

【演習問題1】

問1 1ℓの水に溶解したCO₂の1気圧, 25°Cのもとでの体積は

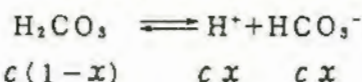
$$0.76 \times \frac{0.034}{100} \ell$$

これをモル数に直すと

$$0.76 \times \frac{0.034}{100} \times 1 + 0.082 \div (273 + 25) = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(答) $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$

問2 溶解したCO₂の1molの内, $x \text{ mol}$ が電離するので, 平衡時には次の関係が成り立つ.



したがって

$$K_1 = \frac{(cx)^2}{c(1-x)} = \frac{cx^2}{1-x} \qquad (\text{答}) \qquad K_1 = \frac{cx^2}{1-x}$$

問3 H⁺のモル濃度は cx である.

$$K_1 = \frac{cx^2}{1-x} = 4.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/\ell$$

$c = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mol}/\ell$ より

$$4.5 \times 10^{-7} = \frac{1.06 \times 10^{-5} \times x^2}{1-x}$$

$1-x=1$ と近似して計算すると

$$x = 0.20$$

$$[\text{H}^+] = cx = 1.06 \times 10^{-5} \times 0.20 \\ = 2.1 \times 10^{-6} \text{ mol}/\ell$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2.1 \times 10^{-6}) = 6 - \log 2.1 \\ \approx 5.7$$

(答) 5.7

問4 酸性雨

問5 SO₂, NO₂

SO₂は石油中の硫黄分の燃焼によって生じ, NO₂は主に高温で空気中のN₂とO₂が反応することによって生じる.

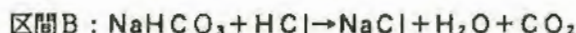
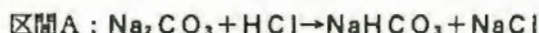
【演習問題 2】

純粋な Na_2CO_3 水溶液であれば、区間Aと区間Bの塩酸の滴下量 (ml) は等しい。この問題では、 CO_2 が Na_2CO_3 水溶液に溶解し NaHCO_3 が生じたため、区間Bの滴下量の方が多くなっている。また、 CO_2 1 mol が Na_2CO_3 と反応すると、 NaHCO_3 が 2 mol 生じることに注意しておこう。

- (1) $\text{Na}_2\text{CO}_3=106$ だから

$$\frac{3.71}{106} \times \frac{1000}{250} = 0.140 \text{ mol/l} \quad (\text{答}) \quad 0.14 \text{ mol/l}$$

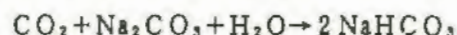
- (2) Na_2CO_3 と HCl は 2 段階に中和反応する。



- (3) 上記の反応を見ればわかるように、P点では NaHCO_3 と NaCl が存在するので、イオンとしては Na^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- が存在する。また、Q点では NaCl のみが水溶液中に存在するので、 Na^+ と Cl^- が存在する。

$$\begin{aligned} (\text{答}) \quad \text{P点: } & \text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- \\ \text{Q点: } & \text{Na}^+, \text{Cl}^- \end{aligned}$$

- (4) Na_2CO_3 水溶液に CO_2 が吸収されると次の反応が起きる。



吸収した CO_2 を y mol とすると、滴定をはじめる前の状態で、 Na_2CO_3 が y mol 減少し、 NaHCO_3 が $2y$ mol 生成している。塩酸の濃度を x mol/l とすると、区間Aでは 15 ml 加えたことから

$$\frac{0.14 \times 10}{1000} - y = \frac{x \times 15}{1000} \quad \text{..... ①}$$

また、区間Bでは、区間Aの反応で生じた NaHCO_3 と CO_2 の吸収で生じた NaHCO_3 ($2y$ mol) が反応する。

$$\frac{0.14 \times 10}{1000} - y + 2y = \frac{x \times (35 - 15)}{1000} \quad \text{..... ②}$$

①②より

$$x = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}, \quad y = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (\text{答}) \quad 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

- (5) (4)より、吸収された CO_2 は $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ だから、 0°C 、1気圧での体積は

$$2.0 \times 10^{-4} \times 22.4 \times 10^3 = 4.48 \text{ ml} \quad (\text{答}) \quad 4.5 \text{ ml}$$

(6) Q点で中和反応は完了したので、Q点からR点までに加えたHClは、そのまま溶液中に存在している。Q点からR点までに加えたHClのモル数は

$$8.0 \times 10^{-2} \times (40 - 35) / 1000 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

よって

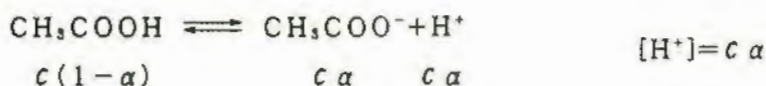
$$[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-4} \times \frac{1000}{10 + 40} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(8.0 \times 10^{-3}) = 3 - \log 2^3 = 3 - 3 \times 0.301 \\ &= 2.097 \end{aligned}$$

(答) 2.1

【演習問題 3】

- (1) (a)(b) CH_3COOH を例にとって考える。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (\text{要点参照})$$

- (c)(d) $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $c = 0.1 \text{ mol/l}$ だから, 上式に代入して

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.342 \times 10^{-2}$$

- (e)(f) $[\text{H}^+] = c\alpha$ に代入して

$$[\text{H}^+] = 0.1 \times 1.342 \times 10^{-2} = 1.342 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

- (g) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.342 \times 10^{-3})$

$$= 3 - \log 1.342 = 2.873$$

- (2) (h) 酢酸はほとんど電離していないが, 酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離している。酢酸イオンの濃度は酢酸ナトリウムの濃度と等しいと考えてよい。

- (i) 0.002 mol が 100 ml に溶解したので

$$0.002 \times \frac{1000}{100} = 0.02 \text{ mol/l}$$

- (j) 酢酸はほとんどが CH_3COOH として存在しているので, CH_3COOH の濃度は 0.1 mol/l である。

- (k)(l) 電離定数の式を変形して(i)(j)の値を代入

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

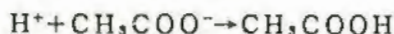
$$= 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.02} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

- (m) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(9.0 \times 10^{-5})$

$$= -\log(3^2 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - 2 \log 3 = 4.046$$

- (3) 加えた HCl から生じる H^+ は



の反応を起こし, CH_3COO^- は減り CH_3COOH は増える。この反応の平衡は右に偏っているため, 加えた H^+ と同じ量だけ CH_3COOH が増え, CH_3COO^- が減ったと近似できる。

$$(n) \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 + 1 \times \frac{0.1}{1000} \times \frac{1000}{100} = 0.101 \text{ mol/l}$$

$$(o) \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.02 - 1 \times \frac{0.1}{1000} \times \frac{1000}{100} = 0.019 \text{ mol/l}$$

$$(p) \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \left(K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right)$$

$$= -\log \left(1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.101}{0.019} \right)$$

$$= -\log(9.568 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - \log 9.568 = 4.019$$

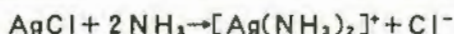
(4) CH_3COOH と CH_3COONa の混合溶液は、酸やアルカリを加えてもpHがほとんど変化しない。このような溶液を緩衝溶液という。また、加えられた酸やアルカリの影響をやわらげるその作用のことを緩衝作用という。

- (答) (a) $\sqrt{K_a/c}$ (b) c (c) 1.3 (d) -2
 (e) 1.3 (f) -3 (g) 2.9 (h) 酢酸ナトリウム
 (i) 0.02 (j) 0.1 (k) 9.0 (l) -5
 (m) 4.1 (n) 0.1 (o) 0.02 (p) 4.0
 (q) 緩衝

【自習問題】

ア. 硝酸銀や塩化銀は光によって分解する。そのため、生成する沈殿の量に誤差を生じるから。

イ. 塩化銀はアンモニア水に錯イオンをつくって溶ける。



ウ. エ. 沈殿はAgCl (式量 143.5) である。よって生じた沈殿はそれぞれ

$$\frac{0.115}{143.5} = 8.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{ウ. } 8.01 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{0.172}{143.5} = 1.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{エ. } 1.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、これらは錯塩 $\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Cl}_5\text{Co}$ (式量 250.5) の 0.100 g についての値である。よって、錯塩 1 mol については

$$8.01 \times 10^{-4} \times \frac{250.5}{0.100} = 2.01 \text{ mol} \quad \text{ウ. } 2.01 \text{ mol}$$

$$1.20 \times 10^{-3} \times \frac{250.5}{0.100} = 3.01 \text{ mol} \quad \text{エ. } 3.01 \text{ mol}$$

オ. 錯塩の組成式と硫酸に吸収されることから、気体はアンモニア NH_3 と考えられる。 NH_3 も NaOH もそれぞれ 2 mol が、硫酸 1 mol と中和する。題意より、錯塩 0.100 g 中の NH_3 のモル数は

$$2 \times 0.100 \times \frac{30.0}{1000} - 0.100 \times \frac{40.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

錯塩 1 モル中だと


$$2.00 \times 10^{-3} \times \frac{250.5}{0.100} = 5.01 \text{ mol}$$

(答) NH_3 , 5.01 mol

カ. 中和点では、 Na_2SO_4 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の両方が存在するが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は加水分解して酸性を示す。中和点が酸性寄りになるので、中和点の測定には変色域が酸性側にあるメチルレッドを用いる。

キ. 錯イオンとは金属イオンに分子やイオンが配位結合してできたものである。錯イオンと他のイオンがイオン結合して電氣的に中性になったものが錯塩である。 Co^{3+} は 6 配位 (1 つの Co^{3+} にイオンや分子が 6 つ配位結合する) であることを知っているところの問題は分かりやすくなる。

配位結合はイオン結合よりも強く、水に溶解しただけでは切断されない。(ウ) と (エ) で沈殿の量が違うのは、(ウ) ではイオン結合していた Cl^- のみ溶けだすが、(エ) ではそれに加えて配位結合していた Cl^- も溶けだすからである。



(答) 錯塩 1 モル中に 3 モル含まれる Cl^- のうち、1 モルは錯イオン中で配位結合しており、他の 2 モルは錯イオンとイオン結合している。つまり、 Cl^- の結合形態が 2 種類あるため。

ク. NH_3 分子は Co^{3+} に配位結合して存在している。 NH_3 分子 5 個と Cl^- 1 個が、 Co^{3+} に配位結合して +2 価の錯イオンを形成している。その +2 価の錯イオンに Cl^- が 2 個イオン結合して錯塩となっている。

(答) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$