

1. 弱酸・弱塩基の電離について

酢酸を例にとって考える。酢酸は弱酸なので、水に溶かすとその一部が電離し、下記の電離平衡が成り立つ。

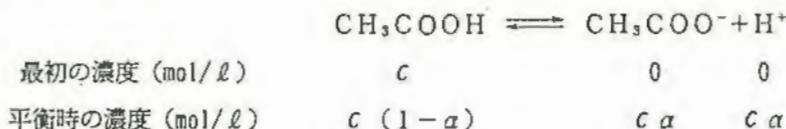


この電離平衡に質量作用の法則が成り立つので

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ここで、 K を電離定数という。

酢酸の濃度を c mol/l, 電離度を α (溶質 1 mol の内 α mol が電離している時、電離度が α であるという) とした時、



したがって

$$[\text{H}^+] = c\alpha \quad \text{①}$$

$$K = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad \text{②}$$

弱酸なので α は非常に小さく $1-\alpha=1$ と近似できる。(ただし、 $\alpha^2=0$ という近似はできない。 α^2 を四捨五入して0になることはないからである。)

②式は

$$K = c\alpha^2 \quad \text{③}$$

となる。

①③式より、 α を消去すると

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK} \quad \text{④}$$

重要な式をまとめると

弱酸の場合

弱塩基の場合も同様に

$$[\text{H}^+] = c\alpha, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{cK}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

$$[\text{OH}^-] = c\alpha, \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{cK}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

《例題1》 次の各問に答えよ。

問1 0.1 mol/l アンモニア水のOH⁻イオンのモル濃度はいくらか。ただし、室温におけるアンモニア水の電離定数は $K_b=1.0 \times 10^{-5}$ である。

問2 0.09 mol/l 酢酸水溶液の電離度は 0.014 である。0.01 mol/l 酢酸水溶液では電離度はいくらか。

《解説》

問1 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ において、電離定数は

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

溶けているNH₃は、わずかしか電離していないので $[\text{NH}_3]=0.1 \text{ mol/l}$ と近似できる。

また、 $[\text{NH}_4^+]=[\text{OH}^-]$ だから

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.1} = 1.0 \times 10^{-5}$$

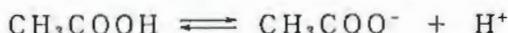
よって $[\text{OH}^-]=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

(答) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

《別解》 $[\text{OH}^-]=\sqrt{cK}$ より

$$[\text{OH}^-]=\sqrt{0.1 \times 1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{としても構わない。}$$

問2 0.01 mol/l 酢酸の電離度を α とすると、平衡時のモル濃度 (mol/l) は次式のようになる。



$$0.09 \text{ mol/l の場合} \quad 0.09(1-0.014) \quad 0.09 \times 0.014 \quad 0.09 \times 0.014$$

$$0.01 \text{ mol/l の場合} \quad 0.01(1-\alpha) \quad 0.01\alpha \quad 0.01\alpha$$

$$\text{よって、電離定数 } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.09 \times 0.014)^2}{0.09(1-0.014)} = 1.79 \times 10^{-5}$$

K_a は、温度が同じであれば濃度に関係なく一定だから

$$1.79 \times 10^{-5} = \frac{(0.01\alpha)^2}{0.01(1-\alpha)}$$

$$\alpha = 0.042$$

(答) 0.042

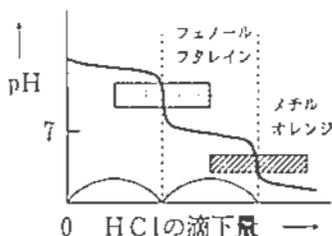
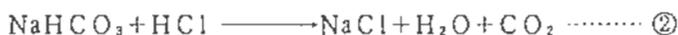
《別解》

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \text{だから、} c \text{ が } \frac{1}{9} \text{ 倍になれば } \alpha \text{ は 3 倍になるので}$$

$$\alpha = 0.014 \times 3 = 0.042 \quad \text{としても構わない。}$$

II. 炭酸ナトリウムの2段階中和

Na_2CO_3 は強塩基と弱酸の塩であり、非常に高いpHを示すので、塩基と同様に扱った方がわかり易い。 Na_2CO_3 水溶液に塩酸を加えていくと、次式のように2段階に中和反応が起こる。



左図のように①の反応はフェノールフタレインの変色域（塩基性側）で終了し、②の反応はメチルオレンジの変色域（酸性側）で終了する。1段階目の中和に必要なHClと2段階目の中和に必要なHClのモル数は等しいので、それぞれの変色域までに滴下するHClの量は同じである。

《例題2》 次の文章を読み、問いに答えよ。

純粋な炭酸水素ナトリウムをろつぽに入れて焼き、その一部をとって純水に溶解した。
 (a) この溶液 10.0 ml をビーカーにとり、フェノールフタレイン指示薬（変色域 pH 8.3～10.0）を加えて、ビュレットから 0.100規定塩酸を溶液が赤色から無色になるまで滴下したところ、8.40 ml を要した。
 (b) この無色になった溶液にメチルオレンジ指示薬（変色域 pH 3.1～4.4）を加え、0.100規定塩酸を溶液の色が変化するまで滴下したところ、さらに 8.93 ml を要した。
 (c)

- (1) 文中の下線(a)～(c)の操作の際に起こる化学反応を化学反応式で示せ。
- (2) 下線(a)の操作で得られた炭酸ナトリウム中には、未変化の炭酸水素ナトリウムは何%残っていたことになるか、重量%で示せ（有効数字2桁）。原子量は H=1.0, C=12, O=16, Na=23, Cl=35.5 とする。

《解説》

- (1) (a) 炭酸水素ナトリウムを加熱すると二酸化炭素を発生して分解し、炭酸ナトリウムになる。
 (答) $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
 (c) $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- (2) 純粋な炭酸ナトリウムならば、1回目の変色点に至るまでの滴下量と1回目の変色点から2回目の変色点に至るまでの滴下量が等しいはずである。この問題の場合、それぞれが 8.40 ml、8.93 ml と違った値になっている。これは(c)の反応が(b)の反応よりも多く進んだということである。

あり、つまり滴定に用いた試料中にははじめから NaHCO_3 が混入していたことを意味する。
よって、 HCl ($8.93-8.40$) ml が、はじめからあった NaHCO_3 と反応した分である。

はじめからあった NaHCO_3 (=84) の質量は

$$0.100 \times \frac{8.93-8.40}{1000} \times 84 \approx 4.45 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Na_2CO_3 (=106) の質量は

$$0.100 \times \frac{8.40}{1000} \times 106 \approx 8.90 \times 10^{-2} \text{ g}$$

はじめからあった NaHCO_3 の重量%は

$$\frac{4.45 \times 10^{-3}}{4.45 \times 10^{-3} + 8.90 \times 10^{-2}} \times 100 \approx 4.8\% \quad (\text{答}) \quad 4.8\%$$

III. 水に溶けるか溶けないかの判別法

・塩の場合

- ① 強酸 (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 など) の塩は原則として水に溶ける。

例外〔重要〕

Hg_2Cl_2 (白), AgCl (白), PbCl_2 (白), BaSO_4 (白), CaSO_4 (白),
 SrSO_4 (白), PbSO_4 (白), AgBr (黄), AgI (黄)

- ② 弱酸 (H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_4 など) の塩は原則として水に溶けない。

例外

NH_4^+ , K^+ , Na^+ , CH_3COO^- の塩
 AgF , 酸性塩 ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ など)

・水酸化物の場合

イオン化傾向の大きい K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ の水酸化物のみ水に溶ける。

※ H_2S は弱酸であるが、その塩の溶解度は pH によって異なるので、これとは別に覚える。

※ CaSO_4 はわずかに水に溶ける。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は水に少ししか溶けない。

※ここに挙げた物質以外にも例外は存在するので、あまり出題されない物質については注意してほしい。

~~~~~  
《例題3》 次の化合物が水に可溶か不溶か判別せよ。

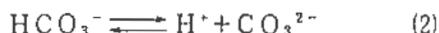
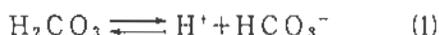
- ①  $\text{CaC}_2\text{O}_4$     ②  $\text{KCN}$     ③  $\text{AlCl}_3$     ④  $\text{PbCl}_2$     ⑤  $\text{AgCl}$   
⑥  $\text{HgCl}_2$     ⑦  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$     ⑧  $\text{Na}_2\text{SO}_4$     ⑨  $\text{BaSO}_4$     ⑩  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   
⑪  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$     ⑫  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- .....

《解説》

- ① シュウ酸は弱酸である。弱酸の塩なので不溶。
  - ② 青酸は弱酸だが、 $\text{K}^+$ の塩なので水に可溶。
  - ③ 強酸の塩なので可溶。
  - ④ 強酸の塩の例外の1つで水に不溶。熱湯には溶ける。
  - ⑤ 強酸の塩の例外で不溶。
  - ⑥ 強酸の塩なので可溶。
  - ⑦ 強酸の塩の例外で不溶。
  - ⑧ 強酸の塩なので可溶。
  - ⑨ 強酸の塩の例外で不溶。
  - ⑩ 強酸の塩なので可溶。硝酸塩はすべて可溶。
  - ⑪  $\text{CH}_3\text{COOH}$ の塩なので可溶。
  - ⑫ 弱酸の塩だが、酸性塩なので可溶。
-

## 【演習問題 1】

1 気圧の気体  $\text{CO}_2$  は、 $25^\circ\text{C}$  の純粋な水 1  $\ell$  中に、気体体積にして 0.76  $\ell$  溶解し、炭酸となる。この時、水溶液中では以下の平衡が成立する。



ただし、式(2)による 2 段目の電離はきわめてわずかであると考えてよい。また、式(1)の電離平衡定数  $K_1$  は、 $25^\circ\text{C}$  において

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/\ell$$

である。

問1 清浄な空気中に  $\text{CO}_2$  は、体積にして約 0.034% 含まれる。ヘンリーの法則が成立するとして、 $25^\circ\text{C}$ 、1 気圧の空気と平衡にある  $\text{CO}_2$  の水への溶解量を  $\text{mol}/\ell$  単位で答えよ。

問2 溶解した  $\text{CO}_2$  の総量の濃度を  $c$ 、電離度を  $\alpha$  とした時、 $K_1$  を  $c$  と  $\alpha$  を含む式で表せ。

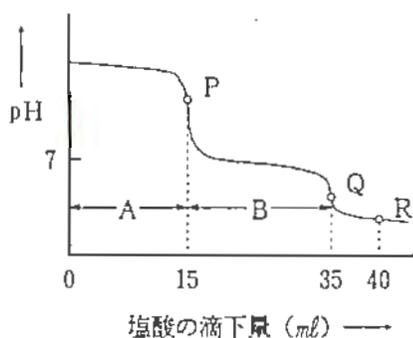
問3 この時の水溶液の pH を求めよ。 $\log_{10} 2 = 0.3$ 、 $\log_{10} 3 = 0.5$  程度の概算でよい。

問4 自然雨水の pH は、上記計算から求められる程度の値を示すことが多い。しかし、大気汚染等が原因となって異常な pH を示す降水があることが、最近問題になっている。このような雨のことを何と呼ぶか答えよ。

問5 このような現象を生み出す大気汚染物質の例を 2 つ挙げて、それぞれ化学式で示せ。

(東大)

【演習問題 2】



3.71 gの純粋な無水炭酸ナトリウムを、二酸化炭素を含まない蒸留水に溶解して 250 ml にしたものをしばらく保存した。その間に、この水溶液が空気中の二酸化炭素を吸収したことがわかっている。この水溶液を 10.0 ml とり、精製した窒素ガスを溶液内に通じながら、濃度未知の塩酸を滴下した。そのときの pH 変化を左図に示す。

これについて、下の問いに答えよ。なお、数値はすべて有効数字 2 桁まで求めよ。

- (1) 作成直後の炭酸ナトリウム水溶液の濃度を、モル濃度であらわせ。
- (2) 区間 A および B で起こっている反応を、化学反応式であらわせ。
- (3) P 点で存在する主なイオン 3 種と、Q 点で存在する主なイオン 2 種をイオン式であらわせ。
- (4) 滴定に用いた塩酸の濃度をモル濃度であらわせ。計算の過程も簡単に記せ。
- (5) 10.0 ml の炭酸ナトリウム水溶液中に溶解した二酸化炭素の量は、0℃、1 気圧で何 ml か。計算の過程も簡単に記せ。
- (6) R 点での pH 値はどれだけか。計算の過程も簡単に記せ。ただし、 $\log 2 = 0.301$ 、 $\log 3 = 0.477$  とせよ。

### 【演習問題3】

0.1 mol/l の酢酸の水溶液がある。酢酸の電離定数を  $1.8 \times 10^{-5}$  とした時、次の文章の [ ] の中には適当な語句または式、 の中には数値を入れよ。ただし、 $\log 1.34 = 0.127$ ,  $\log 3 = 0.477$ ,  $\log 9.57 = 0.981$ ,  $\sqrt{1.8} = 1.342$  とする。

- (1) いま、弱酸の濃度を  $c$  mol/l, 電離定数を  $K_a$  および電離度を  $\alpha$  とすると、電離度  $\alpha$  ( $\alpha \ll 1$ ) は、 $\alpha = [ (a) ]$ , また水素イオン濃度  $[H^+]$  は、 $[H^+] = \alpha \times [ (b) ]$  なる一般式で与えられる。

したがって、0.1 mol/l の酢酸の水溶液の電離度は、  $\times 10^{(d)}$ , また、この酢酸の水素イオン濃度は、  $\times 10^{(f)}$  mol/l となる。よって、0.1 mol/l の酢酸の水溶液の pH は  である。

- (2) 0.1 mol/l の酢酸の水溶液 100 ml に、0.002 mol の酢酸ナトリウムを溶解した。この時の体積変化を無視すると、この酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液中の  $CH_3COO^-$  の濃度はほぼ [ (h) ] の濃度に等しく、 mol/l である。また、 $CH_3COOH$  の濃度は  mol/l である。したがって、この混合溶液中の水素イオン濃度は、  $\times 10^{(j)}$  mol/l で、pH は  となる。

- (3) (2) の酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液 100 ml に、1 mol/l の塩酸 0.1 ml を加える。この時の体積変化を無視すると、この混合溶液中の  $CH_3COOH$  の濃度は  mol/l, また、 $CH_3COO^-$  の濃度は  mol/l となる。したがって、この混合溶液の pH は  である。

- (4) (2) の溶液と (3) の溶液との pH の差はわずかである。これは酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液の [ (q) ] 作用のためである。

## 【自習問題】

組成式が  $H_{15}N_5Cl_3Co$  で、1モルあたりコバルト1モルを含む赤紫色の錯塩について以下の実験を行った。

### 〔実験〕

- (a) 強い光をあてないように注意しながら、この錯塩 0.100 g を溶かした水溶液に薄い硝酸を加えて微酸性とし、これに硝酸銀水溶液を加えたところ、白色沈殿を生じた。新たな沈殿が生じなくなるまで硝酸銀水溶液を加えてから、生じた沈殿を集め、きわめて薄い硝酸で洗い、乾燥して質量を測定したところ、0.115 g であった。
- (b) (a)とは別に、この錯塩 0.100 g を溶かした水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性とし、しばらく加熱した後、薄い硝酸を加えて微酸性とした溶液について、(a)と同様な操作によって硝酸銀水溶液を加えて生じた白色沈殿の質量を測定したところ、0.172 g であった。
- (c) (a)、(b)とは別に、この錯塩 0.100 g を溶かした水溶液に、十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加え、加熱して錯塩を完全に分解した。この反応で錯塩から発生した気体を、濃度 0.100 mol/l の硫酸 30.0 ml 中にすべて捕集した。この溶液を濃度 0.100 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液でメチルレッドを指示薬として滴定したところ、終点に達するまでに 40.0 ml を要した。

必要ならば原子量として次の値を用い、問ア〜クに答えよ。

H : 1.0, N : 14.0, Cl : 35.5, Co : 59.0, Ag : 108.0

### 〔問〕

- ア. (a)の実験で、強い光をあてないように注意した理由を述べよ。
- イ. (a)の実験で集めた白色沈殿をアンモニア水で洗うとどうなるか、反応式を示して説明せよ。
- ウ. (a)の実験で生じた沈殿の物質量を求めよ。また、その値は錯塩1モルあたり何モルであるかを示せ。
- エ. (b)の実験で生じた沈殿の物質量を求めよ。また、その値は錯塩1モルあたり何モルであるかを示せ。
- オ. (c)の実験において、錯塩から発生して硫酸に捕集された気体は何かを化学式で示し、また、それは錯塩1モルあたり何モルになるかを示せ。
- カ. メチルレッドの変色域は酸性側 (pH 4.4~6.2) にある。(c)の実験における中和滴定でこの指示薬を使用した理由を述べよ。
- キ. (a)と(b)の実験で得られた沈殿の生成量が同じにならない理由について考えを述べよ。
- ク. (c)での実験結果とキ. で考えたことから、この錯塩に適切と考えられる化学式を書け。

(東大)