

第6章

1 【解答】

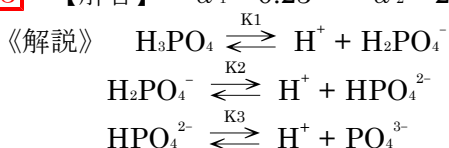
	1価	2価
酸	HNO_3 , CH_3COOH	H_2SO_4
塩基	KOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$

《解説》 一つの化学式あたりに生じる H^+ や OH^- の数を酸または塩基の価数という.

2 【解答】 (1)酸 HCl 塩基 H_2O (2)酸 H_2O 塩基 CO_3^{2-} (3)酸 H_2O 塩基 NH_3 (4)酸 H_2O 塩基 CH_3COO^-

《解説》 H^+ を与えるものが酸, 受け取るものが塩基である.

3 【解答】 $\alpha_1 = 0.23$ $\alpha_2 = 2.5 \times 10^{-7}$ $\alpha_3 = 1.6 \times 10^{-11}$



ここで, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = x$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = y$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = z$, $[\text{PO}_4^{3-}] = w$, $[\text{H}^+] = h$, $0.10 \text{ mol/dm}^3 = C_0$ とおくと

$$x + y + z + w = C_0 \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$y + z + w = h \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$h \cdot y/x = K_1 \cdots \cdots \textcircled{3} \quad h \cdot z/y = K_2 \cdots \cdots \textcircled{4} \quad h \cdot w/z = K_3 \cdots \cdots \textcircled{5}$$

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} \text{より} \quad x = C_0 - h \cdots \cdots \textcircled{6}$$

$\textcircled{6}$ を $\textcircled{3}$ に代入し, その結果を $\textcircled{4}$ に代入, さらにその結果を $\textcircled{5}$ に代入しそれぞれ整理すると

$$y = (C_0 - h)K_1/h \quad z = (C_0 - h)K_1K_2/h^2 \quad w = (C_0 - h)K_1K_2K_3/h^3$$

$\textcircled{6}$ ならびにこれらの式を $\textcircled{1}$ に代入すると

$$(C_0 - h) + (C_0 - h)K_1/h + (C_0 - h)K_1K_2/h^2 + (C_0 - h)K_1K_2K_3/h^3 = C_0 \cdots \cdots \textcircled{7}$$

ここで, $\text{p}K_1=2.1$, $\text{p}K_2=7.2$, $\text{p}K_3=12.4$ より $K_1 = 7.9 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ $K_3 = 4.0 \times 10^{-13}$

さらに, 0.10 mol/dm^3 のリン酸の第1段階の電離度を 10^{-2} 程度としても $h = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 程度と見積もれる. よって, 式 $\textcircled{7}$ の左辺の第3, 4項は第1, 2項に対してきわめて小さく無視できる(たとえば第3項は, $[(C_0 - h)K_1/h]K_2/h = [(C_0 - h)K_1/h] \times 6.3 \times 10^{-8}/10^{-3} = [(C_0 - h)K_1/h] \times 6.3 \times 10^{-5}$ となり, 第2項よりきわめて小さい).

よって, 式 $\textcircled{7}$ は $(C_0 - h) + (C_0 - h)K_1/h = C_0 \cdots \cdots \textcircled{7}'$

と近似できる. よって $h^2 + K_1h - C_0K_1 = 0$

いま, $h > 0$ だから

$$\begin{aligned} h &= (-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4C_0K_1})/2 = (-7.9 \times 10^{-3} + \sqrt{6.2 \times 10^{-5} + 4 \times 0.10 \times 7.9 \times 10^{-3}})/2 \\ &= -7.9 \times 10^{-3} + \sqrt{3.22 \times 10^{-3}} = -7.9 \times 10^{-3} + 5.7 \times 10^{-2} = 4.9 \times 10^{-2}/2 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

よって $x = 0.10 - 2.5 \times 10^{-2} = 0.075 \text{ mol/dm}^3$

$$y = 0.075 \times 7.9 \times 10^{-3} / 2.5 \times 10^{-2} = 0.023 \text{ mol/dm}^3$$

$$z = 0.023 \times 6.3 \times 10^{-8} / 2.5 \times 10^{-2} = 5.8 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

$$w = 5.8 \times 10^{-8} \times 4.0 \times 10^{-13} / 2.5 \times 10^{-2} = 9.3 \times 10^{-19} \text{ mol/dm}^3$$

ゆえに、各段階における電離度を α_1 , α_2 , α_3 とすると

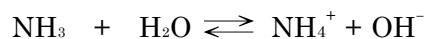
$$\alpha_1 = y/(x+y) = 0.023/(0.075+0.023) = 0.23$$

$$\alpha_2 = z/(y+z) = 5.8 \times 10^{-8} / (0.023 + 5.8 \times 10^{-8}) = 2.5 \times 10^{-7}$$

$$\alpha_3 = w/(z+w) = 9.3 \times 10^{-19} / (5.8 \times 10^{-8} + 9.3 \times 10^{-19}) = 1.6 \times 10^{-11}$$

4 【解答】 電離度 $\alpha = 3.0 \times 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

《解説》 NH_3 の濃度を $C \text{ (mol/dm}^3\text{)}$, 電離度を α とすると



電離前	C	0	0	(mol/dm^3)
-----	-----	-----	-----	---------------------

電離後	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$	
-----	---------------	-----------	-----------	--

である.

一方, $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$ だから

$$K_b = C\alpha C\alpha / C(1-\alpha) = C\alpha^2 / (1-\alpha) \doteq C\alpha^2$$

よって $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$

$[\text{OH}^-] = C\alpha$ であり, $K_b = 1.8 \times 10^{-5} (\text{mol/dm}^3)$ だから

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.020}} = 3.0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.020 \times 3.0 \times 10^{-2} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

5 【解答】 $1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$

《解説》 $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ だから

$$[\text{H}^+] = 2 \times 0.050 \times 1 = 0.10 \text{ mol/dm}^3$$

よって $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.10 = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$

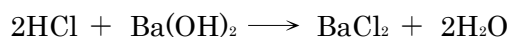
6 【解答】 12

《解説》 $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 0.010 = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$

よって $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log 1.0 \times 10^{-12} = 12$

7 【解答】 20 cm^3

《解説》 求める体積を $x(\text{cm}^3)$ とすると



より

$$0.10 \times (80 / 1000) \times (1 / 2) = 0.20 \times (x / 1000)$$

$$\therefore x = 20 \text{ cm}^3$$