

### 静電相互作用がどれくらい強いかな？

例えば、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ を溶解する、  
 $\text{AgCl}$ は沈澱する、 $\text{BaCO}_3$ も沈澱する、  
 $\text{HCO}_3^-$ の生成はpHに依存する、etc



(チャージバランス式)

水溶液中の正負の総電荷は常に等しい

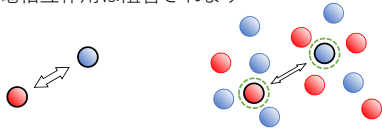
片方のイオンだけを加える／除くことはできない

Q

次の条件を、電離反応が  
 起こりやすい順に並べよ  
 真空中、純水中、電解質溶液中

A

- ・ 真空中では、電離反応はほとんど  
起こりません (プラズマ)
- ・ 水溶液中ではイオンが水和され  
安定化されます  
イオン間には静電相互作用がはたります
- ・ 電解質溶液中では対イオンの存在によって  
静電相互作用は阻害されます



電解質溶液中では、イオンの静電相互作用は  
**見かけ上**弱められる  
 →電荷による反応性が低減されている

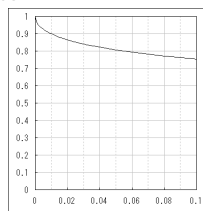
$$a = \gamma \frac{m}{m^\circ}$$

- ・ 反応エネルギーに関係するのは「活量」
- ・ 活量は濃度に比例
- ・ 標準状態で $\gamma=1$
- ・ 電解質溶液中では、 $\gamma$ が低下

### イオンの反応性はどれくらい弱まるか？

Debye-Hückelの式

$$\log \gamma = - \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$



25°C, 水溶液中では,  $A = 0.5091$ ,  $B = 0.3286$

$Z$ : イオンの電化 (中性分子は $\log \gamma = 0 \rightarrow \gamma = 1$ )

$I$ : **イオン強度**,  $I = \frac{\sum Z^2 c}{2}$

$a$ : イオン半径 (Å)

### イオン強度の計算例

濃度 $c$ の電解質

$$\text{NaCl} \rightarrow I = \frac{1^2 c + (-1)^2 c}{2} = c$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow I = \frac{1^2(2c) + (-2)^2 c}{2} = 3c$$

$$\text{MgSO}_4 \rightarrow I = \frac{2^2(2c) + (-2)^2(2c)}{2} = 4c$$

- ・ 1:1電解質であれば、**濃度**に等しい
- ・ **価数**の大きいイオンの影響は大きい

極限式

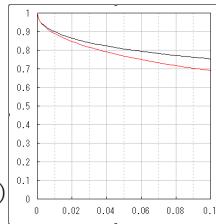
$$\log \gamma = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

イオン強度 < 0.01 の場合  
(これ以上濃いと色々破綻する)  
 $1 + Ba\sqrt{I} \approx 1$  とおけるので、

$$\log \gamma = -0.51 Z^2\sqrt{I}$$

(Debye-Hückelの極限式)

$I = 0.01$  の溶液中で1価イオンの活量係数は、  
 $\log \gamma = -0.51\sqrt{0.01} = -0.051$ ,  $\gamma = 10^{-0.051} = 0.89$   
つまり、イオンの反応性は9掛けぐらいに低下



Q 純水中の酢酸の  $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$  とする  
海水 (0.6 M NaCl水溶液) 中の酸解離定数はいくらか?  
ただし、Debye-Hückel極限式を用いて良い  
(かなり無理があるけど...)

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$\rightarrow \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ (純水中)}$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ (海水中)}$$

Q 純水中の酢酸の  $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$  とする  
海水 (0.6 M NaCl水溶液) 中の酸解離定数はいくらか?  
ただし、Debye-Hückel極限式を用いて良い  
(かなり無理があるけど...)

$$\frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ (海水中)}$$

$$\log \gamma = -0.51\sqrt{0.6} = -0.395$$

$$\gamma = 0.40$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{2.0 \times 10^{-5}}{\gamma^2} = 1.23 \times 10^{-4}$$

$\text{p}K_a$  で言うと、純水中4.70 → 海水中3.91

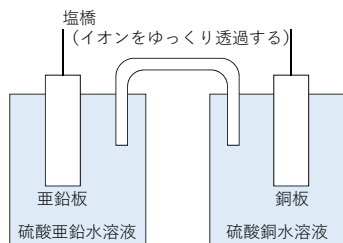
- ・静電相互作用は強力 (動態を決定付ける)
- ・イオンだけを取り出すことはできない  
→ ホント?

エネルギー差を与えるとイオンだけを取り出せる  
(イオンの偏りはエネルギーを生み出す)

エネルギー差 ⇔ **イオンの (空間的な) 偏り**

イオン = 荷電粒子  
荷電粒子 = 電子  
⇒ イオンのやりとり = 電子のやりとり  
⇒ **酸化還元反応**

化学反応から **電子** を取り出す → **電池**  
電子の反応性 → **電位差 (電圧)**



ダニエル電池  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu}$

縦線: 界面 (電位差が発生)  
二重線: 塩橋 (電位差が発生しない)  
(一般的に) 左側が酸化、右側が還元  
なぜ起こる? → イオン化傾向、標準酸化還元電位

電極の電位 (片方)

$$\tilde{\mu} = \mu^\circ + RT \ln a + ZFE$$

Z: イオンの電荷  
F: ファラデー定数  
96,485 C/mol  
(モル数 → 電気量の換算)

E: 電位  
陽イオン ( $Z > 0$ ) は  
電位が正に大きいほど (正電場中では)  
不安定 / 反応性が大きい  
ファラデー定数により、電位差 → エネルギー換算  
( $F = 96,485 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$ )

