

100

次の問題の()には適当な言葉あるいは数字(次元も含む)を、[]には適当な式を記せ。ただし、 $F = 96,485 \text{ C/mol}$, $R = 8.3145 \text{ J/mol K}$

問題 1

1-1 電解質溶液の中心イオンの回りのイオン分布は、(静電相互作用)および(熱運動)の二つのエネルギーから決まる。中心のイオンを+イオンとすると、そこから遠い所では、+、-イオンの存在確率は(同じ)中心イオンの近くでは、+イオンの存在確率は(減少)、-イオンの存在確率は(増加)し、中心イオンは反対荷電を有するイオンの多い層で取り囲まれ、いわゆる(イオン雰囲気)を形成する。その厚さは静電的相互作用がおよぶ距離と関係しており、イオン強度が大きいほど(薄くなる)なる。

電解質溶液の活量係数は、イオン間相互作用から生ずる理想溶液からのずれによる寄与を示す。(Debye-Hückel)の理論から、活量係数の理論値は与えられるが、特に無限希釈での活量係数を与える式は(極限法)と呼ばれ、(イオン強度)によって決まる。

1-2 1-1型電解質および2-1型電解質の平均活量 a_{\pm} 、平均活量係数 γ_{\pm} と単独イオン活量、単独イオン活量係数との関係を記せ。

1-1型電解質

4 $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{\frac{1}{2}}$ $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$

2-1型電解質

4 $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-^2)^{\frac{1}{3}}$ $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{\frac{1}{3}}$

問題 2 次の水溶液のイオン強度を計算せよ。

1) 0.05 mol kg^{-1} の CaCl_2 と 0.1 mol kg^{-1} の NaCl を含む溶液。

2) 0.2 mol kg^{-1} の蟻酸と 0.5 mol kg^{-1} の NaCl を含む溶液。ただし、蟻酸の $\text{p}K_a = 3.55$ とする。

6 (1) $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $I = \frac{1}{2}(0.05 \times 2^2 + 0.2 + 0.1) = \frac{1}{2}(0.5) = 0.25$
 $0.05 \quad 0.1 \quad 0.1 \quad 0.1 \quad 0.1$ $0.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

8 (2) $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$ $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $I = \frac{1}{2}(0.5 + 0.5 + \sqrt{0.2 \cdot 10^{-3.55}} + \sqrt{0.2 \cdot 10^{-3.55}})$
 $0.2 \quad 0.2 \quad 0.2 \quad 0.2 \quad 0.5 \quad 0.5 \quad 0.5$ $= 0.5075$
 $\frac{[\text{H}^+]^2}{0.2(1-d)} = 10^{-3.55} \quad (d \approx 0.1)$ $\approx 0.508 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
 $\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{0.2 \cdot 10^{-3.55}} = [\text{HCOO}^-]$

問題 3 0.01 mol/dm^3 CH_3COOH および CH_3COONa 水溶液のpHを求めよ。また、それらの水溶液を容積比2:1の割合で混合した時の溶液のpHを求めよ。 CH_3COOH の $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ である。

3x5 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$
 $0.01 \quad 0.01 \quad 0.01$ $0.01 \quad 0.01 \quad 0.01$
 $K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01(1-d)} = 1.76 \times 10^{-5} \quad (d \approx 0.1)$ $[\text{H}^+] = \sqrt{1.76 \times 10^{-5}}$
 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3.38$
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
 $0.01 \quad 0.01 \quad 0.01$ $0.01 \quad 0.01 \quad 0.01$
 $\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01(1-d)} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.76}$
 $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} / 1.76}$
 $\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log \sqrt{10^{-14} / 1.76}$
 $\text{CH}_3\text{COONa} = 8.38$

混合時: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
 $= -\log 1.76 \times 10^{-5} + \log \frac{1}{2}$
 $= 4.45$
 4.45

問題 4 18°Cで、水酸化鉄 (II) は純粋 1 dm³に 1.60×10⁻⁵ mol 溶ける。次の問いに答えよ。

- 1) 18°Cにおける溶解度積 K_{sp} を求めよ。
 2) 0.01 mol dm⁻³ の NaOH 溶液中の溶解度はいくらか。

1) $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$ $K_{sp} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.60 \times 10^{-5} \times (3.20 \times 10^{-5})^2 = 1.6384 \times 10^{-14}$
 1.60×10^{-5} 1.60×10^{-5} 3.20×10^{-5} $1.64 \times 10^{-14} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})^3 = 1.64 \times 10^{-14}$

2x1

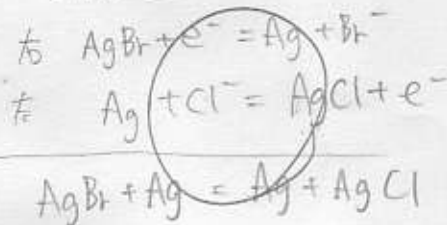
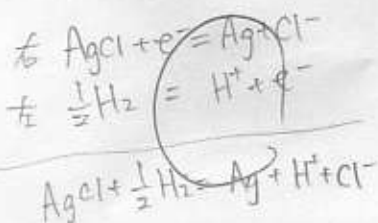
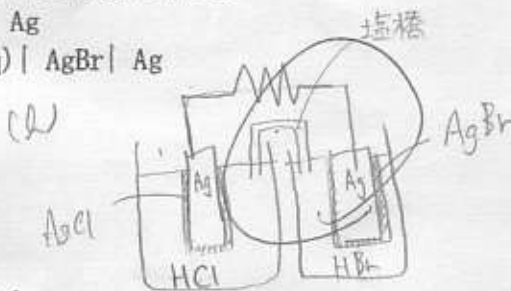
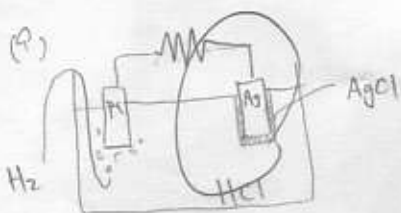
(2) 系中の $[OH^-]$ は 0.01 mol·dm⁻³ である。(NaOH は完全電離する)。Fe(OH)₂ は Fe^{2+} と $2OH^-$ に分解する。 $[OH^-]$ の濃度は 0.01 mol·dm⁻³ としておく。(Fe(OH)₂ の溶解度を x とし)

$K_{sp} = x \cdot [OH^-]^2 = x \cdot (0.01)^2 = 1.6384 \times 10^{-14}$
 $x = \frac{1.6384 \times 10^{-14}}{10^{-4}} = 1.64 \times 10^{-10}$

$1.64 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

問 5 次の電池の概略図を描き、電池反応を記せ。

- a) Pt | H₂(g) | HCl(aq) | AgCl | Ag
 b) Ag | AgCl | HCl(aq) || HBr(aq) | AgBr | Ag



問題 6 次のダニエル電池の 25°C での起電力を求めよ。標準電極電位は $E^\circ (Cu^{2+}/Cu) = 0.337 \text{ V}$ 、 $E^\circ (Zn^{2+}/Zn) = -0.763 \text{ V}$ 、また、各溶液の平均活量係数は 1 と近似する。



$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu}}{a_{Zn^{2+}}}$

$= (E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$

$= 0.337 + 0.763 - \frac{8.315 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{0.2}{0.02}$

$= 1.100 \dots$

$= 1.07$

1.07 V