

Some calculations problems on equilibria.

Um Rechenübung über chemische Gleichgewicht

近来の溶液平衡の計算問題について

佐 藤 均

溶液平衡の諸問題は古典的ではあるが尚依然として物理化学の中心的位置を占める事は疑う余地はない。更にそれに関する真の知識は常に数学的処理によってのみ得られる。かくして我々は具体的なイメージを得る。今回は主に材料を Scandinavia 諸国の雑誌の実験データと、又一部は故 L. G. Sillén の労作たる「Räkneuppgifter」を基にし、その中でも特に有意義と考えられるものに演算を施し、又後半は専ら資料提供についやした。内容は emf, 溶解度—錯イオン, redox, 酸塩基の各平衡と、速度論, 熱力学を含み、扱う対象物質は無機, 有機, 生化, 医薬品と広い。用語や記号の旧式なものは極力最新のものへと改めた。

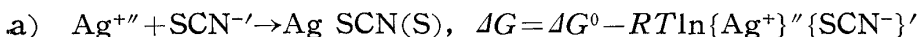
問題の程度は一応彼地のギムナシウム卒以上だが、中には著しく専門的な難解なものが少なく一概には言及できないが少くともモルの概念, エネルギー原理, 部分量, 活動度並びにその係数, 電気化学測定の知識は前提とされよう。とりわけ可逆セルの emf は従来から非常に有力な手段で、応用範囲が広いと云う理由からそれに関するものが目立って多い。問題毎に原著者又は問題作成者, 雑誌の略名, 年号, 等が掲げてありより正確な data や回答が必要な場合の便義をはかっている。勿論本来は後半の問題の解法も記すべきだが時間, 紙数の制限で今回出来なかった。大抵の問題はオリジナルに比べて著しく簡潔化されているので両者の間の数値(回答)は正確には一致していない。尚引用文献中の diss とあるのは各大学の dissertation を意味している。

以下にその具体的な多岐にわたる実例や応用課題を示すことにする。

AC Scand = Acta Chemica Scandinavica

◇ 18°Cで $-\text{Ag}, \text{AgSCN} | 0.1\text{MKSCN} || 0.1\text{MAgNO}_3 | \text{Ag}+$ なるセルの $\text{emf} = 586 \pm 1\text{mV}$ であった。もし1価のイオンの活動度係数を両溶液において 0.76 とすれば Ag SCN の溶解積はいくらか。(Kirschner, Zph Ch 79, 245, 1912). —

本問題は少くとも二通りの仕方で解ける。今"を正極, 'を負極と記すことにする。



又 $E = E^0 + RT/F \ln \{ \text{Ag}^{+"} \} \{ \text{SCN}^{-}' \}; \quad \mu: \text{化学ポテンシャル}$

$-FE_0 = \Delta G^0 = \mu_{\text{AgSCN}} - \mu_{\text{Ag}^{+}}^0 - \mu_{\text{SCN}^{-}}^0 = RT \ln K_1$

$$pK_1 = -\log K_1 = \frac{E^0 F}{RT \ln 10} = E/57.77 - \log \{Ag^+\}'' \{SCN^-\}'$$

$$= 10.144 \pm 0.017 + 2 \cdot 1.119 = 12.382 \pm 0.017$$

b) $E = 57.77 (\log \{Ag^+\}'' - \log \{Ag^+\}')$

$$\{Ag^+\}' = \{Ag^+\}'' 10^{-(586 \pm 1) \cdot 57.77^{-1}} = 10^{-11.268 \pm 0.017}$$

溶解積 $K_1 = \{Ag^+\}' \{SCN^-\}' = 10^{-11.263} \cdot 0.076 = (4.15 \pm 0.17) 10^{-13}$

$$\therefore K_1 = 10^{-12.38 \pm 0.02} \text{ 又は } (4.2 \pm 0.2) 10^{-13} M^2$$

◇ Ag|AgCl(S)|Au-Ag合金, $x_{Ag} = 0.400$ なるセルは $200^\circ C$ で $E = 86.4 mV$ であった。この合金中の Ag の活動度と活動度係数を求めよ。――

1 F の電気量でのプロセス: Ag (純) \rightarrow Ag (合金, a), 又化学ポテンシャルは合金中では $\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^0 + RT \ln a$, 純 Ag 中では $\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^0$

$$\Delta G = RT \ln a = -FE; \quad -\log a = \frac{FE}{RT \ln 10} = 0.9185$$

これより $a = 0.1206 = f \cdot x_{Ag}$, 従って $f = 0.1206 / 0.400 = 0.302$

◇ -Pt, H_2 (1atm) | 稀 NaOH aq | Ag_2O , Ag + なるセルは $25^\circ C$ にて 1.172V である。更に同温での $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O(l)$ なる反応で $\Delta G^0 = -56.72 \text{ Kcal}$ と算出された。 $25^\circ C$ でいづれの分圧にて O_2 が Ag_2O と Ag と平衡にあるか求めよ。――

正極では $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$, 負極では $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ 。つまりセルの全過程: $Ag_2O + H_2(1atm) \rightarrow 2Ag + H_2O(l)$

$$\Delta G = -2FE = -54040 \text{ cal (セル反応)。} Ag_2O \rightarrow 2Ag + \frac{1}{2} O_2(1atm) \text{ に対して}$$

$$\Delta G = 2\mu_{Ag} + \frac{1}{2} \mu_{O_2}^0 - \mu_{Ag_2O} = \Delta G^0 = 56720 - 54040 = 2680 \text{ cal。又 } Ag_2O \rightarrow 2Ag + \frac{1}{2} O_2(p \text{ atm}) \text{ では}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + \frac{1}{2} RT \ln p = 0 \text{ すなわち } \log P = \frac{-2\Delta G^0}{RT \ln 10} = -3.94,$$

$$p = 10^{-3.94} \text{ atm} = 0.095 \text{ torr}$$

◇ $25^\circ C$ で 5mM の KNO_3 中にどれ丈の $AgBrO_3$ が溶けるか, 但し $K_1 = 5.20 \cdot 10^{-5} M^2$ とする (Latimer 179)――

溶解度を xM とすると $I = 0.005 + x$,

$$\log f = -\frac{0.5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}, \text{ 又 } K_1 = 5.20 \cdot 10^{-5} = f^2 x^2 \text{ すなわち } x = f^{-1} \sqrt{5.20 \cdot 10^{-5}} = 7.21 \cdot 10^{-3} f^{-1}$$

1) $I_1 = 0$ とすれば $f_1 = 1$, $\therefore x_1 = 7.21 \cdot 10^{-3}$

2) $I_2 = 0.005 + x_1 = 0.01221$: $\sqrt{I_2} = 0.1105$, $\log f_2 = -0.0498$: $f_2 = 0.892$:

$$\therefore x_2 = 8.08 \cdot 10^{-3}$$

3) $I_3 = 0.01308$, $f_3 = 0.8885$, $x_3 = 8.12 \cdot 10^{-3} mM$

(これが求める値となる, 段階的な求め方)

◇ 最初有機性弱塩基 B のみを含んでいた溶液 L にビュレットから $v \text{ ml}$ の 0.1030 M HCl を滴下し、それと同時に $-\text{Pt}, \text{H}_2 | L || \text{カロメル電極} +$ なるセルで E を測定した。 $v = 11.00 \text{ ml}$ にて $E = 775.0 \text{ mV}$ であった。そこで $E-v$ 曲線を作った所 E は $v = 23.10 \text{ ml}$ の所で最も急勾配となって降下して行った。 $-\text{Pt}, \text{H}_2 | 10 \text{ mM HCl}, 90 \text{ mM KCl} || \text{カロメル電極} +$, なるセルの $\text{emf} = 403.9 \text{ mV}$ であり又その溶液の $\text{pH} = 2.10$ と見做される ($10 \text{ mM HCl} + 90 \text{ mM Cl}$)。 18°C で問題のイオン強度における酸 BH^+ に対する $\text{p}k_a$ と塩基 B の為の $\text{p}k_b$ を求めよ。但し $\text{p}k_w = 14.23$ とする。——

略解：先ず 11.00 ml における pH を求める。

式 $775.0 = E_0 + 57.77 \text{ pH}$ と $403.9 = E_0 + 57.77 \cdot 2.10$ の二つより $\text{pH} = 8.52$ 。

次に式 $\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{[b]}{[a]}$ より $\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{[B]}{[\text{BH}^+]} = \text{p}k_a + \log 12.10/11.00$
 $= \text{p}k_a + 0.04$ $\text{p}k_a = 8.48$, $\text{p}k_b = \text{p}k_w - \text{p}k_a = 14.23 - 8.48 = 5.75$

◇ 0.1 M NH_3 と $0.2 \text{ M CH}_3\text{NH}_2$ を含む溶液 50 ml を 25° で 0.1 M HCl で滴定し $\text{pH} = 9.50$ にて終点となった。 NH_3 の $\text{p}k_b = 4.75$, CH_3NH_2 の $\text{p}k_b = 3.26$ とし消費された HCl aq の量を求めよ。——

$\text{pH} = 9.50$ はつまり $[\text{OH}^-] = 10^{-14.00+9.50} = 10^{-4.50}$

$[\text{CH}_3\text{NH}_2] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{0.2 \cdot 50}{50 + V}$, $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{0.1 \cdot 50}{50 + V}$, $[\text{Cl}^-] = \frac{0.1 \cdot V}{50 + V}$, そこで

電荷の条件： $[\text{NH}_4^+] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

平衡の条件： $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4.75}$ つまり $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4.75+4.50} = 0.56$

同様にして $\frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 10^{-3.26+4.50} = 17.4$

これより $[\text{NH}_4^+] = \frac{0.1 \cdot 50}{50 + V} \cdot 0.56 = \frac{1.80}{50 + V}$

$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \frac{0.2 \cdot 50}{50 + V} \cdot 17.4 = \frac{9.46}{50 + V}$;

$[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] (+[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = \frac{1.80 + 9.46}{50 + V} = \frac{0.1V}{50 + V}$

$\therefore V = 113 \text{ ml}$

◇ AgCl が大過剰の NH_3 に溶ける際そこにあるすべての銀は $\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n^{m+}$ なる唯一のイオン種をつくると考えられる。 19°C での次の emf 値からこのイオン種の組成を決定せよ。

1) $-\text{Ag} | 0.379 \text{ mM AgCl}, 0.1 \text{ M NH}_3 || 37.9 \text{ mM AgCl}, 1 \text{ M NH}_3 | \text{Ag}^+, E = 112.0 \text{ mV}$

2) $-\text{Ag} | 3.4 \text{ mM AgCl}, 1 \text{ M NH}_3 || 3.4 \text{ mM AgCl}, 0.1 \text{ M NH}_3 | \text{Ag}^+, E = 121.3 \text{ mV}$ ——

これらのセルは $E = 58.0 \log \frac{[\text{Ag}^+]''}{[\text{Ag}^+]}$ なる濃淡電池と見做し又活動度係数を無視できる。す

ると近似式 $[\text{Ag}^+] \approx \text{const} \left(\frac{\text{Ag}_t}{\text{NH}_3^n} \right)^{m-1}$ を利用できる。

セル 1) では $E = 58.0 \log \left(\frac{37.9}{0.379} \right)^{\frac{1}{m}} = \frac{58.0 \cdot 2.00}{m} = 112.0$, これより $m = 1.04 \approx 1$.

セル 2) で $m = 1$ を入れれば $E = 58.0 \log \left(\frac{1.0}{0.1} \right)^n = 58.0 \cdot 100n = 121.3$.

これより $n = 2.09 \approx 2$. 従って錯イオン $\text{Ag}_m(\text{NH}_3)_n^{n+}$ の限界式は $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ となる。

◇ NH_2NO_2 は塩基の存在下で一次反的に分解する： $\text{NH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。15°C に保つたアセテートバッファに 50.0mg の NH_2NO_2 を加えた。70分後に 6.19 ml の気体が生じた (15°C, 760 torr にて), 15°C での NH_2NO_2 分解の半減期を求めよ。

(Brönsted, Pedersen, Zph Ch 196)。——

はじめの NH_2NO_2 の量 $n_0 = \frac{50.0}{62.032} = 0.8060 \text{ mM}$.

70分後に $n_0 - n = \frac{6.19 \cdot 1000}{82.05 \cdot 288.2} = 0.2618 \text{ mM}$ N_2O が生じた。

残った NH_2NO_2 量 $n = 0.8060 - 0.2618 = 0.5442$

従って $kt = \ln 10 \cdot \log n_0 n^{-1}$; $kt_{\frac{1}{2}} = \ln 10 \cdot \log 2$

つまり $t_{\frac{1}{2}} = \frac{t \log 2}{\log n_0 n^{-1}} = 70 \cdot \frac{0.30103}{0.17058} = 123.5 \text{ min}$

◇ HCN は C_6H_6 中では単量体と二量体が存在するが水溶液では専ら単量体である。15°C にて各種濃度の HCN 水溶液を C_6H_6 で抽出し, 十分平衡にさせてから NaOH で滴定した。 C_6H_6 相での HCN 濃度を $C' \text{ M}$, 水相でのそれを $C'' \text{ M}$ とすると, 次の様な分配係数式を見出した： $C'/C'' = 0.2458 + 0.0397C''$ 。 C_6H_6 中の $2\text{HCN} \rightleftharpoons (\text{HCN})_2$ の平衡定数 K_1 を求めよ。但し, イオン解離は無視する。(Gross, Schwarz, Monatsh 55, 287)——

略解

濃度条件： $C' = [\text{HCN}]' + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2]'$; $C'' = [\text{HCN}]''$ 。

平衡条件： $[\text{HCN}]' = K[\text{HCN}]''$ (分配平衡) および $[\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2]' = ([\text{HCN}]')^2 K_1$

これらより $[\text{HCN}]'$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2]'$, $[\text{HCN}]''$ を消去すれば,

$C'/C'' = K + 2K^2 K_1 C''$, ここで $K = 0.2458$, $2K^2 K_1 = 0.0397$

これより $K_1 = 0.329 \text{ M}^{-1}$ となる。

◇ 25°C で 0.01M の $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ の pH を算出せよ。但し NH_3 の $pK_b = 4.75$, H_3PO_4 の $pK_a = 2.12$, H_2PO_4^- の $pK_a = 7.21$, HPO_4^{2-} の $pK_a = 12.32$ で又 $pK_w = 14.00$ で更にこれらの活動度係数は 1 とする。——

略解： H^+ の出入りの条件から次の等式を得る。

$$[\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] = 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

又濃度条件から $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x$, $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.01$, 従って $[\text{NH}_4^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.01 - x$ を得る。すると次の平衡条件から求める pH が出せる：

$$\text{pH} = 7.21 + \log \frac{0.01 - x}{x} = 9.25 + \log \frac{x}{0.01 - x}$$

$$\text{これから } \text{pH} = \frac{1}{2}(7.21 + 9.25) = 8.23$$

(尚①式中で $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ に対し $[\text{H}_2\text{PO}_4]$ と $[\text{H}^+]$ を無視でき, 更に $[\text{NH}_3]$ に対し $[\text{PO}_4^{3-}]$ と $[\text{OH}^-]$ を無視してかまわない, 従って $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ なる条件を得る。

さて次に平衡に関する具体的な諸問題を掲げることにしよう。

○ 18°C で水に対する無水 $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ の溶解度は 25.2mM で又二水化物 $\text{Co}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ のそれは 11.0mM で, これら両方の溶液中のイオンの平均活動度係数間の比は 0.85 と見做れる。純水に対する蒸気圧はこれら二つの飽和溶液に対するのと同様に 15.5 torr である。そこで $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ と $\text{Co}(\text{IO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の間の平衡時での水蒸気圧を求めよ。但しこれは反応阻害の為に直接測定することはできない。(Rosenberg, AC Scand 3, 54, 1949 及び Pedersen, AC Scand 3, 65, 1949) Ans. 5.7 torr. ①

○ 20°C で氷酢酸中の d-酒石酸 (D) の飽和溶液は 1.395 重量%の D を含み, 他方ブドウ酸 (DL) の飽和溶液は 0.110 重量%の DL を含む。20°C で $D(s) + L(s) \rightarrow DL(s)$ なる反応に対する ΔG を求めよ。但し $L=l$ 酒石酸で氷酢酸中の各溶液は, 理想的であると仮定せよ。又 $D \rightarrow L$ に対しては対称性の理由から $\Delta G = 0$ とおくことができる。

(Rosenberg, AC Scand 2, 756, 1948) Ans. -3.78 Kcal. ②

○ Lange と Herre は (ZphCh 181, 329, 1938) 水に対する塩化メチレンブルー Mb^+Cl^- 溶液の凝固点を測定した。この実験の濃度範囲では測定値に対し $\log(1-g) = 0.220 \log C + 0.152$ なる式が良く妥当する。ここで $g = -\frac{1}{2} \Delta T_f K_f^{-1} C^{-1}$ で浸透的因子を示す。そこで CM なる濃度の MbCl 水溶液中の平均活動度係数に対する一般式を求め, b) 0.01 M の MbCl 中の f_{\pm} を求めよ。(Ehrensward と Sillén, Z El Ch 45, 450, 1939) ③

Ans. a) $-\log f_{\pm} = 2.41(1-g) = 3.42C^{0.22}$ b) 0.057 会合の為に値は異常に低い。

○ 今三種のエーテル溶液 S (2M LiClO_4), T (2M LiClO_4 , 25.42 mM Li Br), Sc (2M LiClO_4 , 2.65mM LiBr) を調製した。容器 A は Sc を含み, 容器 B は 100.0ml の S を含み, それぞれに対し 20.0 ml の T を添加した。容器を, S で満たした活栓付のチューブで連結し各容器では Ag 及び Ag 上に AgBr をかぶせた Pt ラセンを漬した。LiClO₄ 添加の為 A, B のエーテル溶液中ではこれらのイオン活動度係数は等しいと仮定出来た。そこで

a) 25°C でのセルの起電力 emf を求めよ。 b) A と B での電極の内いずれがプラス極か? (Berglund, Sillén, AC Scand 2, 125, 1948).

Ans. a) 12.1mV b) A がプラス極 (Br^- との濃淡セルとなる。) ④

○ 20°C にて +Ag, Ag L | Na Laq || 飽和 KCl aq | Hg₂Cl₂, Hg—なるセルの emf を測った。L はラウリン酸イオン (CH₃(CH₂)₁₀ COO⁻H⁺) である。2mM (4mM) の NaL では E = 168.0 (151.5)mV であった。30~40 mM の最高の NaL 濃度では E は事実上一定で、105mV である。カロメル電極電位と Ag⁺|Ag の標準電位は各々 250.5 及び 810 mV と考えられる。a) ラウリン酸銀の溶解積を出せ。(適当な近似式により活動度係数 *f* を評価せよ) b) ラウリン酸イオンは高濃度ではミセルを形成してしまうのでフリーのイオンの活動度は決して限界値をオーバーできない。この限界値 C. M. C. を求めよ。(Ekwall, Harva, Finska K M 52, 257, 1943) フィンランド化学会誌

Ans. a) $3.6 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$ ($\log f_i = 0.5Z_i^2\sqrt{I}/1 + \sqrt{I}$ なる式より)

b) 23.3 mM (C. M. C.) ⑤

○ 25°C でセル 1) と 2) すなわち 1) -CE || 4.832mM Hg₂²⁺|Hg+ 2) -CE || 10.17mM Cl⁻|Hg₂Cl₂, Hg+ の各 emf は 454.8mV 及び 141.8mV であった。負極 CE は両方の場合同一のカロメル電極で、正極の諸溶液はいずれの場合も [H⁺] = 10mM 及び [Cl⁻] + [ClO₄⁻] = 500 mM になる様に H⁺, Na⁺, ClO₄⁻ イオンを含ませた。このイオン強度と、温度での Hg₂Cl₂ の溶解積を求めよ。(Jonsson, Qvarfort, Sillén, AC Scand 1, 467, 1947)

Ans. $1.31 \cdot 10^{-17} \text{ M}^3$ ⑥

○ Cd(ClO₄)₂, NaF, NaClO₄ の各水溶液を混ぜ (NaClO₄ は大過剰に) 混合溶液のイオン強度が常に 1M になる様にさせる。フリーの Cd²⁺ 濃度 CM を 25°C で Cd-アマルガム電極で測定した。Cd の全濃度 C₁M と C の間の比は C₁C⁻¹ = 1 + 3.7C₂ + 14CC₂ なる式が良く適合し C₂M はフリーの F⁻ イオン濃度である。いかなる complex が形成される可能性があるか? Cd²⁺, F⁻ イオンから形成される為の各平衡定数を求めよ。(Leden, diss, Lund 1943, 50) Ans. CdF⁺ 3.7M⁻¹: Cd₂F³⁺ 7M⁻² ⑦

○ 色々な割合で Cr³⁺ と SCN⁻ を含む一連の溶液を 50°C で 2 昼夜後に平衡に達せしめた。各溶液を冷却し各種の錯イオンを定量分析した。

これより定数 $k_n = \left[\text{Cr}(\text{SCN})_n^{(3-n)+} \right] \left[\text{Cr}(\text{SCN})_{n-1}^{(4-n)+} \right]^{-1} \left[\text{SCN}^- \right]^{-1}$; $k_1 = 328$, $k_2 = 17.5$, $k_3 = 4.56$, $k_4 = 1.93$, $k_5 = 0.81$, $k_6 = 0.41$ を定めた (次元は皆 M⁻¹)。一つの溶液は 1M の SCN⁻ を含み Cr(III) イオンはごくわずかで 50°C にて平衡に達する。そこで、

a) $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_6$ が 0.001 で *n* 個のリガンドをもつすべての Cr 原子の分率を求めよ。

$$\left(\text{但し } \alpha_n = \left[\text{Cr}(\text{SCN})_n^{(3-n)+} \right] \left[\text{Cr} \right]_{\text{total}}^{-1} \right)$$

b) 1個の Cr 当りの平均配位数 \bar{n} を求めよ。(Bjerrum, Danske Vid S M [7] 12, 208, 1915; Niels Bjerrum, Selected Paper, Copenhagen 1949, 283-284).

Ans. a) $\alpha_0 = 0.000007$, $\alpha_1 = 0.0002$, $\alpha_2 = 0.041$, $\alpha_3 = 0.186$, $\alpha_4 = 0.360$, $\alpha_5 = 0.291$, $\alpha_6 = 0.119$ b) $\bar{n} = 4.26$ ⑧

○ $-\text{Ag}|L|1\text{MNaNO}_3|10\text{MAgNO}_3, 990\text{MNaNO}_3|\text{Ag}+$ なるセルを作った。

そこで L は 1) $1\text{MAgNO}_3, 40\text{MNa}_2\text{A}, 919\text{MNaNO}_3$; 2) $4\text{MAgNO}_3, 6\text{MNa}_2\text{A}, 984\text{mM NaNO}_3$ を含む。 $(\text{A}^{2-} = (-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COO}^-)_2)$ 。 20°C で emf は 1) が 497.9 , 2) が 185.9mV であった。今二種のイオン AgA^- と AgA_2^{3-} しか出来ないと仮定してこれら錯塩形成定数の対数を求めよ。(Larsson, Svedberg—festskriften 1944, 316)

Ans. 1) 6.5 2) 10.4 ⑨

○ 25°C にて $-\text{Cd}, \text{Hg}|L||\text{キンヒドロソ}, 10\text{mMHClO}_4, 2990\text{mM NaClO}_4|\text{Pt}+$ なるセルで emf を測定した。溶液 L は 3M の NaCN をビュレットから $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ と NaClO_4 の溶液に加えることにより調合した。 L のイオン強度は一定で 3M と想定された。元来この溶液は 9.72mM の Cd を含み、 CN^- は皆無であった。滴定下の二点ではこれらの濃度は、1) $8.12\text{mM Cd}, 492\text{mM CN}$, 2) $6.96\text{mM Cd}, 849\text{mM CN}$ となりその際セルの emf は滴定の初期に比べて、1) 520.4 , 2) 551.9mV 丈高かった。1) と 2) では溶液中のすべての Cd は唯一の錯イオン $\text{Cd}(\text{CN})_x^{(2-x)+}$ としてのみ存在すると仮定できる。 CN^- イオンの加水分解は無視できるとする時、a) 整数 x と、b) $\text{Cd}^{2+} + x\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_x^{(2-x)+}$ に対する平衡定数を求めよ。(Leden, Sv Kem T 56, 31, 1944) スウェーデン化学会誌

Ans. a) 4 b) $7.2 \cdot 10^{18}\text{M}^{-4}$ ⑩

○ 25°C で $-\text{カロメル電極} || 100\text{ml S} + v\text{ml T} | \text{Hg}+$ なるセルの emf を測定した。一つの実験では S と T は共に 4.0mM Hg_2^{2+} , 10mM H^+ , 482mM Na^+ を含んでいた。 S は 500mM ClO_4^- を含み一方 T は、 400mM NO_3^- と 100mM ClO_4^- を含んでいた。容積 $v=0$ から 50 迄滴定するとセルの emf は 2.0mV 丈降下した。若し、全体の変化が Hg_2NO_3^+ の形成だけであり、 Hg_2^{2+} と ClO_4^- の間には、何等錯イオンをつくらないとすれば Hg_2NO_3^+ に対する Complex product k_1 を求めよ。(Infeldt, Sillén, Sv Kem T 58, 104, 1946)

Ans, 1.3M^{-1} ⑪

○ 25°C にて $-\text{カロメル電極} || 100\text{ml S} + v\text{ml T} | \text{Pt}+$ なるセルで emf を測った。或る実験では S が 10.0mM Hg_2^{2+} , 1mM Hg_2^{2+} , 10mM H^+ , 468mM Na^+ , 500mM ClO_4^- を含み、 T は 50mM Br^- , 10.0mM Hg_2^{2+} , 10mM H^+ , 470.5mM Na^+ , 450mM ClO_4^- を含んでいた。 $v=0$ から $v=21\text{ml}$ 迄の滴定では、 28.95mV だけ emf が降下した。そして何等沈澱はできなかつた。この温度とイオン強度において、 $\text{Hg}^{2+} + \text{HgBr}_2 \rightleftharpoons 2\text{HgBr}^+$ なる反応の平衡定数を求めよ。そこでは一価又は二価 Hg と、他の錯イオン形成は殆んど無視し得る程の量であると仮定せよ。(Sillén, Infeldt, Sv Kem T 58, 61, 1946) Ans. 5.7 ⑫

○ 25°C にて $+\text{Cu}-\text{Hg}|L||1\text{M KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}-$ なるセルで E を測った。

$L=L_1(9.83\text{mM Cu}(\text{NO}_3)_2, 2.5\text{mM HNO}_3, 1.05\text{M KNO}_3)$ では $E=-11.3\text{mV}$ で又 $L=$

L_2 (9.72mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 49.9mM HNO_3 , 169.8mM en, 1.00MK NO_3) では $E = -546.0$ mV であった。25°C で問題のイオン強度下で $\text{Cu}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ (en = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) に対する $\log k$ を求めよ。事実上すべての Cu は L_1 中では皆 Cu^{2+} として又 L_2 中では $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ として存在すると仮定し、更に $[\text{en}]$ と $[\text{enH}^+]$ に対して $[\text{H}^+]$ と $[\text{enH}_2^{2+}]$ を無視できるものとする (L_2)。 (Bjerrum, Nielsen, AC Scand 2, 305–306, 1948)

Ans. 20.07 (13)

○ 25°C で 0.5M NaClO_4 中で純粋な Hg と平衡にある $[\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]^{-1}$ の比は 129.2 ± 1.0 である。 Hg_2^{2+} と Hg^{2+} の溶液が共に固体の HgI_2 と Hg_2I_2 と平衡にある時、同温、同イオン強度で $[\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]^{-1} = 3.05 \pm 0.25$ であった。そこで、 a) 25°C で $\text{Hg}(l) + \text{HgI}_2(s) \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2(s)$ なる反応に対する ΔG を求めよ。 b) 反応はそれ自体で (自発的) 進むか? (Qvarfort, Sillén, AC Scand 3, 518, 1949)

Ans. a) $-2.22 \pm 0.05 \text{kcal}$ b) 自発的に進む。 (14)

○ Hg^{2+} と Br^- は四種の錯イオン HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} , を作る様に考えられている。 Hg^{2+} と Br^- よりこれらが形成される場合の Complex products $k_1 \sim k_4$ の値及び Hg_2Br_2 に対する溶解積 k_1 を 25°C, 0.5M NaClO_4 中で, emf 法で実測しその結果は, $\log x_1 = 9.05$, $\log x_2 = 17.33$, $\log x_3 = 19.74$, $\log x_4 = 21.00$, $\log k_1 = -21.29$ であった。又, $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}(l) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ に対する平衡定数は 129.2 である。25°C で $\text{Hg}(l)$, $\text{Hg}_2\text{Br}_2(s)$, 0.5M NaBr と平衡にある, Hg^{2+} , HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} の各濃度を算出せよ。但し, この溶液中では同じ平衡定数が妥当するものとする。

(Bethge, Jonevall Westöö, Sillén, AC Scand 2, 837, 1948; AC Scand 3, 549, 1949)

Ans. $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-22.8} \text{M}$; $[\text{HgBr}^+] = 10^{-14.05}$; $[\text{HgBr}_2] = 10^{-6.07} \text{M} = 0.85 \mu\text{M}$;
 $[\text{HgBr}_3^-] = 10^{-3.96} = 0.11 \text{mM}$; $[\text{HgBr}_4^{2-}] = 110^{-3.00} \text{M} = 1 \text{mM}$ (15)

○ 25°C にて $-\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | 4\text{MNaCl} || L | \text{Hg} +$ なるセル中で emf を測定した。 L には, $[\text{H}^+] = 10 \text{mM}$ で $I = 500 \text{mM}$ を含んでいた ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ の添加)。 L が 1) 4.537mM Hg_2^{2+} , 4.841mM Hg^{2+} 2) 2.659mM Hg_2^{2+} を含んだ時 emf を測ったら, 1) 578.0mV (Pt 電極), 2) 446.95mV (Hg 電極) となった。問題の温度とイオン強度 I において, $\text{Hg}(l) + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ の為の平衡定数を求めよ。

(Jonsson, Qvarfort, Sillén, AC Scand 1, 461, 1947).

Ans. 129.2 (16)

○ 様々な量の Na_2CO_3 を含む 0.5M NaOH と $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ なる化合物を振盪し平衡になった後この不溶性の物質は専ら $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_x\text{Al}_y(\text{OH})_z$ から成っていた。この溶液中で炭酸塩とアルミネート ($\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$) の濃度を測定し, 次のデータを得た:

$[\text{mMCO}_3, \text{mMAI}] | 15.3, 32.9 | 18.6, 40.5 | 28.9, 62.3 | 37.3, 81.1 |$ 。又イオン強度と pH はすべての溶液で同一と仮定できる。 $\text{Ca}_x \text{Al}_y (\text{OH})_z$ に対する考え得る最も単純な式を求めよ。(「瑞典工業」1943より)。 Ans. $\text{CaAl}(\text{OH})_5$ ⑰

○ スルファチアゾール, $(\text{SH}) = \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \text{SO}_2 \text{NH C}_3\text{H}_2 \text{NS}$ の溶解度 C を 37°C で一部はリン酸緩衝液中で, 又一部は11名の新鮮な尿の混合液中(これにソーダか酸で pH を調節後)で測定した: $|\text{pH}, \text{CM g}l^{-1}| 5.5, 1.03 | 6.0, 1.05 | 6.5, 1.11 | 7.0, 1.51 | 7.5, 2.63 | 7.9, 4.50 |$ 。そこで, a) SH の為の pk_a , b) 固体の SH と平衡にある非電荷の SH 濃度 ($\text{g}l^{-1}$) を求めよ。(Sjögren, Örtensblad, AC Scand 1, 605, 1947)。 ⑱

Ans. a) 7.33 b) $1.0 \text{g}l^{-1}$ ($\text{CM} = 0.993 + 0.468 \cdot 10^{-7} k^{-1}$ の最良の直線より)

○ $0.1000\text{M HClO}_4, 0.020\text{M NaF}, 0.500\text{mM Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 及び $0.500\text{mM Fe}(\text{ClO}_4)_2$ を含む溶液において emf 測定により $[\text{Fe}^{3+}]$ が 25°C で $6.16 \cdot 10^{-6}\text{M}$ となった。 $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$ に対する k を算出せよ。但し HF_2^- 及び他のすべての $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Fe}(\text{III})$ の錯イオンは無視してもよい。又 HF の $k_a = 1.00 \cdot 10^{-3}\text{M}$ と仮定せよ。

(Lindstrand, diss. Lund Univ., 1939, 91, 99). Ans. $3.36 \cdot 10^5 \text{M}^{-1}$ ⑲

○ 25°C にて -カロメル電極 $\parallel L \parallel \text{Pt} +$ なるセルで emf を測定した。 L に $0.3318 \text{mM FeCl}_3, 0.216 \text{mM FeCl}_2, 1.236 \text{mM HCl}$ を加えた時 $E = 392.4 \text{mV}$ となり, 又 $1.69 \text{mM FeCl}_3, 1.08 \text{mM FeCl}_2, 6.17 \text{mM HCl}$ を加えた時は $E = 404.6 \text{mV}$ となった。 L はとりわけ KNO_3 を含みそのイオン強度は一定で 0.53M であった。 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ なる酸の k_a を求めよ。但し一個の H^+ のみが放出する Fe^{2+} は酸性ではなく又 FeCl_2^{2+} の様な Complex の生成は無視してよいとする。(Brosset, diss, Stockholm Univ. 1942, 32)。

Ans. $1.67 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ⑳

○ 25°C で -ガラス電極 $| L \parallel$ 飽和カロメル電極 $+$ なるセルで E を測定する。 L では二つの異なる緩衝溶液により点 $E(\text{pH})$ を見出したが, それは理論的勾配をもつ直線上にのっておりその直線は $\text{pH} = 0$ にて点 $E = -128.5 \text{mV}$ を通っていた。 L に $6.88 \text{ml}, 83.4 \text{mM HCl}, 9.93 \text{ml}, 28.15 \text{mM NaOH}$ 及び $126.00 \text{mg } w\text{-ジエチルアミノ-N-メチルアセトアニリド}$ ($B = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) を混ぜて 100ml にうすめた時 $E = +397.1 \text{mV}$ となった。 BH^+ の為の活動度係数は適当な近似式で求められる。酸 BH^+ の pk_a を求めよ。但し $k_w = 1.008 \cdot 10^{-14}$ とする。(Löfgren, diss, Stockholm Univ., 1948, 89)。

Ans. 8.877 ($\text{p}f_i = -\log f_i = 0.5 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ を用いるとよい)。 ㉑

○ NaCl と NaHCO_3 の溶液にビュレットから HCl を加える。この溶液は常に 25°C に保たれ, H_2 と CO_2 の混合ガスと平衡にさせた。 CO_2 の分圧は 0.162atm でこれより溶液中の炭酸濃度 (非電荷状) は $33.2 \times 0.162 \text{mM}$ と算出された。pH の変化は H_2 電極で測定し 又

この緩衝値 $\beta = -dA/dpH$ を滴定下の様々な点で計算した ($A = \text{mol l}^{-1}$ で示された添加した H^+ 量); β は一つの極小値迄降下し, すなわち $\beta_{\min} = 3.065 \cdot 10^{-4} M$, その後再び上昇した。25°C で問題のイオン強度における炭酸の pk_a を求めよ。但し $I = 0.143 M$: イオン強度。(Näsänen, AC Scand 1, 204, 1947). Ans. 6.085 (22)

○ $+Bi, Bi_2O_3 |$ 稀い NaOH aq $| H_2 (1 \text{ atm}), Pt -$ なるセルは 18°C, 1 atm で $E = 384.6 \text{ mV}$ である。10°C から 35°C の間で E は温度が 1°C 上がる毎に 0.39 mV 減少する。若し 68.3 Kcal が放出され 1 モルの H_2O ができるなら 18°C, 1 atm でこれら単体から 1 モルの $Bi_2O_3(S)$ ができる場合の $4H$ を算出せよ。 Ans. -136 Kcal

(Holmqvist, diss. Lund Univ. 1936, 89). (23)

○ 25°C にて $Ag | a \text{ mM } AgNO_3, (a_0 - a) \text{ mM } HNO_3 | a_0 \text{ mM } AgNO_3 | Ag$ なるセルの emf を測定し, a_0 を 20.2 mM に保ち a を変化させた。 $a = 9.17$ では $E = 40.3$, $a = 5.78$ では $E = 56.2 \text{ mV}$ であった。そこで, a) $a a_0^{-1}$ の関数としての E に対する一般式を導け。

b) $a = 17.12 \text{ mM}$ の時 E はいくらか?。

(Sillén, Ekedahl, Arkiv Kemi 22A, Nr 16, 7, 1946)。

Ans. a) $E = 59.16 \log a_0 a^{-1} + 59.16 \log (1 + d(1 - a a_0^{-1}))$. b) 11.6 mV (24)

○ キンヒドロン (Q_2H_2) の酸性溶液中には等モルの Q と QH_2 が存在する。Billmann は色々な酸性度 ($pH = 1-7$) の L を含む一連のセル $-Pt, H_2(1 \text{ atm}) | L | L + 5 \text{ mM } Q_2H_2 | Pt +$ を作成し, 18°C での平均 emf = 704.4 mV (最大偏差 0.6 mV) を見出した。

18°C で $-Hg, Hg_2 Cl_2 | 3.5 M KCl || L_x + 5 \text{ mM } Q_2H_2 | Pt +$ なるセルの emf は 282.2 mV であった。若しカロメル電極の $e = 253.4 \text{ mV}$ である場合, L_x の pH を求めよ。

b) Q_2H_2 溶液上の H_2 の平衡圧はどの位か?

(Billmann, Festschrift, Copenhagen Univ. 1920, 48 ff, 59, 40)。

Ans. a) 2.922 b) $10^{-24.4} \text{ atm}$ (25)

○ メタヨードマンデル酸カリ (KA) の限界電導度は 25°C で $100.32 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と算出された。一個の不導体容器 (0.4353 cm^3) に 1.1576 mM のメタヨードマンデル酸 (HA) を満たした: この抵抗値は 25°C で 2013.8 ohm となった。同温で, HCl と KCl の限界電導度はそれぞれ 426.36 及び $149.93 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と想定される。HA の k_a を求めよ。

(Grimsell, Sv Kem T 54, 8, 1942) Ans. $5.64 \cdot 10^{-4} M$ (26)

○ 蒸留水に難溶なトリ n ブチルアミン ($B = (C_4H_9)_3N$) を含む溶液を分析した所 $315 \mu M$ の B と $32.9 \mu M$ の炭酸 ($CO_3^{2-} + HCO_3^-$) が存在した。18°C での当量電導度は BH^+ 26, OH^- 174, HCO_3^- 39, CO_3^{2-} 60.5 $\text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1}$ と想定される。その他のイオン種は無視する。 HCO_3^- の $pk_a = 10.36$, $pk_w = 14.21$ である。 B に対する K_b を求めよ。但し $\log f_i$ は無視

する。(Damsgaard, Sørensen, Unmack, ZphCh 172, 395, 1935)。

Ans. $6,9 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (27)

○ ニトロ酢酸は適当な酸性溶液中でかなり急速にニトロメタンと CO_2 に分解する。122.4 mg のこの化合物のアンフルを 25°C で $\text{pH}=2.11$ の緩衝液中に落下していただき生じた CO_2 の容積を測った (25°C , 9.7torr の水蒸気圧を有する CO_2 で飽和した CaCl_2 溶液により)。その日の気圧は 758.2torr であった。各時間 t で次の気体容積を得た： | t 分, $v\text{ml}$ | 2.28, 4.09 | 3.92, 8.05 | 5.92, 12.02 | 8.42, 16.01 | 11.92, 20.02 | 17.47, 24.02 |。 $t=0$ では反応はスタートしなかった。このプロセスが一次反応である事を証明しその半減期を出せ。

(Heuberger, diss. Uppsala Univ. 1928, 28)。

Ans. 6.5分 (彼は k_{10} で示し, 別の v_∞ で算出し, 6.4分となった)。(28)

○ 一つの溶液 (0.1M HCl , $0.2\text{M } d$ - エチルスルフィドコハク酸 $\text{HOCO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}) \cdot \text{CHCH}_2\text{COOH}$) より一連のサンプルを採取し 90°C で或る時間保ってから急冷した。 25°C で, 長さ 20cm の旋光計で角度 α を実測した： | 秒, α° | 2580, 6.50 | 8070, 4.48 | 13740, 3.06 |。元の溶液は 7.73° であった。a) 速度定数, b) 90°C で 0.1M HCl 中で d - エチルスルフィドコハク酸のラセミ化の為の半減期を求めよ。但し 25°C でのラセミ化は起らないものとする。

(Fitger, diss. Lund Univ. 1924, 49)

Ans. a) $6.74 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$ 。 b) 10280sec, $\alpha_\infty=0$ 。(29)

○ 時間 $t=0$ で $10.00\text{mM S}_2\text{O}_8^{2-}$ と $20.00\text{mM Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ を混ぜた溶液は,

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$ に従い反応をはじめた。 20°C で, 各時間で残留する $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ の濃度を分析した： | t h, c mM | 26, 15.62 | 45, 13.36 | 75, 11.03 | 98, 9.61 | 142, 7.70 | 239, 5.46 |。そこで, a) 反応次数, b) 速度定数を求めよ。(30)

(Troell, diss. Lund Univ. 1937, 36)。 Ans. a) 2 b) $0.56h^{-1} c^{-1}$

○ 18°C で或る溶液を混ぜたが $t=0$ で $150.0\text{mM Na}_2\text{CO}_3$, 150.0mM NaHCO_3 , 6.86mM スチレン β クロロヒドリンを含んでいた。その際 2 次反応たる $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCH}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ なる反応がはじまった。速度定数は $18.6\text{min}^{-1}\text{M}^{-1}$ と定められた。 t 時間後にサンプルを採取し, 酸性にしてから Volhard 法で Cl^- を滴定した：これより時間 t での反応液中の $[\text{Cl}^-]$ を算出した。 | t 分, $[\text{Cl}^-]$ mM | 180, 1.15 | 360, 2.10 | 480, 2.70 | 1260, 4.88 | 1440, 5.21 |。そこで, a) このプロセスが 1 次反応であり pH 変化を無視するとしてその速度定数を出せ。b) このイオン強度と温度での HCO_3^- の $\text{p}k_a$ を求めよ。

$k_w = 1.02 \cdot 10^{-14} \text{M}^2$ で k_w と k_a は濃度定数である。又, Na_2CO_3 と NaHCO_3 の濃度は常に一定と仮定せよ。(Bergkvist, Sv Kem T 59, 198, 1947)。

Ans. a) $9.9 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$ b) 9.74 (31)

○ $(\text{Cl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 = \text{AH})$ はアルカリ性水溶液で CHCl_3 と HCOO^- に分解する。この律速段階は恐らく $\text{A}^- = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}^-$ と一つの塩基 ($\text{B} = \text{H}_2\text{O}$, A^- 又は OH^-) の間の反応でその際 $\text{CCl}_3\text{CHO}_2^{2-}$ ができる：これは急速に HCOO^- と CCl_3^- に分解し後者は溶液から、 H^+ を摂取する。その状態では $d/dt[\text{HCOO}^-] = [\text{A}^-](k_0 + k_1[\text{A}^-] + k_2[\text{OH}^-])$ になる。 AH の pK_a は約10で A^- , HA , OH^- 間の平衡は非常に急速に達する。初期溶液は aM AH , bM NaOH を含む。そこで、a) $b > a$ (ここでは k_2 項が他項より非常に大きくなる)。

b) $a > b$ の前提の下で、 a , b , k_0 , k_1 , k_2 , k_a のみを含んだ半減期の式を求めよ。

($[\text{A}^-]$ は元の値の半分)。(Gustafsson, Johanson, AC Scand, 2, 42, 1948).

Ans. a) $t_{1/2} = \ln 2, k_2^{-1} (b-a)^{-1}$ ③

b) $t_{1/2} = k_0^{-1} \ln \{1 + (k'/b)^{-1}\}$ ここで $k' = k_1 k_0^{-1} + k_2 k_0^{-1} k_w k_a^{-1} (a-b)^{-1}$

む す び

最後に以上の様な化学平衡の計算に対する要点を考察しながらまとめてみる。先ずイオン平衡に言及しなくてはならないがその大切な特徴は、イオンの活動度係数 f_i は相当稀薄な溶液においてすでに理想値1から著しくずくれておりその点是非電解質と異り一般に無視できないが、多くの場合 f_i を適当な近似式で計算すれば十分な精度が得られる。それ以外にプロトンと電荷の保存条件の等式を考え、又濃度条件として或るイオン種を他のそれに比べて neglect することも可能である。又一つの反応に対する平衡定数を emf 測定から計算しようとする際は必要とされる式を常にセルに対する E° と K の間の関係式 $\ln K = nFE^\circ/RT$, 更にセル反応の ΔG° の式の助けにより導くことが出来る。しかしながらしばしば同じ式を次の様にして導けばより簡便でわかり易いであろう。それは第一に特に溶解度、錯イオン、酸塩基の諸平衡においては emf 測定に依り、一つの平衡混合液中の一つの或るイオン種の活動度を見出すことができ、又第二には redox- 平衡ではしばしば二つの異なる redox- 対が平衡溶液において同じ電極電位を有すべき条件を利用することができることである。 ΔG° を使う方法よりも勿論より正確に最終結果が得られる。

一つの塩 $(\text{A}^{z+})_{y+}(\text{B}^{z-})_{y-}$ が溶液中でイオン A^{z+} と B^{z-} と平衡にある為の条件は Nernst の式により $\text{A}_{y+}\text{B}_{y-}(\text{S}) \rightleftharpoons y_+\text{A} + y_-\text{B} : \{\text{A}\}^{y+}\{\text{B}\}^{y-} = K_1$ で K_1 なる定数が溶解積に当るがしばしば K_1 の代わりに $pK_1 = -\log K_1$ をよく用いる。もし活動度係数を考慮に入れるなら K_1 は次の様になる： $K_1 = f_A^{y+} f_B^{y-} [\text{A}]^{y+} [\text{B}]^{y-} = f_{\pm}^{y+} [\text{A}]^{y+} [\text{B}]^{y-} = f_{\pm}^{y+} k_1$ 。ここでは k_1 の代わりに $pk_1 = -\log k_1$ をよく利用する。更にもしイオン強度 I が著しく問題としてる平衡により左右されるならば、段階的な近似法で先ず I_i を求め、次に f_i の近似値を求め、最後にモル濃度 m_i を求め、その手順を十分高い精度が得られる迄繰返してゆくべきであろう。非常に難溶性な塩の溶解度は通常の化学分析や電導度測定法では手に負えない。勿論その場合は K_1 の正確な値は emf 測定が手取り早い：つまり一つの濃淡電池中で固体塩及び既知量の一方のイオン

と平衡にある塩の他方のイオンの（極度に低い）活動度を測定する。

錯イオンは core A とリガンド殻 X から成るが、古くは $A-X$ のペアは一般に一種のコンプレックス AX_n のみを形成すると考えられて来たが Bjerrum 等により段階的にあらゆる中間体 AX, AX_2, \dots があり得る事が指摘された。その際生じるこれらの平衡定数に対し、次の記号がよく用いられる。

$$k_1 = \frac{[AX]}{[A][X]}; \quad k_2 = \frac{[AX_2]}{[AX][X]}; \quad \dots \quad k_n = \frac{[AX_n]}{[AX_{n-1}][X]}$$

$$x_1 = \frac{[AX]}{[A][X]} = k_1; \quad x_2 = \frac{[AX_2]}{[A][X]^2} = k_1 k_2; \quad \dots$$

$$x_n = \frac{[AX_n]}{[A][X]^n} = k_1 k_2 \dots k_n$$

但しこれらの記号には或る困乱が生ずる。 k_1, k_2, \dots 等は complex constant, x_1, x_2, \dots 等は complex product と云う風に区別すべきであろう。或る著者は錯塩定数を x_n のつもりで書き、又他の人々は k^{-1}_n のつもりで記している。コンプレックス平衡は例えば分配平衡或いは溶解度平衡の如き分析化学的方法でもよく研究されているが、最も普通には適正に組立てられたセル中で各種の平衡溶液中のフリーのリガンド或いはフリーの core の濃度、より正確には活動度 a_i を *emf* の助けにより求められる。活動度係数 f_i の不確定性を除外する為によく一定のイオン強度の溶液で研究されるが、それには問題としている平衡に参加しない様な NaClO_4 或いは KNO_3 の大過剰を加えることが Bodländer 等により提言されて来た。もし一連のコンプレックスがかなりの量で同時に出現するならば、相当に繁雑な演算をしなくてはならないが、ここではふれない。フリーのリガンドの濃度が高い時は、そこにあるすべての A は X に最も富んだ極限的コンプレックス $A_m X_n$ の形で存在することになる。 $A_m X_n$ の組成は Bodländer 法、すなわち X がたえず大過剰に存在する際、どの様に一個の A -電極の為の電位が A と X 、および A_t と X_t の全濃度により変化するかを調べることにより決定することが可能である。

さて、もし $[X]$ と $[A_m X_n]$ 以外の他のすべての濃度を A_t と X_t に対し無視できたとするならばその濃度の条件は次の様になる：

$$[A_m X_n] = m^{-1} A_t; \quad [X] = X_t - nm^{-1} A_t$$

またこの平衡条件は次の通りである：

$$[A]^m [X]^n = K [A_m X_n]$$

$$\text{すなわち} \quad [A] = \text{const} \frac{A_t^{m-1}}{(X_t - nm^{-1} A_t)^{nm-1}} \approx \text{const} \left(\frac{A_t}{X_t^n} \right)^{m-1}$$

$[A]$ は、成程極端に小さいがそれでも *emf* によって測定出来る。そこで我々は、 A_t が $X_t = \text{const}$ のもとで変動する時に、又 $A_t = \text{const}$ で X_t が変動する時にどの様な状況で $[A]$ が変化するかを調べればよい事になる。 $[A] \approx \text{const} \left(\frac{A_t}{X_t^n} \right)^{m-1}$ なる近似式により n と m の相当よい近似値つまりコンプレックス $A_m X_n$ の組成が決定できることになろう。