

宿題 

- ① 高校の化学で学んだ酸化剤と還元剤について、名称、化学式、その働き方を表すイオン反応式の3項目を表にまとめよ。
- ② 硫酸銅(Ⅱ)五水和物について、次の項目で整理せよ。
 - ① 化学式を記し、モル質量を計算せよ。
 - ② 10.0 gの硫酸銅(Ⅱ)五水和物がある。①何モルか。②含まれる銅、硫黄、酸素はそれぞれ何モルか。
 - ③ 10.0 gの硫酸銅(Ⅱ)五水和物を水に溶かして150 mL溶液を調製した。①溶液中の銅イオンの物質量は何モルか。②銅イオンの濃度、および硫酸イオンの濃度をそれぞれ mol/L で表せ。③この溶液にNaOHを加えて、水酸化銅(Ⅱ)を沈殿させた。得られる沈殿の質量は計算上何gか。
- ③ 価電子と最外核電子について、具体例を示して説明せよ。

1 章 化学反応の種類



到達目標

化合物の名称と化学式の関係を理解する。

化学変化を反応式で表せる。

各種濃度の表し方を理解し、濃度の変換ができる。

物質収支を計算できる。

1-1 化合物の名称と化学反応式の書き方

化学では、**化合物** (compound) の名称と**組成式** (compositional formula), それらを反応させたときに起こる変化を理解するとともに、化学反応式で表わせなければならない。化学反応式を正しく書くために、まず、化合物の名称と組成式の書き方をおぼえよう。その際、化学式と名称とを丸暗記するのではなく、化合物の化学式の書き方と名前のつけ方のルールを理解しよう。

以下に、化合物の名称と化学式および反応式の書き方のルールの一例を記す。

1-1-1 化合物の名称と組成式

学生実験などで接することの多い、主として無機の酸およびその塩の名称と組成式を表 1-1 にまとめて示す。

これらの化学式と名称に見られる規則性の一端を以下に示す。

- 1) 化学式は、まず**陽イオン** (cation), ついで**陰イオン** (anion) の順に記載する。
- 2) 化合物の和名は陰イオン, ついで陽イオンの順に呼ぶ。英名では化学式の記載順に呼ぶ。
- 3) 代表的な単原子陰イオンである Cl^- , Br^- , S^{2-} については、塩化~, 臭化~, 硫化~のように**〇〇化**をつけて呼び, (OH^- , CN^- も**~化**と呼ばれる), 陽イオンについてはそのまま呼ぶ。英名では、相当する語尾が**~ide** となる。
- 4) 多原子陰イオンの多くは**酸素酸**であり, その陰イオンは**〇〇酸イオン**と呼ぶ。その塩では陰イオンの名称, **〇〇酸**に続けて陽イオン名をそのまま呼ぶ。中心元素の酸化数が異なり, その種類の多い ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , ClO^- では, 和名では過塩素酸イオン, 塩素酸イ

化合物の名前のつけ方の詳細については、「化学便覧 基礎編 I, 3章 化合物の性質, 3・1 化合物命名法」, 丸善出版を参照するとよい。

以下「化学硬質」が出てきたら「化学便覧 基礎編」丸善出版のことを指す。図書館等で調べる時の参考にしてほしい。

表 1-1 酸およびその塩の名称

総 称	グループ名	化学式	和 名	英 名
ハロゲン化物	塩化物	HCl	塩化水素	Hydrogen chloride
		NaCl	塩化ナトリウム	Sodium chloride
	臭化物	HBr	臭化水素	Hydrogen bromide
		NaBr	臭化ナトリウム	Sodium bromide
	ヨウ化物	HI	ヨウ化水素	Hydrogen iodide
		NaI	ヨウ化ナトリウム	Sodium iodide
硫化物	H ₂ S	硫化水素	Hydrogen sulfide	
	Na ₂ S	硫化ナトリウム	Sodium sulfide	
	NaHS	硫化水素ナトリウム	Sodium hydrogen sulfide	
酸素酸	HClO ₄	過塩素酸	Perchloric acid	
	HClO ₃	塩素酸	Chloric acid	
	HClO ₂	亜塩素酸	Chlorous acid	
	HClO	次亜塩素酸	Hypochlorous acid	
	HNO ₃	硝酸	Nitric acid	
	HNO ₂	亜硝酸	Nitrous acid	
	H ₂ SO ₄	硫酸	Sulfuric acid	
	H ₂ SO ₃	亜硫酸	Sulfurous acid	
	H ₃ PO ₄	リン酸	Phosphoric acid	
H ₂ CO ₃	炭酸	Carbonic acid		
塩	正 塩 (中性塩)	NaClO ₄	過塩素酸ナトリウム	Sodium perchlorate
		NaClO ₃	塩素酸ナトリウム	Sodium chlorate
		NaClO ₂	亜塩素酸ナトリウム	Sodium chlorite
		NaClO	次亜塩素酸ナトリウム	Sodium hypochlorite
		NaNO ₃	硝酸ナトリウム	Sodium nitrate
		NaNO ₂	亜硝酸ナトリウム	Sodium nitrite
		Na ₂ SO ₄	硫酸ナトリウム	Sodium sulfate
		Na ₂ SO ₃	亜硫酸ナトリウム	Sodium sulfite
		Na ₃ PO ₄	リン酸ナトリウム	Sodium phosphate
	Na ₂ CO ₃	炭酸ナトリウム	Sodium carbonate	
	酸性塩	NaHSO ₄	硫酸水素ナトリウム	Sodium hydrogen sulfate
		NaHSO ₃	亜硫酸水素ナトリウム	Sodium hydrogen sulfite
		Na ₂ HPO ₄	リン酸水素二ナトリウム	Disodium hydrogen phosphate
		NaH ₂ PO ₄	リン酸二水素ナトリウム	Sodium dihydrogen phosphate
		NaHCO ₃	炭酸水素ナトリウム	Sodium hydrogen carbonate
塩基性塩	Mg(OH)Cl	塩化水酸化マグネシウム	Magnesium hydroxide chloride	

オン，亜塩素酸イオン，次亜塩素酸イオンのように接頭語（**過・亜・次亜**）をつけて区別している。英名では次に示すように，語頭・語尾を次のように工夫することで，酸および塩の名称を区別している。例えば，酸の場合：**過**○○酸では **per △△ ic acid**，接頭語なしの○○酸では **△△ ic acid**，**亜**○○酸では **△△ ous acid**，**次**

亜〇〇酸では **hypo** △△ **ous** acid とし、各々の塩の場合：**過**〇〇**酸塩**では **per** △△ **ate**、〇〇**酸塩**では△△ **ate**、**亜**〇〇**酸塩**では△△ **ite**、**次亜**〇〇**酸塩**では **hypo** △△ **ite** となっている。

改めて表 1-1 を見ると、酸・塩基・塩の種類が異なっても同じ扱い方になっていることに気づくであろう。このような規則性により、1つの化合物の名前から他の名前を類推することができる。思い浮かんだ名称が正しいか否か、また、その化合物の一般的な性質を「化学大事典」東京化学同人や、「理化学事典」岩波書店などで調べることができる。名称がわからない場合、**分子式** (molecular formula) や組成式から調べる方法もある。

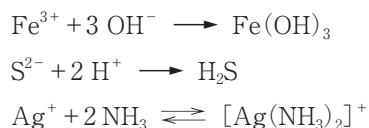
1-1-2 化学反応の種類と反応式の書き方

放射性壊変を除く化学反応は、反応前後で元素の**酸化数** (oxidation number) が変化しない**置換反応** (displacement reaction) と酸化数が変化する**酸化還元反応** (redox reaction) の2つの種類に区分される。これらの置換反応や酸化還元反応のいずれの化学反応も**可逆反応** (reversible reaction) と考えられており、反応の方向は2本の等価な両方向の矢印 (\rightleftharpoons) で示される。化学変化が指示方向に99.9%以上の反応率で進行する場合は、**定量的な反応**といわれ、その反応式では単一方向を示す矢印 (\rightarrow) や等号 (=) が用いられる。なお、平衡の位置は各々の濃度の変化によって移動し、**ル・シャトリエの原理** (Le Chatelier's Principle) に従う。

(1) 置換反応

置換反応は、反応系から1つまたはそれ以上の生成物が除去されるときに進行する。

例えば、以下の3つの反応式に示すように、沈殿生成、ガスの発生や錯イオン生成など、わずかしかイオン化しない化合物が生成する化学反応では、**平衡** (equilibrium) が右方向へ移動する。



また、**強電解質** (strong electrolyte) 間の反応では、化合物はほぼ完全解離するためにイオン反応式で表わし、**固体電解質** (solid substance)、ガスならびに可溶性の**弱電解質** (weak electrolyte) が関与する化学変化については、分子または塩で表わす。

化学方程式の作成にあたっては、次の3項目に注意する。

化学式の種類

化学式とは、化学物質を構成する元素を、元素記号を用いて表現する表記法で、分子からなる物質については分子式で表し、イオンから構成される電解質化合物については組成式で表わされる。

1字違いで大違い

NaCl と NaClO の化学式はよく似ているが、性質は全く異なり、間違えて使用すると大変な事故をまねく。後者は表 1-1 に示すように次亜塩素酸ナトリウムという。**アンチホルミン**とも呼ばれる。水溶液はアルカリ性を示す。特異な臭気(プールや漂白剤の臭い)があり、酸化作用、漂白作用、殺菌作用を持つ。このため洗濯機、キッチン、ほ乳びん等の除菌に、また野菜ならびに果実の殺菌に用いられる。

問 次の英名の化合物が何か、各々の化学式を書け。

- ① Sodium chloride
- ② Sodium chlorate,
- ③ Sodium chlorite

解 ①: NaCl , ②: NaClO_3 , ③: NaClO_2

①と③はdとt、②と③はaとiで1字違い。化学式、名称ともに十分に注意して確認すること。

2章 質量作用の法則と化学平衡



到達目標

電荷均衡則・プロトン収支を理解し、電解質溶液の平衡時の濃度を表わせる。

平衡定数の算出とその値から、生成物の濃度計算ができる。

平衡定数がギブスの自由エネルギーと関連し、反応系の熱力学的性質を理解できる。

2-1 化学方程式

化学反応式は、**反応物** (reactant) が**生成物** (product) となる化学変化を表したものであり、化学方程式とも呼ばれる。

例えば、 $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ は、1 mol (169.91 g) の硝酸銀と 1 mol (58.44 g) の塩化ナトリウムとが定量的に反応して、1 mol (143.35 g) の塩化銀と 1 mol (85.00 g) の硝酸ナトリウムが生じることを意味する。すなわち、化学方程式は**化学量論的計算** (stoichiometric calculation) の根拠となる。しかし、反応がどの程度の速さ (反応速度) ならびに反応終了後の溶液中の各物質の量関係 (平衡定数) に関しては、化学方程式から知ることはできない。

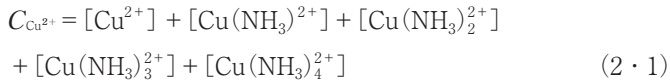
2-1-1 物質収支，電荷均衡，プロトン均衡

化学方程式では、**物質収支** (mass balance) と**電荷均衡** (charge balance) およびプロトン均衡の法則が成立する。

(1) 物質収支

物質収支は、**質量均衡** (material balance) の法則ともよばれ、反応系に加えられた元素は化学変化によって形態が変わっても、消滅することはないし、増加することもない。すなわち、反応系に関与する元素の全量 (物質質量) は反応前後で変化しない。このため、量論的計算が可能となる。

例えば、 Cu^{2+} の濃度の CuSO_4 溶液にアンモニア水を加えてアンミン錯体をつくろうとしたところ、ある条件では $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ と遊離の Cu^{2+} が存在した。この場合の物質収支は、式 (2・1) で表わされる。



(2) 電荷均衡

電気的中性の規則 (electroneutrality principle)*1 と呼ばれ、次のように定義されている。

電解質溶液は過剰の正あるいは負の電荷をもつことなく、すべての溶液は電气的に中性であり、溶液中の正電荷の総和と負電荷の総和は厳密に等しい。

なお、これらの法則は、溶液内での平衡を取扱う場合に最も重要であり、濃度表記で $[\text{M}^{n+}]$ と記した場合は、平衡状態における M^{n+} のモル濃度を表わす。

電荷均衡則の例として、次の溶液について考えてみよう。

- 1) NaCl の水溶液では、 Na^+ 、 Cl^- が存在する。それらの量関係を電荷均衡則に従い表わすと



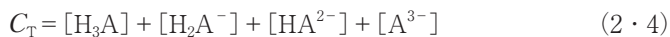
となる。

- 2) NaCl と CaCl_2 の混合水溶液では、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- が存在する。この場合は



となる。

- 3) 弱電解質の三塩基酸 H_3A をモル濃度が C_T となるように水に溶かした場合、水溶液中には H_3A 、 H_2A^- 、 HA^{2-} 、 A^{3-} が存在することになる。これら化学種の濃度関係を物質収支に従い表わすと、式 (2・4) となる。



また、電荷均衡則を適用すると、式 (2・5) が成立する。



もし、酸から生じた水素イオン濃度が極めて希薄な場合は、水の電離による影響も考慮しなければならない。例えば、 H_3A 、 H_2A^- 、 HA^{2-} 、 A^{3-} の酸由来の化学種に加えて H_2O 、 H^+ および OH^- を含めて電荷均衡則を適用することとなり、そのような場合、式 (2・5) は $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}]$ となる。

*1 電気的中性の原理

正確には、分子内の電荷分布について、L. Pauling の提唱した半経験的原理をいう。電荷の異なった原子間に結合が生じるときに、電荷分布ができるだけ中性となるように、電荷分布の再配置が起こり、各原子が中性に近い電荷をもった分布となることをいう。

環境計量士の資格試験の続き

本書で紹介する以外に、環境基本法、大気汚染防止法、水質汚濁防止法の法規、化学結合に関する事柄、物質の三態、機器分析法や排ガス、排水、廃棄物のサンプリング法などに関する知識が問われる (p. 12 参照)。

(3) プロトン収支

プロトン収支 (proton balance) は、水素イオンを放出して生成する化学種の濃度の和と水素イオンを受け取って生成する化学種の濃度の和が水素イオンの数に関して釣り合うという考え方であり、物質収支と電荷均衡の法則とも密接に関係している。

プロトン収支の例として、 NH_4Cl の水溶液を考える。

NH_4^+ と H_2O から H^+ が解離して NH_3 と OH^- となり、一方、 H_2O は H^+ を受け取り H_3O^+ (略して H^+ と書く) となり、釣り合うので式 (2・6) が成り立つ。

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] \quad (2 \cdot 6)$$

2-2 化学反応と化学平衡

2-2-1 反応速度

反応速度 (reaction rate) は、化学反応に関与する物質の単位時間あたりの変化量として定義される。濃度は通常、モル濃度 (記号 M: 単位 mol/L) で表わされているので、反応速度は単位時間あたりのモル濃度の変化 (単位 M/s) で表わされることになる。

反応速度は多くの因子の影響を受ける。一般的に、反応する化学種がイオン-イオン間である場合の反応は速く、分子-分子間の反応は比較的遅い。また、温度の影響を大きく受け、温度の上昇とともに反応速度は増加する。触媒が存在する系では反応は速められる。さらに濃度の増大にともなって速度は増加する。他に溶媒も速度に影響する。

2-2-2 質量作用の法則と化学平衡

質量作用の法則 (law of mass action) は、1867年に C. M. Guldberg と P. Waage によって提唱され、1887年、J. H. van't Hoff によって確立されたといわれている。その根拠となる事例は次のようである。実験室的には右向きに進行する反応『 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$ 』が、中東のある湖では反対方向『 $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ 』に進行する。その原因は、湖水中に多量に存在する NaCl と湖岸が石灰石であるためと考えられた。すなわち、反応の進む方向は、存在する物質の mass = 量の影響を強く受けることから、平衡定数が物質の量を表す濃度の積で表されたことがうなずける (先人が mass を質量と誤訳したため質量作用の法則といわれる)。

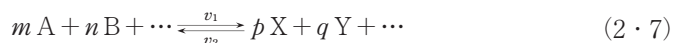
我々が取り出せるのは電気的に中性な化合物

ガスでも固体物質で取り出せるのは、電気的に±0の物質に限られる。 H_2 は取り出せても、 H^+ のみは取り出せない。しかし、部分的に偏らせることができ、それがpH測定に利用されるガラス電極である。

(1) 溶液中での平衡 (生成反応)

式 (2・7) の反応をもとに、質量作用の法則なる考えをたどってみよう。

m mol の A と n mol の B…が反応して、 p mol の X と q mol の Y…が生成する反応において、右向きの反応速度は v_1 で、左向きの反応速度は v_2 であるとし、反応式で表わすと式 (2・7) となる。



化学変化の進行を左右する主な因子として、温度、圧力、濃度が上げられるが、気体の発生をとまなわない限り、圧力の変化は無視できる。また、実際の化学分析における反応は、通常大気圧下、室温で行われ、比較的希薄溶液内での反応なので反応熱による温度変化も無視できる。そこで、圧力・温度を一定とするなら、式 (2・7) の化学変化は溶質の量 (濃度) のみに左右されることになる。すなわち、右方向への化学変化の反応速度 v_1 と逆方向への反応速度 v_2 は、次式のように濃度のべき関数で表わされる。

$$v_1 = k_1 [A]^m [B]^n \cdots \quad (2 \cdot 8)$$

$$v_2 = k_2 [X]^p [Y]^q \cdots \quad (2 \cdot 9)$$

ここで、 $[A]$, $[B]$ … $[X]$, $[Y]$ …は物質のモル濃度を、 k_1 , k_2 は**反応速度定数** (rate constant) を表わす。 m , n , … p , q , …は定数であり、 $(m+n+\cdots+p+q+\cdots)$ を**反応次数** (order of reaction) と呼ぶ。(なお、反応次数は実験的な確認を経て決められるもので、式 (2・7) 中の化学量論的係数およびその和と一致しないこともある)

反応が見掛け上起こらなくなるのは $v_1 = v_2$ であり、このとき反応が**平衡**に達したという。その関係から、次式が得られる。

$$\frac{[X]^p [Y]^q \cdots}{[A]^m [B]^n \cdots} = \frac{k_1}{k_2} = K' \quad (2 \cdot 10)$$

1章に述べたように、 K' を濃度平衡定数あるいは見かけの平衡定数とよび、分析化学では各種測定条件の設定に利用される。一方、物理化学的には、反応系のイオン強度を整え、活量で評価される。厳密には式 (1・28) の熱力学的平衡定数と異なるが、式 (2・11) に示すように

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_X^p a_Y^q \cdots}{a_A^m a_B^n \cdots} \doteq -RT \ln \frac{[X]^p [Y]^q \cdots}{[A]^m [B]^n \cdots} \quad (2 \cdot 11)$$

により、その反応系の自由エネルギー変化を導くことができる。別途、

JISについて

日本工業規格 (Japanese industrial standards: JIS) は、工業標準化法 (昭和24年) に基づき、すべての工業製品について制定されているわが国の規格をいう。その規格は3種類に大別される。

①**基本規格**: 用語・記号・単位・標準数などの共通項目を規定したものの。

②**方法規格**: 試験・分析・検査・測定法についての作業標準を規定したものの。

③**製品規格**: 形状・寸法・材質・品質・性能・機能等を規格したものの。

例えば、化学関連で一般共通の項で、「**検量線**」の用語を見ると、「物質の特定の性質、量、濃度などと測定値との関係を表わした線。**校正曲線**ともいう。」と定義されており、対応する英語は「calibration curve, working curve」と記載されている。実験を進めるうえで、曖昧な知識についてはJISで確認してほしい。その導入部分となる項目も「化学便覧」にまとめられている。