

(別解)

$$[AcO^-] = c\alpha = x \text{ とする.}$$

$$K_a = \frac{[AcO^-][H_3O^+]}{[AcOH]} = \frac{(0.15+x) \cdot x}{0.1-x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

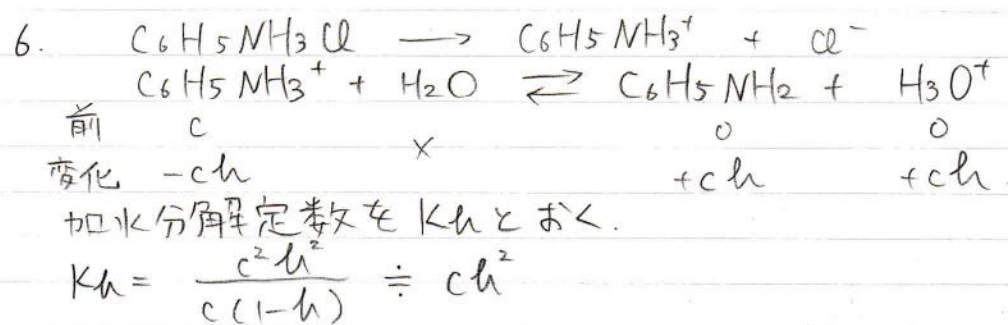
$$\therefore 0.15x + x^2 = 1.75 \times 10^{-5} (0.1-x)$$

近似 $\hookrightarrow$

$$0.15x \div 1.75 \times 10^{-6}$$

$$x = 1.16 \times 10^{-5}$$

$$\div 1.2 \times 10^{-5} //$$



(1). $pH = -\log_{10} [H_3O^+]$
 $= -\log_{10} ch$
 $= -\log_{10} 0.2h = 2.66$
 $0.2h = 10^{-2.66}$
 $\therefore h = 0.0109 \div 0.011 //$

(2). $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$
 3-11 の解離定数を K_b とする.

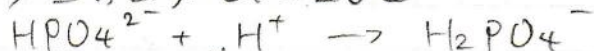
$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} = \frac{K_w}{K_h}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.2 \times (0.0109)^2} = 4.2 \times 10^{-10} \div 4 \times 10^{-10} //$$

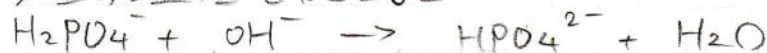
7. (104M 本試 3) 改)

(1). 1) 二重塩基緩衝液中には HPO_4^{2-} と H_2PO_4^- が多く含まれている。

少量の酸を加えると



少量の塩基を加えると



のように反応するので pH は変化せず、緩衝液として作用する。



(2). 上の平衡が考えられる。それぞれの平衡定数を K_1, K_2, K_3 とする。pH = 7.0 の緩衝液を作る
と、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ であるから条件より

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \times 10^4$$

★ H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} が最も多く登場するので、どちらかを 1 とおいて連比を考えるのがポイントです。

同様に K_2, K_3 より

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \times 10^{-1}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-6}$$

以上から

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}] : [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$= \frac{1}{7.5 \times 10^4} : \star 1 : 6.2 \times 10^{-1} : 6.2 \times 4.8 \times 10^{-7}$$

となる。 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ に対して $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ の数値は 3 桁以上小さく、無視してよい。

したがって

$$\frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{1}{6.2 \times 10^{-1}} = 1.612 \dots \approx 1.62 //$$

注) ⑦では計算により厳密に解くこともできますが、
試験時間を考えると、受験化学で使った
ような近似を使うのがよいと判断しました。
また、プリントには1.64という答えになっていますが、
シケタイ内で複数人が1.62という数値を
出したので、答えとしました。何か間違い等
ありましたら、シケタイにご連絡下さい。

8. (05M 本試 [2])

流れた電気量は

$$\frac{0.8564}{107.9} \times 1 = 7.937 \times 10^{-3} (F)$$

また、陰極室で減少した NO_3^- の物質量は

$$(0.0500 - 0.0078) \times 0.100 = 4.22 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\therefore t_{\text{NO}_3^-} = \frac{4.22 \times 10^{-3}}{7.937 \times 10^{-3}} = 0.532 //$$

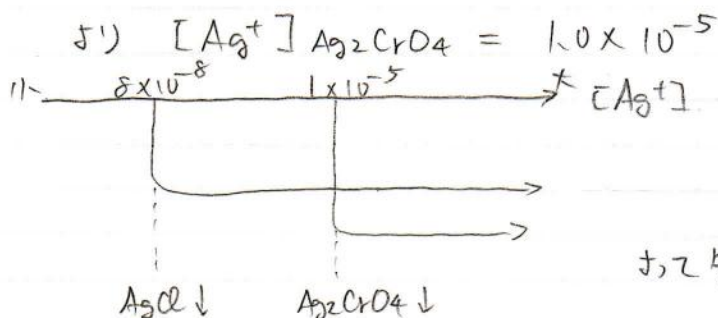
$$t_{\text{Ag}^+} = 1 - 0.532 = 0.468 //$$

9. (12M 本試 [3] 改)

(1). AgCl と Ag_2CrO_4 が沈殿するのに必要な $[\text{Ag}^+]$ はそれぞれ

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{K_{\text{sp AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.002} = 8.0 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+]^2_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{K_{\text{sp Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{0.02} = 1.0 \times 10^{-10}$$



(2) (1)より、後の沈殿を生じるとき $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$ 時の

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp AgCl}}}{1.0 \times 10^{-5}} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.6 \times 10^{-5} //$$

10. (14M 追試 3)

(1) $\frac{1}{2} \text{CaSO}_4$ を単位粒子とする。

$$\Lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) = \Lambda^+(\text{Na}^+) + \Lambda^-(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}) \dots \textcircled{1}$$

$$\Lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{CaSO}_4) = \Lambda^+(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) + \Lambda^-(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}) \dots \textcircled{2}$$

CaSO_4 , Na_2SO_4 はそれぞれ希薄溶液なので、

$$\Lambda(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) \doteq \Lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) \dots \textcircled{3}$$

$$\Lambda(\frac{1}{2} \text{CaSO}_4) \doteq \Lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{CaSO}_4) \dots \textcircled{4} \quad \text{が成り立つ。}$$

まず $\Lambda^-(\text{SO}_4^{2-})$ を求めたい。

$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ について、

$$\Lambda(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{k(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4)}{1000 C} \quad \text{なので、}$$

$$= \frac{2.6 \times 10^{-2}}{1000 \times 0.002}$$

$$= 1.3 \times 10^{-2} [\Omega^{-1} \text{m}^2 \cdot \text{mol}]$$

より、 $\textcircled{1}$ $\textcircled{3}$ を用いて

$$\begin{aligned} \Lambda^-(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}) &= (1.3 - 0.5) \times 10^{-2} \\ &= 0.8 \times 10^{-2} [\Omega^{-1} \text{m}^2 \cdot \text{mol}] \end{aligned}$$

次に、 $\frac{1}{2} \text{CaSO}_4$ の溶解度 $C [\text{mol/l}]$ は

$$\Lambda(\frac{1}{2} \text{CaSO}_4) = \frac{k(\text{CaSO}_4)}{1000 C} \quad \text{より、}$$

$$C = \frac{4.4 \times 10^{-2}}{1000 \times 1.4 \times 10^{-2}} \doteq 3.14 \times 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

ただしこの値は $\frac{1}{2} \text{CaSO}_4$ を単位粒子としているので、

求める値は

$$\frac{1}{2} \times 3.14 \times 10^{-3} = 1.57 \times 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

(3) (2) の結果を用いて

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CaSO}_4}}{1.57 \times 10^{-3}} + \left(\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Na}_2\text{SO}_4}}{\frac{1}{2} \times 2.0 \times 10^{-3}} \right) = 2.57 \times 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

(4) (2) (3) の結果を用いて

求める CaSO_4 の溶解度は

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= 1.57 \times 10^{-3} \times 2.57 \times 10^{-3} \\ &= 4.0349 \times 10^{-6} \doteq 4.035 \times 10^{-6} [\text{mol/l}] \end{aligned}$$