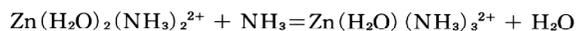
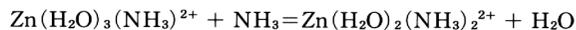
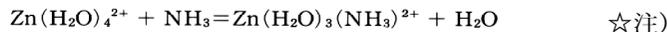


生体機能システム演習第一 石田担当分 その2 (例題もやります)
 (「無機化学演習」小倉興太郎著(丸善)より)

7・1 安定度定数

亜鉛イオンを含む水溶液に NH₃ を加えると次のような置換反応が起こる。



これらの反応に対する平衡定数は、希薄溶液において、H₂O を省略した形で書くと次のようになる。

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 1)$$

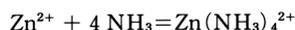
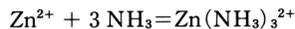
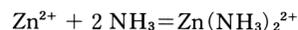
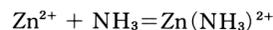
$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 2)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 3)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 4)$$

K₁~K₄ は逐次安定度定数とよばれている。

上記の錯形成反応は次のように書くこともできる (H₂O を省略)。



これらの平衡定数は次のように表わされ、全安定度定数とよばれている。

$$\beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 5)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} \quad (7 \cdot 6)$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} \quad (7 \cdot 7)$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 8)$$

K と β には次の関係がある。

$$\beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = K_1 K_2 \quad (7 \cdot 9)$$

一般に
$$\beta_N = \prod_{j=1}^N K_j \quad (7 \cdot 10)$$

多塩基酸平衡(5・3節)と同様に、全金属の濃度 M_t に対するそれぞれのイオン種の濃度比 α を定義すると便利である。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 11)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 12)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 13)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 14)$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 15)$$

また
$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1 \quad (7 \cdot 16)$$

である。式(7・11)~式(7・15)と平衡定数より

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0[\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 17)$$

$$\alpha_1 = \alpha_0 K_1 [\text{NH}_3]$$

同様に

$$\alpha_2 = \alpha_0 K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 \quad (7 \cdot 18)$$

$$\alpha_3 = \alpha_0 K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 \quad (7 \cdot 19)$$

$$\alpha_4 = \alpha_0 K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4 \quad (7 \cdot 20)$$

式(7・16)に α₁, α₂, α₃, α₄ を代入して整理すると、

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 21)$$

となる。これを式(7・17)~式(7・20)に代入すると、

$$\alpha_1 = \frac{K_1[\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 22)$$

⋮

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 23)$$

が得られる。

【例題 7・1】 NH₃ の平衡濃度が 10⁻³ mol dm⁻³ のとき、Zn²⁺-NH₃ 混合溶液中の各イオン種の濃度を計算せよ。ただし、全 Zn 濃度は 10⁻² mol dm⁻³ とし、log K₁=2.18, log K₂=2.25, log K₃=2.31, log K₄=1.96 とする。

☆石田注)

(1) 化学平衡を表わすのは一般的には = でなくて、⇌ が好ましい。

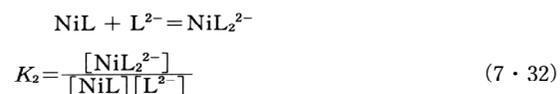
(2) 配位圏を表すのに一般的に [] を使う。例えば、[Zn(H₂O)₄]²⁺ など。

7・5 錯形成反応と競合平衡

7・1節で述べたように、 Zn^{2+} と NH_3 を含む溶液には次のようなイオン種が存在する。 $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)^{2+}$, Zn^{2+} 。これらのイオン種の相対的な濃度は溶液中の Zn^{2+} と NH_3 の濃度に依存する。各イオン種に対して平衡定数を表わす式[(7・1)~(7・4)]を書くことはできるが、各イオン種の濃度を厳密に解くことはかなり煩雑な問題である。しかし、錯化剤が金属に対して過剰に存在する場合には、最高配位数の錯体種($Zn-NH_3$ の場合には、 $Zn(NH_3)_4^{2+}$)のみ存在するとみなしてもよい。というのは、 $M_t = [Zn(NH_3)_4^{2+}]$ であるので、式(7・16)において、 $\alpha_4 = 1$ となり低い配位数の錯体は無視できるからである。

錯形成反応では、沈殿や酸塩基の関与する反応と競合することによって、溶液中の金属イオンの濃度を制御することができる。これらの反応は化学分析に広く利用されている。

イミノ二酢酸 $[L^{2-} : HN(CH_2COO^-)_2]$ は、一般に、1:1または1:2金属錯体を形成する。例えば、 Ni^{2+} に対して次の平衡反応がある。



Ni^{2+} イオン1個につき配位しているイミノ二酢酸の平均数 \bar{n} は次式で与えられる。

$$\bar{n} = \frac{[NiL] + 2[NiL_2^{2-}]}{[Ni^{2+}] + [NiL] + [NiL_2^{2-}]} \quad (7 \cdot 33)$$

この式の分子、分母を $[Ni^{2+}]$ で割り、式(7・31)と式(7・32)を代入すると、

$$\bar{n} = \frac{K_1[L^{2-}] + 2K_1K_2[L^{2-}]^2}{1 + K_1[L^{2-}] + K_1K_2[L^{2-}]^2} \quad (7 \cdot 34)$$

一般に、 ML, ML_2, \dots, ML_N 錯体に対して

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\sum_{n=1}^N nK_1K_2 \cdots K_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_1K_2 \cdots K_n[L]^n} \\ &= \frac{\sum_{n=1}^N n\beta_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_n[L]^n} \end{aligned} \quad (7 \cdot 35)$$

この式は Bjerrum の生成関数とよばれている。

\bar{n} は全金属イオン濃度で金属と配位した配位子の全濃度を割ったものに等しい。

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \cdots}{M_t} = \frac{L_t - [L]}{M_t} \quad (7 \cdot 36)$$

すなわち、錯体をつくっていない配位子濃度 $[L]$ を測定すれば \bar{n} を求めることができる。 \bar{n} と $[L]$ の関係がわかれば、式(7・35)より β_n を決定することができる。

【例題 7・5】 NH_3 2 mol と $Zn(NO_3)_2$ 0.05 mol を含む 1 dm^3 の水溶液がある。この溶液中の各化学種の濃度を計算せよ。 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ の $\log \beta_4 = 9.06$ 。

【例題 7・6】 1 dm^3 の水中に 0.01 mol の $AgBr$ がある。 $AgBr$ の 50% を溶解させるためには NH_3 を何 mol 添加すればよいか。ただし、 $K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = 5.01 \times 10^{-13}$ 。また、 Ag^+ は NH_3 と二配位錯体を形成し、 $\beta_2 = 1.7 \times 10^7$ である。

7・1 0.1 mol dm^{-3} の $AgNO_3$ と 2.5 mol dm^{-3} の KCN を含む溶液中の Ag^+ と錯体種の濃度を計算せよ。 Ag^+ の配位数は 2, $\log \beta_2 = 21.0$ である。

7・2 0.01 mol dm^{-3} の $Zn(NO_3)_2$ と 1 mol dm^{-3} のエチレンジアミン(en)を含む溶液中のすべての化学種の濃度を計算せよ。 Zn^{2+} の配位数は 4, $\log \beta_4 = 10.37$ である。

7・8 0.05 mol dm^{-3} の $CaCl_2$ と 1.5 mol dm^{-3} の EDTA を含む溶液中の錯体および Ca^{2+} の濃度を計算せよ。 $\log K = 10.7$ である。

7・10 1 dm^3 中に CaC_2O_4 を 0.05 mol 含む溶液がある。この溶液に EDTA を添加して CaC_2O_4 を完全に溶解したい。何 mol の EDTA が必要か。 CaY^{2-} の $\log K = 10.7$, CaC_2O_4 の $K_{sp} = 1.29 \times 10^{-9}$ である。

溶解度積 陽イオンの系統分離の話題

難溶性の塩の水溶液中で、陽イオンの濃度と陰イオンの濃度との積は温度が変わらなければ一定の値を示す。この値を難溶性塩の溶解度積といい K_s で表す。

【例】 ヨウ化銀 AgI の 25°C における溶解度積は $8.3 \times 10^{-17} (\text{mol/l})^2$ である。 25°C における AgI 飽和溶液 1 l 中には何 g の AgI が含まれているか。答 $2.1 \times 10^{-6} \text{ g}$
 $Ag = 108, I = 127$

$[H^+] = 0.3 \text{ mol/l}$ の水溶液に硫化水素を飽和させると、 $[H_2S]$ は約 0.1 mol/l になる。

$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ の平衡定数は $\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 8.3 \times 10^{-22} (\text{mol/l})^2$

$[H_2S] = 1 \times 10^{-1} (\text{mol/l})$ とすると $[S^{2-}] = \frac{8.3 \times 10^{-22}}{[H^+]^2} (\text{mol/l})$

$[H^+] = 0.3 (\text{mol/l})$ を代入すると $[S^{2-}] = 9 \times 10^{-22} (\text{mol/l})$ となる。

【例】 Pb^{2+} と Zn^{2+} の濃度が、いずれも 0.05 mol/l の混合溶液がある。 $[H^+]$ を 0.3 mol/l に保ち、硫化水素を通じたとき、 PbS や ZnS の沈殿は生ずるか。
 PbS の溶解度積 $1 \times 10^{-28} (\text{mol/l})^2$ ZnS の溶解度積 $2 \times 10^{-18} (\text{mol/l})^2$ 答 順に○×