

第 1 章

基本問題

- 1 溶液 1kg あたりの物質量，溶媒 1 dm³ あたりの物質量，など．
- 2 (1) A のモル分率が x_A であり，B が 1 kg である溶液では，

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + \frac{1000}{M_B}} \quad (1.6)$$

と書くことができる．ここで M_B は溶媒 B の分子質量である．したがって，A の質量モル濃度 m_A は

$$m_A = \frac{x_A \frac{1000}{M_B}}{1 - x_A} \quad (1.7)$$

A の質量モル濃度 m_A は，次のように考えて，そのモル濃度 c_A に換算される．

モル濃度が c_A である溶液 1 dm³ の中の溶媒 B の物質量は，その溶液の密度を ρ (g cm⁻³) とすると， $1000\rho - M_A c_A$ g である．それゆえ，溶質 1 kg あたりの A の物質量 (単位 mol) を考えると

$$m_A = \frac{c_A}{1000\rho - M_A c_A} \times 1000 \quad (1.8)$$

したがって，

$$c_A = \frac{m_A 1000\rho}{1000 + M_A m_A} = \frac{m_A \rho}{1 + \frac{M_A}{1000} m_A} \quad (1.9)$$

(2) A を溶質，B を溶媒と考える．

A の質量パーセントが W_A である溶液 100 g に存在する A の物質量は W_A g，その物質量をモル単位で表すと W_A/M_A mol，溶媒 B の物質量は $100 - W_A$ g である．molality は 1 kg の B あたりの A のモル単位の物質量なので

$$m_A = \frac{W_A}{M_A} \frac{1000}{100 - W_A}$$

である．逆に

$$W_A = \frac{100m_A}{m_A + \frac{1000}{M_A}} \quad (1.10)$$

A の質量パーセント W_A から モル濃度への変換は，次のように考えればよい．上の場合と同様に，100 g の溶液中には W_A g，したがって W_A/M_A mol の A が存在する．この溶液の体積は，その密度を ρ (g cm⁻³) とすると $100/\rho$ mL なので，1 dm³ = 1000 mL だと， $c_A = 10\rho W_A/M_A$ mol dm⁻³ となる．

発展問題

- 1 求めたい量が，ある不確かさを持つ測定量の関数であることはよくある．一般に， $f(x)$ の x が Δx だけ変化して $x + \Delta x$ となったときの $\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x)$ は， $f(x)$ を Taylor 展開して，

$$\Delta f = \left. \frac{df}{dx} \right|_x \Delta x + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_x (\Delta x)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_x (\Delta x)^3 + \dots \quad (1.11)$$

$(\Delta x)^2$ 以上の項を無視すると f の分散 $v(f)$ は

$$v(f) = (\Delta f)^2 = \left(\left. \frac{df}{dx} \right|_x \right)^2 (\Delta x)^2 \quad (1.12)$$

f の標準偏差は

$$\sigma(f) = \left| \left. \frac{df}{dx} \right|_x \right| \Delta x \quad (1.13)$$

不確かさの伝播は，標準偏差の伝播と同じであると考えれば良い．

- 2 分析化学でとくに重要なので，pH と水素イオン濃度（水素イオン活量）の関係である．pH がある不確かさを持つとき，水素イオン濃度の不確かさはどの程度かを考える．pH の場合， ΔpH が十分に小さくない限り，誤差の 2 乗の項も Δa_{H^+} にかなり寄与する． $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -(1/\ln(10)) \ln a_{\text{H}^+}$ であるから

$$\frac{d\text{pH}}{da_{\text{H}^+}} = -\frac{1}{\ln(10)} \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \quad (1.14)$$

$$\frac{da_{\text{H}^+}}{d\text{pH}} = -\ln(10) a_{\text{H}^+} \quad (1.15)$$

$$\frac{d^2 a_{\text{H}^+}}{d(\text{pH})^2} = \frac{d[da_{\text{H}^+}/(d\text{pH})]}{da_{\text{H}^+}} \left(\frac{da_{\text{H}^+}}{d\text{pH}} \right) = (\ln(10))^2 a_{\text{H}^+} \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} &= -\ln(10) \Delta \text{pH} + \frac{1}{2} (\ln(10))^2 (\Delta \text{pH})^2 - \frac{1}{6} (\ln(10))^3 (\Delta \text{pH})^3 + \dots \\ &= -2.3026 \Delta \text{pH} + 2.6509 (\Delta \text{pH})^2 + 2.0345 (\Delta \text{pH})^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.17)$$

以下の表に，pH の不確かさが a_{H^+} の不確かさに及ぼす効果をまとめた． ΔpH が十分に小さくないと，そのズレがプラス側かマイナス側かによって， a_{H^+} の振れ幅が違う．この例では， ΔpH が 0.01 程度だと展開の第 2 項まで取らないと， Δa_{H^+} の見積もりがかなり怪しいことがわかる．

pH の不確かさが水素イオン活量の不確かさに及ぼす影響

ΔpH	$\Delta a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+}$		
	第 1 項 まで	第 2 項 まで	第 3 項 まで
+ 0.1	-0.23026	-0.20375	-0.20578
-0.1	0.23026	0.25677	0.25880
+ 0.01	-0.02303	-0.02276	-0.02276
-0.01	0.02303	0.02329	0.02329
+ 0.001	-0.0023	-0.00230	-0.00230
-0.001	0.0023	0.00231	0.00231

このように pH の誤差は，大略，水素イオン活量の相対不確かさ⁸に比例する．pH の 0.01 の不確かさは，水素イオン活量の相対不確かさ ± 0.02 をもたらし，その程度は，pH によらない．したがって，pH の小数点以下の桁数を 水素イオン活量の有効数字としてよい．

⁸ある確率変数 f の不確かさ $\pm \Delta f$ を f で除した $\pm \Delta f/f$ ．

もちろん，水素イオン活量の不確かさは $\pm 0.02 \times a_{\text{H}^+}$ であるから，その大きさは pH に依存する．たとえば，pH = 1 なら $\Delta a_{\text{H}^+} = 0.002$ （モル濃度尺度で）程度，つまり $(1.00 \pm 0.02) \times 10^{-1}$ ，pH = 7 なら $(1.00 \pm 0.02) \times 10^{-7}$ で $\Delta a_{\text{H}^+} = 2 \text{ nmol dm}^{-3}$ 程度である．

3 数値 x と y がある不確かさを持つとする．

不確かさの尺度は，分散（の推定値）（とその平方根である標準偏差（の推定値））である． x の分散 $v(x)$ は， x を n 回測定した時，

$$v(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1.18)$$

で定義される．ここで x_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) は書く測定値， $\bar{x}$ は x を n 回測定した平均値である．同様に y についても，

$$v(y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (1.19)$$

f の分散 $v(f)$ は，

$$v(f) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f_i - \bar{f})^2 \quad (1.20)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) + (y_i - \bar{y})]^2 \quad (1.21)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + 2(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})] \quad (1.22)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2] \quad (1.23)$$

である．この最後の変形で， $(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 0$ としたのは， x の変動と y の変動は互いに独立である（相関はない）と考えたからである．これより，不確かさの大きいものが f の不確かさを決めることがわかる．たとえば， 100.1 ± 0.1 と 0.123 ± 0.001 を加えると，それらの和の不確かさは $\sqrt{0.1^2 + 0.001^2} \approx 0.1$ となる．

4 上の和の例と同様に，数値 x と y がある不確かさを持つとする．

$f(x, y)$ の x と y がそれぞれ Δx , Δy だけ変化して $x + \Delta x$ および $y + \Delta y$ となったときの $\Delta f = f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y)$ を考える． f を x と y について Taylor 展開し，2 次の項を無視すると，

$$\Delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \Delta y + \dots \quad (1.24)$$

f の分散は，上と同様に x の変動と y の変動に相関はない時，

$$v(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x^2 (\Delta y)^2 + \quad (1.25)$$

今の場合， $f = xy$ なので，

$$v(f) = y^2 (\Delta x)^2 + x^2 (\Delta y)^2 \quad (1.26)$$

不確かさの尺度である標準偏差は

$$\sigma = \sqrt{v(f)} = \sqrt{y^2(\Delta x)^2 + x^2(\Delta y)^2} \quad (1.27)$$

たとえば, $x = 100.001$, $y = 1.001$ というどちらも小数点以下 3 位が不確かで有効数字が 6 桁と 4 桁である二つの数を掛け合わせると, $x > y$ なので, その不確かさは, $\sigma \simeq \sqrt{x^2(\Delta y)^2} \simeq 100 \Delta y \simeq 0.1$ になる. つまり, もとの y の不確かさの 100 倍になるので $f = 100.1$ としなければならない.

$x = 100$, $y = 1.001$ なら, $\sigma = ((1.001)^2 x^2 + (100)^2 x (0.001)^2)^{1/2} = 1.006 \simeq 1$ なので, $f = 100$ とする. つまり, 積の不確かさは, もとの量のうち桁数の小さい方の桁で決まる.

第 2 章

基本問題

1 (1)

(a) 0.001 M , (b) $(1/2) \times (4 \times 0.001 + 2 \times 0.001) = 0.003$ M , (c) $(1/2) \times (4 \times 0.001 + 4 \times 0.001) = 0.004$

(2)

$$(a) \log \gamma_{\pm, \text{HCl}}^{(c)} = -0.5106 \times 1 \times \sqrt{0.001} = -1.614 \times 10^{-2} . \gamma_{\pm, \text{HCl}}^{(c)} = 0.9635$$

$$(b) \log \gamma_{\pm, \text{MgCl}_2}^{(c)} = -0.5106 \times 2 \times \sqrt{0.003} = -5.593 \times 10^{-2} . \gamma_{\pm, \text{MgCl}_2}^{(c)} = 0.8792$$

$$(c) \log \gamma_{\pm, \text{MgSO}_4}^{(c)} = -0.5106 \times 4 \times \sqrt{0.004} = -1.292 \times 10^{-1} . \gamma_{\pm, \text{MgSO}_4}^{(c)} = 0.7427$$

(3)

Ag^+ と Cl^- の濃度を, それぞれ, c_{Ag^+} , c_{Cl^-} とする. 他の電解質がないので, 電荷バランス条件より, $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-}$ である. これらは c_{AgCl} , つまり, AgCl の溶解度と等しい. 活量係数は 1 としてよいとしているので, $\sqrt{K_{\text{sp}}} = c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{1.78} \times 10^{-5} = 1.33 \times 10^{-5}$ となる. 以下の (6) で見るように, 活量係数は厳密には 1 ではなく, それより小さいので, 実際には, 1.33×10^{-5} にわずかに大きい (下の問題 (6) 参照)

(4)

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$$

(5)

(a)

Na^+ 濃度を c_{NaCl} , Cl^- の濃度を c_{Cl^-} と書くと, NaCl の仕込濃度が $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ である時は, $c_{\text{NaCl}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$, また, $c_{\text{Cl}^-} \approx 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ と考えてよい.

したがって, $c_{\text{Ag}^+} = 1.78 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

もう少しきちんと考えるには次のようにする.

電荷バランス条件の式に溶解度積を代入すると

$$c_{\text{NaCl}}^0 + \frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{Cl}^-}} = c_{\text{Cl}^-}$$

これは, c_{Cl^-} についての 2 次方程式. 根の公式より,

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \left[c_{\text{NaCl}}^0 + \sqrt{(c_{\text{NaCl}}^0)^2 + 4K_{\text{sp}}} \right]$$

$c_{\text{NaCl}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ なら $c_{\text{NaCl}}^0 \gg 2\sqrt{K_{\text{sp}}}$ なので, よい近似で $c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{NaCl}}^0$.

NaCl 濃度が低いとき:

上の式より,

(b)

$c_{\text{NaCl}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ なら,

$c_{\text{Cl}^-} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

$$c_{\text{Ag}^+} = 1.75 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

(c)

$$c_{\text{NaCl}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ なら,}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = 1.92 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 9.25 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

(6)

この問題は，多少，ややこしい．平均活量係数はイオン強度がわかっていれば，(2.32) 式から容易に計算できる．今の問題では，わかっているのは溶解度積だけであり，濃度がわからないのでイオン強度がわからず，直ちにその溶液中のイオンの活量係数を (2.32) 式から計算するわけには行かない．

順序立てて考えてみる．

まず，溶液は NaCl を含まず，溶液中には Ag^+ と Cl^- のみが存在する場合を考える．溶解度積の定義より，

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-}$$

Ag^+ と Cl^- 以外のイオン種は存在しないとしているので， Ag^+ と Cl^- の平均活量を $\gamma_{\pm}$ とすると $\gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}$ であり，また， $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgCl}}$ である．ここで， c_{AgCl} は AgCl の溶解度である．これを，求める必要がある．

1．逐次近似を用いるやり方．

最初に，活量係数を 1 として求めた AgCl の溶解度を使って，活量係数を計算し，

$$K_{\text{sp}} = (\gamma_{\pm})^2 (c_{\text{AgCl}})^2$$

からその時の溶解度を求める．得られた値は一般に始めに仮定した値とは違うので，その新しい c_{AgCl} の値を用いて，もう一度，同じ計算を繰り返す．前の値と同じ程度になったら，収束したとして，その値を解として採用する．

2．解を直接求める．

イオンの活量係数を求めるのに必要なイオン強度 I は，今の場合， $I = c_{\text{AgCl}}$ である．したがって，上の溶解度の式は，

$$K_{\text{sp}} = (\gamma_{\pm})^2 (c_{\text{AgCl}})^2$$

DH 極限則を入れると，

$$K_{\text{sp}} = \left(10^{-0.5106 \sqrt{c_{\text{AgCl}}}} \right)^2 (c_{\text{AgCl}})^2$$

あるいは，両辺の常用対数をとって

$$\log K_{\text{sp}} = 2(-0.5106 \sqrt{c_{\text{AgCl}}}) - 2 \log c_{\text{AgCl}} = 0$$

これは， c_{AgCl} についての非線形方程式であるので，これを解けばよい．

Excel の Solver を用いると，

$$c_{\text{AgCl}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

を得る．このときの活量係数は，0.996 である．

活量係数を無視して上の (3) で計算した時の $c_{\text{AgCl}} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ に比べると、若干大きいことを確認しよう。

Solver を用いるとき、解が 1.3×10^{-5} の近辺にあると考えられるので、解をその前後で拘束しておくのがよい。そうしないと、発散して解が求まらない。

次に (5) の 3 つのケースをまとめて考える。

溶液内化学平衡の計算で活量係数が出てくるのは、平衡定数のところだけである。今の場合、溶解度積は活量係数を考慮すると

$$K_{\text{SP}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-}$$

したがって、NaCl を加えたときの Cl^- の計算式は、上の式の代わりに

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \left[c_{\text{NaCl}}^0 + \sqrt{(c_{\text{NaCl}}^0)^2 + 4 \frac{K_{\text{SP}}}{\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}} \right]$$

DH 極限則の範囲では

$$\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = \left(10^{-0.5016 \sqrt{I}} \right)^2$$

である。イオン強度 I は、

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-}) = c_{\text{Cl}^-}$$

ここで、電荷バランス条件を使った。

NaCl の仕込濃度が 0.01 mol dm^{-3} (a) , 0.1 mmol dm^{-3} (b) , $0.01 \text{ mmol dm}^{-3}$ (c) のそれぞれ、ついでに $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ の場合も、 c_{Cl^-} , c_{Ag^+} を求めてみる。

最初に計算した、活量を考慮しない場合の c_{Cl^-} を初期値として、上の式から c_{Cl^-} を逐次近似で求める。これより、平均活量係数 (DH 極限則では、イオンの活量係数に等しい) をもとめ、さらに、 c_{Ag^+} を計算すると、次表のようになる。濃度は molarity である。計算結果は問題の有効数字より多い桁数で結果を表示している。

NaCl 仕込濃度	c_{Cl^-} 初期値	c_{Cl^-} (収束値)	$\gamma^{\pm}$ (収束値)	c_{Ag^+} (収束値)
0	1.3341×10^{-5}	1.3399×10^{-5}	0.9957	1.3399×10^{-5}
1.00×10^{-5}	1.9240×10^{-5}	1.9313×10^{-5}	0.9948	9.3125×10^{-6}
1.00×10^{-4}	1.0170×10^{-4}	1.0179×10^{-4}	0.9882	1.7907×10^{-6}
1.00×10^{-3}	1.0002×10^{-3}	1.0002×10^{-3}	0.9635	1.9170×10^{-7}
1.00×10^{-2}	1.0000×10^{-2}	1.0000×10^{-3}	0.8891	2.2518×10^{-8}

- 2 (1) $M_w(\text{NaCl}) = 22.990 + 35.453 = 58.443$. 溶液 100 mL 中に この割合 (0.900 w/v %) で溶けている。つまり、溶液 1 L 中に 9 g NaCl が溶けているので $9/58.443 = 0.154 \text{ mol dm}^{-3}$.
 1 : 1 型の強電解質なので、モル濃度尺度でのイオン強度は、 $I_c = 0.154 \text{ mol dm}^{-3}$.
 (2) $M_w(\text{KCl}) = 39.098 + 35.453 = 74.551$, $M_w(\text{CaCl}_2) = 40.078 + 2 \times 35.453 = 110.984$.
 $I_c = 8.6/58.443 + 0.3/74.551 + (1/2)(4 \times 0.33/40.078 + 2 \times 0.33/40.078) = 0.176 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)} .$
 (3) $M_w(\text{Na}^+) = 22.990$, , $M_w(\text{Mg}^{2+}) = 24.305$, $M_w(\text{Ca}^{2+}) = 40.078$, $M_w(\text{Cl}^-) = 35.453$,
 $M_w(\text{SO}_4^{2-}) = 32.065 + 15.999 \times 4 = 96.061$, $M_w(\text{HCO}_3^-) = 1.008 + 12.011 + 3 \times 15.999 = 61.016$

$$I_c = (1/2) \cdot (1.025) \cdot (10.6/22.99 + 4 \cdot 1.27/24.305 + 4 \cdot 0.4/40.078 + 19/35.453 + 4 \cdot 2.65/96.061 + 0.14/61.016) = 0.70 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}.$$

- 3 A の水溶液 a g 中の A の物質質量および 水の物質質量は, A の相対分子質量を M_A とすると, それぞれ,

$$\frac{m_A M_A}{1000 + m_A M_A} \times a \quad \frac{1000}{1000 + m_A M_A} \times a$$

B の水溶液 b g 中の B の物質質量および水の物質質量は, B の相対分子質量を M_B とすると, それぞれ

$$\frac{m_B M_B}{1000 + m_B M_B} \times b \quad \frac{1000}{1000 + m_B M_B} \times b$$

である.

それゆえ新しく作った混合液の A の質量モル濃度は,

$$\left(\frac{am_A}{1000 + m_A M_A} \right) \left(\frac{a}{1000 + m_A M_A} + \frac{b}{1000 + m_B M_B} \right)^{-1} = \frac{am_A}{a + b \frac{1000 + m_A M_A}{1000 + m_B M_B}}$$

B の濃度も同様に,

$$\left(\frac{bm_B}{1000 + m_B M_B} \right) \left(\frac{a}{1000 + m_A M_A} + \frac{b}{1000 + m_B M_B} \right)^{-1} = \frac{bm_B}{b + a \frac{1000 + m_B M_B}{1000 + m_A M_A}}$$

このように, 質量モル濃度の表現は, 混ぜ合わせると複雑に見える. しかし, 混ぜ合わせて溶液の体積が変化する場合 (V_A と V_B を混ぜると $V_A + V_B$ とはならない場合) でも濃度の表現に何も問題はない. モル濃度だと, この場合は面倒になる.

発展問題

- 1 数式を Excel などに打ち込んで, 計算する. 結果は,

表 2.1: HCl 水溶液 (25 °C) における HCl の平均イオン活量係数の常用対数: 実験値と各モデルの計算値の比較

Molality	Hamer & Wu*	DHL**	Gütelberg	Davies	Bromley
0.010	-0.0434	-0.0511	-0.0464	-0.0444	-0.0340
0.10	-0.0985	-0.162	-0.123	-0.110	-0.0872
1.00	-0.0910	-0.511	-0.255	-0.150	-0.0888

* 実験値

** Debye-Hückel Limiting law

Bromley 式は, 1 mol dm^{-3} 以上の高塩濃度の領域での活量係数を良く表現するが, より低濃度領域では, ずれが目立つ. 低イオン強度領域では, Gütelberg 式や Davies 式がより正確である.

また, Fraenkel の SiS モデルは, 高イオン強度域でも, 実験的な平均活量係数を良く表現する.

2 (2.6) (2.7) 式より

$$\mu_i^{0,(c)} + RT \ln \gamma_i^{(c)} c_i = \mu_i^{0,(m)} + RT \ln \gamma_i^{(m)} m_i \quad (2.48)$$

書き直すと

$$\ln \gamma_i^{(c)} = \ln \gamma_i^{(m)} + \ln \frac{m_i}{c_i} \frac{\mu_i^{0,(m)} - \mu_i^{0,(c)}}{RT} \quad (2.49)$$

右辺の第3項は、モル濃度尺度と質量モル濃度尺度での無限希釈を基準とした（そこにおける直線関係を使った単位濃度における）標準化学ポテンシャルの差である。

表 1-1 のモル濃度と質量モル濃度の関係

$$c_A = \frac{m_A 1000 \rho}{1000 + M_A m_A} = \frac{m_A \rho}{1 + (M_A/1000)m_A}$$

より、十分に濃度が低いときは、 $c_A = m_A \rho$ であり、また無限希釈では、 ρ は溶媒の密度、 ρ_0 と置いてよい。ゆえに、この無限希釈を基準として理想化した μ の $\ln c$ と $\ln m$ に対する二つのプロットはどちらも直線で、

$$\mu = \mu_i^{0,(c)} + RT \ln c_i \quad (2.50)$$

$$= \mu_i^{0,(m)} + RT \ln m_i = \mu_i^{0,(m)} + RT \ln c_i - RT \ln \rho_0 \quad (2.51)$$

と書ける。したがって、 $\mu_i^{0,(c)} - \mu_i^{0,(m)} = -RT \ln \rho_0$ これを (2.49) 式に代入すると (2.41) 式が出る。

- 3 上の問題と同様、十分に濃度が低いときは、 $c_A = m_A \rho$ なので、解離定数の次元を考えると、そうなる。

上の式の両辺の対数を取ると

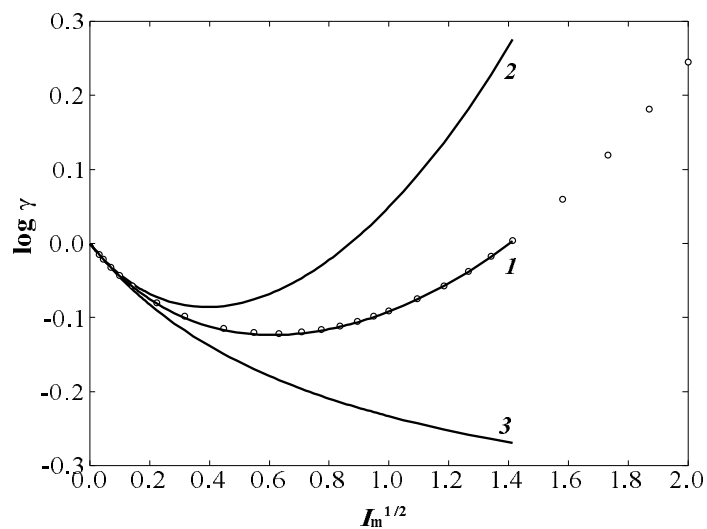
$$\text{p}K_a^{(c)} = -\log \rho_0 \text{p}K_a^{(m)}$$

25 °C の水の密度は $0.99705 \text{ g cm}^{-3} = \text{kg dm}^{-3}$ なので、

$$\text{p}K_a^{(c)} = \text{p}K_a^{(m)} + 0.001283$$

したがって差は、実験的な不確かさの範囲内である。

- 4 たとえば HCl については、次図のようになり、Fraenkel 理論の平均活量係数は、Hamer and Wu の結果に良く一致（一致するようにパラメータを選んでいる）。 H^+ と Cl^- の単独イオン活量係



数が平均値と大きく異なることに注目．

HCl 水溶液の平均活量係数の実験値（白丸）と，それに合うようにパラメータをセットした Fraenkel SiS モデルの計算曲線（曲線 1）と，そのモデルから得られる H^+ の単独イオン活量係数（曲線 2）と Cl^- の単独イオン活量係数（曲線 3）．

第3章

基本問題

- 1 溶液中には, Na^+ , OH^- , H^+ , H_2O が存在する. OH^- は, H^+ を受け取るのでブレンテズ塩基, H_2O はブレンテズ塩基およびブレンテズ酸である.
- 2 CH_3COOH は, 酸, CH_3COO^- は, その共役塩基である. また, H_2O はブレンテズ塩基およびブレンテズ酸である.
- 3 NH_4^+ , H_2PO_4^-
- 4 たとえば酢酸ソーダ CH_3COONa を水に溶かすと完全解離し, Na^+ と CH_3COO^- が生じる. CH_3COO^- は弱い塩基であるので, 水から H^+ を受け取って, 一部は CH_3COOH となる. 水の溶解度積は一定であるので, それにしたがって, OH^- は増加する. NaOH は強電解質で完全解離するので Na^+ は OH^- を受け取らないから, 溶液中では, OH^- が H^+ より過剰となり, 溶液はアルカリ性を示す.

NH_4Cl を水に溶かすと, 完全解離し, NH_4^+ と Cl^- ができる. NH_4^+ は弱い酸であるので一部解離して H^+ を放出する. きわめて弱い塩基である Cl^- はこれを受け取って HCl を作らない. したがって溶液は酸性となる.

- 5 (1) $\text{pH} = -\log(1.00) = 0$, (2) $\text{pH} = -\log(0.001) = 3$, (3) $\text{pH} = -\log(10^{-7}) = 7$ (中性) とはならないことに注意. この溶液内の電荷バランス条件は,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

ここで, $[\text{Cl}^-]$ は HCl の濃度 c_{HCl}^0 に等しい. これと水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より

$$[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HCl}}^0 [\text{H}^+] - K_w = 0$$

これより

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \left(c_{\text{HCl}}^0 + \sqrt{(c_{\text{HCl}}^0)^2 + 4K_w} \right)$$

$c_{\text{HCl}}^0 \gg K_w$ なら $\text{pH} = -\log(c_{\text{HCl}}^0)$ として良いが, (3) の場合はそうはいかず, 上の式より, $[\text{H}^+] = 1.62 \times 10^{-7}$, $\text{pH} = 6.79$ を得る.

(4) (この解答は, 巻末の章末問題略解にはないのでここで補足する.)

電荷バランス条件

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

溶液はアルカリ性と考えられるので,

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-]$$

物質質量バランス条件は

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3}^0$$

$$c_{\text{NH}_3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

NH_4^+ の解離定数 K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

これらより,

$$K_a = \frac{K_w(c_{\text{NH}_3}^0 - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]^2}$$

$K_b = K_w/K_a$ であり, また, $c_{\text{NH}_3}^0 = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ なので $c_{\text{NH}_3}^0 \gg [\text{OH}^-]$ である. それゆえ,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{\text{NH}_3}^0}$$

巻末の表 1 より, 25°C では, $K_a = 5.688 \times 10^{-10}$ だから $K_b = 1.0 \times 10^{-14}/(5.688 \times 10^{-10}) = 1.758 \times 10^{-5}$

これを使うと

$$[\text{OH}^-] = 4.193 \times 10^{-4}$$

$$-\log(4.193 \times 10^{-4}) = 3.38 \text{ つまり, pH} = 10.62$$

発展問題

1 (1) 近似をおかずに解いた場合は, $[\text{H}^+] = 1.240 \times 10^{-4}$, $\text{pH} = 3.907$ である.

(2) $[\text{H}^+] = 7.115 \times 10^{-6}$, $\text{pH} = 5.148$.

2 式量濃度を c と書くと, 電荷バランス条件

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{Cl}^-]$$

弱塩基と強酸の塩の水溶液なので, 酸性であるはず. つまり, $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ だろうから,

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \approx [\text{Cl}^-]$$

物質バランス条件は

$$[\text{Cl}^-] = c$$

および

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c$$

NH_4^+ の解離定数 K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{c}{1 + K_a/[\text{H}^+]}$$

物質バランス条件を使うと

$$\frac{c}{1 + K_a/[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \approx c$$

整理すると

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - cK_a \approx 0$$

これを解くと, $[H^+] = 7.551 \times 10^{-6}$, $pH = 5.122$ を得る.

$c \gg K_a$ なら (今の場合はそう)

$$[H^+]^2 \simeq cK_a$$

と簡単になる. つまり,

$$pH \simeq \frac{pK_a - \log c}{2}$$

これより, $pH = 5.122$ と上と同じ結果が得られる. c が小さいときはそうはいかない.

- 3 一般的にするために, 仕込濃度を c_{NaOH}^0 と c_{HA}^0 , 混ぜ合わせる体積を V_{NaOH} と V_{HA} とする. 解離平衡 $K_a = [H^+][A^-]/[HA] = 1.756 \times 10^{-5}$ (および $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$)

物質質量バランス $(V_{NaOH} + V_{HA})([HA] + [A^-]) = V_{HA}c_{HA}^0$

および

$$(V_{NaOH} + V_{HA})[Na^+] = V_{NaOH}c_{NaOH}^0$$

電荷バランス $[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$

$$\Delta = [H^+] - [OH^-]$$

$$\Delta + (V_{NaOH}/(V_{NaOH} + V_{HA}))c_{NaOH}^0 = [A^-]$$

物質質量バランスと解離平衡条件より, $[A^-] = V_{HA}c_{HA}^0/(V_{NaOH} + V_{HA})/([H^+]/K_a + 1)$ これを上
に代入して,

$$\Delta + \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}^0}{V_{NaOH} + V_{HA}} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \frac{V_{HA}c_{HA}^0}{V_{NaOH} + V_{HA}}$$

今の場合, $\Delta \ll (V_{NaOH}/(V_{NaOH} + V_{HA}))c_{NaOH}^0$ なので,

$$\frac{K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}^0}{V_{HA}c_{HA}^0}$$

さらに, 今の場合, 右辺は $1/2$ であるから, $[H^+] = K_a$, つまり, $pH = pK_a$ である.

- 4 Davies 式は, より,

$$-\log \gamma_{\pm}^{(m)} = 0.50 |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.30 I_m \right)$$

$I_c = 0.001, 0.01, 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時, $-\log \gamma_i^{(c)}$ は カチオンもアニオンも, それぞれ 0.9656, 0.9037, 0.7850 である.

(1) 水のイオン積は,

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = \gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} [H^+][OH^-] = \gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} K_w'$$

ここで, K_w' は濃度平衡定数. これより, $I_c = 0.001, 0.01, 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ では, それぞれ,

$$K_w' = 10^{-13.99}/(0.9656)^2 = 1.098 \times 10^{-14} \quad (pK_w' = 13.96),$$

$$10^{-13.99}/(0.9037)^2 = 1.253 \times 10^{-14} \quad (pK_w' = 13.90),$$

$$10^{-13.99}/(0.7850)^2 = 1.661 \times 10^{-14} \quad (pK_w' = 13.78)$$

したがって, 濃度平衡定数はイオン強度とともに大きくなる.

(2) 弱酸 HA の解離平衡について,



の平衡定数 K_a と濃度平衡定数 K'_a の関係は,

$$K'_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_a \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}$$

である. HA は電荷を帯びていないので溶液のイオン強度が高くても $\gamma_{\text{HA}} \approx 1$ としてよいが, γ_{H^+} と γ_{A^-} は 1 からのズレは, たとえば 図 2.2, 2.3 に見られるようにイオン強度が低い場合でも小さくない. つまり, (1) の例と同じく, 濃度平衡定数はイオン強度とともに大きくなる.

(4) 弱酸 NH_4^+ の解離平衡について,



の平衡定数 K_a と濃度平衡定数 K'_a の関係は,

$$K'_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} = K_a \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NH}_3}}$$

である. $\gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{H}^+}$ なら, 分母と分子で打ち消し合うので, $K'_a = K_a$ である. 実際には, $\gamma_{\text{NH}_4^+} < \gamma_{\text{H}^+}$ であると考えられる (第 2 章応用問題 4 参照) ので, 濃度平衡定数はイオン強度とともに小さくなるはずである.

- 5 発展問題 3 を解くに際し, $\text{pH} = \text{p}K_a$ に到達するのに, 活量係数 = 濃度 という近似は, 使っていない. 活量係数 と 濃度 の違いが出てくるのは平衡定数のところだけである (→ 2.4). 上の発展問題 4 で出てきた,

$$K'_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_a \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}$$

を使う. まず第 1 に, 活量係数の計算にはイオン強度が必要である. 第 2 に問われている pH とは何かを考える必要がある.

1). 発展問題 3 の条件では, 大まかには HA の半分だけが解離していると考えてよい. 「おおまか」という理由は, 活量係数を考慮すると, 決まる pH は厳密には K_a と等しくならないからである.

大まかには, $I = (1/2)([\text{Na}^+] + [\text{A}^-])$ であるから, $I = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$

Davies 式では, 1 価のイオンの活量係数は, $I = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ の時, 0.8244

2). $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ と考えるか, $\text{pH} = -a_{\text{H}^+} = -\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$ と考えるか. 実際の溶液の pH を問うているので, 後者と理解するのがよい. すると, $-\log[\text{H}^+]$ ではなく, $-\log a_{\text{H}^+}$ を求める. 上の濃度平衡定数の式より

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+] = K_a \frac{\gamma_{\text{HA}}[\text{HA}]}{\gamma_{\text{A}^-}[\text{A}^-]} = K_a^{\text{cond}} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

ここで定義した

$$K_a^{\text{cond}} = K_a \frac{\gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{A}^-}}$$

は，濃度と活量が混在しているので，混合平衡定数と呼ばれることがある．今の場合， $\gamma_{\text{HA}} \simeq 1$ ， $\gamma_{\text{A}^-} = 0.8244$ であるから， $K_a^{\text{cond}} = 1.756 \times 10^{-5} / 0.8244 = 2.130 \times 10^{-5}$

これを使って，発展問題 4 の結果より， $\text{pH} = \text{p}K_a^{\text{cond}} = 4.672$ ，したがって，実際の pH は $\text{p}K_a$ より酸性側にある．アンモニウムのように，酸がイオンで，共役塩基が中性の場合は，逆になる．

第 4 章

基本問題

1

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

今や溶液の $[\text{H}^+]$ (pH) がわかっているので, これを解離平衡の関係式を使って $[\text{H}^+]$ で表せばよい.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}$$

$[\text{H}^+]$, K_{a1} , K_{a2} に値を入れて計算すると $\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = 5.213 \times 10^{-2}$ となる. 同様に,

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{K_{\text{a1}}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}} = 8.944 \times 10^{-1}$$

また,

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}} = 5.344 \times 10^{-2}$$

これより, フタル酸のほぼ 9 割が HA^- の形で存在しており, H_2A と A^{2-} がともに 5% 程度であることがわかる.

この pH におけるイオン強度に対するフタル酸の寄与を考えると, A^{2-} は濃度の $2^2 = 4$ 倍で効いてくるので 5% 程度でも無視出来ないことに注意.

2 (解答): (4.5) 式と (4.6) 式を等しいとおいて $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a1}}$, また, (4.6) 式と (4.7) 式を等しいとおいて $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a2}}$ が得られる.

3 (4.6) 式を pH について微分すると,

$$\frac{d\alpha_1}{d\text{pH}} = \frac{d\alpha_1}{d[\text{H}^+]} \frac{d[\text{H}^+]}{d\text{pH}}$$

$$\frac{d\alpha_1}{d[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{a1}}(K_{\text{a1}}K_{\text{a1}} - [\text{H}^+]^2)}{([\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}})^2} = \frac{1}{[\text{H}^+]} \alpha_1(\alpha_2 - \alpha_0)$$

これより, $d\alpha_1/d\text{pH} = 0$ となるのは

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}}{2}$$

これは, 厳密に正しい. そのときにはまた, $\alpha_2 - \alpha_0$ でもある.

第 6 章のジプロトン酸の滴定では, 第一当量点は, おおよそ $K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}/2$ というのが出てくるが, そちらの方は近似的に正しいにすぎない.

4 (4.6) 式に $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}$ を代入すると

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{K_{\text{a1}}}}{2\sqrt{K_{\text{a2}}} + \sqrt{K_{\text{a1}}}}$$

またこの時，

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{\sqrt{K_{a2}}}{2\sqrt{K_{a2}} + \sqrt{K_{a1}}}$$

5 溶液中に存在するイオンは $[K^+]$, $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$ である .

これを全て考慮して計算しても良いが , K^+ はもちろん完全解離しているから , 0.05 mol dm^{-3} である . アニオンのうち , CO_3^{2-} になっている割合は小さいので , この溶液のイオン強度はおおよそ 0.05 であると考えて良い .

念のために , 上で求めた $[H^+]$ の値と解離度を用いて計算してみると ,

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \{ [H^+] + [K^+] + [OH^-] + [HA^-] + 4[A^{2-}] \} \\ &\approx \frac{1}{2} \{ [H^+] + [K^+] + [HA^-] + 4[A^{2-}] \} \\ &= \frac{1}{2} \{ 6.540 \times 10^{-5} + 0.050(1 + 8.944 \times 10^{-1} + 4 \times 5.344 \times 10^{-2}) \} \\ &= 0.0527 \end{aligned} \quad (4.44)$$

発展問題

1 (4.16) 式を何とかして解くと

c_{PhHK} mol dm^{-3}	$[H^+] \times 10^5$ mol dm^{-3}	pH	$\alpha_{H_2A} \times 10^2$	$\alpha_{HA^-} \times 10^1$	$\alpha_{A^{2-}} \times 10^2$
0.5	6.613	4.180	5.271	8.944	5.285
0.05	6.540	4.184	5.213	8.944	5.344
0.005	5.920	4.228	4.716	8.938	5.901
0.0005	3.507	4.455	3.522	8.870	7.781

(4.19) 式からだ と $\text{pH} = 4.179$ である . したがって , pH の小数点以下二桁まで (4.19) 式が成り立つためには , 濃度はかなり濃くなければならないことがわかる .

2 (1) (4.15) 式に (4.14) 式と平衡条件を代入して $[H_2A]$ と $[A^{2-}]$ を消去すると

$$[H^+]^2 - K_w = [H^+]^2 [HA^-] / K_{a1} + [HA^-] K_{a2}$$

となり , 上の謎めいた式が出る . したがって , 近似式ではない .

(2) $[HA^-]$ がわからないので , 謎めいた式から pH を求めることはできないように見える . が , 仕込み濃度が極端に低くない限り , 根号の中の分子の第 2 項は , 第 1 項に比べて無視できる . また , 仕込み濃度が高ければ , $[HA^-]$ は仕込み濃度とそう大きくは変わらない . すると , 謎めいた式は (4.19) 式に帰着する .

3 フタル酸について , HA^- と A^{2-} の活量係数を考慮する事により , 溶液内の解離平衡をより正しく捉えることができ , $\text{pH} = -\log a_{H^+}$ の定義により近い pH を求めることができると考えられる .

しかし , 活量係数は , イオン強度の関数である . 一方 , 活量係数が増加すると解離平衡が移動して $[HA^-]$ と $[A^{2-}]$ が変化するのでイオン強度が増加する . これが収束した状態を見い

だすには、適切な $[HA^-]$ と $[A^{2-}]$ の初期値を与えて、逐次近似計算を行う必要がある。これは、Excel で解くと簡単である。

以下、濃度の単位 mol dm^{-3} を省略する。

プリント版巻末の解答の数値は、逐次計算後のものである。正しくない。以下の数値が正しい。

(1) まず、 pH 、 $[H^+]$ を近似式である (4.19) 式で求める。 $\text{pH} = 4.179$ 、 $[H^+] = 6.622 \times 10^{-5}$ 、これより (4.5) 式から $[A^{2-}] = 2.617 \times 10^{-3}$ (4.6) 式から $[HA^-] = 4.4344 \times 10^{-2}$ を得る。

(2) 上の (1) で求めた $[A^{2-}]$ と $[HA^-]$ 、 $[H^+]$ から、 $I = (1/2)([H^+] + [H^+] + [H^+] + 4[H^+]) = 5.223 \times 10^{-2}$

(3) Davies 式より、 $\log(\gamma_{H^+}^{(c)}) = \log(\gamma_{HA^-}^{(c)}) = -8.518 \times 10^{-2}$ 。 $\log(\gamma_{A^{2-}}^{(c)})$ には Davies 式で $z = 2$ として (この近似は疑問の余地大いにありだが) $\log(\gamma_{H^+}^{(c)}) = -3.407 \times 10^{-1}$

(4) $K_{a1}^{\text{cond}} = a_{H^+} c_{HA^-} / c_{H_2A} = K_{a1} (\gamma_{H_2A}^{(c)} / \gamma_{HA^-}^{(c)}) = 10^{-2.95} (1/10^{-8.5177 \times 10^{-2}}) = 1.365 \times 10^{-3}$
 $K_{a2}^{\text{cond}} = a_{H^+} c_{A^{2-}} / c_{HA^-} = K_{a2} (\gamma_{HA^-}^{(c)} / \gamma_{A^{2-}}^{(c)}) = 10^{-5.408} (10^{-8.5177 \times 10^{-2}} / 10^{-3.4071 \times 10^{-1}}) = 7.039 \times 10^{-6}$

(5) K_{a1}^{cond} と K_{a2}^{cond} に上の (4) の値を使って (4.19) 式から pH を求めると、 $\text{pH} = 4.009$ 、 $a_{H^+} = 9.803 \times 10^{-5}$ を得る。

(6) イオン強度を計算するにあたって、フタル酸の場合、 pH 4 付近では、 A^{2-} のイオン強度への寄与が無視出来ないことに注意しよう (5) で得られた pH の値から再びイオン強度を計算し、さらにイオン種の活量係数を計算する。これを使って得た K_{a1}^{cond} と K_{a2}^{cond} から、前回同様の手順で a_{H^+} の改良値を求める。これを逐次近似という。あと 2 回ほどこの計算を繰り返すと、 $\text{pH} = 4.011$ に収束する。

4 第 2 解離までを考えれば十分。

$$\text{p}K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$\text{p}K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

電荷バランス条件は、

$$[K^+] = c$$

および

$$[K^+] - [H_2PO_4^-] - 2[H_2PO_4^-] + [H^+] - [OH^-] = 0$$

物質質量バランス条件は、仕込み濃度を c とすると、

$$[H_2PO_4^-] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = c$$

これに平衡条件を入れて、リン酸のうち、溶液中に存在する主な化学種は、 $[H_2PO_4^-]$ であるから、それについて解くと

$$[H_2PO_4^-] = \frac{c[H^+]K_1}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

これを電荷バランス条件に入れて整理すると，

$$[\text{H}^+]^3 + (c + K_1)[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] - cK_1K_2 = 0$$

左辺で $[\text{H}^+]^3 \ll (c + K_1)[\text{H}^+]^2$ 且つ $[\text{H}^+] \ll c$ であるので，

$$(c + K_1)[\text{H}^+]^2 - cK_1K_2 \approx 0$$

つまり，

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1K_2 \frac{c}{c + K_1}}$$

つまり，

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} - \frac{1}{2} \log \left(\frac{c}{c + K_1} \right)$$

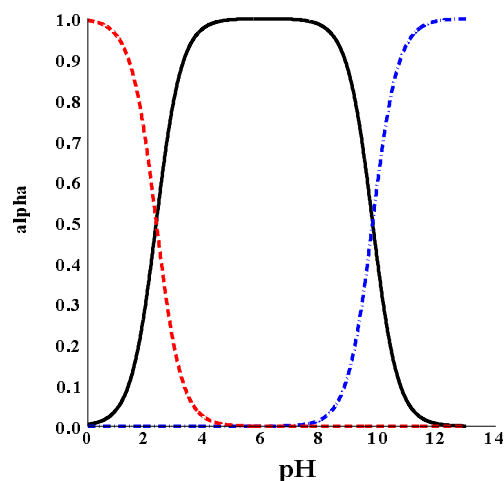
$\text{p}K_1 = 2.148$ ($K_1 = 7.112\text{E-}3$), $\text{p}K_2 = 7.198$ ($K_2 = 6.339\text{E-}8$), $c = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ を代入すると，
 $\text{pH} = 4.607$

これは 近似式 $\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 = 4.673$ より，0.066 酸性である．つまり，上の式の右辺第二項は，この精度で，効いてくる．

5

リン酸では， $\text{p}K_{a1}$ ， $\text{p}K_{a2}$ ， $\text{p}K_{a3}$ ，はそれぞれの間が5程度離れているので，この問題では，第2，第3解離だけを考えれば良い．上の問題の右辺第2項の寄与は，この場合，無視出来るので， $\text{pH} = (\text{p}K_2 + \text{p}K_3)/2 = 9.77$

6



$\text{p}K_{a1}$ と $\text{p}K_{a2}$ の差が大きいので， pH が4から8の広い範囲で，glycine は双極イオン形であることがわかる．

7 Na_2CO_3 水溶液の場合とよく似ている．実際，扱い方は同じである．

- 電荷の保存（電気的中性）

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.45)$$

は前と同じだが，今の場合

$$\Delta + c_T = [\text{CO}_2] \left(\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{2K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (4.46)$$

となって，形式的には左辺の第2項だけが違う．

大気中の CO_2 との平衡を考えない場合

前と同じように $[\text{CO}_2]$ に式（4.30）を使うと

$$\frac{\Delta}{c_T} + 1 = \frac{[\text{H}^+]K_1 + 2K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (4.47)$$

しかし，今度は，pH が中性付近なので（と直感するので） $[\text{H}^+]^2 \ll K_1[\text{H}^+] + K_1K_2$ とはおけないが，その代わり， $\Delta/c_T \ll 1$ としても大丈夫．(really?) そうすると，

$$[\text{H}^+]^2 = K_1K_2 \quad (4.48)$$

つまり

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} \quad (4.49)$$

となって，pH は NaHCO_3 の濃度によらない（活量係数が変化するので本当は変化するが，それはさておき） $\text{pH} = (6.36 + 10.34)/2 = 8.35$

近似せずに解くと，結果は表3のようになる．

表3： NaHCO_3 水溶液の pH

c_T	$[\text{H}^+]$	pH
1.0	4.52×10^{-9}	8.34
0.1	4.52×10^{-9}	8.34
0.01	4.57×10^{-9}	8.34
0.001	5.00×10^{-9}	8.30
0.0001	8.12×10^{-9}	8.01

8 Na_2CO_3 で考えたのと同じようにして

$$\Delta + c = K_1 p_{\text{CO}_2} \left(\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{2K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (4.50)$$

ここからは，あまりうまい近似がない． $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$ ぐらいは OK．あとは，これより

$$c[\text{H}^+]^2 - (K_W + K_H p_{\text{CO}_2} K_1)[\text{H}^+] - 2K_H p_{\text{CO}_2} K_1 K_2 = 0 \quad (4.51)$$

これを正直に計算すると表4のようになる．表4： NaHCO_3 水溶液の pH：大気中の CO_2 と平衡にある場合

c_T	$[H^+]$	pH	pH without equilib
1.0	2.647×10^{-11}	10.58	8.345
0.1	1.087×10^{-10}	9.964	8.345
0.01	6.661×10^{-10}	9.177	8.340
0.001	5.933×10^{-9}	8.277	8.301
0.0001	5.851×10^{-8}	7.233	8.091

比較のために，右端に，大気中の CO_2 と平衡にないときの値を示した．

9

閉鎖系では， $[CO_2(aq)]$ はこれまでに見てきたように水溶液の pH で決まる．

$$[CO_2(aq)] = \frac{c}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}}$$

ここで， c は Na_2CO_3 または $NaHCO_3$ の濃度．pH は既に上の表にあるので，それを用いてを計算すると表 5 のようになる．

表 5：閉鎖系の $[CO_2(aq)]$ 濃度

一方，解放系では $[CO_2(aq)]$ は pH に依らず，Henry 則 で決まる．大気中に含まれる CO_2

溶液	pH	$\frac{[CO_2(aq)]}{mol\ dm^{-3}}$
0.1 mol dm ⁻³ Na_2CO_3	11.7	2.24×10^{-8}
0.1 mol dm ⁻³ $NaHCO_3$	8.34	1.00×10^{-3}

表 4.1: 閉鎖系の $[CO_2(aq)]$ 濃度

が 0.0038% の時， $[CO_2(aq)] = p_{CO_2} \times K_H = 1.306 \times 10^{-5} mol\ dm^{-3}$ ．したがって Na_2CO_3 水溶液を外気に触れさせると CO_2 が大気から溶け込み，pH は低下する． $NaHCO_3$ の場合には，逆に CO_2 が大気中に逃げ出して，pH は上昇する．

第5章

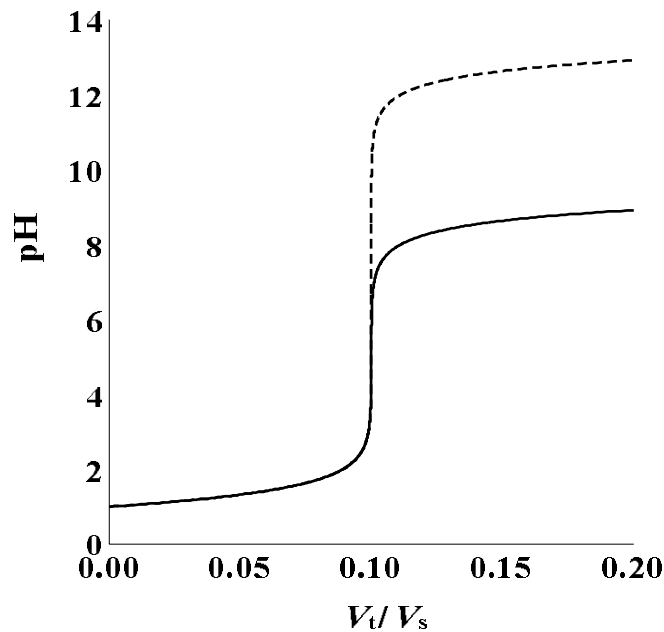
基本問題

1 (5.4) 式を書き換えると

$$\Delta = \frac{1}{1 + V_t/V_s} c_{\text{HCl}}^0 - \frac{V_t/V_s}{1 + V_t/V_s} c_{\text{NaOH}}^0$$

これを V_t/V_s について解くと (5.15) 式が得られる．その両辺に $c_{\text{NaOH}}^0/c_{\text{HCl}}^0$ を乗じると，(5.14) 式が得られる．

2 次図の実線のようになり，当然ながら，当量点付近での立ち上がりの幅が，小さくなる．破線は， $K_W = 10^{-14}$ の場合である．



3 当量点の pH はアルカリ側にあるので， $\Delta \approx -[\text{OH}^-]$ ，また，この時 $[\text{H}^+] \ll K_a$ である．したがって，(5.28) 式は $-[\text{OH}^-](1/c_{\text{NaOH}}^0 + 1/c_{\text{HA}}^0) + [\text{H}^+]/K_a = 0$ と近似できる．これに $[\text{OH}^-] = K_a/[\text{H}^+]$ を代入して， $[\text{H}^+]$ について解き，両辺の常用対数を取ると (5.29) 式が得られる．

4 もちろん，近似に関係なく，当量点の位置は，その定義からわかるように活量係数にかかわらず同じである．ただ，滴定曲線の形には活量係数の寄与があるので，実験的な滴定曲線の形は活量と濃度の差を無視した理論曲線と，同じではない．

5 $p = 1/2$ の時の $[\text{H}^+]$ は (5.26) 式で $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ と近似することにより， $[\text{H}^+]$ の 2 次方程式となる．

$$\left(1 + 2 \frac{c_{\text{NaOH}}}{c_{\text{HA}}}\right) [\text{H}^+]^2 + \left(c_{\text{NaOH}} + \left[1 + 2 \frac{c_{\text{NaOH}}}{c_{\text{HA}}}\right] K_a\right) [\text{H}^+] - c_{\text{NaOH}} K_a = 0$$

これを解いて $[\text{H}^+] = 1.753 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ．これを (5.25) 式に入れて， $\alpha = 0.4611$ となる．

6 滴定溶液の濃度を，モル濃度に換算すれば，理論計算自体は，上でやったのと同じである．実験的には滴定溶液の密度を測っておく必要がある．滴定は，ビューレットを用いて普通に行えばよい．

滴定終点 $\approx$ 当量点を検出したら、その時までに加えた容量と滴定溶液のモル濃度から、被滴定溶液に含まれていた被滴定化学物質の物質量がわかる。滴定前に、被滴定溶液の質量と体積を量っておけば、被滴定物質のモル濃度を質量モル濃度も計算できる。

発展問題

1 変曲点がどこにあるかを調べるためには、

$$\frac{d^2 \text{pH}}{dp^2} \quad (5.38)$$

がゼロになる p を知ればよい。

pH は、上で見たように、 $\sinh^{-1} X$ に比例するから、

$$\frac{d^2 \sinh^{-1} X}{dp^2} \quad (5.39)$$

を調べればよい。まず、 $\sinh^{-1} X = \ln(X + \sqrt{X^2 + 1})$ であるから、

$$\frac{d \sinh^{-1} X}{dX} = \frac{1}{\sqrt{X^2 + 1}} \quad (5.40)$$

また、

$$\frac{d^2 \sinh^{-1} X}{dX^2} = \frac{d}{dX} (X^2 + 1)^{-\frac{1}{2}} = -\frac{X}{(1 + X^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (5.41)$$

$$\frac{d \sinh^{-1} X}{dp} = \frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \cdot \frac{dX}{dp} \quad (5.42)$$

さらに、

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sinh^{-1} X}{dp^2} &= \frac{d}{dp} \left(\frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \cdot \frac{dX}{dp} \right) \\ &= \left[\frac{d}{dp} \left(\frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \right) \frac{dX}{dp} \right] + \frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \cdot \frac{d^2 X}{dp^2} \\ &= \left[\frac{d}{dX} \left(\frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \right) \frac{dX}{dp} \right] \frac{dX}{dp} + \frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \cdot \frac{d^2 X}{dp^2} \\ &= \frac{d^2 \sinh^{-1} X}{dX^2} \left(\frac{dX}{dp} \right)^2 + \frac{d \sinh^{-1} X}{dX} \cdot \frac{d^2 X}{dp^2} \end{aligned} \quad (5.43)$$

これらの関係を使うと、 dX/dp と $d^2 X/dp^2$ は (5.12) 式から、次のように与えられる。

$$\frac{dX}{dp} = \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_w}} \frac{r+1}{(p+r)^2} \quad (5.44)$$

ここで、

$$\frac{r+1}{p+r} = 1 - \frac{p-1}{p+r} = 1 - \frac{2\sqrt{K_w}}{c_{\text{NaOH}}} X$$

の関係を使ったやや不思議な書き換え⁸

$$\frac{dX}{dp} = \frac{2\sqrt{K_W}}{c_{\text{NaOH}}} \cdot \frac{1}{r+1} \left(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right)^2 \quad (5.45)$$

をすると,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X}{dp^2} &= \frac{4\sqrt{K_W}}{c_{\text{NaOH}}} \cdot \frac{1}{r+1} \left(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right) \frac{dX}{dp} \\ &= \frac{8K_W}{(c_{\text{NaOH}})^2} \cdot \frac{1}{(r+1)^2} \left(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right)^3 \end{aligned} \quad (5.46)$$

したがって,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sinh^{-1} X}{dp^2} &= \frac{-X}{(1+X^2)^{3/2}} \cdot \frac{4K_W}{(c_{\text{NaOH}})^2} \cdot \frac{1}{(r+1)^2} \left(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right)^4 + \frac{1}{(1+X^2)^{1/2}} \cdot \frac{4K_W}{(c_{\text{NaOH}})^2} \cdot \frac{1}{(r+1)^2} \left(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right)^3 \\ &= \frac{-X}{(1+X^2)^{1/2}} \cdot \frac{4K_W}{(c_{\text{NaOH}})^2} \cdot \frac{1}{(r+1)^2} \left(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right)^3 \left(\frac{X(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}})}{1+X^2} - 2 \right) \end{aligned} \quad (5.47)$$

これがゼロであるためには,

$$\frac{X(X - \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}})}{1+X^2} - 2 = 0$$

つまり,

$$X^2 + \frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} X + 2 = 0 \quad (5.48)$$

でなければならない.

これを満たす X は,

$$X = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \pm \sqrt{\left(\frac{c_{\text{NaOH}}}{2\sqrt{K_W}} \right)^2 - 8} \right\} \quad (5.49)$$

求めるのは, そのときの p の値である.

$$X = \frac{c_{\text{NaOH}}^0}{2\sqrt{K_W}} \cdot \frac{p-1}{p+r}$$

であったから (5.49) 式より,

$$p = -r + \frac{2(1+r)}{3 \pm \sqrt{1 - 32(\sqrt{K_W}/c_{\text{NaOH}})^2}} \quad (5.50)$$

この二つの解のうち, 大きい方の一つは $p = 1$ に近いところにある.

図 5. 4 の場合について, 変曲点の位置は, 次表のようになる.

⁸M. Kodama, *Chem. Lett.*, 197-200 (1989).

変曲点の位置． $c_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ として c_{NaOH} を変えた滴定 (図 5.4) の場合．

c_{NaOH}	r	p_1	p_2
1	10	1	-
0.1	1	1	4.00e-12
0.01	0.1	1	0.4500
0.001	0.01	0.99999992	0.4950
0.0001	0.001	0.99999199	0.4995

2 HA の酸解離定数を $K_a^{\text{HA}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$, BOH の塩基解離定数を $K_b^{\text{BOH}} = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/[\text{BOH}]$ とする．また，試料の HA 溶液に加えた BOH の体積を V_t とする．物質質量バランス条件は

$$(V_s + V_t)([\text{HA}] + [\text{A}^-]) = V_s c_{\text{HA}}^0$$

および

$$(V_s + V_t)([\text{BOH}] + [\text{B}^+]) = V_t c_{\text{BOH}}^0$$

電荷バランス条件は

$$[\text{H}^+] + \text{B}^+ = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

K_a と K_b の定義をそれぞれの物質収支条件に入れると

$$[\text{A}^-] = \frac{1}{1 + [\text{H}^+]/K_a^{\text{HA}}} \frac{V_s}{V_s + V_t} c_{\text{HA}}^0$$

および

$$[\text{B}^+] = \frac{1}{1 + [\text{OH}^-]/K_b^{\text{BOH}}} \frac{V_t}{V_s + V_t} c_{\text{BOH}}^0$$

これらを電荷バランス条件に代入すると

$$\Delta = \alpha_{\text{HA}} c_{\text{HA}}^0 \cdot \frac{1}{1 + V_t/V_s} - \alpha_{\text{BOH}} c_{\text{BOH}}^0 \cdot \frac{V_t/V_s}{1 + V_t/V_s}$$

ここで α_{HA} と α_{BOH} はそれぞれ，HA と BOH の解離度で後者は次式で定義される．

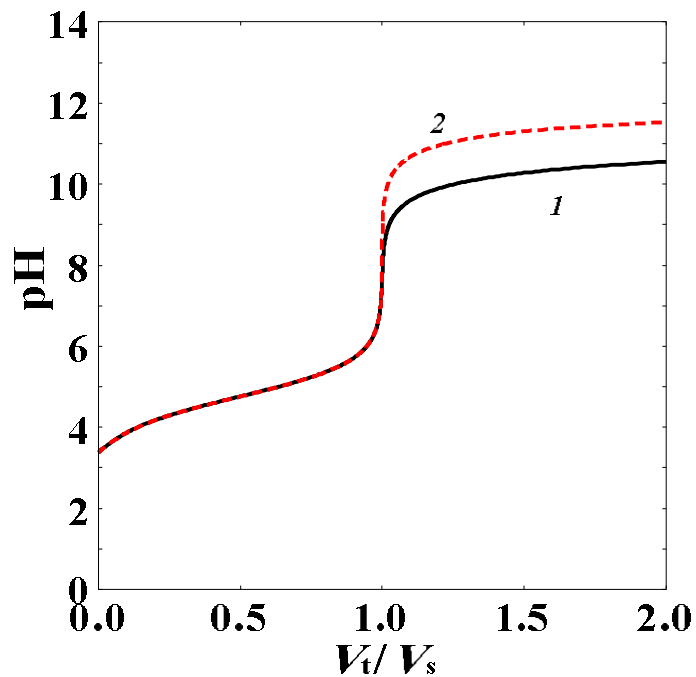
$$\alpha_{\text{BOH}} = \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}] + [\text{B}^+]} = \frac{K_b^{\text{BOH}}}{[\text{OH}^-] + K_b^{\text{BOH}}}$$

これを V_t/V_s について解くと

$$\frac{V_t}{V_s} = \frac{\alpha_{\text{HA}} c_{\text{HA}}^0 - \Delta}{\alpha_{\text{BOH}} c_{\text{BOH}}^0 + \Delta}$$

右辺の分母で $\alpha_{\text{BOH}} = 1$ なら弱酸強塩基滴定の式 (5.27) に一致．

滴定曲線は，たとえば酢酸をメチルアミン水溶液で滴定することを想定して $K_a^{\text{HA}} = 1.75 \times 10^{-5}$, $K_b^{\text{BOH}} = 4.4 \times 10^{-4}$, 初期濃度はともに 0.01 mol dm^{-3} とすると，上の式から計算した滴定曲線は，次図のようになる．



破線は、滴定剤が強塩基の場合である。弱塩基で滴定すると、当量点付近までは、強塩基で滴定した場合と同じ。当量点もちろん同じであるが、その付近での pH の立ち上がりは鈍くなる。

3 問題に書かれている近似の下では (5.27) 式は

$$\frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}}} \simeq \frac{\alpha c_{\text{HA}} K_a}{c_{\text{NaOH}} ([\text{H}^+] + K_a)}$$

これを書き換えると

$$[\text{H}^+] V_{\text{NaOH}} = (c_{\text{HA}} V_{\text{HA}} / c_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH}}) K_a$$

したがって、 $[\text{H}^+] V_{\text{NaOH}}$ を V_{NaOH} に対してプロットし、その直線部分を $[\text{H}^+] V_{\text{NaOH}} = 0$ に外挿することにより、当量点を求めることができる。

第 6 章

基本問題

1 テキストの (6.13) 式の右辺分子の仕込濃度 $c_{\text{H}_2\text{A}}^0$ は $c_{\text{H}_3\text{A}}^0$ の誤り .

電荷バランス条件は

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] - [\text{Na}^+] \quad (6.24)$$

H_3A (リン酸) の物質質量バランス条件は

$$[\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] = \frac{V_s}{V_s + V_t} c_{\text{H}_3\text{A}}^0 \quad (6.25)$$

これら二つの式に解離平衡定数を入れる . これら二つの式から , 各成分濃度に関する項をそれらの分率で表す . それを V_t/V_s または $p = V_t c_{\text{HCl}}^0 / (V_s c_{\text{H}_3\text{A}}^0)$ について解く .

2 2 種類のモノプロトン酸 , HA_1 , HA_2 の混合水溶液を NaOH 水溶液で滴定する . 電荷バランス条件

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] \quad (6.26)$$

物質質量バランス条件

$$V_s c_{\text{HA}_1}^0 = (V_s + V_t)([\text{HA}_1] + [\text{A}_1^-]) \quad (6.27)$$

$$V_s c_{\text{HA}_2}^0 = (V_s + V_t)([\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-]) \quad (6.28)$$

$$V_t c_{\text{NaOH}}^0 = (V_s + V_t)[\text{Na}^+] \quad (6.29)$$

解離平衡条件

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} \quad (6.30)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]} \quad (6.31)$$

物質質量バランス条件と解離平衡条件を使って (代入して) 電荷バランス条件の $[\text{HA}_1]$, $[\text{HA}_2]$, $[\text{A}_1^-]$, $[\text{A}_2^-]$ を消去する ($[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ を残す) と ,

$$\Delta(1 + V_s/V_t) + (V_s/V_t)c_{\text{NaOH}}^0 = c_{\text{HA}_1}^0 \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+] + K_{a1}} + c_{\text{HA}_2}^0 \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

$\alpha_{\text{HA}_1} = K_{a1}/([\text{H}^+] + K_{a1})$, $\alpha_{\text{HA}_2} = K_{a2}/([\text{H}^+] + K_{a2})$ とおくと (6.15) 式が得られる .

3 第 4 章 2 節を参考にする . 平衡条件は ,

$$K'_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (6.32)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K'_{a1}[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (6.33)$$

電荷バランス条件は，

$$\Delta = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] \quad (6.34)$$

$$= [\text{CO}_2(\text{aq})] \left(\frac{K'_{a1}}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K'_{a1} K'_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (6.35)$$

物質質量バランス条件は $[\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \sim [\text{CO}_2(\text{aq})]$ なので，

$$[\text{Na}^+] = 2c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 \left(\frac{1}{1 + V_t/V_s} \right)$$

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{HCl}}^0 \left(\frac{V_t/V_s}{1 + (V_t/V_s)} \right)$$

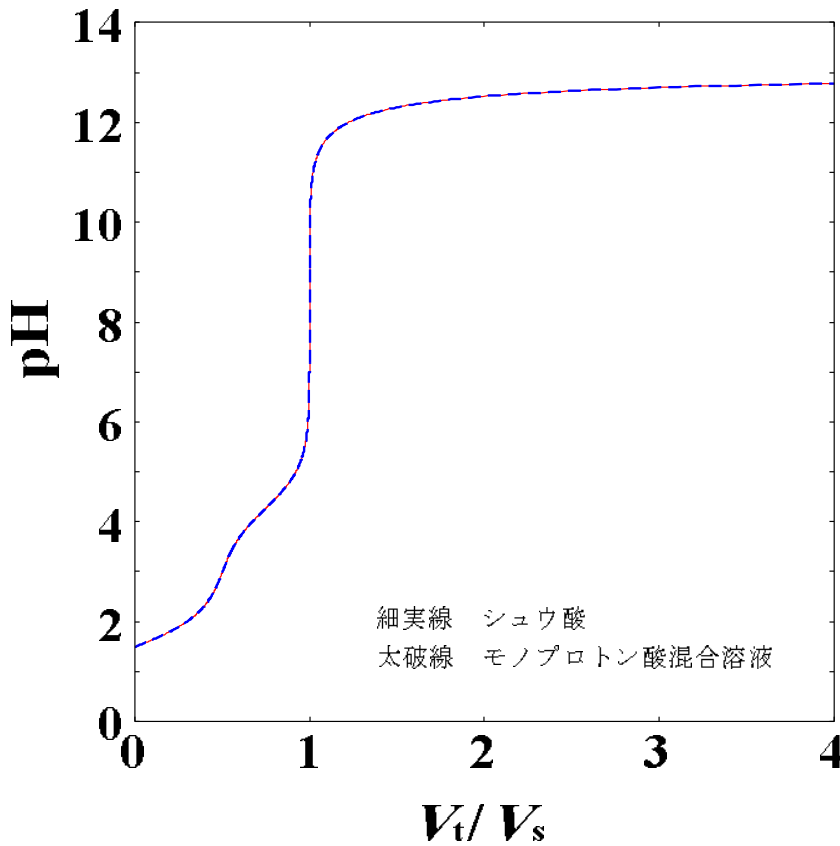
$$\frac{1}{1 + (V_t/V_s)} c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

これらを上の電荷バランス条件に代入すると

$$\Delta = c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 (\alpha_1 + 2\alpha_0 - 2) \frac{1}{1 + V_t/V_s} + c_{\text{HCl}}^0 \frac{V_t/V_s}{1 + V_t/V_s} \quad (6.36)$$

ここで， α_1 と α_0 は，それぞれ， HCO_3^- と CO_3^{2-} の分率．これを V_t/V_s について解いて (6.20) 式を得る．

4 滴定曲線は，互いにほぼ一致し，実質上，区別できない．



発展問題

1 問題文の訂正 図 6.2 > > > 図 6.3

図 6.3 の訂正 左図の横軸の数値をそれぞれ 1/2 にする .

解答

(6.4) 式から明らかなように , 当量点 (図 6.3 の例では , $V_t/V_s = 0.5$) での pH は , c_t^0 と c_s^0 に依存する . 図 6.3 の場合 , $(pK_1 + pK_2)/2 = 2.76$ であるのに対して

c_t^0/M	c_s^0/M	第 1 当量点 pH
0.1	0.05	2.99
0.02	0.01	3.31
0.002	0.001	3.79

2 $(pK_1 + pK_2)/2 = (2.15+7.20)/2 = 4.675$ であるのに対して

c_t^0/M	c_s^0/M	第 1 当量点 pH	第 2 当量点 pH
0.2	0.02	4.75	9.59
0.1	0.05	4.72	9.64
0.02	0.01	4.84	9.41

第 2 当量点も表に示した . こちらの方は , $(pK_2 + pK_3)/2 = (7.20+12.35)/2 = 9.775$ である .

第7章

基本問題

1 物質バランス条件

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{HA}}^0 + c_{\text{NaA}}^0$$

$$[\text{Na}^+] = c_{\text{NaA}}^0$$

解離平衡条件

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

これらの条件を使って、電荷バランス条件

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{HA}}^0 + c_{\text{NaA}}^0$$

から Δ を残して $[\text{HA}]$ と $[\text{A}^-]$ を消去すると

$$\Delta + c_{\text{NaA}}^0 = \frac{c_{\text{HA}}^0 + c_{\text{NaA}}^0}{1 + [\text{H}^+]/K_a}$$

これを变形すれば、(7.6) 式が出る。

2 求めるのは、 $\partial c_b / \partial \text{pH}$ であるが、

$$\frac{\partial c_b}{\partial \text{pH}} = \frac{\partial c_b}{\partial [\text{H}^+]} \frac{\partial [\text{H}^+]}{\partial \text{pH}}$$

であり、

$$\left(\frac{\partial [\text{H}^+]}{\partial \text{pH}} \right)^{-1} = \frac{\partial \text{pH}}{\partial [\text{H}^+]} = \frac{\partial (-\log[\text{H}^+])}{\partial [\text{H}^+]} = -\frac{1}{\ln(10)} \frac{\partial (\ln[\text{H}^+])}{\partial [\text{H}^+]} = -\frac{1}{\ln(10)[\text{H}^+]}$$

の関係があるので、 $\partial c_b / \partial [\text{H}^+]$ を求めれば良い。

$$\frac{\partial c_b}{\partial [\text{H}^+]} = -\frac{K_a c_s}{([\text{H}^+] + K_a)^2} - 1 - \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2}$$

これに、上の関係を使うと (7.11) 式が得られる。

3 (7.12) 式を pH で微分して、0 とおく。問題にしているのは、緩衝液による緩衝能の評価であるから、右辺の $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ は無視して考えればよい。すると、

$$\frac{\partial \beta}{\partial [\text{H}^+]} = \frac{K_a c_s \{([\text{H}^+] + K_a)^2 - 2[\text{H}^+](\text{H}^+ + K_a)\}}{([\text{H}^+] + K_a)^4}$$

これを 0 とおくと、 $[\text{H}^+] = K_a$ が得られる。これを (7.12) 式に代入すると $\alpha_1 = K_a / ([\text{H}^+] + K_a)$ 、 $\alpha_0 = [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a)$ がともに 1/2 であるから（右辺の $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ は無視して）(7.14) 式が得られる。

4 HEPES の場合、中性領域で緩衝能が最大であるから、このバッファの緩衝能やその半値幅を

考えるときは (7.11) 式で右辺の第 3, 4 項は無視してよい。

$$\frac{1}{\ln(10)} \frac{\partial c_b}{\partial \text{pH}} \simeq \frac{[\text{H}^+] K_a c_s}{([\text{H}^+] + K_a)^2}$$

(7.14) 式より $\beta_{\max} = \ln(10) c_s / 4$ であるから

$$\frac{c_s}{8} = \ln(10) \frac{[\text{H}^+] K_a c_s}{([\text{H}^+] + K_a)^2}$$

これを解くと, $\text{pH} = \text{p}K_a + \log(3 \pm 2\sqrt{2})$

発展問題

- 1 弱酸を含む溶液に塩基を加える場合を例にとって考える。弱酸溶液に塩基を含む水溶液を加えたときの pH 変化は, 滴定曲線 (pH vs p , pH vs V_t/V_s , pH vs V_t , など) でおおむね表現されていると考えるのが自然である。pH の変化の程度は, 滴定曲線の傾きで表される。この傾きが小さいほど pH の変化が少ない, つまり, その溶液は塩基の添加に対してよく緩衝されている。緩衝されている程度を定量的に表すには, したがって, この傾きの逆数を使えば良いというのが第一感であろう。つまり,

$$\frac{\partial p}{\partial \text{pH}} = \frac{\partial(V_t c_t / (V_s c_s))}{\partial \text{pH}} = \frac{c_t}{V_s c_s} \frac{\partial V_t}{\partial \text{pH}} \quad (7.20)$$

ここで, c_s , V_s は初めに試料溶液にあった酸の濃度と溶液の体積, c_t , V_t は, 滴定のために試料溶液に加える塩基の濃度と加えた体積である。

しかし, 滴定曲線の傾きは, 第 5 章で出てきた弱酸の強塩基による滴定の場合の p の表現 (5.24) 式)

$$p = \frac{c_t}{c_t + \Delta} \left[\frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} - \frac{\Delta}{c_s} \right] \quad (7.21)$$

に c_t が入っていることからわかるように, 塩基溶液の体積や濃度に依存する。したがって, この定義だと, 緩衝能は, 試料溶液のなかの酸の濃度 c_s だけでなく, 加える塩基の濃度 c_t や体積 V_t に依存してしまう。これは望ましくない。

van Slyke は, β の見積もるための実際的な方法として, 濃厚な塩基をごく少量だけ試料溶液に加えたときの溶液の pH 変化を調べることを提案している。¹⁵

$$\beta = \left. \frac{\partial c_b}{\partial \text{pH}} \right|_{c_b \rightarrow \infty} \quad (7.22)$$

体積 V_s , 濃度 c_s の弱酸溶液に, 濃度 c_t の強塩基を V_t 加えてできた溶液の「強塩基濃度」 c_b は,

$$c_b = \frac{V_t c_t}{V_s + V_t} \quad (7.23)$$

であるから

$$\frac{\partial c_b}{\partial V_t} = \frac{V_s}{(V_s + V_t)^2} c_t \quad (7.24)$$

¹⁵D. D. van Slyke, 前掲, p.563; see also R. de Levie, "Aqueous Acis-Base Equilibria and Titrations," Oxford Univ. Press, Oxford, (1999), p. 48.

したがって

$$\frac{\partial c_b}{\partial \text{pH}} = \frac{V_s c_t}{(V_s + V_t)^2} \frac{\partial V_t}{\partial \text{pH}} = \frac{V_s^2 c_s}{(V_s + V_t)^2} \frac{\partial p}{\partial \text{pH}} \quad (7.25)$$

一方,

$$\frac{\partial p}{\partial \text{pH}} = -\ln(10)[\text{H}^+] \frac{\partial p}{\partial [\text{H}^+]} \quad (7.26)$$

であるから, $\partial p / \partial [\text{H}^+]$ がわかれば, β が求まる.

式 (5.24) より

$$\frac{\partial p}{\partial [\text{H}^+]} = -\left(1 + \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]}\right) \frac{c_t}{(c_t + \Delta)^2} \left(\frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} - \frac{\Delta}{c_s}\right) - \frac{c_t}{c_t + \Delta} \left(\frac{K_a}{([\text{H}^+] + K_a)^2} + \frac{1}{c_s} \left[1 + \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]}\right]\right) \quad (7.27)$$

したがって,

$$\frac{1}{\left(\frac{V_s}{V_t + V_s}\right)^2 \ln(10)} \frac{\partial c_b}{\partial \text{pH}} = \frac{([\text{H}^+] + [\text{OH}^-])c_s c_t}{(c_t + \Delta)^2} \left(\frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} - \frac{\Delta}{c_s}\right) + \frac{c_t}{c_t + \Delta} \left[\frac{[\text{H}^+]K_a}{([\text{H}^+] + K_a)^2} c_s + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]\right] \quad (7.28)$$

ここで, $c_t \rightarrow \infty$ なら, 同時に $V_t \rightarrow 0$ なので, 結局,

$$\frac{1}{\ln(10)} \frac{\partial c_b}{\partial \text{pH}} = \frac{[\text{H}^+]K_a c_s}{([\text{H}^+] + K_a)^2} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (7.29)$$

2 与えられているのは,

1. イオン強度 I が一定: $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$
2. 総 HEPES 濃度が一定: $c_{\text{HEPES}}^0 = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$
3. $\text{p}K_a = 7.56$ (at 25°C)

- イオン強度 $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ と高いので, A^- の活量係数を考慮する必要がある.
- HEPES のうち, イオン強度に寄与するのは, NaOH を加えた A^- のみである ($\rightarrow$ 第 3 章発展問題 5).
- HEPES の場合, HA は双極イオンであるので, 電荷を持つが全体は中性なので, 活量係数はほぼ 1 と見なせる. Davies 式 ($\rightarrow$ 第 2 章, 第 3 章発展問題 5) を使うと, $\log \gamma = -0.10513$.
- pH が与えられているので, この γ から $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ を求めておく.

すると ($\rightarrow$ 第 3 章発展問題 5),

$$\text{p}K_a^{\text{cond}} = 7.56 + 0.105 = 7.67$$

HEPES の物質バランスと平衡関係より

$$[\text{A}^-] = c_{\text{HEPES}}^0 / \left(\frac{10^{-\text{pH}}}{K_a^{\text{cond}}} + 1 \right)$$

これを電荷バランス条件に入れると c_{NaOH} が出る．したがって，加えるべき c_{NaOH} がわかり，イオン強度を 0.1 mol dm^{-3} にすべく加える NaCl の物質量がわかる．こうして得たのが，表 7.2 である．