

地球環境化学夏休み宿題解答-1

○ 電離度と電離定数

問1 1.0mol/Lの酢酸の電離度は0.0040 (0.40%) である。この酢酸水溶液の電離定数 K_a とpHを求めよ。

$$\begin{aligned} [H^+] &= 1.0 \times 0.0040 & \text{pH} &= -\log(4.0 \times 10^{-3}) & K_a &= (4.0 \times 10^{-3})^2 / (1 - 4.0 \times 10^{-3}) \\ &= 4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L} & &= 3 - 2\log 2 & &= 1.6 \times 10^{-5} \\ & & &= 2.4 & & \end{aligned}$$

問2 0.10mol/Lの NH_3 水の電離度は0.014 (1.4%) である。この NH_3 水の電離定数 K_b とpHを求めよ。

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 0.1 \times 0.014 & \text{pOH} &= -\log(1.4 \times 10^{-3}) & K_b &= (1.4 \times 10^{-3})^2 / (0.1 - 1.4 \times 10^{-3}) \\ &= 1.4 \times 10^{-3} \text{mol/L} & &= 4 - \log 7 - \log 2 & &= 1.98 \times 10^{-5} \\ & & &= 2.85 & &= 2.0 \times 10^{-5} \\ & & \text{pH} &= 14 - 2.85 & &= 11.2 \end{aligned}$$

問3 0.10mol/Lのギ酸 (HCOOH) の電離定数は、25°Cにおいて 1.0×10^{-9} である。このギ酸水溶液の水素イオン濃度と電離度を求めよ。

$$\begin{aligned} 1.0 \times 10^{-9} &= 0.10 \alpha^2 & [H^+] &= 0.10 \times 1.0 \times 10^{-4} \\ \alpha &= 1.0 \times 10^{-4} & &= 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L} \end{aligned}$$

問4 0.20mol/Lの NH_3 水の電離定数は、25°Cにおいて 1.0×10^{-5} である。この NH_3 水中の水酸化物イオン濃度と電離度を求めよ。

$$\begin{aligned} 1.0 \times 10^{-5} &= 0.20 \alpha^2 & [\text{OH}^-] &= 0.20 \times 7.07 \times 10^{-3} \\ \alpha &= 7.1 \times 10^{-3} & &= 1.4 \times 10^{-3} \text{mol/L} \end{aligned}$$

問5 あるシアン化水素酸 (HCN) の電離度が0.010 (1.0%) であった。このシアン化水素酸の濃度は何 [mol/L]であるか。ただし、電離定数を 7.0×10^{-10} とする。

$$\begin{aligned} 7.0 \times 10^{-10} &= C \times (0.010)^2 \\ C &= 7.0 \times 10^{-6} \text{mol/L} \end{aligned}$$

○ 塩水溶液のpH

問6 0.20mol/Lの硫酸水素ナトリウム (NaHSO_4) 水溶液のpHを求めよ。ただし、硫酸水素イオンの電離定数を 5.6×10^{-8} とする。

$$\begin{aligned} \text{NaHSO}_4 &\rightarrow \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^- & \text{HSO}_4^- &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \\ 5.6 \times 10^{-8} &= 0.20 \alpha^2 & [H^+] &= 0.20 \times 5.29 \times 10^{-4} & \text{pH} &= -\log(1.06 \times 10^{-4}) \\ \alpha &= 5.29 \times 10^{-4} & &= 1.06 \times 10^{-4} & &= 4.0 \end{aligned}$$

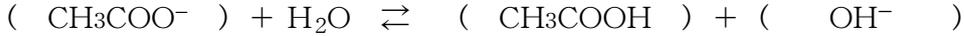
地球環境化学夏休み宿題解答-2

問7 次の文章中の()内に適当な化学式・文字式・数値を入れて文章を完成せよ。

0.010mol/L-酢酸ナトリウム水溶液の加水分解度 h 、加水分解定数 K_h 、pHを求める。酢酸ナトリウムは電解質なので次のような電離反応式で各イオン種に電離する。



酢酸イオンは、酢酸が弱酸であるので、つぎのような加水分解反応により、水から水素イオンを受け取り酢酸になる。



この反応式から加水分解定数 K_h を各化学種の濃度で示すと、(ただし、水は多量にあるので水の濃度は一定と考えられ無視できる)

$$K_h = (\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]})$$

分母・分子に($[\text{H}^+]$)をかけると、

$$K_h = (\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]})$$

これを整理し、酸の電離定数 K_a と水のイオン積 K_w を示す式を比較すると、 K_h は K_a と K_w から、

$$K_h = (\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}) \times [\text{OH}^-][\text{H}^+] \dots \dots \textcircled{1}$$

という関係式が得られるので、 K_a と K_w から加水分解定数 $K_h = (\frac{K_w}{K_a})$ になる。

次に、0.01mol/L-酢酸ナトリウム水溶液のイオン種の濃度を考える。加水分解度を h とすると、

	(CH_3COO^-)	+ H_2O	\rightleftharpoons	(CH_3COOH)	+ (OH^-)
初め	0.01mol/L			0	0
加水分解	($-0.01h$)			($0.01h$)	($0.01h$)
電離平衡	($0.01(1-h)$)			($0.01h$)	($0.01h$)

加水分解定数 K_h を加水分解度 h を用いて示すと

$$K_h = (\frac{0.01h^2}{1-h})$$

h は1に比べて小さいので加水分解定数は

$$K_h = (0.01h^2) \dots \dots \textcircled{2}$$

で示される。

①②式より、加水分解度 $h = (\sqrt{\frac{K_w}{0.01K_a}})$ になる。

電離定数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ であれば、この溶液のpHは、 $[\text{OH}^-] = (2.4 \times 10^{-6})$ より、
 $\text{pH} = (8.4)$

問9 0.10mol/Lの亜硝酸ナトリウム(NaNO_2)水溶液の加水分解度とpHを求めよ。ただし、亜硝酸の電離定数を 2.1×10^{-4} とする。

$$h = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.10 \times 2.1 \times 10^{-4}}} \quad [\text{OH}^-] = 0.10 \times \frac{10^{-4}}{\sqrt{21}} \quad \text{pOH} = -\log(\frac{10^{-5}}{\sqrt{21}})$$

$$= \frac{10^{-4}}{\sqrt{21}} \quad = \frac{10^{-5}}{\sqrt{21}} \quad = 5 + \frac{1}{2}(\log 7 + \log 3)$$

$$= 5.66$$

$$\text{pH} = 8.3$$

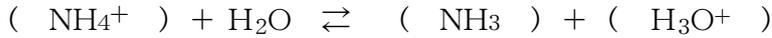
地球環境化学夏休み宿題解答-3

問10 次の文章中の () 内に適当な化学式・文字式・数値を入れて文章を完成せよ。

0.01mol/L-塩化アンモニウム水溶液の加水分解度 h 、加水分解定数 K_h 、pHを求める。塩化アンモニウムは電解質なので次のような電離反応式で各イオン種に電離する。



アンモニアが弱塩基なのでアンモニウムイオンは水に水素イオンを与え、次のような加水分解反応を起こし、アンモニアになる。



この反応式から加水分解定数 K_h を各化学種の濃度で示すと、オキソニウムイオンは水素イオンとして示すと、(ただし、水は多量にあるので水の濃度は一定と考えられ無視できる)

$$K_h = (\text{[NH}_3\text{][H}^+]\text{/[NH}_4^+])$$

分母・分子に ([OH⁻]) をかけると、

$$K_h = (\text{[NH}_3\text{][H}^+]\text{[OH}^-]\text{/[NH}_4^+]\text{[OH}^-])$$

これを整理し、塩基の電離定数 K_b と水のイオン積 K_w を示す式を比較すると、

$$K_h = (\text{([NH}_3\text{]/[NH}_4^+]\text{[OH}^-]) \times \text{[H}^+]\text{[OH}^-]) \dots \dots \textcircled{1}$$

という関係式が得られるので、 K_b と K_w から加水分解定数 $K_h = (K_w/K_b)$ になる。

次に、塩化アンモニウム水溶液のイオン種の濃度を考える。

	(NH ₄ ⁺)	+ H ₂ O	⇌	(NH ₃)	+ (H ₃ O ⁺)
初め	0.01mol/L			0	0
加水分解	(-0.01 h)			(0.01 h)	(0.01 h)
電離平衡	(0.01(1-h))			(0.01 h)	(0.01 h)

加水分解定数 K_h を加水分解度 h を用いて示すと

$$K_h = (0.01 h^2 / (1-h))$$

h は1に比べて小さいので加水分解定数は

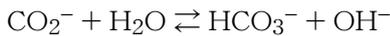
$$K_h = (0.01 h^2) \dots \dots \textcircled{2}$$

で示される。

①②式より、加水分解度 $h = (\sqrt{\frac{K_w}{0.01K_b}})$ になる。電離定数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ であるとすると、溶

液のpHは、 $[\text{H}^+] = (2.4 \times 10^{-6})$ より、 $\text{pH} = (5.6)$

問11 0.20mol/Lの炭酸ナトリウムのpHを求めよ。炭酸水素イオンの電離定数 $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$ である。加水分解反応は、炭酸イオンが炭酸水素イオンになるところまで考えればよい。



$$\begin{aligned}
 h &= \sqrt{\frac{10^{-14}}{0.20 \times 4.8 \times 10^{-11}}} & [\text{OH}^-] &= 0.20 \times \sqrt{\frac{10^{-1}}{96}} & \text{pOH} &= -\log\left(\sqrt{\frac{10^{-3}}{24}}\right) \\
 &= \sqrt{\frac{10^{-1}}{96}} & &= \sqrt{\frac{10^{-3}}{24}} & &= -\frac{1}{2}(-3 - \log 3 - 2 \log 2) \\
 & & & & &= 2.19 \\
 & & & & & \text{pH} = 11.8
 \end{aligned}$$

地球環境化学夏休み宿題解答-4

○ 共通イオン効果と緩衝溶液

問12 0.10mol/Lの酢酸水溶液 1.0Lに酢酸ナトリウム8.2gを溶かした水溶液のpHを求めよ。ただし、酢酸の電離定数 $K_a=1.8\times 10^{-5}$ とする。

$$\text{CH}_3\text{COONa} \text{ (82)} \quad 8.2 \text{ g} = 0.10 \text{ mol}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.10 \text{ mol/L} \text{ (元の酢酸水溶液濃度にほぼ等しい)}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.10 \text{ mol/L} \text{ (加えた酢酸ナトリウムの濃度にほぼ等しい)}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = 0.10[\text{H}^+] / 0.10 \quad \text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5})$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 1.8 \times 10^{-5} & & = 6 - \log 2 - 2 \log 3 \\ & & & = 4.7 \end{aligned}$$

問13 0.10mol/Lのアンモニア水1.0Lに塩化アンモニウム26.75gを溶解した水溶液のpHを求めよ。ただし、アンモニアの電離定数 $K_b=1.8\times 10^{-5}$ とする。

$$\text{NH}_4\text{Cl} \text{ (53.5)} \quad 26.75 \text{ g} = 0.50 \text{ mol}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ mol/L} \text{ (元のアンモニア水溶液の濃度にほぼ等しい)}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.50 \text{ mol/L} \text{ (加えた塩化アンモニウムの濃度にほぼ等しい)}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = 0.50[\text{OH}^-] / 0.10 \quad \text{pOH} = -\log(3.6 \times 10^{-6}) \quad \text{pH} = 14 - 5.44$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 3.6 \times 10^{-6} & & = 7 - 2 \log 2 - 2 \log 3 & & = 8.6 \\ & & & = 5.44 & & \end{aligned}$$

問14 次の溶液のpHの変化がどうなるか計算しよう。ただし、希塩酸を加えた際の溶液の体積増加分は、無視できるものとする。また、酢酸の電離定数を 1.8×10^{-5} とする。

(1) 純水100mlに0.10mol/L-希塩酸水溶液を1.0mlを加えた溶液を加えた溶液

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 0.10 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ ml} / 100 \text{ ml} & & \text{pH} = 3.0 \\ & & & = 1.0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

(2) 0.10mol/L-酢酸水溶液100mlに、0.10mol/L-希塩酸を1.0mlを加えた溶液

塩酸によつて生じる水素イオン濃度は、 $0.10 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ ml} / 101 \text{ ml} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

酢酸の電離によつて生じる酢酸イオンの濃度を $x \text{ mol/L}$ とすると、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.10 - x \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x \quad [\text{H}^+] = x + 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} 1.8 \times 10^{-5} &= x(x + 1.0 \times 10^{-3}) / (0.10 - x) & & [\text{H}^+] = 9.25 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-3} & & \text{pH} = 2.7 \\ x &= 9.25 \times 10^{-4} & & & & = 1.93 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

(3) 0.10mol/L-酢酸ナトリウム水溶液100mlに、0.10mol/L-希塩酸を1.0mlを加えた溶液

塩酸によつて生じる水素イオン濃度は、 $0.10 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ ml} / 101 \text{ ml} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

酢酸ナトリウムによつて生じる酢酸イオンは、塩酸から生じる水素イオンと結合して酢酸になるので

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-3} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.10 - 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} 1.8 \times 10^{-5} &= (0.10 - 1.0 \times 10^{-3})[\text{H}^+] / 1.0 \times 10^{-3} & & \text{pH} = 6.7 \\ [\text{H}^+] &= 1.80 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

地球環境化学夏休み宿題解答-5

(4) 酢酸と酢酸ナトリウムが各々0.10mol/Lに調整された混合溶液100mlに、0.10mol/L-希塩酸を1.0mlを加えた溶液

塩酸によつて生じる水素イオン濃度は、 $0.10\text{mol/L} \times 1.0\text{ml} / 101\text{ml} = 1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

酢酸ナトリウムによつて生じる酢酸イオンは、塩酸から生じる水素イオンと結合して酢酸になるので、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.10 + 1.0 \times 10^{-3} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.10 - 1.0 \times 10^{-3}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = (0.10 - 1.0 \times 10^{-3})[\text{H}^+] / (0.10 + 1.0 \times 10^{-3}) \quad \text{pH} = 4.7$$

$$[\text{H}^+] = 1.83 \times 10^{-5}$$

問15 pH=5.0の緩衝溶液を100ml作りたい、0.10mol/Lの酢酸水溶液と酢酸ナトリウム水溶液を何[ml]ずつ混合すればよいか。次の1)~5)の手順にしたがって解答せよ。ただし、混合による容量変化は無いものとする。 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

- 1) 酢酸水溶液の量を x mlすると、酢酸ナトリウム水溶液は、($100 - x$) ml
- 2) 電離平衡前の酢酸の濃度は ($0.10x/100$) mol/L、酢酸イオンは ($0.10(100 - x)/100$) mol/L
- 3) 電離平衡時の水素イオン濃度は、(1.0×10^{-5}) mol/L
- 4) 電離平衡時の酢酸の濃度は ($0.10x/100$) mol/L、酢酸イオンの濃度は ($0.10(100 - x)/100$) mol/Lであるが、電離によって増加または減少するものが、元の量に比較して十分小さいので、その増減は無視できる。
- 5) 酢酸の電離定数を示す方程式から、 x を計算すると。

$$1.8 \times 10^{-5} = (0.10(100 - x)/100) \times 1.0 \times 10^{-5} / (0.10x/100)$$

$$x = 35.7$$

問16 酢酸および酢酸ナトリウムの濃度がそれぞれ0.10mol/Lになるように調整した水溶液が100mlある。これに、水酸化ナトリウムを0.040g溶解した。pHはどのように変化するか。次の1)~6)の手順にしたがって解答せよ。ただし、溶解による容量変化は無いものとする。

- 1) 初めの酢酸の濃度は (0.10) mol/L、酢酸イオンの濃度は (0.10) mol/L
- 2) 酢酸の電離定数を示す方程式から水素イオン濃度を求めると (1.8×10^{-5}) mol/L、よつて、初めの溶液のpH= (4.74)
- 3) 初めにある酢酸のモル数は (10) mmol、酢酸ナトリウムのモル数は (10) mmol
- 4) 加える水酸化ナトリウムのモル数は (1.0) mmol
- 5) 水酸化ナトリウムと反応した後の酢酸のモル数は (9) mmol、反応によつて酢酸ナトリウムができたと考えてよいため、酢酸ナトリウムは (11) mmol
- 6) 酢酸の電離によつて生じる水素イオン濃度は小さいので、電離による酢酸、酢酸イオンの減少は無視できる。酢酸の電離定数を示す方程式から水素イオン濃度を求めると (1.5×10^{-5}) mol/L、よつて、初めの溶液のpH= (4.82)

問17 酢酸と酢酸ナトリウムでpH=6.0の混合溶液を作るには酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液中における濃度比をいくつにすればよいか。ただし、酢酸の電離定数 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ とする。

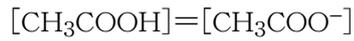
$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times 1.0 \times 10^{-6} / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times 1.0 \times 10^{-6} / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 18$$

地球環境化学夏休み宿題解答-6

問18 酢酸と酢酸ナトリウムを等モル含んだ緩衝溶液のpHを求めよ。



$$1.8 \times 10^{-5} = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

より、 $[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5}$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(1.8 \times 10^{-5}) \\ &= 6 - \log 2 - 2 \log 3 \\ &= 4.74 \end{aligned}$$

問19 酢酸と酢酸ナトリウムを各々0.10mol/L含んだ緩衝溶液100mlに0.10mol/Lの塩酸を2.0ml加えた時のpHを求めよ。

$$\begin{aligned} \text{HCl} &= 0.10 \text{ mol/L} \times 2.0 \text{ ml} \\ &= 0.20 \text{ mmol} \quad \text{より} \end{aligned}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0.10 \times 100 + 0.20) / 102 = 10.2 / 102$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0.1 \times 100 - 0.20) / 102 = 9.8 / 102$$

$$1.8 \times 10^{-5} = 9.8[\text{H}^+] / 10.2$$

$$[\text{H}^+] = 1.87 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.72$$

問20 酢酸と酢酸ナトリウムを各々0.10mol/L含んだ緩衝溶液100mlに0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を2.0ml加えた時のpHを求めよ。

$$\begin{aligned} \text{NaOH} &= 0.10 \text{ mol/L} \times 2.0 \text{ ml} \\ &= 0.20 \text{ mmol} \quad \text{より} \end{aligned}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0.10 \times 100 - 0.20) / 102 = 9.8 / 102$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0.1 \times 100 + 0.20) / 102 = 10.2 / 102$$

$$1.8 \times 10^{-5} = 10.2[\text{H}^+] / 9.8$$

$$[\text{H}^+] = 1.72 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.76$$