

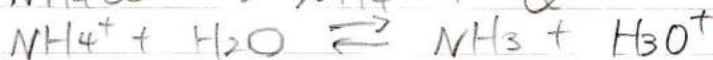


$$K_a = \frac{c^2 d^2}{c(c-d)} \div cd^2 \quad (\because d \ll 1)$$

$$\therefore d = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad [\text{OH}^-] = cd = \sqrt{K_a c}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{\sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1}} \div 7.45 \times 10^{-12} //$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 11.12 \div 11.1 //$$



加水分解定数を K_h とおくと

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

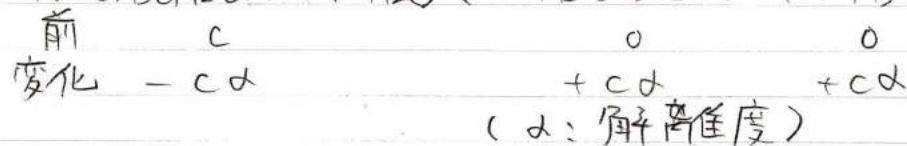
また、

$$K_h \div cd^2 \quad \therefore d = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

よって

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = cd = \sqrt{K_h c} = \sqrt{\frac{c K_w}{K_a}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \div 7.45 \times 10^{-6} //$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.12 \dots \div 5.1 //$$



$$\begin{aligned} (1) \quad \text{pH} &= -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log_{10} c\alpha \\ &= -\log_{10} 0.1\alpha = 2.94 \\ \therefore 0.1\alpha &= 10^{-2.94} \\ \alpha &= 10^{-1.94} = 0.0114 \text{ //} \end{aligned}$$

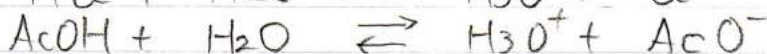
(2) 解離定数を K_a とすると

$$K_a = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} \div c\alpha^2 \quad \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

お2 $c \rightarrow \frac{1}{10}c$ のとき α は $\sqrt{10}$ 倍. //

お2に $[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha \rightarrow \frac{1}{10}c \times \sqrt{10}\alpha$ より $[\text{H}_3\text{O}^+]$ は $\frac{1}{\sqrt{10}}$ 倍 //

注) c を変化させると、α も変化すること に注意!



水溶液中では強酸が圧倒的に多く電離しているのて

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.15 \text{ //}$$

$$K_a = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{全}}}{[\text{AcOH}]} = \frac{c\alpha \times 0.15}{c(1-\alpha)} \div 0.15\alpha$$

$$[\text{AcO}^-] = c\alpha = 0.1 \times \frac{K_a}{0.15} = \frac{2}{3} \times 1.75 \times 10^{-5} \div 1.2 \times 10^{-5} //$$

(問題に K_a の数値はのせるべし。)

酸塩基演習問題 (M)

1. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AcOHの電離度と $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を計算せよ(25°C)。

AcOHの電離定数は、 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。

$$\alpha = 0.0132 \quad \text{pH} = 2.88$$

2. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AcONaの加水分解度と $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 、pHを計算せよ(25°C)。

$$h = 7.56 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 8.88$$

3. 次の水溶液の水素イオン濃度およびpHを計算せよ。ただし、アンモニアの電離定数は、 $K_a = 1.80 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。

1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンモニア水 2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Cl

$$1) \text{pH} = 11.1 \quad 2) \text{pH} = 5.1$$

4. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ プロピオン酸のpHは2.94である(25°C)。1) プロピオン酸の解離度はこの濃度でいくらか。2) この溶液を10倍に薄めるとき、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ と解離度は元の値の何倍になるか。3) プロピオン酸の解離定数を計算せよ。

$$1) \alpha = 0.0114 \quad 2) 1/\sqrt{10} \text{ 倍}, \sqrt{10} \text{ 倍} \quad 3) K_a = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

5. 1 dm^3 中に 0.15 mol のHClと 0.10 mol のAcOHを含む水溶液では水素イオンと酢酸イオンの濃度はそれぞれいくらか。

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{AcO}^-] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

6. $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のアニリン塩酸塩水溶液のpHは2.66である(25°C)。アニリン塩酸塩のこの濃度における加水分解度およびアニリンの解離定数を計算せよ。

$$h = 0.011 \quad K_b = 4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

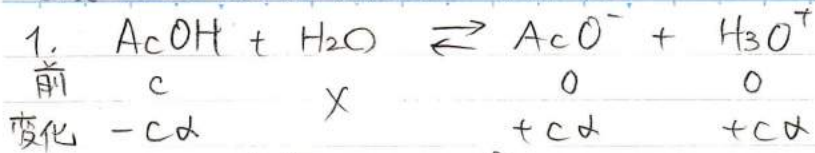
7. 1) KH_2PO_4 と Na_2HPO_4 の混合液をリン酸塩緩衝液という。この液の緩衝液としての作用を説明せよ。2) $\text{pH} = 7.0$ の緩衝液を作るには KH_2PO_4 と Na_2HPO_4 のモル濃度の比をいくかにすればよいか。ただし、

$$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}, K_2 = 6.2 \times 10^{-8}, K_3 = 4.8 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ とする。}$$

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4]/[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 1.64$$

8. 濃度 $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ の AgNO_3 溶液を Hittorf 法の輸率測定装置に入れ、陽極には銀、陰極には白金を用いて電流を通じた。陰極には、 0.8564 g の銀が析出した時陰極室に存在する 100 cm^3 中の AgNO_3 溶液濃度は、 $0.0078 \text{ mol dm}^{-3}$ となっていた。 Ag^+ 及び NO_3^- の輸率を求めよ。また、 AgNO_3 溶液の極限モル伝導率は、 $133.34 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。
9. 0.002 mol の NaCl と 0.02 mol の K_2CrO_4 を含む 1 dm^3 の水溶液がある。この溶液に、 AgNO_3 水溶液を1滴ずつ加えていく時、(1) AgCl と Ag_2CrO_4 の中どちらが先に沈殿するか。(2) 後の沈殿が生ずる時、先に沈殿を生じた陰イオンの濃度はいくらになるか。 AgCl , Ag_2CrO_4 の溶解度積はそれぞれ、 $1.60 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, $2.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ である。ただし、滴下した AgNO_3 水溶液の容積は無視出来るものとする。
10. $1/2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ を単位粒子とする、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液の比伝導度は、 $\kappa = 2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ で、 CaSO_4 で飽和した場合、 $7.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ まで増加する。 Na^+ , $1/2 \text{ Ca}^{2+}$ のモルイオン伝導率(Λ_∞)は、それぞれ、 0.50×10^2 , $0.60 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。1) この溶液中で、 CaSO_4 の比伝導度 κ は幾らか。2) CaSO_4 の溶解度を計算せよ。3) $[\text{SO}_4^{2-}]$ を求めよ。4) CaSO_4 の溶解度積を計算せよ。
11. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液の比伝導度は、 $\kappa = 1.413 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ で、 AgCl で飽和した場合、 $1.430 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ まで増加する。 K^+ , Ag^+ のモルイオン伝導率(Λ_∞)は、それぞれ、 0.735×10^2 , $0.619 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ である。1) この溶液中で、 AgCl の比伝導度 κ は幾らか。2) AgCl の溶解度を計算せよ。3) $[\text{Cl}^-]$ を求めよ。4) AgCl の溶解度積を計算せよ。ただし、本問の KCl 溶液では、 $\Lambda(\text{KCl}) \doteq \Lambda_\infty(\text{KCl})$ が成立するものとする。
12. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンモニア溶液を、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl で中和し、頂度、化学量論的中和点に達したとき、1) 生成する塩の濃度を求めよ。2) 溶液中の水素イオン濃度は幾らか。アンモニアの解離定数は、 $K_b = 2 \times 10^{-5}$ とする。3) 中和の指示薬として、解離定数がそれぞれ、 5×10^{-7} , 2×10^{-8} , 及び、 1×10^{-8} のプロムクレゾールパープル、フェノールレッド及びフェノールフタレインを用い、何れの場合も指示薬の10%だけが中和されたとき、即ち、1/10がアルカリ側の色を呈する処を持って中和の終点とした場合、上の3種の中どれが指示薬として最も適しているか。
13. 次の電池に於いて、左右の極で起こるそれぞれの変化を書き、次に電池全体での反応を記せ。
- 1) $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} || \text{I}^- | \text{I}_2(\text{s}), \text{Pt}$
 - 2) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+(a=1) || \text{OH}^-(a=1) | \text{O}_2, \text{Pt}$

酸塩基演習問題 解答



$$K_a = \frac{c^2 d^2}{c(1-d)} = \frac{cd^2}{1-d} \div cd^2 \quad (\because d \ll 1)$$

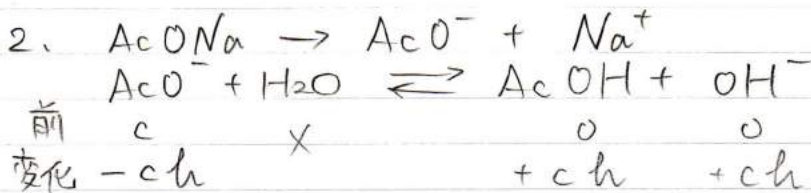
よって

$$d = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1}} = \sqrt{1.75} \times 10^{-2} \div 0.0132 //$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10} \sqrt{K_a c}$$

$$= -\log_{10} \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 2.878 \div 2.88 //$$

注) $\sqrt{1.75}$ や $\log_{10} \sqrt{1.75}$ や $10^{-1.94}$ などの数値は、関数電卓で計算できるので、がんばる必要はありません。以下同じ。



加水分解定数を K_h とおくと

$$K_h = \frac{[\text{AcOH}][\text{OH}^-]}{[\text{AcO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

また、

$$K_h = \frac{c^2 h^2}{c(1-h)} = \frac{ch^2}{1-h} \div ch^2 \quad (\because h \ll 1)$$

$$\therefore h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{K_w}{cK_a}} = \sqrt{\frac{1}{1.75} \times 10^{-4}} \div 7.56 \times 10^{-5} //$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.1 \times \frac{10^{-4}}{\sqrt{1.75}}} \div 1.32 \times 10^{-9} //$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = 8.878 \div 8.88 //$$