

## 練習問題の答え

### 1章

$$1-A. (a) \frac{(25.00 \text{ mL})(0.7914 \text{ g/mL}) / (32.042 \text{ g/mol})}{0.5000 \text{ L}} = 1.235 \text{ M}$$

(b) 溶液 500.0 mL の重さ:  $(1.454 \text{ g/mL}) \times (500.0 \text{ mL}) = 727.0 \text{ g}$ . メタノール 25.00 mL の重さは 19.78 g. 溶液 500 mL 中のクロロホルム量は,  $727.0 - 19.78 = 707.2 \text{ g}$ . メタノールのモル濃度は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \text{モル濃度} &= \frac{\text{メタノール (mol)}}{\text{クロロホルム (kg)}} \\ &= \frac{(19.78 \text{ g}) / (32.042 \text{ g/mol})}{0.7072 \text{ kg}} = 0.8729 \text{ m} \end{aligned}$$

計算時にすべての数字を丸めなければ, 答えは  $0.8731 \text{ m}$  である. 本書の多くの答えは計算の途中で四捨五入を行っているため, わずかに数値が異なっていることがある.

$$1-B. (a) \left( \frac{48.0 \text{ g HBr}}{100.0 \text{ g 溶液}} \right) \left( 1.50 \frac{\text{g 溶液}}{\text{mL 溶液}} \right) = \left( \frac{0.720 \text{ g HBr}}{\text{mL 溶液}} \right) = \left( \frac{720 \text{ g HBr}}{\text{L 溶液}} \right)$$

$$\text{形式濃度} = \frac{720 \text{ g HBr/L}}{80.912 \text{ g/mol}} = 8.90 \text{ M}$$

$$(b) \frac{36.0 \text{ g HBr}}{0.480 \text{ g HBr/g 溶液}} = 75.0 \text{ g 溶液}$$

$$(c) 233 \text{ mmol} = 0.233 \text{ mol}$$

$$\frac{0.233 \text{ mol}}{8.90 \text{ mol/L}} = 0.0262 \text{ L} = 26.2 \text{ mL}$$

$$(d) M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$(8.90 \text{ M}) \cdot (x \text{ mL}) = (0.160 \text{ M}) \cdot (250 \text{ mL}) \Rightarrow x = 4.49 \text{ mL}$$

1-C. (a) 1 mol の  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (式量 164.088) には, 2 mol の  $\text{NO}_3^-$  (式量 62.005) が含まれる. 硝酸塩の量は,

$$\begin{aligned} &\left( \frac{2 \text{ mol NO}_3^-}{\text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2} \right) \left( \frac{62.005 \text{ g NO}_3^- / \text{mol NO}_3^-}{164.088 \text{ g Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2} \right) \\ &= 0.7558 \frac{\text{g NO}_3^-}{\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2} \end{aligned}$$

もし,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  が  $1.26 \text{ ppm}$  ( $= 12.6 \mu\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{g 溶液}$ ),  $\text{NO}_3^-$  が  $9.52 \text{ ppm}$  ( $= 0.7758$ ) ( $12.6 \text{ ppm}$ ) の場合,  $1 \mu\text{g}$  の  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  には  $0.7558 \mu\text{g}$  の  $\text{NO}_3^-$  が含まれる.

$$(b) 0.144 \text{ mM Ca}(\text{NO}_3)_2$$

$$\begin{aligned} &= \left( 1.44 \times 10^{-4} \frac{\text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2}{\text{L}} \right) \left( 164.088 \frac{\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2}{\text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2} \right) \\ &= 0.02363 \text{ g/L} \end{aligned}$$

溶液の密度を  $1.00 \text{ g/mL}$  に近いと仮定すると,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の濃度は  $0.02363 \text{ g}/(1000 \text{ g 溶液})$  である.

$$\begin{aligned} \text{ppm} &= \frac{\text{物質の量}}{\text{資料の量}} \times 10^6 \\ &= \frac{(0.02363 \text{ g Ca}(\text{NO}_3)_2)}{1000 \text{ g 溶液}} \times 10^6 = 23.6 \text{ ppm} \end{aligned}$$

(c) (a)における硝酸カルシウム中の硝酸塩の量は  $0.7558 \mu\text{g}$  と求めた. もし溶液中に  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  が  $23.6 \text{ ppm}$  含まれていたならば,  $\text{NO}_3^-$  の量は  $17.9 \text{ ppm} = (0.7558)(23.6 \text{ ppm})$  である.

$$1-D. \text{mol OBr}^- = (0.00500 \text{ L})(0.623 \text{ M}) = 3.115 \text{ mmol}$$

$$\text{mol NH}_3 = (183 \times 10^{-6} \text{ L})(14.8 \text{ M}) = 2.708 \text{ mmol}$$

この反応は 3 mol の  $\text{OBr}^-$  に対して 2 mol の  $\text{NH}_3$  が必要である. したがって,  $3.115 \text{ mmol}$  の  $\text{OBr}^-$  には  $2.077 \text{ mmol}$  ( $\frac{2 \text{ mmol NH}_3}{3 \text{ mmol OBr}^-}$ ) ( $3.115 \text{ mmol OBr}^-$ ) の  $\text{NH}_3$  が必要である. 反応に必要な量以上の  $\text{NH}_3$  があると,  $\text{NaOBr}$  が制限試薬となる. 反応せずに残った  $\text{NH}_3$  は  $\text{NH}_3 \text{ left over} = 2.708 \text{ mmol} - 2.077 \text{ mmol} = 0.631 \text{ mmol}$  である.

### 2章

2-A. (a)  $15^\circ\text{C}$ における水の密度は,  $0.9991026 \text{ g/mL}$ .

$$m = \frac{(5.3974 \text{ g}) \left( 1 - \frac{0.0012 \text{ g/mL}}{8.0 \text{ g/mL}} \right)}{\left( 1 - \frac{0.0012 \text{ g/mL}}{0.9991026 \text{ g/mL}} \right)} = 5.4031 \text{ g}$$

(b)  $25^\circ\text{C}$ における水の密度は,  $0.9970479 \text{ g/mL}$  と  $m = 5.4031 \text{ g}$ .

2-B. 補正式 2-1 を使って,  $m' = 0.2961 \text{ g}$ ,  $d_a = 0.0012 \text{ g/mL}$ ,  $d_w = 8.0 \text{ g/mL}$ ,  $d = 5.24 \text{ g/mL}$  を代入すると,  $m = 0.2963 \text{ g}$ .

$$2-C. \frac{c'}{d'} = \frac{c}{d}$$

$16^\circ\text{C}$ における容量モル濃度:

$$\Rightarrow \frac{c'(16^\circ\text{C})}{0.9989460 \text{ g/mL}} = \frac{0.05138 \text{ M}}{0.9972995 \text{ g/mL}}$$

$$\Rightarrow c' \text{ at } 16^\circ\text{C} = 0.05146 \text{ M}$$

2-D. 原液はおおよそ  $50 \text{ mM}$  で, 約  $1 \text{ mM}$  するには  $50$  倍に希釈する必要がある. つまり,  $2 \text{ mL}$  を  $100 \text{ mL}$  に希釈すればできあがる. ピペットで原液  $2 \text{ mL}$  を  $100 \text{ mL}$  フラスコに移し, 水で  $100 \text{ mL}$  になるよう希釈する. 正確なモル濃度は  $51.38 \text{ mM}/50 = 1.0^{-8} \text{ mM}$  である. モル濃度の計算がわからない場合は, 希釈式 1-3 を使う.

$$M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$$

$$(51.38 \text{ mM})(2 \text{ mL}) = (x \text{ mM})(100 \text{ mL}) \Rightarrow x = 1.028 \text{ mM}$$

## 2 練習問題の答え

よりよい方法は原液 5 mL を 250 mL に希釈することである。5 mL ピペットは 2 mL ピペットよりも相対不確かさが小さく、また 250 mL フラスコも 100 mL フラスコより相対不確かさが小さいためである。

約 2 mM 溶液をつくるには原液の量を 2 倍にし、原液 4 mL を 100 mL もしくは原液 10 mL を 250 mL に希釈する。モル濃度は (4 mL) (51.38 mM)/(100 mL) = 2.055 mM。

約 3 mM 溶液をつくるには原液の量を 3 倍にし、原液 6 mL を 100 mL もしくは原液 15 mL を 250 mL に希釈する。モル濃度は (6 mL) (51.38 mM)/(100 mL) = 3.083 mM。

約 4 mM 溶液をつくるには原液の量を 4 倍にし、原液 8 mL を 100 mL もしくは原液 20 mL を 250 mL に希釈する。モル濃度は (8 mL) (51.38 mM)/(100 mL) = 4.110 mM。

**2-E.** 表 2-7 のカラム 3 は、22 °C で水が 1.003 3 mL/g 占めていることを表している。したがって、(15.569 g) × (1.003 3 mL/g) = 15.620 mL

### 3章

**3-A.** (a) 
$$\frac{12.5296 \pm 0.0003 \text{ g} - 12.4372 \pm 0.0003 \text{ g}}{0.0924 \text{ g} \leftarrow \text{有効数字 3 桁}}$$

(b) 不確かさ =  $\sqrt{0.0003^2 + 0.0003^2} = 0.0004_2$   
沈澱量 =  $0.0924 \pm 0.0004 (\pm 0.5\%) \text{ g}$

**3-B.** (a) 
$$\frac{[12.41 (\pm 0.09) \div 4.16 (\pm 0.01)] \times 7.0682 (\pm 0.0004)}{4.16 (\pm 0.240\%)} = 21.086 (\pm 0.764\%) \text{ (because } \sqrt{0.725^2 + 0.005^2 + 0.240^2} = 0.764)$$
  
$$= 21.0_9 (\pm 0.1_6) \text{ or } 21.1 (\pm 0.2)$$

相対不確かさ =  $\frac{0.1_6}{21.0_9} \times 100 = 0.8\%$

(b) 
$$[3.26 (\pm 0.10) \times 8.47 (\pm 0.05)] - 0.18 (\pm 0.06) = [3.26 (\pm 3.07\%) \times 8.47 (\pm 0.59\%)] - 0.18 (\pm 0.06) = [27.612 (\pm 3.12\%)] - 0.18 (\pm 0.06) = [27.612 (\pm 0.863)] - 0.18 (\pm 0.06) = [27.4_3 (\pm 0.8_6)] \text{ or } 27.4 (\pm 0.9)$$

相対不確かさ = 3.2%

(c) 
$$6.843 (\pm 0.008) \times 10^4 \div \frac{[2.09 (\pm 0.04) - 1.63 (\pm 0.01)]}{\text{絶対不確かさの組合せ}} = 6.843 (\pm 0.008) \times 10^4 \div [0.46 (\pm 0.0412)]$$
  
$$= 6.843 (\pm 0.117\%) \times 10^4 \div [0.46 (\pm 8.96\%)] = 1.49 (\pm 8.96\%) \times 10^5 = 1.49 (\pm 0.1_3) \times 10^5 ; \text{relative uncertainty} = 9.0\%$$

(d) 
$$\%e_y = \frac{1}{2} \%e_x = \frac{1}{2} \left( \frac{0.08}{3.24} \times 100 \right) = 1.235\%$$

$$(3.24 \pm 0.08)^{1/2} = 1.80 \pm 1.235\% = 1.80 \pm 0.02_2 (\pm 1.2\%)$$

(e) 
$$\%e_y = 4\%e_x = 4 \left( \frac{0.08}{3.24} \times 100 \right) = 9.877\%$$

$$(3.24 \pm 0.08)^4 = 110.20 \pm 9.877\% = 1.1_0 (\pm 0.1_1) \times 10^2 (\pm 9.9\%)$$

(f) 
$$e_y = 0.43429 \frac{e_x}{x} = 0.43429 \left( \frac{0.08}{3.24} \right) = 0.0107$$
  
$$\log(3.24 \pm 0.08) = 0.5105 \pm 0.0107 = 0.51 \pm 0.01 (\pm 2.1\%)$$

(g) 
$$\frac{e_y}{y} = 2.3026 e_x = 2.3026 (0.08) = 0.184$$

$$10^{3.24 \pm 0.08} = 1.74 \times 10^3 \pm 18.4\% = 1.7_4 (\pm 0.3_2) \times 10^3 (\pm 18\%)$$

**3-C.** 1.69 M NaOH (式量 39.997) を 2.000 L 調製するには、0.338 mol の NaOH (= 13.52 g) が必要である。

$$\frac{13.52 \text{ g NaOH}}{0.534 \text{ g NaOH/g 溶液}} = 25.32 \text{ g 溶液}$$

$$\frac{25.32 \text{ g 溶液}}{1.52 \text{ g 溶液/mL 溶液}} = 16.6_6 \text{ mL}$$

(b) モル濃度 =

$$\frac{[16.66 (\pm 0.10) \text{ mL}] \left[ 1.52 (\pm 0.01) \frac{\text{g 溶液}}{\text{mL}} \right] \times [0.534 (\pm 0.004) \frac{\text{g NaOH}}{\text{g 溶液}}]}{(39.997 \frac{\text{g NaOH}}{\text{mol}}) (2.000 \text{ L})}$$

式量と最終体積の相対誤差は無視してよい (ほぼゼロ) のので、上式は次のようになる。

モル濃度の相対誤差 =

$$\sqrt{\left( \frac{0.10}{16.66} \right)^2 + \left( \frac{0.01}{1.52} \right)^2 + \left( \frac{0.004}{0.534} \right)^2} = 1.16\%$$

モル濃度 = 0.169 (± 0.002)

**3-D.** 関数  $y = 10^x$ 、ただし  $y = [\text{H}^+]$ 、 $x = -\text{pH}$  を使う。不確かさは  $e_y/y = 2.3026 e_x$ 。

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.44} = 3.63 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{e_{[\text{H}^+]}}{[\text{H}^+]} = 2.3026 e_{\text{pH}} = (2.3026) (0.04) = 0.0921$$

$$e_{[\text{H}^+]} = (0.0921) [\text{H}^+] = (0.0921) [3.63 \times 10^{-5} \text{ M}] = 3.34 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 3.63 (\pm 0.334) \times 10^{-5} \text{ M} = 3.6 (\pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ M}$$

**3-E.** 0.0500 (± 2%) mol =

$$\frac{[4.18 (\pm x) \text{ mL}] \left[ 1.18 (\pm 0.01) \frac{\text{g 溶液}}{\text{mL}} \right] \left[ 0.370 (\pm 0.005) \frac{\text{g HCl}}{\text{g 溶液}} \right]}{36.461 \frac{\text{g HCl}}{\text{mol}}}$$

誤差分析:

$$(0.02)^2 = \left(\frac{x}{4.18}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{1.18}\right)^2 + \left(\frac{0.005}{0.370}\right)^2$$

$$x = 0.05 \text{ mL}$$

3-F. 周期表の原子量:

$$N : 14.0068 \pm 0.0004$$

$$H : 1.00798 \pm 0.00014$$

$n \times$  (原子量  $\pm$  不確かさ)

$$N : 14.0068 \pm 0.0004 = 14.0068 \pm 0.0004$$

$$3H : 3(1.00798 \pm 0.00014) = 3.02394 \pm 0.00042$$

$$NH_3 : 17.03074 \pm \sqrt{0.0004^2 + 0.00042^2}$$

$$= 17.03074 \pm 0.00058 \text{ g/mol}$$

$$\text{相対不確かさ百分率} = 100 \times \frac{0.00058}{17.03074} = 0.0034\%$$

## 4章

4-A. 平均 =  $\frac{1}{5}(116.0 + 97.9 + 114.2 + 106.8 + 108.3)$   
 $= 108.6_4$

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{(116.0 - 108.6_4)^2 + \dots + (108.3 - 108.6_4)^2}{5 - 1}}$$

$$= 7.1_4$$

$$\text{標準不確かさ} = \text{標準偏差の平均} = \frac{7.1_4}{\sqrt{5}} = 3.1_9$$

$$\text{範囲} = 116.0 - 97.9 = 18.1$$

$$90\% \text{信頼区間} = 108.6_4 \pm \frac{(2.132)(7.1_4)}{\sqrt{5}} = 108.6_4 \pm 6.8_1$$

$$G_{\text{cal}} = |97.9 - 108.6_4| / 7.1_4 = 1.50$$

$$G_{\text{table}} = 1.672 \text{ (五つの計測値に対する)}$$

$G_{\text{cal}} < G_{\text{table}}$  なので, 値 97.9 は残す.

## 4-B.

	A	B	C	D
1	Computing standard deviation			
2				
3		Data=x	x-mean	(x-mean)^2
4		17.4	-0.44	0.1936
5		18.1	0.26	0.0676
6		18.2	0.36	0.1296
7		17.9	0.06	0.0036
8		17.6	-0.24	0.0576
9	sum=	89.2		0.452
10	mean=	17.84		
11	std dev=	0.3362		
12				
13	Formulas:	B9=B4+B5+B6+B7+B8		
14		B10=B9/5		
15		B11=SQRT(D9/(5-1))		
16		C4=B4-\$B\$10		
17		D4=C4^2		
18		D9=D4+D5+D6+D7+D8		
19				
20	Calculations using built-in functions:			
21	sum=	89.2		
22	mean=	17.84		
23	std dev=	0.3362		
24				
25	Formulas:	B21=SUM(B4:B8)		
26		B22=AVERAGE(B4:B8)		
27		B23=STDEV(B4:B8)		

4-C. (a)  $x = -\infty$  から  $x = 40860$  までにおけるガウス曲線の面積の割合を求める必要がある.  $x = 40860$  のとき,  $z = (40860 - 62700)/10400 = -2.1000$ . ガウス曲線は正規分布であり,  $-\infty$  から  $-2.1000$  までの面積は  $2.1000$  から  $+\infty$  までの面積と等しくなる. 表 4-1 では  $z = 0$  と  $z = 2.1$  間の面積は  $0.4821$  と示してある.  $z = 0$  から  $z = \infty$  までの面積は  $0.5000$  であり,  $z = 2.1000$  から  $z = \infty$  までの面積は,  $0.5000 - 0.4821 = 0.0179$  となる. 走行距離  $40860$  マイル未満で  $80\%$  すり減っていると予想されるブレーキの割合は,  $0.0179$  または  $1.79\%$  である.

(b)  $57500$  マイルでは,  $z = (57500 - 62700)/10400 = -0.5000$ .  $71020$  マイルでは,  $z = (71020 - 62700)/10400 = +0.8000$ .  $z = -0.5000$  から  $z = 0$  までのガウス曲線下の面積は, 表 4-1 では  $0.1915$  と示されている.  $z = 0$  から  $z = +0.8000$  までの面積は  $0.2881$ .  $z = -0.5000$  から  $z = +0.8000$  までの合計の面積は,  $0.1915 + 0.2881 = 0.4796$  である. 走行距離  $57500 \sim 71020$  マイルで  $80\%$  すり減っていると予想されるブレーキの割合は,  $0.4796$  または  $47.96\%$  である.

4-D. 次のスプレッドシートにおけるセル C4 と C9 の答えは (a)  $0.052$ , (b)  $0.361$ .

4 練習問題の答え

	A	B	C
1	Mean=	Std dev=	
2	62700	10400	
3			
4	Area from $-\infty$ to 45800=		0.052081
5	Area from $-\infty$ to 60000=		0.397580
6	Area from $-\infty$ to 70000=		0.758637
7			
8	Area from 60000 to 70000		
9		=C6-C5=	0.361056
10			
11	Formula:		
12	C4=NORMDIST(45800,A2,B2,TRUE)		

4-E. (a)  $\bar{x}_1 = \frac{31.40 + 31.24 + 31.18 + 31.43}{4} = 31.31_2 \text{ mM}$

$$s_1 = \sqrt{\frac{(31.40 - 31.31_2)^2 + (31.24 - 31.31_2)^2 + \dots + (31.43 - 31.31_2)^2}{4 - 1}} = 0.12_1 \text{ mM}$$

$$u_1 = s_1 / \sqrt{n} = (0.12_1 \text{ mM}) / \sqrt{4} = 0.06_1$$

$$\bar{x}_2 = \frac{30.70 + 29.49 + 30.01 + 30.15}{4} = 30.08_8 \text{ mM}$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{(30.70 - 30.08_8)^2 + (29.49 - 30.08_8)^2 + \dots + (30.15 - 30.08_8)^2}{4 - 1}} = 0.49_7 \text{ mM}$$

$$u_2 = s_2 / \sqrt{n} = (0.49_7 \text{ mM}) / \sqrt{4} = 0.24_9$$

(b)  $F_{\text{calculated}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0.49_7)^2}{(0.12_1)^2} = 16.8$

二つの標準偏差が自由度3のとき、 $F = 9.28$ で、 $F_{\text{cal}} > F_{\text{table}}$ で、標準偏差は有意に異なる。

4-F. 117, 119, 11, 115, 120  $\mu\text{mol}/100 \text{ mL}$ ,  $\bar{x} = 116.4$ ,  $s = 3.58$ のとき、自由度4における95%信頼区間は次の通りである。

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 116.4 \pm \frac{(2.776)(3.58)}{\sqrt{5}} = 116.4 \pm 4.4 = 112.0 \sim 120.8 \mu\text{mol}/100 \text{ mL}$$

111  $\mu\text{mol}/\text{mL}$ の値は95%信頼区間に含まれていないので、標準偏差は有意に異なる。

4-G. (a) pg/gを変換すると $10^{-12}$  g/gとなり、一兆分率 (ppt) である。

(b)  $F_{\text{cal}} = 46^2/3.6^2 = 1.6_3 < F_{\text{table}} = 5.05$  (分子と分母の自由度はそれぞれ5)。信頼水準95%で標準偏差に有意差はない。

(c)  $F_{\text{cal}} < F_{\text{table}}$ のため、平衡式4-10aと4-9aを使う。

$$s_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{4.6^2(6 - 1) + 3.6^2(6 - 1)}{6 + 6 - 2}} = 4.1_3$$

$$t_{\text{calculated}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{pooled}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|51.1 - 34.4|}{4.1_3} \sqrt{\frac{16 \cdot 6}{6 + 6}} = 7.0_0$$

$t_{\text{cal}} (= 7.0_0) > t_{\text{table}} (= 2.228, \text{自由度 } 10 \text{ のとき})$ なので、信頼水準95%で有意に異なる。

$$\text{自由度} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}} = \frac{(3.6^2/6 + 1.2^2/6)^2}{\frac{(3.6^2/6)^2}{6 - 1} + \frac{(1.2^2/6)^2}{6 - 1}} = 6.10 \approx 6$$

$$t_{\text{cal}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(s_1^2/n_1) + (s_2^2/n_2)}} = \frac{|34.4 - 42.9|}{\sqrt{3.6^2/6 + 1.2^2/6}} = 5.4_9$$

$t_{\text{cal}} (= 5.4_9) > t_{\text{table}} (= 2.447, \text{自由度 } 6 \text{ のとき})$ なので、信頼水準95%で有意に異なる。

4-A. (a)

$x_i$	$y_i$	$x_i y_i$	$x_i^2$	$d_i$	$d_i^2$
0.00	0.466	0	0	-0.0046	$2.12 \times 10^{-5}$
9.36	0.676	6.327	87.61	+0.0016	$2.56 \times 10^{-6}$
18.72	0.883	16.530	350.44	-0.0048	$2.30 \times 10^{-5}$
28.08	1.086	30.495	788.49	+0.0040	$1.60 \times 10^{-5}$
37.44	1.280	47.923	1401.75	-0.0058	$3.36 \times 10^{-5}$
合計	93.60	4.391	101.275	2628.29	$9.64 \times 10^{-5}$

$$D = \frac{\sum(x_i^2) \sum x_i}{\sum x_i \quad n} = \frac{(2628.29)(5) - (93.60)(93.60)}{4380.5} = 4380.5$$

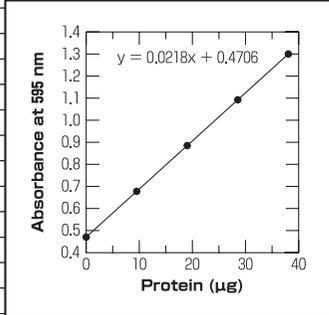
$$m = \frac{\sum(x_i y_i) \sum x_i}{\sum y_i \quad n} \div D = \frac{(101.275)(5) - (93.60)(4.391)}{4380.5} = 0.021773$$

$$b = \frac{\sum(x_i^2) \sum(x_i y_i)}{\sum x_i \quad \sum y_i} \div D = \frac{(2628.29)(4.391) - (101.275)(93.60)}{4380.5} = 0.47060$$

$$s_y^2 = \frac{\sum(d_i^2)}{n - 2} = \frac{9.64 \times 10^{-5}}{3} = 3.21 \times 10^{-5}; s_y = 0.00567$$

$$u_m = \sqrt{\frac{s_y^2 n}{D}} = \sqrt{\frac{(3.21 \times 10^{-5})5}{4380.5}} = 0.000191$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Least-Squares Spreadsheet								
2									
3		x	y						
4		0	0.466						
5		9.36	0.676						
6		18.72	0.883						
7		28.08	1.086						
8		37.44	1.280						
9									
10		LINEST output:							
11	m	0.02177	0.47060	b					
12	$u_m$	0.00019	0.00439	$u_b$					
13	$R^2$	0.99977	0.00567	$s_y$					
14									
15	n =	5	B15 = COUNT(B4:B8)						
16	Mean y =	0.878	B16 = AVERAGE(C4:C8)						
17	$(x - \text{mean } x)^2 =$	876.096	B17 = DEVSQ(B4:B8)						
18									
19	Measured y =	0.973	Input						
20	Number of replicate measurements of y (k) =	1	Input						
21	Derived x	23.0739	B21 = (B19-C11)/B11						
22	$u_x =$	0.2878	B22 = (C13/ABS(B11))*SQRT((1/B20)+(1/B15)+(B19-B16)^2/(B11^2*B17))						



練習問題 4-C のスプレッドシート

$$u_b = \sqrt{\frac{s_y^2 \sum (x_i^2)}{D}} = \sqrt{\frac{(3.21 \times 10^{-5})(2628.29)}{4380.5}} = 0.00439$$

最小二乗近似曲線:

$$y = [0.0218(\pm 0.0002)]x + [0.471(\pm 0.004)]$$

$$(c) \quad x = \frac{y-b}{m} = \frac{0.973-0.471}{0.0218} = 23.0 \mu\text{g}$$

もし  $m$  と  $b$  の桁をより多く残した場合,  $x = 23.17 \mu\text{g}$ .

$x$  の不確かさ ( $s_x$ ) は

$$u_x = \frac{s_y}{|m|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{m^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.00567}{|0.02177|} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(0.973-0.8782)^2}{(0.02177)^2(876.1)}} = 0.29 \mu\text{g}$$

答えは,  $23.1 \pm 0.3 \mu\text{g}$ .

### 5章

5-A. (a) 九つの試料の標準偏差は,  $s = 0.0006_{44}$ .

ブランクの平均は,  $y_{\text{blank}} = 0.0011_{89}$ .

$$y_{\text{dl}} = y_{\text{blank}} + 3s = 0.0011_8 + (3)(0.0006_{44}) = 0.0031_{12}$$

$$(b) \quad \text{濃度の検出限界} = \frac{3s}{m} = \frac{(3)(0.0006_{44})}{2.24 \times 10^4 \text{ M}^{-1}} = 8.6 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$(c) \quad \text{定量下限} = \frac{10s}{m} = \frac{(10)(0.0006_{44})}{2.24 \times 10^4 \text{ M}^{-1}} = 2.9 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$5-B. \quad (a) \quad [\text{Ni}^{2+}]_f = [\text{Ni}^{2+}]_i \frac{V_i}{V_f} = [\text{Ni}^{2+}]_i \left( \frac{25.0}{25.5} \right) = 0.980_i [\text{Ni}^{2+}]_i$$

$$(b) \quad [\text{S}]_f = (0.0287 \text{ M}) \left( \frac{0.500}{25.5} \right) = 0.000562_7 \text{ M}$$

$$(c) \quad \frac{[\text{Ni}^{2+}]_i}{0.0005627 + 0.9804[\text{Ni}^{2+}]_i} = \frac{2.36 \mu\text{A}}{3.79 \mu\text{A}} \Rightarrow [\text{Ni}^{2+}]_i = 9.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

5-C. 九つの測定値があるので, 自由度は  $9 - 1 = 7$  となる. 90%信頼区間では  $t = 1.895$  なので,  $\pm(1.895)(0.098 \text{ mM}) = \pm 0.19 \text{ mM}$ . 99%信頼区間では  $t = 3.500$  なので,  $\pm(3.500)(0.098 \text{ mM}) = \pm 0.34 \text{ mM}$ .

5-D. 標準物質を使用して応答係数を求める.  $[X] = [S]$  のとき,  $A_x/A_s$  の信号比は 1.31.

$$\frac{A_x}{[X]} = F \left( \frac{A_s}{[S]} \right) \Rightarrow F = \frac{A_x/A_s}{[X]/[S]} = \frac{1.31}{1} = 1.31$$

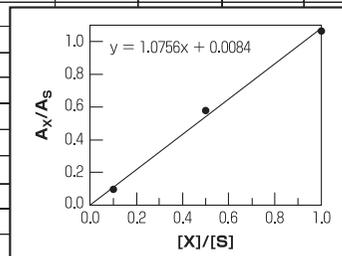
標準物質を含む未知試料において, S の濃度は,

$$[S] = \frac{(4.13 \mu\text{g/mL}) \left( \frac{2.00}{10.0} \right)}{\text{最初の濃度} \times \text{希釈係数}} = 0.826 \mu\text{g/mL}$$

$$\text{未知試料: } F = \frac{A_x/A_s}{[X]/[S]}$$

$$1.31 = \frac{0.808}{[X]/[0.826 \mu\text{g/mL}]} \Rightarrow [X] = 0.509 \mu\text{g/mL}$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> /D <sub>10</sub> H <sub>8</sub> internal standard calibration curve									
2	[X]/[S]	A <sub>x</sub> /A <sub>s</sub>								
3	0.100	0.101								
4	0.500	0.573								
5	1.000	1.072								
6	Highlight cells B10:C12									
7	Type "=" LINEST(B3:B5,A3:A5,TRUE,TRUE)"									
8	PC: CTRL + SHIFT + ENTER									
9	Mac: COMMAND + RETURN									
10	m	1.0756	0.0084	b						
11	u <sub>m</sub>	0.0517	0.0335	u <sub>b</sub>						
12	R <sup>2</sup>	0.9977	0.0330	s <sub>y</sub>						
13	n =	3	B13 = COUNT(B3:B5)							
14	Mean y =	0.582	B14 = AVERAGE(B3:B5)							
15	Σ(x <sub>1</sub> - mean x) <sup>2</sup> =	0.406667	B15 = DEVSQ(A3:B5)							
16										
17	Measured y =	0.652	Input							
18	k = Number of replicate measurements of y =	1	Input							
19	Derived x =	0.598	B19 = (B17-C10)/B10							
20	u <sub>x</sub> =	0.0355	B20 = (C12/ABS(B10))*							
21	SQRT((1/B18)+(1/B19)+(B17-B14)^2/(B10^2*B15))									



練習問題 5-E のスプレッドシート

S を含む試料において、X は 5.00 から 10.0 mL まで希釈されたので、X の元の濃度は、 $(10/5.0)(0.509 \mu\text{g/mL}) = 1.02 \mu\text{g/mL}$ 。

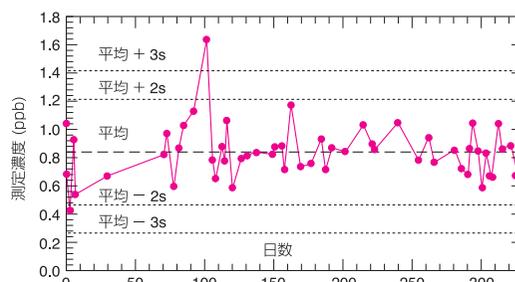
**5-E.** (a) スプレッドシートのセル B10 : C11 では、傾き  $m = 1.0756$ 、 $u_m = 0.0517$  と切片  $b = 0.0084$ 、 $u_b = 0.0335$  が求まる。切片の理論値はゼロである。測定値 (= 0.0084) は、1 標準不確かさ (= 0.0335) より小さく、実験誤差ゼロ以内である。  
 (b) スプレッドシートのセル B19 では、 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]/[\text{C}_{10}\text{D}_8] = x = 0.598$ 、セル B20 は標準不確かさ  $u_x = 0.0355$  が求まる。  
 (c) 95% 信頼区間と自由度 1 におけるスチューデントの  $t$  は、12.706 である。 $[\text{C}_{10}\text{H}_8]/[\text{C}_{10}\text{D}_8]$  における 95% 信頼区間は、 $0.598 \pm (12.706) \times (0.0355) = 0.598 \pm 0.451$ 。相対不確かさは、 $0.451/0.598 = 75\%$ 。自由度 1 におけるスチューデントの  $t$  は 12.706 なので、3 点の検量線の不確かさは大きい (75%)。もし、もう 1 点を加えて自由度 2 にした場合、95% 信頼区間は 1/3 に減少する。

**5-F.** この問題のデータは、平均 = 0.8411、標準偏差 = 0.1888 である。

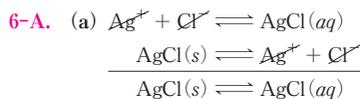
安定性に関する基準は、

- 要処置限界線の外側に測定値が観察されるべきではない。  
101 日目の測定値を要処置限界線の上限に置く。
- 連続する三つの測定値が、二つとも警告線と要処置限界線の間にはない。
- 連続する三つの測定値が、中心線よりもすべて上またはすべて下にはない。

- どの測定値を選んだとしても、連続する六つの測定値すべてが一様に増加する、または減少することはない。
- どの測定値を選んだとしても、14 点が連続して交互に上下することはない。
- ランダムではない傾向が観察されない。



## 6 章

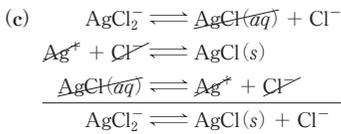


$$K_1 = 2.0 \times 10^3$$

$$K_2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_3 = K_1 K_2 = 3.6 \times 10^{-7}$$

(b) (a) の答えより、 $[\text{AgCl}(aq)] = 3.6 \times 10^{-7} \text{ M}$



$$K_1 = 1/(9.3 \times 10^1)$$

$$K_2 = 1/(1.8 \times 10^{-10})$$

$$K_3 = 1/(2.0 \times 10^3)$$

$$K_4 = K_1 K_2 K_3 = 3.0 \times 10^4$$

$$\text{6-B. (a)} \quad \frac{(x)(x)(1.00 + 8x)^8}{(0.0100 - x)(0.0100 - 2x)^2} = 1 \times 10^{11}$$

(b)  $\text{Cr}^{3+}$  が制限試薬であるため、 $[\text{Br}^-]$  と  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  は二つとも 0.005 00 M になるだろう。反応式より、1 mol の  $\text{BrO}_3^-$  対して 2 mol の  $\text{Cr}^{3+}$  を必要とする。 $\text{Cr}^{3+}$  が最初になくなり、2 mol の  $\text{Cr}^{3+}$  あたり、1 mol の  $\text{BrO}_3^-$  と 1 mol の  $\text{Cr}^{3+}$  を消費する。前述の式を解くために、 $[\text{Cr}^{3+}]$  以外の平衡時の濃度を  $x = 0.005 00$  M と置く。 $\text{Cr}^{3+}$  の濃度は小さく、未知数である。

$$\frac{(0.005 00)(0.005 00)[1.00 + 8(0.005 00)]^8}{(0.010 0 - 0.005 00)[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1 \times 10^{11}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{BrO}_3^-] = 0.0100 - 0.005 00 = 0.005 00 \text{ M}$$

**6-C.**  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  の  $K_{\text{sp}}$  は小さい ( $1.0 \times 10^{-11}$ )、ヨウ化物の濃度は溶解した  $\text{La}(\text{IO}_3)_3$  の小さな量により決まらなると仮定する。

$$[\text{La}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{IO}_3^-]^3} = \frac{1.0 \times 10^{-11}}{(0.050)^3} = 8.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

答えは、 $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \ll 0.050 \text{ M}$  からヨウ化物が生じると仮定することと矛盾しない。

**6-D.**  $K_{\text{sp}}$  が大きく、二つの塩は同じ化学量論をもつので、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  はより溶けると予想する。もし化学量論が等しくない場合は、直接  $K_{\text{sp}}$  値を比較することはできない。バリウム塩が非常に多くの  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  または  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{aq})$  のイオン対を形成し、カルシウム塩がイオン対を形成しない、といった場合は、その予想は間違っているだろう。

$$\text{6-E. } [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = (10^{-10})[\text{OH}^-]^3 = 1.6 \times 10^{-39}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2.5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (10^{-10})[\text{OH}^-]^2 = 7.9 \times 10^{-16}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

**6-F.** 0.010 M の 1.0% (= 0.000 10 M) 分  $[\text{Ce}^{3+}]$  を減らした。0.000 10 M  $\text{Ce}^{3+}$  を含むシュウ酸塩の濃度の平衡は次式で計算される。

$$[\text{Ce}^{3+}]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 = K_{\text{sp}} = 5.9 \times 10^{-30}$$

$$(0.000 10)^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 = 5.9 \times 10^{-30}$$

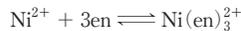
$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \left( \frac{5.9 \times 10^{-30}}{(0.000 10)^2} \right)^{1/3} = 8.4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$8.4 \times 10^{-8} \text{ M } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  が 0.010 M  $\text{Ca}^{2+}$  を沈澱させるかを確かめるときには、 $\text{CaC}_2\text{O}_4$  の  $Q$  を評価する。

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (0.010)(8.4 \times 10^{-8}) = 8.4 \times 10^{-10}$$

なぜなら、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 (= 1.3 \times 10^{-8})$  では  $Q < K_{\text{sp}}$  であり、 $\text{Ca}^{2+}$  は沈澱しない。

**6-G.** すべてのニッケルが  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  を形成していると仮定した場合、 $[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。これはちょうど  $3 \times 10^{-5} \text{ mol}$  の en を使い切り、en 濃度 0.100 M を残す。三つの式を加えると次式を与える。



$$K = K_1 K_2 K_3 = 2.14 \times 10^{18}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]}{K[\text{en}]^3}$$

$$= \frac{(1.00 \times 10^{-5})}{(2.14 \times 10^{18})(0.100)^3} = 4.7 \times 10^{-21} \text{ M}$$

ここで  $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$  と  $[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]$  が  $10^{-5} \text{ M}$  よりきわめて小さいことを確かめよう。

$$[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] = K_1[\text{Ni}^{2+}][\text{en}] = 1.5 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] = K_2[\text{Ni}^{2+}][\text{en}] = 3.2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

**6-H. (a)** 中性： $\text{Na}^+$  または  $\text{Br}^-$  は、酸性または塩基性のいずれでもない。

(b) 塩基性： $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  は酢酸の共役塩基で、 $\text{Na}^+$  は酸性または塩基性のいずれでもない。

(c) 酸性： $\text{NH}_4^+$  は  $\text{NH}_3$  の共役酸で、 $\text{Cl}^-$  は酸性または塩基性のいずれでもない。

(d) 塩基性： $\text{PO}_4^{3-}$  は塩基で、 $\text{K}^+$  は酸性または塩基性のいずれでもない。

(e) 中性：酸性または塩基性のいずれでもない。

(f) 塩基性：第四級アンモニウムイオンは酸性または塩基性のいずれでもない。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$  は安息香酸の共役塩基である。

(g) 酸性： $\text{Fe}^{3+}$  は酸性で、硝酸塩は酸性または塩基性のいずれでもない。

$$\text{6-I. } K_{\text{b1}} = K_{\text{w}}/K_{\text{a2}} = 4.3 \times 10^{-9}$$

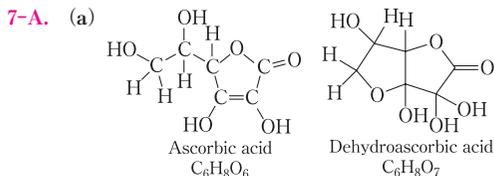
$$K_{\text{b2}} = K_{\text{w}}/K_{\text{a1}} = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$\text{6-J. } K \equiv K_{\text{b2}} = K_{\text{w}}/K_{\text{a2}} = 1.2 \times 10^{-8}$$

$$\text{6-K. (a)} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = x^2 = K_{\text{w}} \Rightarrow x = \sqrt{K_{\text{w}}} \Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{K_{\text{w}}} = 7.469 (0^\circ\text{C}), 7.082 (20^\circ\text{C}), 6.770 (40^\circ\text{C}).$$

$$\text{(b)} \quad \text{純粋な } \text{D}_2\text{O} \text{ において } [\text{D}^+] = [\text{OD}^-] \text{ なので、} K = 1.35 \times 10^{-15} = [\text{D}^+][\text{OD}^-] = [\text{D}^+]^2 \Rightarrow [\text{D}^+] = 3.67 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pD} = 7.435.$$

7章

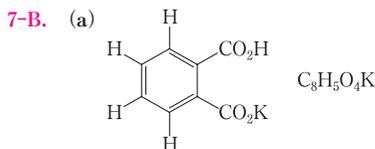


アスコルビン酸の式量:  $6(\text{Cの原子量}) + 8(\text{Hの原子量}) + 6(\text{Oの原子量}) = 6(12.0106) + 8(1.00798) + 6(15.9994) = 176.124 \text{ g/mol}$

(b)  $\frac{0.1970 \text{ g of ascorbic acid}}{176.124 \text{ g/mol}} = 1.1185 \text{ mmol.}$

$I_3^-$  のモル濃度 =  $1.1185 \text{ mmol}/29.41 \text{ mL}$   
 $= 0.03803 \text{ M}$

(c)  $31.63 \text{ mL of } I_3^- = 1.203 \text{ mmol of } I_3^-$   
 $= 1.203 \text{ mmol of ascorbic acid}$   
 $= 0.2119 \text{ g} = 49.94\% \text{ of the tablet}$



(b)  $\frac{0.824 \text{ g/acid}}{204.22 \text{ g/mol}} = 4.03_{49} \text{ mmol.}$

この NaOH の mmol 数は、NaOH 溶液 0.038314 kg 中に含まれる。

$\Rightarrow$  濃度 =  $\frac{4.09_{49} \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0.038314 \text{ kg solution}} = 0.105_{31} \text{ mol/kg solution}$

(c) NaOH のモル数 = (0.057911 kg 溶液) (0.105<sub>31</sub> mol/kg 溶液) = 6.09<sub>86</sub> mol

2 mol の NaOH は、1 mol の  $H_2SO_4$  と反応する。

$$[H_2SO_4] = \frac{\frac{1}{2}(6.09_{86} \text{ mmol})}{10.00 \text{ mL}} = 0.305 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 0.305 \text{ M}$$

7-C. 0.08771 M の NaOH 34.02 mL = 2.9839 mmol の  $OH^-$ 。マロン酸の質量を  $x$ 、塩化アニリニウムの質量を  $y$  とする。

$x + y = 0.2376 \text{ g}$

(塩化アニリニウムのモル数) + 2(マロン酸のモル数) = 0.0029839

$$\frac{y \text{ g}}{129.59 \text{ g/mol}} + 2\left(\frac{x \text{ g}}{104.06 \text{ g/mol}}\right) = 0.0029839 \text{ mol}$$

移項すると、 $y = 0.2376 - x$ 。 $x = 0.10001 \text{ g} = 42.09\%$  マロン酸。塩化アニリニウムは 57.91%。

7-D. 反応式は  $SCN^- + Cu^+ \rightarrow CuSCN(s)$ 。当量点は、 $Cu^+$  のモル数 =  $SCN^-$  のモル数のとき、つまり  $V_e = 100.0 \text{ mL}$  である。当量点前では、過剰の  $SCN^-$  が溶液中に存在する。

$SCN^-$  のモル濃度を計算し、 $[Cu^+] = K_{sp}/[SCN^-]$  の関係から  $[Cu^+]$  を求める。たとえば、 $Cu^+$  0.10 mL が滴下されたときは、

$$[SCN^-] = \left(\frac{100.0 \text{ mL} - 0.10 \text{ mL}}{100.0 \text{ mL}}\right)(0.0800 \text{ M})\left(\frac{50.0 \text{ mL}}{50.1 \text{ mL}}\right)$$

$$= 7.98 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Cu^+] = 4.8 \times 10^{-15}/7.98 \times 10^{-2}$$

$$= 6.0 \times 10^{-14}$$

$$pCu^+ = 13.22$$

当量点では、 $[Cu^+][SCN^-] = x^2 = K_{sp} \Rightarrow x = [Cu^+] = 6.9 \times 10^{-8} \Rightarrow pCu^+ = 7.16$ 。

当量点後では、過剰の  $Cu^+$  が存在する。たとえば  $V = 101.0 \text{ mL}$  のとき、

$$[Cu^+] = (0.0400 \text{ M})\left(\frac{101.0 \text{ mL} - 100.0 \text{ mL}}{151.0 \text{ mL}}\right) = 2.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pCu^+ = 3.58$$

mL	pCu	mL	pCu	mL	pCu
0.10	13.22	75.0	12.22	100.0	7.16
10.0	13.10	95.0	11.46	100.1	4.57
25.0	12.92	99.0	10.75	101.0	3.58
50.0	12.62	99.9	9.75	110.0	2.60

7-E. AgBr の  $V_e$  は 23.66 mL。2.00, 10.00, 22.00, 23.00 mL では、AgBr が不十分に沈澱しており、 $Br^-$  は残っている。2.00 mL では、

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}(\text{for AgBr})}{[Br^-]}$$

$$= \frac{5.0 \times 10^{-13}}{\left(\frac{23.66 \text{ mL} - 2.00 \text{ mL}}{23.66 \text{ mL}}\right)\left(0.05000 \text{ M}\right)\left(\frac{40.00 \text{ mL}}{42.00 \text{ mL}}\right)}$$

残り割合      元の  $Br^-$  のモル濃度      希釈率

$$= 1.15 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 10.94$$

同様に求めると、

10.00 mL では、 $pAg^+ = 19.66$ 。

22.00 mL では、 $Ag^+ = 9.66$ 。

23.00 mL では、 $pAg^+ = 9.25$ 。

24.00, 30.00, 40.00 mL では、 $AgCl$  は沈澱しており、過剰の  $Cl^-$  が溶液中に存在する。

24.00 mL では、

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}(\text{for AgCl})}{[Cl^-]}$$

$$= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{\left(\frac{47.32 \text{ mL} - 24.00 \text{ mL}}{23.66 \text{ mL}}\right)\left(0.05000 \text{ M}\right)\left(\frac{40.00 \text{ mL}}{64.00 \text{ mL}}\right)}$$

$$= 5.8 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 8.23$$

同様に求めると、

30.00 mL では,  $pAg^+ = 8.07$ .

40.00 mL では,  $pAg^+ = 7.63$ .

第二当量点 (47.32 mL) では,  $[Ag^+] = [Cl^-]$  なので, 次式のように書くことができる.

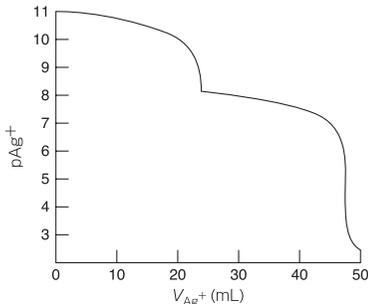
$$[Ag^+][Cl^-] = x^2 = K_{sp} \text{ (for AgCl)}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow pAg^+ = 4.87$$

50.00 mL では,  $Ag^+$  が (60 - 47.32) = 2.68 mL 過剰にある.

$$[Ag^+] = \left( \frac{2.68 \text{ mL}}{90.00 \text{ mL}} \right) (0.08454 \text{ M}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pAg^+ = 2.60$$



7-F. (a)  $I^-$  を沈殿するには  $Ag^+$  12.6 mL が,  $SCN^-$  を沈殿するには (27.7 - 12.6) = 15.1 mL が必要である.

$$\begin{aligned} [SCN^-] &= \frac{SCN^- \text{ と反応するのに必要な } Ag^+ \text{ のモル数}}{\text{最初の } SCN^- \text{ 体積}} \\ &= \frac{[27.7(\pm 0.3) - 12.6(\pm 0.4) \text{ mL}][0.0683(\pm 0.0001) \text{ M}]}{50.00(\pm 0.05) \text{ mL}} \\ &= \frac{[15.1(\pm 0.5)][0.0683(\pm 0.0001)]}{50.00(\pm 0.05)} \quad \text{(a)} \\ &= \frac{[15.1(\pm 3.31\%)] [0.0683(\pm 0.146\%)]}{50.00(\pm 0.100\%)} \\ &= 0.0206(\pm 0.0007) \text{ M} \end{aligned}$$

(a) の説明では, 体積の単位を L ではなく mL で表すことにした. 計算中に単位が一貫して約分される場合, このやり方が使える. すべての体積を L で計算しても答えは同じになる.

$$(b) [SCN^-](\pm 4.0\%) =$$

$$\frac{[27.7(\pm 0.3) - 12.6(\pm ?)] [0.0683(\pm 0.0001)]}{50.00(\pm 0.05)}$$

15.1 mL 中の誤差を  $y\%$  と置くと,

$$(4.0\%)^2 = (y\%)^2 + (0.146\%)^2 + (0.100\%)^2$$

$$\Rightarrow y = 4.00\% = 0.603 \text{ mL}$$

$$27.7(\pm 0.3) - 12.6(\pm ?) = 15.1(\pm 0.603)$$

$$\Rightarrow 0.3^2 + ?^2 = 0.603^2 \Rightarrow ? = 0.5 \text{ mL}$$

### 8章

$$8-A. (a) \mu = \frac{1}{2} ([K^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot (-1)^2) = 0.2 \text{ mM}$$

$$(b) \mu = \frac{1}{2} ([Cs^+] \cdot 1^2 + [CrO_4^{2-}] \cdot (-2)^2)$$

$$= \frac{1}{2} ([0.4] \cdot 1 + [0.2] \cdot 4) = 0.6 \text{ mM}$$

$$(c) \mu = \frac{1}{2} ([Mg^{2+}] \cdot 2^2 + [Cl^-] \cdot (-1)^2 + [Al^{3+}] \cdot 3^2)$$

$$= \frac{1}{2} ([0.2] \cdot 4 + [0.4 + 0.9] \cdot 1 + [0.3] \cdot 9) = 2.4 \text{ mM}$$

$\uparrow$   $\uparrow$   
 $MgCl_2$  由来  $AlCl_3$  由来

8-B. 0.0050 M  $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+Br^-$  に 0.0050 M  $(CH_3)_4N^+Cl^-$  を足して,  $\mu = 0.010 \text{ M}$ . イオンサイズは  $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$  は 800 pm.  $\alpha = 800 \text{ pm}$ , イオン電荷が  $\pm 1$  のとき,  $\mu = 0.01 \text{ M}$ ,  $\gamma = 0.912$ .

8-C.  $AgSCN$  の溶解度は無視できると仮定した場合,  $KSCN$  は  $\mu = 0.060 \text{ M}$ .

$$K_{sp} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+} [SCN^-] \gamma_{SCN^-} = 1.1 \times 10^{-12}$$

$\mu = 0.060 \text{ M}$  のときの活量係数は,  $\gamma_{Ag^+} = 0.79$ ,  $\gamma_{SCN^-} = 0.80$ .

$$K_{sp} = [Ag^+] (0.79) [0.060] (0.80) = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 2.9 \times 10^{-11} \text{ M}$$

8-D. 0.005 M のイオン強度は,  $\gamma_{H^+} = 0.86$  and  $\gamma_{OH^-} = 0.81$ .

$$[H^+] \gamma_{H^+} [OH^-] \gamma_{OH^-} = (x) (0.86) (x) (0.81) = 1.0 \times 10^{-14} \Rightarrow$$

$$x = [H^+] = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M. pH} = -\log[(1.2 \times 10^{-7}) (0.86)] = 6.99.$$

8-E. (a)  $I^-$  のモル数 =  $2(Hg_2^{2+}$  のモル数)

$$(V_e) (0.100 \text{ M}) = 2(40.0 \text{ mL}) (0.0400 \text{ M}) \Rightarrow V_e = 32.0 \text{ mL}$$

(b) 事実上すべての  $Hg_2^{2+}$  が 3.20 mmol の  $I_2$  と沈殿している.

溶液中に残っているイオンは,

$$[NO_3^-] = \frac{3.20 \text{ mmol}}{100.0 \text{ mL}} = 0.0320 \text{ M}$$

$$[I^-] = \frac{2.80 \text{ mmol}}{100.0 \text{ mL}} = 0.0280 \text{ M}$$

$$[K^+] = \frac{6.00 \text{ mmol}}{100.0 \text{ mL}} = 0.0600 \text{ M}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = 0.0600 \text{ M}$$

$$(c) \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}} = K_{sp} / \mathcal{A}_{I^-}^2 = K_{sp} / [I^-]^2 \gamma_{I^-}^2$$

$$= 4.6 \times 10^{-29} / (0.0280)^2 (0.795)^2 = 9.3 \times 10^{-26}$$

$$\Rightarrow pHg_2^{2+} = -\log \mathcal{A}_{Hg_2^{2+}} = 25.03$$

8-F. (a)  $[Cl^-] = 2[Ca^{2+}]$

$$(b) \frac{[Cl^-] + [CaCl^+]}{\text{Cl}^- \text{ を含む化学種}} = 2 \frac{[Ca^{2+}] + [CaCl^+] + [CaOH^+]}{\text{Ca}^{2+} \text{ を含む化学種}}$$

$$(c) [Cl^-] + [OH^-] = 2[Ca^{2+}] + [CaCl^+] + [CaOH^+] + [H^+]$$

8-G. 電荷均衡:

$$[F^-] + [HF_2^-] + [OH^-] = 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaF^+] + [H^+]$$

質量均衡:  $CaF_2$  は, 1 mol の Ca に対して 2 mol の F を生じる.

$$[F^-] + [CaF^+] + 2[CaF_2(aq)] + [HF] + 2[HF_2^-]$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{F^- \text{ を含む化学種}}$

$$= 2 \frac{[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaF^+] + [CaF_2(aq)]}{Ca^{2+} \text{ を含む化学種}}$$

8-H. 電荷均衡:

$$2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [H^+]$$

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Manganese hydroxide equilibria							
2	1. Estimate pMn in cell B8							
3	2. Use Solver to adjust B8 to minimize sum in cell H15							
4	Ionic strength							
5	$\mu$	0.1	fixed			Extended	Activity	
6				Size		Hückel	coefficient	
7	Species	pC	C (M)	$\alpha$ (pm)	Charge	log $\gamma$	$\gamma$	
8	Mn <sup>2+</sup>	4.271737	5.349E-05	600	2	-3.977E-01	4.002E-01	
9	OH <sup>-</sup>		1.130E-04	350	-1	-1.183E-01	7.615E-01	
10	MnOH <sup>+</sup>		6.016E-06	400	1	-1.140E-01	7.691E-01	
11	H <sup>+</sup>		1.408E-10	900	1	-8.343E-02	8.252E-01	
12								
13	pK <sub>sp</sub> =	12.80	K <sub>sp</sub> =	1.58E-13	Charge balance:			b <sub>i</sub>
14	pK <sub>1</sub> =	-3.40	K <sub>1</sub> =	2.51E+03	b <sub>1</sub> = 0 = 2[Mn <sup>2+</sup> ] + [MnOH <sup>+</sup> ] + [H <sup>+</sup> ] - [OH <sup>-</sup> ] =			-3.66E-15
15	pK <sub>w</sub> =	14.00	K <sub>w</sub> =	1.00E-14			$\sum b_i^2 =$	1.34E-29
16							H14 = 2*C8+C10+C11-C9	
17	Ion size estimates:							H15 = H14^2
18	MnOH <sup>+</sup> size ≈ 400 pm							C8 = 10^-E8
19							C9 = SQRT(D13/(C8*G8))/G9	
20	Initial values:							C10 = D14*C8*G8*C9*G9/G10
21	pMn =		4				C11 = D15/(C9*G9*G11)	
22						F8 = -0.51*E8^2*SQRT(\$B\$5)/(1+D8*SQRT(\$B\$5)/305)		
23							G8 = 10^-F8	

練習問題 8-I(a) のスプレッドシート

= [CaPO<sub>4</sub><sup>-</sup>] + 3[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] + 2[HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] + [OH<sup>-</sup>]  
 質量均衡：カルシウム化学種とリン酸化学種は 2 : 3 の割合で釣り合う。

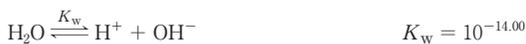
$$2\{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaPO}_4^-]\}$$

カルシウムを含む化学種

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

カルシウムを含む化学種

8-I. (a) 適切な反応：



電荷均衡：2[Mn<sup>2+</sup>] + [MnOH<sup>+</sup>] + [H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>]

質量均衡：

$$[\text{OH}^-] + [\text{MnOH}^+] = 2\{[\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnOH}^+]\} + [\text{H}^+]$$

OH<sup>-</sup>を含む化学種                      Mn<sup>2+</sup>を含む化学種

(質量均衡は電荷均衡と等しくなる.)

平衡定数の式：

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mn}^{2+}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}[\text{OH}^-]^2\gamma_{\text{OH}^-}$$

$$K_1 = \frac{[\text{MnOH}^+]\gamma_{\text{MnOH}^+}}{[\text{Mn}^{2+}]\gamma_{\text{Mn}^{2+}}[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}}$$

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

K<sub>sp</sub> の平衡から pMn<sup>2+</sup> = 4 として、濃度を (未知数) - (平衡数) = 4 - 3 = 1 と見積る必要がある。セル B5 では μ は 0.1 M に固定されているが、スプレッドシートは本書内の Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解度と同じ形式である。セル B8 で値を変え、セル H15 で

最小化されたソルバー実行後の濃度は、セル C8 : C11 に表される。

(b) スプレッドシートは、セル B5 の式が “= 0.5\*(E8^2\*C81E9^2\*C91E10^2\*C101E11^2\*C11)” であることを除いて、(a) と同じである。ソルバーは [Mn<sup>2+</sup>] = 3.30 × 10<sup>-5</sup>, [MnOH<sup>+</sup>] = 5.68 × 10<sup>-6</sup>, [OH<sup>-</sup>] = 7.18 × 10<sup>-5</sup>, [H<sup>+</sup>] = 1.43 × 10<sup>-10</sup>, μ = 1.05 × 10<sup>-4</sup> M.

(c) Na<sup>+</sup> と ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> は、Mn<sup>2+</sup> と OH<sup>-</sup> の引力を小さくするイオン雰囲気をつくる。したがって、係数 (5.35 × 10<sup>-5</sup> M)/(3.30 × 10<sup>-5</sup> M) = 1.6 により Mn(OH)<sub>2</sub> の溶解度が増加する。

### 9 章

9-A. pH = -log  $\mathcal{A}_{\text{H}^+}$ . But  $\mathcal{A}_{\text{H}^+}\mathcal{A}_{\text{OH}^-} = K_w \Rightarrow \mathcal{A}_{\text{H}^+} = K_w/\mathcal{A}_{\text{OH}^-}$ . 1.0 × 10<sup>-2</sup> M NaOH において [OH<sup>-</sup>] = 1.0 × 10<sup>-2</sup> M,  $\gamma_{\text{OH}^-} = 0.900$ .

(表 8-1, μ = 0.010 M)

$$\mathcal{A}_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]\gamma_{\text{OH}^-}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{(1.0 \times 10^{-2})(0.900)} = 1.11 \times 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = -\log \mathcal{A}_{\text{H}^+} = 11.95$$

9-B. (a) 電荷均衡：[H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] + [Br<sup>-</sup>]

質量均衡：[Br<sup>-</sup>] = 1.0 × 10<sup>-8</sup> M

平衡式：[H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>] = K<sub>w</sub>

[H<sup>+</sup>] = x, [Br<sup>-</sup>] = 1.0 × 10<sup>-8</sup> M と設定し、電荷均衡より [OH<sup>-</sup>] = x - 1.0 × 10<sup>-8</sup>. この値を K<sub>w</sub> 平衡に代入すると、(x)(x - 1.0 × 10<sup>-8</sup>) = 1.0 × 10<sup>-14</sup>

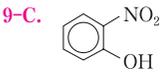
$\Rightarrow x = 1.0_5 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6.98.$

(b) 電荷均衡:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$

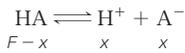
質量均衡:  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$

平衡式:  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$

前に,  $[\text{H}^+] = x$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$  と設定し, 電荷均衡より  $[\text{OH}^-] = x - 2.0 \times 10^{-8}$ .  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (x)[x - (2.0 \times 10^{-8})] = 1.0 \times 10^{-14} \Rightarrow x = 1.10 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6.96.$



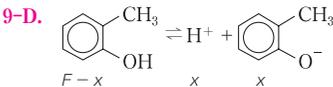
$$F_{\text{HA}}(\text{式量濃度}) = \frac{1.23 \text{ g}/(139.11 \text{ g/mol})}{0.250 \text{ L}} = 0.0354 \text{ M}$$



$$\frac{x^2}{0.0354 - x} = 5.89 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\Rightarrow x \approx \sqrt{(0.0354)(5.89 \times 10^{-8})} = 4.57 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log x = 4.34$$



$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6.9 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow [\text{A}^-] = 6.9 \times 10^{-7} \text{ M},$$

$$[\text{HA}] = 0.010 - [\text{H}^+] = 0.010.$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(6.9 \times 10^{-7})^2}{0.010} = 4.8 \times 10^{-11}$$

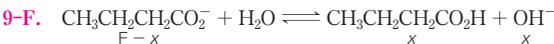
$$\Rightarrow \text{p}K_a = 10.32$$

9-E.  $[\text{HA}] \rightarrow 0$ ,  $\text{pH} \rightarrow 7$ .  $\text{pH} = 7$  と仮定して,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \Rightarrow [\text{A}^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}[\text{HA}] = \frac{10^{-5.00}}{10^{-7.00}}[\text{HA}] = 100[\text{HA}]$$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{100[\text{HA}]}{[\text{HA}] + 100[\text{HA}]} = \frac{100}{101} = 99\%$$

$\text{p}K_a = 9.00$  なので,  $\alpha = 0.99\%$  となる.

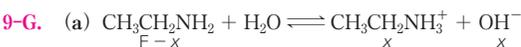


$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 6.58 \times 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = \frac{x^2}{0.050 - x} = K_b$$

$$\Rightarrow x \approx \sqrt{(0.050)(6.58 \times 10^{-10})} = 5.74 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8.76$$



なぜなら  $\text{pH} = 11.82$ ,  $[\text{OH}^-] = K_w/10^{-\text{pH}} = 6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$

$= [\text{BH}^+].$

$$[\text{B}] = F - x = F - [\text{OH}^-] = 0.093 \text{ M}.$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{(6.6 \times 10^{-3})^2}{0.093} = 4.7 \times 10^{-4}$$



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2.1 \times 10^{-11}$$

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 1.4_5 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5.84$$

9-H.

化合物	$\text{p}K_a$ (共役酸)
アンモニア	9.24
アニリン	4.60
ヒドラジン	8.02
ピリジン	5.20

←  $\text{p}K_a$  が  $\text{pH} 9.00$  に最も近いので, 最適.

ほかの化合物を用いて問題があるとしよう. たとえば, 正確な  $\text{p}K_a$  をもっているとしよう. ヒドラジンは強い還元剤であり, 毒性が強く, きわめて不安定で, 反応性が高い. ピリジンは可燃性が高く, 臭く, いくらか毒性がある.

9-I.  $\text{pH} = 4.25 + \log 0.75 = 4.13$

9-J. (a)  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$

$$= 8.04 + \log \frac{[(1.00 \text{ g})/(74.08 \text{ g/mol})]}{[(1.00 \text{ g})/(110.54 \text{ g/mol})]} = 8.21$$

(b)  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol B}}{\text{mol BH}^+}$

$$8.00 = 8.04 + \log \frac{\text{mol B}}{(1.00 \text{ g})/(110.54 \text{ g/mol})}$$

$$\Rightarrow \text{mol B} = 0.00825 = 0.611 \text{ g (グリシニアミド)}$$

(c)

	B	+	H <sup>+</sup>	→	BH <sup>+</sup>
最初のモル数	0.013499		0.000500		0.009046
最後のモル数	0.012999		—		0.009546

$$\text{pH} = 8.04 + \log\left(\frac{0.012999}{0.009546}\right) = 8.17$$

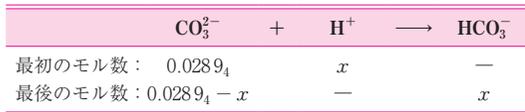
(d)

	BH <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>	→	B
最初のモル数	0.009546		0.001000		0.012999
最後のモル数	0.008546		—		0.013999

$$\text{pH} = 8.04 + \log\left(\frac{0.013999}{0.008546}\right) = 8.25$$

(e) (a) を含む溶液は 9.046 mol のグリシニアミドヒドロ塩化物と 13.499 mmol のグリシニアミドを含む. ここで, 9.046 mmol

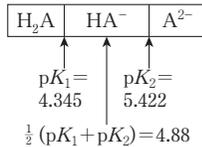




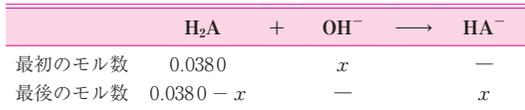
$$10.00 = 10.329 + \log \frac{0.0289_4 - x}{x} \Rightarrow x = 0.0197 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{体積} = \frac{0.0197 \text{ mol}}{0.320 \text{ M}} = 61.6 \text{ mL}$$

10-C.



上の  $pK_1$  より pH 4.40. pH =  $pK_1$  では,  $\text{H}_2\text{A} : \text{HA}^- = 1 : 1$  で混合されている.  $\text{H}_2\text{A}$  を  $\text{HA}^-$  に変換するためには十分な KOH を加えなければならない, つくられた混合物の pH は 4.40 である.  $5.02 \text{ g } \text{H}_2\text{A} / (132.11 \text{ g/mol}) = 0.038 \text{ mol } \text{H}_2\text{A}$ .



$$\text{pH} = pK_1 + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$4.40 = 4.345 + \log \frac{x}{0.0380 - x} \Rightarrow x = 0.0202 \text{ mol}$$

KOH の体積 =  $(0.0202 \text{ mol}) / (0.800 \text{ M}) = 25.2 \text{ mL}$ .

10-D. (a) グルタミンの三つの化学種を  $\text{H}_2\text{G}^+$ , HG,  $\text{G}^-$  とする. HG では,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0.010) + K_1 K_w}{K_1 + 0.010}} = 1.9_8 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5.70$$

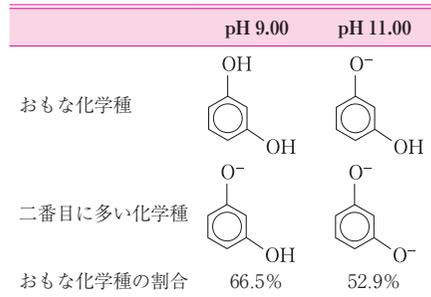
(b) システインの四つの化学種を  $\text{H}_3\text{C}^+$ ,  $\text{H}_2\text{C}$ ,  $\text{HC}^-$ ,  $\text{C}^{2-}$  とする.  $\text{HC}^-$  では,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 (0.010) + K_2 K_w}{K_2 + 0.010}} = 2.8_9 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9.54$$

(c) アルギニンの四つの化学種を  $\text{H}_3\text{A}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^+$ , HA,  $\text{A}^-$  とする. HA では,

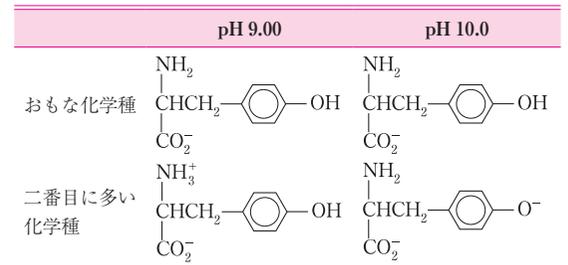
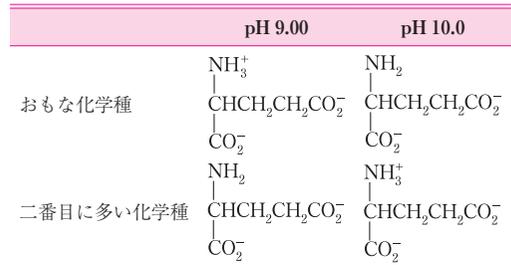
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 (0.010) + K_2 K_w}{K_2 + 0.010}} = 4.2_8 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 10.37$$

10-E.



おもな化学種の割合は,  $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$  (式 10-19, pH 9.00) と  $\alpha_{\text{HA}^-}$  (式 10-20, pH 11.00) の式で求められた.

10-F.



10-G. 等イオン pH は, 純粋な中性リジンの溶液の pH で,



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 F + K_2 K_w}{K_2 + F}} \Rightarrow \text{pH} = 9.93$$

10-H. 等電点は  $\frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \approx 9.95$  に近いことが知られている. この pH では,  $\text{H}_3\text{L}^{2+}$  形のリジンの割合は無視できる. したがって, 等電点  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 9.95$  の式が適用され, 電気的中性条件は  $[\text{H}_2\text{L}^+] = [\text{L}^-]$  に減少する.

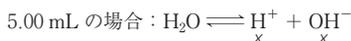
11章

11-A. 滴定反応は  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ .  $V_e = 5.00 \text{ mL}$ . 三つの代表的な計算は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} 1.00 \text{ mL の場合: } [\text{OH}^-] &= \left(\frac{4.00 \text{ mL}}{5.00 \text{ mL}}\right)(0.0100 \text{ M}) - \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{51.00 \text{ mL}}\right) \\ &= 0.00784 \text{ M} \end{aligned}$$

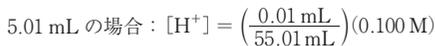
14 練習問題の答え

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]}\right) = 11.89$$



$$x^2 = K_w \Rightarrow x = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

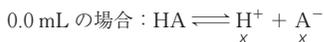
$$\text{pH} = -\log x = 7.00$$



$$= 1.82 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4.74$$

$V_e$ (mL)	pH	$V_e$	pH	$V_e$	pH
0.00	12.00	4.50	10.96	5.10	3.74
1.00	11.89	4.90	10.26	5.50	3.05
2.00	11.76	4.99	9.26	6.00	2.75
3.00	11.58	5.00	7.00	8.00	2.29
4.00	11.27	5.01	4.74	10.00	2.08

11-B. 滴定反応は、 $\text{HCO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  と  $V_e = 50.0 \text{ mL}$  である。ギ酸では、 $K_a = 1.80 \times 10^{-4}$ 。四つの代表的な計算は次式で与えられる。

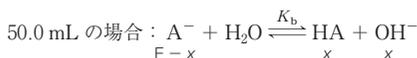


$$\frac{x^2}{0.0050 - x} = K_a \Rightarrow x = 2.91 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.54$$

48.0 mL の場合：

	HA	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{A}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
最初：	50		48		—		—
最後：	2		—		48		48

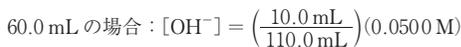
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) = 3.744 + \log\left(\frac{48.0}{2.0}\right) = 5.12$$



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad F = \left(\frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right)(0.05 \text{ M})$$

$$\frac{x^2}{0.0250 - x} = 5.56 \times 10^{-11} \Rightarrow x = 1.18 \times 10^{-6} \text{ M}$$

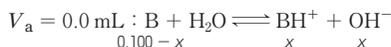
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 8.07$$



$$= 4.55 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 11.66$$

$V_b$ (mL)	pH	$V_b$	pH	$V_b$	pH
0.0	2.54	45.0	4.70	50.5	10.40
10.0	3.14	48.0	5.12	51.0	10.69
20.0	3.57	49.0	5.43	52.0	10.99
25.0	3.74	49.5	5.74	55.0	11.38
30.0	3.92	50.0	8.07	60.0	11.66
40.0	4.35				

11-C. 滴定反応は、 $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$  と  $V_e = 50.0 \text{ mL}$ 。代表的な計算：



$$\frac{x^2}{0.100 - x} = 2.6 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 5.09 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 10.71$$

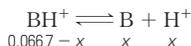
$V_a = 20.0 \text{ mL} :$

	B	+	$\text{H}^+$	$\rightarrow$	$\text{BH}^+$
最初	50.0		20.0		—
最後	30.0		—		20.0

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{for } \text{BH}^+) + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right) = 8.41 + \log\left(\frac{30.0}{20.0}\right) = 8.59$$

$V_a = V_c = 20.0 \text{ mL} :$  すべての B は共役酸  $\text{BH}^+$  へと変換される。 $\text{BH}^+$  の式量濃度は  $(100 \text{ mL}/150 \text{ mL})(0.100 \text{ M}) = 0.0667 \text{ M}$ 。

pH は次の反応式で決まる。



$$\frac{x^2}{0.0667 - x} = K_a = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow x = 1.60 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4.80$$

$V_a = 51.0 \text{ mL} :$  過剰にある  $\text{H}^+ :$

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{1.0 \text{ mL}}{151.0 \text{ mL}}\right)(0.200 \text{ M}) = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.88$$

$V_a$ (mL)	pH	$V_a$	pH	$V_a$	pH
0.0	10.71	30.0	8.23	50.0	4.80
10.0	9.01	40.0	7.81	50.1	3.88
20.0	8.59	49.0	6.72	51.0	2.88
25.0	8.41	49.9	5.71	60.0	1.90

11-D.



当量点は 25.0 mL と 50.0 mL である。マロン酸  $\text{H}_2\text{M}$  を示す。

同様に  $K_{a1} = 1.42 \times 10^{-3}$  and  $K_{a2} = 2.01 \times 10^{-6}$ 。



$$\frac{x^2}{0.0500 - x} = K_1 \Rightarrow x = 7.75 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.11$$

8.0 mL の場合：

	$\text{H}_2\text{M}$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{HM}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
最初	25		8		—		—
最後	17		—		8		—

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log\left(\frac{[\text{HM}^-]}{[\text{H}_2\text{M}]}\right) = 2.847 + \log\left(\frac{8}{17}\right) = 2.52$$

12.5 mL の場合： $V_b = \frac{1}{2} V_e \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_1 = 2.85$

19.3 mL の場合：

	H <sub>2</sub> M	+	OH <sup>-</sup>	→	HM <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
最初	25		19.3		—		—
最後	5.7		—		19.3		—

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{19.3}{5.7} = 3.38$$

25.0 mL の場合：V<sub>e</sub> では、H<sub>2</sub>M は HM<sup>-</sup> に変換される。

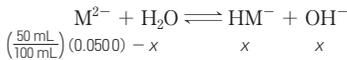
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}}$$

ただし、 $F = \left(\frac{50}{75}\right)(0.0500 \text{ M}) = 0.0333 \text{ M}$ 。

$$[\text{H}^+] = 5.23 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4.28$$

37.5 mL の場合：V<sub>b</sub> =  $\frac{2}{3}$  V<sub>e</sub> ⇒ pH = pK<sub>2</sub> = 5.70

50.0 mL の場合：2V<sub>e</sub> では、H<sub>2</sub>M は M<sup>2-</sup> に変換される。

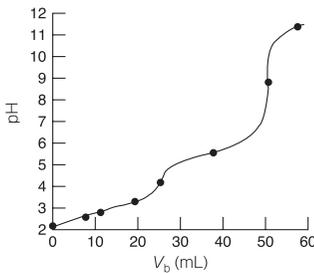


$$\frac{\left(\frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right)(0.0500) - x}{0.0250 - x} = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} \Rightarrow x = 1.12 \times 10^{-5} \text{ M}$$

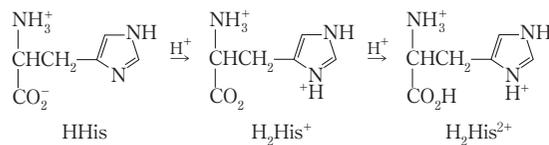
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9.05$$

56.3 mL の場合：過剰な NaOH が 6.3 mL ある。

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{6.3 \text{ mL}}{106.3 \text{ mL}}\right)(0.100 \text{ M}) = 5.93 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 11.77$$



11-E.



当量点は 25.0 と 50.0 mL である。

0 mL の場合：HHis は三塩基酸 H<sub>3</sub>His<sup>2+</sup> から生じる第二中間体である。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 (0.0500) + K_2 K_w}{K_2 + (0.0500)}} = 2.37 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7.62$$

4.0 mL の場合：

	HHis	+	H <sup>+</sup>	→	H <sub>2</sub> His <sup>+</sup>
最初	25		4		—
最後	21		—		4

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{21}{4} = 6.69$$

12.5 mL の場合：pH = pK<sub>2</sub> = 5.97

25.0 mL の場合：ヒスチジンは式量濃度  $F = \left(\frac{25 \text{ mL}}{50 \text{ mL}}\right)(0.0500 \text{ M}) = 0.0250 \text{ M}$  のとき H<sub>2</sub>His<sup>+</sup> に変換されている。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}} = 1.16 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3.94$$

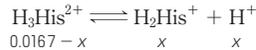
26.0 mL の場合：

	H <sub>2</sub> His <sup>+</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	H <sub>3</sub> His <sup>2+</sup>
最初	25		1		—
最後	24		—		1

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{24}{1} = 2.98$$

ヒスチジンが HCl と完全に反応するという近似は、20~50 mL を分解する。もし表 11-5 の滴定方程式を用いると、V<sub>a</sub> = 26.0 mL の場合、pH = 2.98 ではなく 3.28 と求められる。

50.0 mL の場合：ヒスチジンは式量濃度  $F = \left(\frac{25 \text{ mL}}{75 \text{ mL}}\right)(0.0500 \text{ M}) = 0.0167 \text{ M}$  のとき H<sub>3</sub>His<sup>2+</sup> に変換されている。



$$\frac{x^2}{0.0167 - x} = K_1 = 10^{-16} \Rightarrow 0.0115 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1.94$$

あるいは、K<sub>1</sub> = 10<sup>-16</sup> ではなく K<sub>1</sub> = 0.03 を用いると、x = 0.0119 M、pH = 1.92 が求められる。この問題を解く際に用いた二つの方法は妥当であり、答えは K<sub>1</sub> の不確かさの範囲に含まれる。

11-F. 図 10-1：プロモチモールブルー 青色 → 黄色

図 10-2：チモールブルー：黄色 → 青色

図 10-3：チモールフタレイン：無色 → 青色

11-G. 滴定反応は HA + OH<sup>-</sup> → A<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O。1 mol の HA と反応するには 1 mol の NaOH が必要である。したがって、当量点における A<sup>-</sup> の式量濃度は、

$$\left(\frac{27.63}{127.63}\right) \times (0.09381) = 0.02031 \text{ M}$$

NaOH の 希釈係数                      NaOH の 最初の濃度

pH は 10.99 のとき、[OH<sup>-</sup>] = 9.77 × 10<sup>-4</sup> M なので、次式で求められる。



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{(9.77 \times 10^{-4})^2}{0.02031 - (9.77 \times 10^{-4})} = 4.94 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 2.03 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_a = 9.69$$

19.47 mL では,

	HA	+	OH <sup>-</sup>	→	A <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
最初	27.63		19.47		—		—
最後	8.16		—		19.47		—

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9.69 + \log \frac{19.47}{8.16} = 10.07$$

**11-H.**  $V_b = 1/2V_e$ .  $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = 0.033 \text{ M}$  (NaOH による希釈を補正すると). 同様に  $[\text{Na}^+] = 0.033 \text{ M}$  となる. イオン強度は  $0.033 \text{ M}$  である.

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-] \gamma_{\text{A}^-}}{[\text{HA}] \gamma_{\text{HA}}} \\ &= 4.62 - \log \frac{(0.0333)(0.854)}{(0.0333)(1.00)} = 4.69 \end{aligned}$$

A<sup>-</sup> の活量係数は表 8-1 に挿入されている.

**11-I.** (a) 微分係数は, 次のスプレッドシートに示されている. 最初の微分グラフは, 最大値が 119 mL に近い. 図 11-7 では, 二番目の微分グラフは 118.9 μL の終点をもつ.

(b) スプレッドシートにおけるカラム G は,  $V_b(10^{-\text{pH}})$  を与える.  $V_b(10^{-\text{pH}})$  対  $V_b$  のグラフは, 113 から 117 μL までの点は, 傾き  $-1.178 \times 10^6$  で切片 (終点) 118.7 μL の直線を与える.

**11-J.** (a) 当量点後の pH 9.6 では, 過剰な体積 V は次式で与えられる.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.4} = (0.1000 \text{ M}) \frac{V}{50.00 + 10.00 + V}$$

$$\Rightarrow V = 0.024 \text{ mL}$$

(b) 当量点前の pH 8.8 :

$$8.8 = 6.27 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 339$$

滴定反応	HA	+	OH <sup>-</sup>	→	A <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
相対的な最初の量	10		V		—		—
相対的な最後の量	10 - V		—		V		—

比  $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 339$  に到達するために,  $V/(10 - V) = 339$  とする.  $\Rightarrow V = 9.97 \text{ mL}$

指示薬誤差は  $10 - 9.97 = 0.03 \text{ mL}$

**11-K.** (a)  $A = 2080[\text{HIn}] + 14200[\text{In}^-]$

(b)  $[\text{HIn}] = x$ ;  $[\text{In}^-] = 1.84 \times 10^{-4} - x$

$$A = 0.868 = 2080x + 14200(1.84 \times 10^{-4} - x)$$

$$\Rightarrow x = 1.44 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \\ &= 6.23 - \log \frac{(1.84 \times 10^{-4}) - (1.44 \times 10^{-4})}{(1.44 \times 10^{-4})} = 6.79 \end{aligned}$$

## 12章

**12-A.** 第一の反応に  $\text{K}^+$  が 1 mol 入るたびに, 第二の反応において 4 mol の EDTA が生じる.

EDTA のモル数 = 滴定で使用される  $\text{Zn}^{2+}$  のモル数

$$\begin{aligned} [\text{K}^+] &= \frac{\frac{1}{4} (\text{Zn}^{2+} \text{ のモル数})}{\text{元の試料の体積}} \\ &= \frac{\frac{1}{4} [28.73 (\pm 0.03) \text{ mL}] [0.0437 (\pm 0.0001) \text{ M}]}{250.0 (\pm 0.1) \text{ mL}} \\ &= \frac{\left[ \frac{1}{4} (\pm 0\%) \right] [28.73 (\pm 0.104\%) ] [0.0437 (\pm 0.229\%)]}{250.0 (\pm 0.0400\%)} \\ &= 1.256 (\pm 0.255\%) \times 10^{-3} \text{ M} = 1.256 (\pm 0.003) \text{ mM} \end{aligned}$$

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Solubility of AgCN							
2								
3	$\text{p}K_{\text{sp}} =$	15.66		$K_{\text{sp}} =$	2.2E-16		$K_w =$	1.00E-14
4	$\text{p}K_{\text{HCN}} =$	9.21		$K_{\text{HCN}} =$	6.2E-10			
5	$\text{p}K_{\text{Ag}} =$	12.00		$K_{\text{Ag}} =$	1.0E-12			
6								Net
7	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{CN}^-]$	$[\text{HCN}]$	$[\text{AgOH}]$	$[\text{OH}^-]$	charge
8	0	1.0E+00	6.0E-04	3.7E-13	6.0E-04	6.0E-16	1.00E-14	1.0E+00
9	2	1.0E-02	6.0E-05	3.7E-12	6.0E-05	6.0E-15	1.00E-12	1.0E-02
10	4	1.0E-04	6.0E-06	3.7E-11	6.0E-06	6.0E-14	1.00E-10	1.1E-04
11	6	1.0E-06	6.0E-07	3.7E-10	6.0E-07	6.0E-13	1.00E-08	1.6E-06
12	7.28	5.3E-08	1.4E-07	1.6E-09	1.4E-07	2.6E-12	1.89E-07	3.7E-21
13	8	1.0E-08	6.1E-08	3.6E-09	5.8E-08	6.1E-12	1.00E-06	-9.3E-07
14	10	1.0E-10	1.6E-08	1.4E-08	2.2E-09	1.6E-10	1.00E-04	-1.0E-04
15	12	1.0E-12	1.0E-08	2.1E-08	3.4E-11	1.0E-08	1.00E-02	-1.0E-02
16	14	1.0E-14	1.5E-09	1.5E-07	2.4E-12	1.5E-07	1.00E+00	-1.0E+00
17								
18	$B8 = 10^{-A8}$		$D8 = \$E\$3/C8$		$E8 = B8 * D8 / \$E\$4$		$F8 = \$E\$5 * C8 / B8$	
19	$C8 = \text{SQRT}(\$E\$3 * (\$E\$4 + B8) * (B8) / (\$E\$4 * (B8 + \$E\$5)))$							
20	$G8 = \$H\$3/B8$		$H8 = B8 + C8 - D8 - G8$					

練習問題 11-1(a) のスプレッドシート

12-B. 25.00 mL 中における  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  の総モル数は、  
 $(16.06 \text{ mL}) \times (0.05083 \text{ M}) = 0.8163 \text{ mmol}$

第二滴定：

使用された EDTA (mmol) :  $(25.00 \text{ mL}) (0.05083 \text{ M}) = 1.2708$

必要な  $\text{Pb}^{2+}$  (mmol) :  $(19.77 \text{ mL}) (0.01883 \text{ M}) = \frac{0.3723}{0.8985}$

存在する  $\text{Fe}^{3+}$  (mmol) : (差)  $\frac{0.8985}{0.8985}$

未知試料 50.0 mL が第二滴定中で使われるので、25.00 mL 中に含まれる  $\text{Fe}^{3+}$  は  $1/2(0.8985 \text{ mmol}) = 0.4492 \text{ mmol}$  となる。  
 25.00 mL に含まれる  $\text{Cu}^{2+}$  は  $0.8163 - 0.4492 = 0.3671 \text{ mmol}/25.00 \text{ mL} = 0.01468 \text{ M}$ 。

12-C. 遊離 EDTA の最後の濃度は [EDTA] として与えられるので、次のように表せる。

$$K'_f = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{EDTA}]} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (2.9 \times 10^{-7})(10^{18.78}) = 1.7_4 \times 10^{12}$$

代表的な計算：

0.1 mL の場合：

$$[\text{EDTA}] = \left( \frac{25.0 \text{ mL} - 0.1 \text{ mL}}{25.0 \text{ mL}} \right) (0.0400 \text{ M}) \left( \frac{50.0 \text{ mL}}{50.1 \text{ mL}} \right) = 0.0398 \text{ M}$$

$$[\text{CuY}^{2-}] = \left( \frac{0.1 \text{ mL}}{50.1 \text{ mL}} \right) (0.0800 \text{ M}) = 1.60 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{K'_f [\text{EDTA}]} = \frac{(1.60 \times 10^{-4} \text{ M})}{(1.7_4 \times 10^{12})(0.0398 \text{ M})} = 2.3 \times 10^{-15} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 14.64$$

25.0 mL の場合：

$$\text{CuY}^{2-} \text{ の式量濃度} = \left( \frac{25.0 \text{ mL}}{75.0 \text{ mL}} \right) (0.0800 \text{ M}) = 0.0267 \text{ M}$$

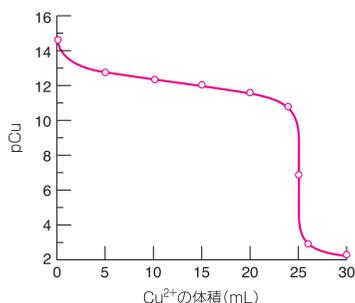
	$\text{Cu}^{2+}$	+	EDTA	$\rightleftharpoons$	$\text{CuY}^{2-}$
最初の濃度	—		—		0.0267
最後の濃度	$x$		$x$		$0.0267 - x$

$$\frac{0.0267 - x}{x^2} = 1.7_4 \times 10^{12} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 1.2_4 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 6.91$$

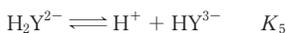
26.0 mL の場合：

$$[\text{Cu}^{2+}] = \left( \frac{1.0 \text{ mL}}{76.0 \text{ mL}} \right) (0.0800 \text{ M}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = 2.98$$

体積 (mL)	pCu <sup>2+</sup>	体積	pCu <sup>2+</sup>	体積	pCu <sup>2+</sup>
0.1	14.64	15.0	12.07	25.0	6.91
5.0	12.84	20.0	11.64	26.0	2.98
10.0	12.42	24.0	10.86	30.0	2.30



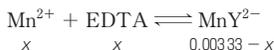
12-D.  $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$  と  $[\text{Y}^{4-}]$  の間の関係を求めると、それは総 EDTA と関係する：



$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Y}^{4-}]}{K_5 K_6} = \frac{[\text{H}^+]^2 \alpha_{Y^{4-}} [\text{EDTA}]}{K_5 K_6}$$

$[\text{H}^+] = 10^{-5.00} \text{ M}$ ,  $\alpha_{Y^{4-}} = 2.9 \times 10^{-7}$  の値を用い、 $[\text{EDTA}] = 1.24 \times 10^{-7} \text{ M}$  は、 $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

12-E. (a) 当量点に達するには、 $\text{Mn}^{2+}$  の体積に対して EDTA は 2 倍の体積を必要とする。当量点における  $\text{MnY}^{2-}$  の形式濃度は、 $\left(\frac{1}{3}\right)(0.0100 \text{ M}) = 0.00333 \text{ M}$  である。



$$\frac{0.00333 - x}{x^2} = \alpha_{Y^{4-}} K_f = (3.8 \times 10^{-4}) 10^{13.89} = 2.9 \times 10^{10} \Rightarrow x = [\text{Mn}^{2+}] = 3.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

(b) pH は定数である。なぜなら商  $[\text{H}_3\text{Y}^-]/[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$  は全滴定を通じて定数である。

$$\frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} = K_4$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_4} = \frac{10^{-7.00}}{10^{-2.69}} = 4.9 \times 10^{-5}$$

12-F.  $\text{CoY}^{2-}$  の  $K_f = 10^{16.45} = 2.8 \times 10^{16}$

$\alpha_{Y^{4-}} = 0.041$  (pH 9.00)

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2} = 6.8 \times 10^{-6}$$

(ただし、 $\beta_1 = K_1 = 10^{4.69}$  と  $\beta_2 = K_1 K_2 = 10^{7.15}$  を用いる)

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f = 1.1_6 \times 10^{15}$$

$$K'_f = \alpha_{\text{Co}^{2+}} \alpha_{Y^{4-}} K_f = 7.9 \times 10^9$$

0 mL の場合：

$$[\text{Co}^{2+}] = \alpha_{\text{Co}^{2+}} (1.00 \times 10^{-3} \text{ M}) = 6.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pCo}^{2+} = 8.17$$

1.00 mL の場合：

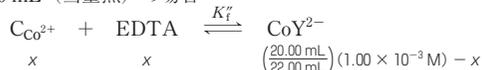
$$C_{\text{Co}^{2+}} = \left( \frac{1.00 \text{ mL}}{2.00 \text{ mL}} \right) (1.00 \times 10^{-3} \text{ M}) \left( \frac{20.00 \text{ mL}}{21.00 \text{ mL}} \right)$$

分数のまま      最初の濃度      希釈率

$$= 4.76 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \alpha_{\text{Co}^{2+}} C_{\text{Co}^{2+}} = 3.2 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pCo}^{2+} = 8.49$$

2.00 mL (当量点) の場合:



$$K_f' = \frac{9.09 \times 10^{-4} - x}{x^2} \Rightarrow x = 3.4 \times 10^{-7} \text{ M} = C_{\text{Co}^{2+}}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \alpha_{\text{Co}^{2+}} C_{\text{Co}^{2+}} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pCo}^{2+} = 11.64$$

3.00 mL の場合:

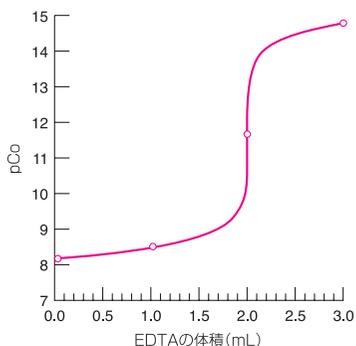
$$[\text{過剰な EDTA}] = \frac{1.00 \text{ mL}}{23.00 \text{ mL}} (1.00 \times 10^{-2} \text{ M}) = 4.35 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CoY}^{2-}] = \frac{20.00 \text{ mL}}{23.00 \text{ mL}} (1.00 \times 10^{-3} \text{ M}) = 8.70 \times 10^{-4} \text{ M}$$

[EDTA] と [CoY<sup>2-</sup>] は求めたので、 $K_f'$  を用いて [Co<sup>2+</sup>] を求める:

$$K_f' = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{EDTA}]} = \frac{[8.70 \times 10^{-4} \text{ M}]}{[\text{Co}^{2+}][4.35 \times 10^{-4} \text{ M}]}$$

$$\Rightarrow [\text{Co}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-15} \text{ M} \Rightarrow \text{pCo}^{2+} = 14.76$$



**12-G.** 0.120 M イミノ二酢酸 25.0 mL に含まれるモル数は 3.00 mmol で、0.0500 M Cu<sup>2+</sup> 25.0 mL に含まれるモル数は 1.25 mmol である。

	Cu <sup>2+</sup>	+	イミノ二酢酸	⇌	CuX <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
最初の mmol	1.25		3.00		—
最後の mmol	—		0.50		1.25

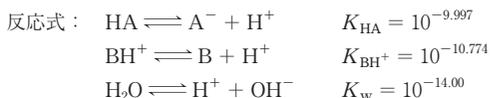
$$\frac{[\text{CuX}_2^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{X}^{2-}]^2} = K_f$$

$$\frac{[1.25 \text{ mmol}/50.0 \text{ mL}]}{[\text{Cu}^{2+}][(0.50 \text{ mmol}/50.0 \text{ mL})(4.6 \times 10^{-3})]^2} = 3.5 \times 10^{16}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 3.4 \times 10^{-10} \text{ M}$$

### 13章

**13-A.** ヒドロキシベンゼン (HA) は、 $\text{p}K_{\text{HA}} = 9.997$   
一塩基酸 BH<sup>+</sup> に由来するジメチルアミン (B) は、 $\text{p}K_{\text{BH}^+} = 10.774$



電荷均衡:  $[\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{Cl}^-]$

質量均衡:  $[\text{Cl}^-] = 0.015 \text{ M}$

$$[\text{BH}^+] + [\text{B}] = 0.030 \text{ M} \equiv F_B$$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0.010 \text{ M} \equiv F_A$$

七つの式と七つの化学種がある。

分率の式:

$$[\text{BH}^+] = \alpha_{\text{BH}^+} F_B = \frac{[\text{H}^+] F_B}{[\text{H}^+] + K_{\text{BH}^+}}$$

$$[\text{B}] = \alpha_B F_B = \frac{K_{\text{BH}^+} F_B}{[\text{H}^+] + K_{\text{BH}^+}}$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	Mixture of 0.010 M HA, 0.030 M B, and 0.015 M HCl									
2										
3	$F_A =$	0.010		$F_B =$	0.030		$[\text{Cl}^-] =$	0.015		
4	$\text{p}K_{\text{HA}} =$	9.997		$\text{p}K_{\text{BH}^+} =$	10.774		$\text{p}K_w =$	14.000		
5	$K_{\text{HA}} =$	1.01E-10		$K_{\text{BH}^+} =$	1.68E-11		$K_w =$	1.00E-14		
6										
7	Species in charge balance:						Other concentrations:			
8	$[\text{H}^+] =$	4.67E-11		$[\text{A}^-] =$	6.83E-03		$[\text{HA}] =$	3.17E-03		
9	$[\text{BH}^+] =$	2.20E-02		$[\text{Cl}^-] =$	0.015		$[\text{B}] =$	7.95E-03		
10				$[\text{OH}^-] =$	2.14E-04		$\text{pH} =$	10.331		
11							↑ initial value is a guess			
12	Positive charge minus negative charge				-4.92E-17	= B8+B9-E8-E9-E10				
13	Formulas:									
14	$B5 = 10^{\wedge} - B4$		$B8 = 10^{\wedge} - H10$		$H5 = 10^{\wedge} - H4$					
15	$E5 = 10^{\wedge} - E4$		$E10 = H5/B8$		$E9 = H3$					
16	$B9 = B8 * E3 / (B8 + E5)$				$E8 = B5 * B3 / (B8 + B5)$					
17	$H9 = E5 * E3 / (B8 + E5)$				$H8 = B8 * B3 / (B8 + B5)$					

$$[HA] = \alpha_{HA} F_A = \frac{[H^+]F_A}{[H^+] + K_{HA}}$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-} F_A = \frac{K_{HA} F_A}{[H^+] + K_{HA}}$$

電荷均衡を変える：

$$[H^+] + \alpha_{BH^+} F_B = K_w/[H^+] + \alpha_{A^-} F_A + [0.015 M] \quad (A)$$

セル H10 に最初の推定値を pH = 5 とし、スプレッドシートのソルバーを使って式 A の [H<sup>+</sup>] を解く。

ソルバーのオプションで、すべての方法のタブを選択する。制約条件の精度を 1E-15 とし、自動サイズ調整を使用し、最大時間を 100、反復回数を 200 とする。OK をクリックし、ソルバーのパラメーターウィンドウに戻り、目的のセルを E12、目標値を 0、変数セルの変更をセル H10 に設定する。解決をクリックすると、ソルバーはセル E12 の実効電荷がゼロに近い値を与える pH = 10.33 を求める。

**13-B.** 有効平衡定数 K' は次式で求められる。

$$K_{HA} = \frac{[A^-]\gamma_{A^-}[H^+]\gamma_{H^+}}{[HA]\gamma_{HA}} = 10^{-9.997}$$

$$K'_{HA} = K_{HA} \left( \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}} \right) = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$[HA] = \alpha_{HA} F_A = \frac{[H^+] F_A}{[H^+] + K'_{HA}}$$

$$[A^-] = \alpha_{A^-} F_A = \frac{K'_{HA} F_A}{[H^+] + K'_{HA}}$$

$$K_{BH^+} = \frac{[B]\gamma_B[H^+]\gamma_{H^+}}{[BH^+]\gamma_{BH^+}} = 10^{-10.774}$$

$$K'_{BH^+} = K_{BH^+} \left( \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B \gamma_{H^+}} \right) = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$[BH^+] = \alpha_{BH^+} F_B = \frac{[H^+] F_B}{[H^+] + K'_{BH^+}}$$

$$[B] = \alpha_B F_B = \frac{K'_{BH^+} F_B}{[H^+] + K'_{BH^+}}$$

$$K_w = [H^+]\gamma_{H^+}[OH^-]\gamma_{OH^-} = 10^{-13.995}$$

$$K'_w = \frac{K_w}{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}} = [H^+][OH^-]$$

$$[OH^-] = K'_w/[H^+]$$

$$pH = -\log([H^+]\gamma_{H^+})$$

$$[H^+] = (10^{-pH})/\gamma_{H^+}$$

練習問題 13-A のスプレッドシートを改良する。Excel 2010 の循環参照を扱えるように、リボンのファイルからオプションを選び、オプションのウィンドウで数式を選択する。計算方法の設定で、反復計算を行うにチェックを入れ、最大反復回数を 1e-15 とし、OK を押す。セル A8 : H9 に活量係数を加える。有効平衡定数は列 5 に計算される。活量係数を使うことは面倒なので、セル H4 にはあまり正確ではない pK<sub>w</sub> = 14.00 の代わりに pK<sub>w</sub> = 13.995 を用いる。セル E17 に最初のイオン強度ゼロ、セル H14 に推定値 pH = 10、セル E16 に実効電荷 0.00556 m とする。セル E17 にイオン強度の式を記述する。ソルバーでセル H14 に pH を計算し、セル E15 の実効電荷をゼロに近づける。セル H14 の最後の pH は 10.358、セル E17 のイオン強度は 0.0225 m を与える。

**13-C. (a)** 二塩基酸 H<sub>2</sub>A<sup>+</sup> から生じる 2-アミノ安息香酸 HA は、pK<sub>1</sub> = 2.08、pK<sub>2</sub> = 4.96。

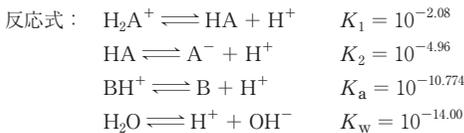
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Mixture of 0.010 M HA, 0.030 M B, and 0.015 M HCl								
2	With activities								
3	F <sub>A</sub> =	0.010		F <sub>B</sub> =	0.030		[Cl <sup>-</sup> ] =	0.015	
4	pK <sub>HA</sub> =	9.997		pK <sub>BH<sup>+</sup></sub> =	10.774		pK <sub>w</sub> =	13.995	
5	K <sub>HA</sub> ' =	1.35E-10		K <sub>BH<sup>+</sup></sub> ' =	1.68E-11		K <sub>w</sub> ' =	1.35E-14	
6									
7	Activity coefficients:								
8	H <sup>+</sup> =	0.86		A <sup>-</sup>	0.86		HA	1.00	
9	OH <sup>-</sup> =	0.86		BH <sup>+</sup>	0.86		B	1.00	
10									
11	Species in charge balance:						Other concentrations:		
12	[H <sup>+</sup> ] =	5.07E-11		[A <sup>-</sup> ] =	7.26E-03		[HA] =	2.74E-03	
13	[BH <sup>+</sup> ] =	2.25E-02		[Cl <sup>-</sup> ] =	0.015		[B] =	7.47E-03	
14				[OH <sup>-</sup> ] =	2.67E-04		pH =	10.358	
15							↑ initial value is a guess		
16	Positive charge minus negative charge =				7.67E-17	=	B12+B13-E12-E13-E14		
17	Ionic strength =			2.25E-02	=	0.5*(B12+B13+E12+E13+E14)			
18	Formulas:								
19	B5 =	(10^-B4)*H8/(E8*B8)			H8 =	H9 = 1			
20	E5 =	(10^-E4)*E9/(H9*B8)			E13 =	H3			
21	H5 =	(10^-H4)/(B8*B9)							
22	B8 =	B9 = E8 = E9 = 10^(-0.51*1^2*(SQRT(\$E\$17)/(1+SQRT(\$E\$17))-0.3*\$E\$17))							
23	B12 =	(10^-H14)/B8			E14 =	H5/B12			
24	B13 =	B12*E3/(B12+E5)			H13 =	E5*E3/(B12+E5)			
25	E12 =	B5*B3/(B12+B5)			H12 =	B12*B3/(B12+B5)			

練習問題 13-B のスプレッドシート

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Mixture of 0.040 M HA, 0.020 M B, and 0.015 M HCl								
2									
3	F <sub>A</sub> =	0.040		F <sub>B</sub> =	0.020		[Cl <sup>-</sup> ] =	0.015	
4	pK <sub>1</sub> =	2.080		pK <sub>a</sub> =	10.774		K <sub>w</sub> =	1.00E-14	
5	pK <sub>2</sub> =	4.960		K <sub>a</sub> =	1.68E-11				
6	K <sub>1</sub> =	8.32E-03							
7	K <sub>2</sub> =	1.10E-05							
8									
9	Species in charge balance:					Other concentrations:			
10	[H <sup>+</sup> ] =	7.03E-05		[H <sub>2</sub> A <sup>+</sup> ] =	2.90E-04		[HA] =	3.43E-02	
11	[BH <sup>+</sup> ] =	2.00E-02		[A <sup>-</sup> ] =	5.36E-03		[B] =	4.79E-09	
12	[OH <sup>-</sup> ] =	1.42E-10		[Cl <sup>-</sup> ] =	0.015		pH =	4.153	
13							↑ initial value is a guess		
14	Positive charge minus negative charge				0.00E+00	= B10+B11+E10-B12-E11-E12			
15	Formulas:								
16	B16 = 10^-B4		B7 = 10^-B5		E5 = 10^-E4				
17	B10 = 10^-H12		B12 = H4/B10		E12 = H3				
18	B11 = B10+E3/(B10+E5)								
19	E10 = B10^2*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								
20	E11 = B6*B7*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								
21	H10 = B10*B6*B3/(B10^2+B10*B6+B6*B7)								
22	H11 = E5+E3/(B10+E5)								

練習問題 13-C のスプレッドシート

一塩基 BH<sup>+</sup> から生じるジメチルアミン B は、pK<sub>a</sub> = 10.774 混合試料は、1 L 中に 0.040 mol HA, 0.020 mol B, 0.0015 mol HCl を含む。



電荷均衡: [H<sup>+</sup>] + [H<sub>2</sub>A<sup>+</sup>] + [BH<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] + [A<sup>-</sup>] + [Cl<sup>-</sup>]

質量均衡: [Cl<sup>-</sup>] = 0.015 M

$$[\text{BH}^+] + [\text{B}] = 0.020 \text{ M} \equiv F_B$$

$$[\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0.040 \text{ M} \equiv F_A$$

八つの式と八つの化学種がある。

分率の式:

$$[\text{BH}^+] = \alpha_{\text{BH}^+} F_B = \frac{[\text{H}^+] F_B}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{B}] = \alpha_B F_B = \frac{K_a F_B}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = \alpha_{\text{H}_2\text{A}^+} F_A = \frac{[\text{H}^+]^2 F_A}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$[\text{HA}] = \alpha_{\text{HA}} F_A = \frac{K_1 [\text{H}^+] F_A}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$[\text{A}^-] = \alpha_{\text{A}^-} F_A = \frac{K_1 K_2 F_A}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

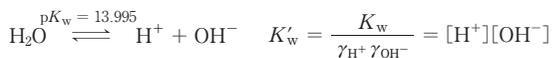
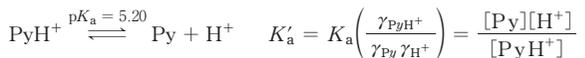
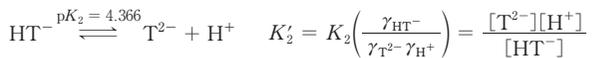
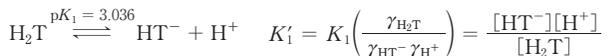
電荷均衡を考える:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + \alpha_{\text{H}_2\text{A}^+} F_A + \alpha_{\text{BH}^+} F_B \\ = K_w / [\text{H}^+] + \alpha_{\text{A}^-} F_A + [0.015 \text{ M}] \end{aligned} \quad (\text{A})$$

セル H12 に最初の推定値 pH = 7 を入れ、ソルバーを使って式 A の [H<sup>+</sup>] を解く。ソルバーのウィンドウで、目的セルを E14、目標値をゼロ、変数セルの変更を H12 に設定する。解決を押すと、ソルバーはセル E14 の実効電荷がゼロに近い値を与える pH = 4.15 をセル H12 に求める。

(b) スプレッドシートの濃度より、2-アミノ安息香酸: H<sub>2</sub>A<sup>+</sup> = 0.7%, HA = 85.9%, A<sup>-</sup> = 13.4%。2-アミノ安息香酸 BH<sup>+</sup> の分率は BH<sup>+</sup> = 100.0%, B = 0.0%。HCl は B を消費して、100% BH<sup>+</sup> になると単純な予想される。残った 5 mmol の B は 5 mmol HA を消費し、5 mmol の A<sup>-</sup> を生じ、35 mmol の HA を遊離する。予想される分率: A<sup>-</sup> = 5/40 = 12.5%, HA = 35/40 = 87.5%。推測される pH = pK<sub>2</sub> + log([A<sup>-</sup>]/[HA]) = 4.96 + log(5/35) = 4.11。

13-D. 有効平衡定数:



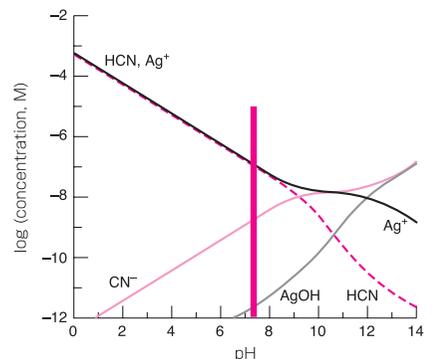
$$[\text{OH}^-] = K'_w / [\text{H}^+] \quad \text{pH} = -\log([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+})$$

スプレッドシートを改良し、セル A10 : H11 に活量係数を追加している。デービスの式により、活量係数を計算するためのイオン強度はセル E20 に表される。ソルバーを使用してセル

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Mixture of 0.020 M Na <sup>+</sup> HT <sup>-</sup> , 0.015 M PyH <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , and 0.010 M KOH = with activity							
2								
3	F <sub>H2T</sub> =	0.020		F <sub>PyH<sup>+</sup></sub> =	0.015		[K <sup>+</sup> ] =	0.010
4	pK <sub>1</sub> =	3.036		pK <sub>a</sub> =	5.20		pK <sub>w</sub> =	13.995
5	pK <sub>2</sub> =	4.366		K <sub>a</sub> ' =	6.31E-06		K <sub>w</sub> ' =	1.52E-14
6	K <sub>1</sub> ' =	1.38E-03						
7	K <sub>2</sub> ' =	9.67E-05						
8								
9	Activity coefficients from Davies equation:							
10	H <sup>+</sup> =	0.817		HT <sup>-</sup> =	0.817		OH <sup>-</sup> =	0.817
11	PyH <sup>+</sup> =	0.817		T <sup>2-</sup> =	0.445			
12								
13	Species in charge balance:				Other concentrations:			
14	[H <sup>+</sup> ] =	9.42E-05		[OH <sup>-</sup> ] =	1.61E-10		[H <sub>2</sub> T] =	6.51E-04
15	[PyH <sup>+</sup> ] =	1.41E-02		[HT <sup>-</sup> ] =	9.54E-03		[Py] =	9.42E-04
16	[Na <sup>+</sup> ] =	0.020		[T <sup>2-</sup> ] =	9.80E-03			
17	[K <sup>+</sup> ] =	0.010		[Cl <sup>-</sup> ] =	0.015		pH =	4.114
18							†initial value is a guess	
19	Positive charge minus negative charge =				0.00E+00			
20	Ionic strength =				5.40E-02			
21	Formulas:							
22	B6 = 10 <sup>-4</sup> -B4*(1/(E10*B10))			B14 = (10 <sup>-17</sup> )/B10			E14 = H5/B14	
23	B7 = 10 <sup>-4</sup> -B5*(E10/(E11*B10))			B16 = B3			E17 = E3	
24	E5 = 10 <sup>-4</sup> -E4*(B11/B10)			B17 = H3				
25	H5 = (10 <sup>-4</sup> -E4)/(B10+H10)							
26	B10=B11=E10=H10=10 <sup>-4</sup> *(0.51*1 <sup>2</sup> *(SQRT(\$C\$20)/(1+SQRT(\$C\$20))-0.3*\$C\$20))							
27	E11 = 10 <sup>-4</sup> *(0.51*2 <sup>2</sup> *(SQRT(\$C\$20)/(1+SQRT(\$C\$20))-0.3*\$C\$20))							
28	B15 = B14*E3/(B14+E5)							
29	E15 = B14*B6*B3/(B14 <sup>2</sup> +B14*B6+B6*B7)							
30	E16 = B6*B7*B3/(B14 <sup>2</sup> +B14*B6+B6*B7)							
31	H14 = B14 <sup>2</sup> *B3/(B14 <sup>2</sup> +B14*B6+B6*B7)							
32	H15 = E5*E3/(B14+E5)							
33	C21 = 0.5*(B14+B15+B16+B17+E14+E15+4*E16+E17)							
34	E19 = B14+B15+B16+B17-E14-E15-2*E16-E17							
35	E20 = 0.5*(B14+B15+B16+B17+E14+E15+4*E16+E17)							

練習問題 13-D のスプレッドシート

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Solubility of AgCN							
2								
3	pK <sub>sp</sub> =	15.66		K <sub>sp</sub> =	2.2E-16		K <sub>w</sub> =	1.00E-14
4	pK <sub>H<sub>2</sub>CN</sub> =	9.21		K <sub>H<sub>2</sub>CN</sub> =	6.2E-10			
5	pK <sub>Ag</sub> =	12.00		K <sub>Ag</sub> =	1.0E-12			
6								Net
7	pH	[H <sup>+</sup> ]	[Ag <sup>+</sup> ]	[CN <sup>-</sup> ]	[HCN]	[AgOH]	[OH <sup>-</sup> ]	charge
8	0	1.0E+00	6.0E-04	3.7E-13	6.0E-04	6.0E-16	1.00E-14	1.0E+00
9	2	1.0E-02	6.0E-05	3.7E-12	6.0E-05	6.0E-15	1.00E-12	1.0E-02
10	4	1.0E-04	6.0E-06	3.7E-11	6.0E-06	6.0E-14	1.00E-10	1.1E-04
11	6	1.0E-06	6.0E-07	3.7E-10	6.0E-07	6.0E-13	1.00E-08	1.6E-06
12	7.28	5.3E-08	1.4E-07	1.6E-09	1.4E-07	2.6E-12	1.89E-07	3.7E-21
13	8	1.0E-08	6.1E-08	3.6E-09	5.8E-08	6.1E-12	1.00E-06	-9.3E-07
14	10	1.0E-10	1.6E-08	1.4E-08	2.2E-09	1.6E-10	1.00E-04	-1.0E-04
15	12	1.0E-12	1.0E-08	2.1E-08	3.4E-11	1.0E-08	1.00E-02	-1.0E-02
16	14	1.0E-14	1.5E-09	1.5E-07	2.4E-12	1.5E-07	1.00E+00	-1.0E+00
17								
18	B8 = 10 <sup>-A8</sup>		D8 = \$E\$3/C8		E8 = B8*D8/\$E\$4		F8 = \$E\$5*C8/B8	
19	C8 = SQRT(\$E\$3*(E\$4+B8)*(B8)/(\$E\$4*(B8+E\$5)))							
20	G8 = \$H\$3/B8		H8 = B8+C8-D8-G8					



練習問題 13-E のグラフ

練習問題 13-E のスプレッドシート

	A	B	C	D	E	F	G
1	Difference plot for acetic acid						
2				C15 = 10^-B15/\$B\$8			
3	Titrant NaOH =	0.4905	C <sub>b</sub> (M)	D15 = 10^-B\$B\$9/C15			
4	Initial volume =	200	V <sub>o</sub> (mL)	E15 = \$B\$7+(\$B\$6-\$B\$3*A15			
5	Acetic acid =	3.96	L (mmol)	-(C15-D15)*(\$B\$4+A15)/\$B\$5			
6	HCl added =	0.484	A (mmol)	F15 = \$C15/(\$C15+\$E\$10)			
7	Number of H <sup>+</sup> =	1	n	G15 = (E15-F15)^2			
8	Activity coeff =	0.78	γ <sub>H</sub>				
9	pK <sub>w</sub> ' =	13.869					
10	pK <sub>a</sub> =	4.726		K <sub>a</sub> =	1.881E-05	= 10^-B10	
11	Σ(resid) <sup>2</sup> =	0.0045	= sum of column G				
12							
13	v	pH	[H <sup>+</sup> ] =	[OH <sup>-</sup> ] =	Measured	Theoretical	(residuals) <sup>2</sup> =
14	mL NaOH		(10^-pH)/γ <sub>H</sub>	(10^-pK <sub>w</sub> )/[H <sup>+</sup> ]	n <sub>H</sub>	n <sub>H</sub> = α <sub>HA</sub>	(n <sub>meas</sub> -n <sub>theor</sub> ) <sup>2</sup>
15	0.00	2.79	2.08E-03	6.50E-12	1.017	0.991	0.000685
16	0.30	2.89	1.65E-03	8.19E-12	1.002	0.989	0.000163
17	:						
18	4.80	4.78	2.13E-05	6.36E-10	0.527	0.531	0.000018
19	5.10	4.85	1.81E-05	7.47E-10	0.490	0.491	0.000001
20	:						
21	10.20	11.39	5.22E-12	2.59E-03	-0.004	0.000	0.000014
22	10.50	11.54	3.70E-12	3.66E-03	0.016	0.000	0.000259

練習問題 13-F のスプレッドシート

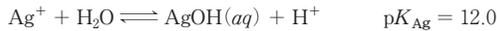
H17 の pH を求めると、セル E19 の実効電荷はほぼゼロになる。スプレッドシートでは、pH 4.114 ではイオン強度 0.054 μm が与えられる。



$$[\text{CN}^-] = K_{sp}/[\text{Ag}^+]$$



$$[\text{HCN}(aq)] = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_{\text{HCN}}} = \frac{[\text{H}^+]K_{sp}}{K_{\text{HCN}}[\text{Ag}^+]}$$



$$[\text{AgOH}(aq)] = \frac{K_{\text{Ag}}[\text{Ag}^+]}{[\text{H}^+]}$$

質量均衡：総銀量 = 総シアン化合物量

$$[\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}(aq)] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}(aq)]$$

質量均衡における濃度の代用式：

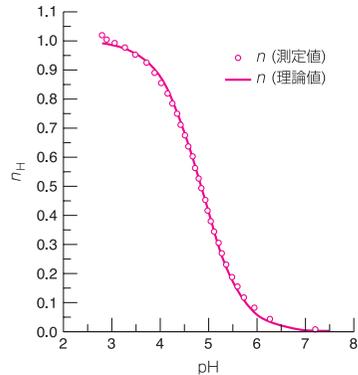
$$[\text{Ag}^+] + \frac{K_{\text{Ag}}[\text{Ag}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{H}^+]K_{sp}}{K_{\text{HCN}}[\text{Ag}^+]} \quad (\text{A})$$

[H<sup>+</sup>] の関数として [Ag<sup>+</sup>] を解くための式 A を並び替える、または [H<sup>+</sup>] の関数として [Ag<sup>+</sup>] を計算するためのソルバーを使用する。この問題を簡単にするための代数的な解を用いる。両辺に [Ag<sup>+</sup>] を掛けて、方程式を解く。

$$[\text{Ag}^+]^2 \frac{K_{\text{Ag}}[\text{Ag}^+]}{[\text{H}^+]} = K_{sp} + \frac{[\text{H}^+]K_{sp}}{K_{\text{HCN}}}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \left( \frac{[\text{H}^+] + K_{\text{Ag}}}{[\text{H}^+]} \right) = K_{sp} \left( \frac{K_{\text{HCN}} + [\text{H}^+]}{K_{\text{HCN}}} \right)$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(K_{\text{HCN}} + [\text{H}^+])[\text{H}^+]}{K_{\text{HCN}}([\text{H}^+] + K_{\text{Ag}})}} \quad (\text{B})$$



練習問題 13-F のグラフ

スプレッドシートには式 B を用いて、カラム C の [Ag<sup>+</sup>] を求める。pH はカラム A に入力される。非緩衝溶液の pH を調べるため、カラム H の実効電荷がゼロになる pH を求める。ソルバーを使用して、セル A12 の pH が 7.28 のとき、セル H12 の実効電荷をゼロにする。

Ag<sub>2</sub>O の溶解度を超えているかどうかを調べるために、pH 7.28 での溶解度積を評価する： $[\text{Ag}^+]^2[\text{OH}^-]^2 = (1.4 \times 10^{-7})^2 (K_w/10^{-7.28})^2 = 5 \times 10^{-29} < K_{\text{Ag}_2\text{O}} = 10^{15.42}$ 。したがって、AgCN の飽和溶液である非緩衝溶液からは、Ag<sub>2</sub>O が沈殿しないと予測される。

13-F. (a)  $\bar{n}_H = \frac{\text{結合している } H^+ \text{ のモル数}}{\text{弱酸の総モル数}} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]}$   
 $= \frac{[HA]}{F_{HA}} = \frac{F_{HA^-} - [A^-]}{F_{HA}}$

電荷均衡:  $[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} + [A^-]$   
 $\Rightarrow -[A^-] = [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]$   
 この式における (A) の分子を  $-[A^-]$  に置き換える。

$\bar{n}_H(\text{測定値}) = \frac{F_{HA} + [OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{HA}}$   
 $= 1 + \frac{[OH^-] + [Cl^-]_{HCl} - [H^+] - [Na^+]}{F_{HA}}$

13-4 節で使用されているのと同じ置換を行うと,  $n = 1$  のときの式 13-62 がつくられる。

理論式は,  $\bar{n}_H$  (理論値)  $= \alpha_{HA} = [H^+] / ([H^+] + K_a)$ 。

(b) スプレッドシートのセル B9 と B10 の  $pK'_w$  と  $pK_a$  の最適値は 13.869 と 4.726。これらは, セル B11 の剰余の二乗和を最小にするために, ソルバーを実行後の  $pK_w = 14$  および  $pK_a = 5$  の初期推定値から得られたものである。NIST データベースは,  $\mu = 0$  で  $pK_a = 4.757$ ,  $\mu = 0.1$  M で  $pK_a = 4.56$  を示す。 $\mu = 0.1$  M での 4.726 という値は, 滴定実験があまり正確ではないことを示唆している。

14 章

14-A. セル電圧は  $E^\circ = 1.35$  V すべての活量は均一である。

$I = P/E = 0.010 \text{ W} / 1.35 \text{ V} = 7.41 \times 10^{-3} \text{ C/s}$   
 $\text{mol } e^- / \text{s} = (7.41 \times 10^{-3} \text{ C/s}) / (9.649 \times 10^4 \text{ C/mol})$   
 $= 7.68 \times 10^{-8} \text{ mol } e^- / \text{s} = 2.42 \text{ mol } e^- / 365 \text{ days}$   
 $\text{HgO}$  は  $\text{Hg(II)}$  から  $\text{Hg(0)}$  に還元されるときに  $2e^-$  を受容するので, 消費率は  $(2.42 \text{ mol } e^- / 365 \text{ days}) (1 \text{ mol HgO} / 2 \text{ mol } e^-)$   
 $= 1.21 \text{ mol HgO} / 365 \text{ days} = 0.262 \text{ kg HgO} = 0.578 \text{ lb}$ 。

14-B.

(a)  $5\text{Br}_2(aq) + 10e^- \rightleftharpoons 10\text{Br}^-$   
 $-2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2(s) + 6\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{I}_2(s) + 5\text{Br}_2(aq) + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{IO}_3^- + 10\text{Br}^- + 12\text{H}^+$   
 $E^\circ_+ = 1.098 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = 1.210 \text{ V}$   
 $E^\circ = 1.098 - 1.210 = -0.112 \text{ V}$   
 $K = 10^{10(-0.112)/0.05916} = 1 \times 10^{-19}$

(b)  $\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(s)$   
 $-\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$   
 $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}(s) \rightleftharpoons \text{Cr}(s) + \text{Fe}^{2+}$   
 $E^\circ_+ = -0.89 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = -0.44 \text{ V}$   
 $E^\circ = -0.89 - (-0.44) = -0.45 \text{ V}$   
 $K = 10^{2(-0.45)/0.05916} = 6 \times 10^{-16}$

(c)  $\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$   
 $-\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$   
 $\text{Mg}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

$E^\circ_+ = 1.360 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = -2.360 \text{ V}$   
 $E^\circ = 1.360 - (-2.360) = 3.720 \text{ V}$   
 $K = 10^{2(3.720)/0.05916} = 6 \times 10^{125}$

(d)  $3[\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}]$   
 $-2[\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}]$   
 $5\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

$E^\circ_+ = 1.230 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = 1.692 \text{ V}$   
 $E^\circ = 1.230 - 1.692 = -0.462 \text{ V}$   
 $K = 10^{6(-0.462)/0.05916} = 1 \times 10^{-47}$

$5[\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}]$   
 $-2[\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}]$   
 $5\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

$E^\circ_+ = 1.230 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = 1.507 \text{ V}$   
 $E^\circ = 1.230 - 1.507 = -0.277 \text{ V}$   
 $K = 10^{10(-0.277)/0.05916} = 2 \times 10^{-47}$

(e)  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$   
 $-\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   
 $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$

$E^\circ_+ = 0.799 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = 0.017 \text{ V}$   
 $E^\circ = 0.799 - 0.017 = 0.782 \text{ V}$   
 $K = 10^{0.782/0.05916} = 2 \times 10^{13}$

(f)  $\text{CuI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{I}^-$   
 $-\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$   
 $\text{CuI}(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$

$E^\circ_+ = -0.185 \text{ V}$   
 $E^\circ_- = 0.518 \text{ V}$   
 $E^\circ = -0.185 - 0.518 = -0.703 \text{ V}$   
 $K = 10^{0.703/0.05916} = 1 \times 10^{-12}$

14-C. (a)  $\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$   $E^\circ_+ = 1.078 \text{ V}$   
 $-\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$   $E^\circ_- = -0.44 \text{ V}$   
 $\text{Br}_2(l) + \text{Fe}(s) \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{Fe}^{2+}$

$E = \left\{ 1.078 - \frac{0.05916}{2} \log(0.050)^2 \right\}$   
 $- \left\{ -0.44 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.010} \right\}$   
 $= 1.155 - (-0.50) = 1.65 \text{ V}$

回路を通してより負の Fe 電極 (-0.50 V) からより正の Pt 電極 (1.155 V) に電子が流れる。

(b)  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$   $E^\circ_+ = -0.44 \text{ V}$

$$\begin{aligned} & \frac{-\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)}{\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}(s) \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + \text{Cu}^{2+}} \quad E^\circ_- = 0.339 \text{ V} \\ E &= \left\{ -0.44 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.050} \right\} \\ & \quad - \left\{ 0.339 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.020} \right\} \\ &= -0.48 - (0.289) = -0.77 \text{ V} \end{aligned}$$

回路を通してより負の Fe 電極 (-0.48 V) からより正の Cu 電極 (0.289 V) に電子が流れる。

(c)  $\text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \quad E^\circ_+ = 1.360 \text{ V}$   
 $-\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^- \quad E^\circ_- = 0.268 \text{ V}$   
 $\frac{\text{Cl}_2(g) + 2\text{Hg}(l) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)}$

$$E = \left\{ 1.360 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(0.040)^2}{0.05} \right\} - \left\{ 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log (0.060)^2 \right\}$$

$$= -1.434 - (0.340) = 1.094 \text{ V}$$

回路を通してより負の Hg 電極 (-0.340 V) からより正の Pt 電極 (1.434 V) に電子が流れる。

14-D. (a)  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(g) \quad E^\circ_+ = 0 \text{ V}$   
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) \quad E^\circ_- = 0.799 \text{ V}$   
 $E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = -0.799 \text{ V}$

$$E = \left\{ 0 - 0.05916 \log \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]} \right\} - \left\{ 0.799 - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right\}$$

(b)  $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{I}^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.10} = 8.3 \times 10^{-16} \text{ M}$

$$E = \left\{ 0 - 0.05916 \log \frac{\sqrt{0.20}}{0.10} \right\} - \left\{ 0.799 - 0.05916 \log \frac{1}{8.3 \times 10^{-16}} \right\}$$

$$= -0.038 - (-0.093) = 0.055 \text{ V}$$

回路を通してより負の Ag 電極 (-0.093 V) からより正の Pt 電極 (-0.038 V) に電子が流れる。

(c)  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(g) \quad E^\circ_+ = 0 \text{ V}$   
 $\text{AgI}(s) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^- \quad E^\circ_- = ?$

$$0.055 = \left\{ 0 - 0.05916 \log \frac{\sqrt{0.20}}{0.10} \right\} - \{ E^\circ_- - 0.05916 \log (0.10) \}$$

$$\Rightarrow E^\circ_- = -0.153 \text{ V}$$

(付録Hより  $E^\circ_- = -0.152 \text{ V}$ )

14-E.  $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{CN}^- \quad E^\circ_+ = -0.310 \text{ V}$   
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) \quad E^\circ_- = 0.339 \text{ V}$

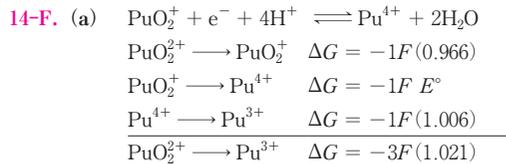
$$E = \left\{ -0.310 - 0.05916 \log \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \right\} - \left\{ 0.339 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right\}$$

$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0.010 \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.030 \text{ M}$  である。pH 8.21

における  $[\text{CN}^-]$  を計算すると、

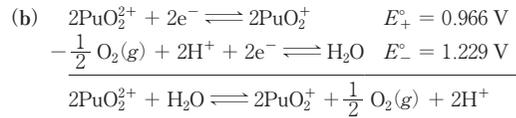
$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{CN}^-] = 0.10 [\text{HCN}]$$

しかし、 $[\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = 0.10 \text{ M}$ ,  $[\text{CN}^-] = 0.0091 \text{ M}$ 。この濃度をネルンストの式に当てはめると、 $E = 20.187 - (0.294) = -0.481 \text{ V}$  になる。電子はより負の Ag 電極 (20.187 V) からより正の Cu 電極 (0.294 V) へ流れる。



$$-3F(1.021) = -1F(0.966) - 1F E^\circ - 1F(1.006)$$

$$\Rightarrow E^\circ = 1.091 \text{ V}$$

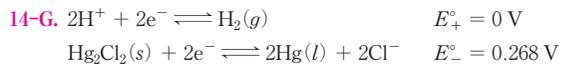


$$E = \left\{ 0.966 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{PuO}_2^+]^2}{[\text{PuO}_2^{2+}]^2} \right\} - \left\{ 1.229 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^2} \right\}$$

pH 2.00 の場合:  $E = \{0.966\} - \{1.100\} = -0.134 \text{ V}$

pH 7.00 の場合:  $E = \{0.966\} - \{0.805\} = +0.161 \text{ V}$

$[\text{PuO}_2^+]$  と  $[\text{PuO}_2^{2+}]$  は等しいので約分する。pH 2.00 では、 $[\text{H}^+] = 10^{-2.00} \text{ M}$  と  $\text{PO}_2 = 0.20 \text{ bar}$  を代入して、 $E = -0.134 \text{ V}$  を求める。E < 0 のとき、反応は自発的ではなく、水が酸化されない。pH 7.00 では、 $E = +0.161 \text{ V}$  であるので、水は酸化される。



$$E = \left\{ -\frac{0.05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right\} - \left\{ 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \right\}$$

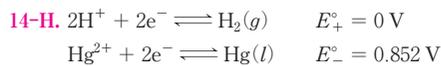
ジプロ酸の中間体 KHP の酸塩基反応を考えることで、右側の半電池における  $[\text{H}^+]$  を計算する。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0.050) + K_1 K_w}{K_1 + 0.050}} = 6.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

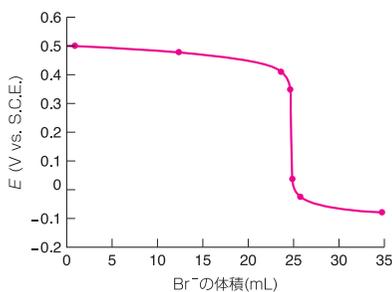
$$E = \left\{ \frac{-0.05916}{2} \log \frac{1}{(6.5 \times 10^{-5})^2} \right\} - \left\{ 0.268 - \frac{0.05916}{2} \log (0.10)^2 \right\}$$

$$= -0.247_7 - 0.327_2 = -0.575 \text{ V}$$

電子はより負の Pt 電極 (-0.247 7 V) からより正の Hg 電極 (0.327 2 V) まで流れる。







セル電圧は式 C で与えられ、 $K_f$  は  $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$  ( $= 10^{21.5}$ ) の式量定数である。電圧を調べるには、各点で  $[\text{HgY}^{2-}]$  と  $[\text{Y}^{4-}]$  を計算しなければならない。 $\text{HgY}^{2-}$  の濃度は  $V = 0$  で  $1.03 \times 10^{-4} \text{ M}$  である。その後、 $K_f(\text{HgY}^{2-}) \gg K_f(\text{MgY}^{2-})$  であるから希釈のみ影響を受ける。 $\text{Y}^{4-}$  の濃度は、最初の点を除いたすべての  $\text{Mg-EDTA}$  平衡から見いだされる。 $V = 0 \text{ mL}$  において、 $\text{Hg-EDTA}$  平衡は  $[\text{Y}^{4-}]$  を決定する。

0 mL の場合：

$$\frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{EDTA}]} = \alpha_{\text{Y}^{4-}} K_f (\text{for } \text{HgY}^{4-}) = (0.30)(10^{21.5})$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-4} - x}{(x)(x)} = 9.5 \times 10^{20}$$

$$\Rightarrow x = [\text{EDTA}] = 3.2 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{EDTA}] = 9.7 \times 10^{-14} \text{ M}$$

式 C を用いて表すと、

$$E = 0.852 - 0.241 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{10^{21.5}}{1.0 \times 10^{-4}}$$

$$- \frac{0.05916}{2} \log (9.7 \times 10^{-14}) = 0.242 \text{ V}$$

10.0 mL の場合： $V_e = 25.0 \text{ mL}$  なので、 $\text{Mg}^{2+}$  の 10/25 は  $\text{MgY}^{2-}$  のかたちであり、15/25 は  $\text{Mg}^{2+}$  のかたちである。

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}]} / K_f (\text{MgY}^{2-}) = \left(\frac{10}{15}\right) / 6.2 \times 10^8 = 1.08 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{HgY}^{2-}] = \left(\frac{50.0 \text{ mL}}{60.0 \text{ mL}}\right) (1.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 8.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dilution factor

$$E = 0.852 - 0.241 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{10^{21.5}}{8.33 \times 10^{-5}}$$

$$- \frac{0.05916}{2} \log (1.08 \times 10^{-9}) = 0.120 \text{ V}$$

$$20.0 \text{ mL の場合} : [\text{Y}^{4-}] = \left(\frac{20}{5}\right) / 6.2 \times 10^8 = 6.45 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{HgY}^{2-}] = \left(\frac{50.0}{70.0}\right) (1.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 7.14 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0.095 \text{ V}$$

$$24.9 \text{ mL の場合} : [\text{Y}^{4-}] = \left(\frac{24.9}{0.1}\right) / 6.2 \times 10^8 = 4.02 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{HgY}^{2-}] = \left(\frac{50.0}{74.9}\right) (1.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 6.68 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0.041 \text{ V}$$

25.0 mL の場合：これは当量点であり、 $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{EDTA}]$  となる。

$$\frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{EDTA}]} = \alpha_{\text{Y}^{4-}} K_f (\text{for } \text{MgY}^{2-})$$

$$\left(\frac{50.0 \text{ mL}}{75.0 \text{ mL}}\right) (0.0100) - x$$

$$\frac{\quad}{x^2} = 1.85 \times 10^8 \Rightarrow x = 6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha_{\text{Y}^{4-}} (6.0 \times 10^{-6} \text{ M}) = 1.80 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HgY}^{2-}] = \left(\frac{50.0}{75.0}\right) (1.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 6.67 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = 0.021 \text{ V}$$

26.0 mL の場合：このとき、溶液中に過剰な EDTA がある。

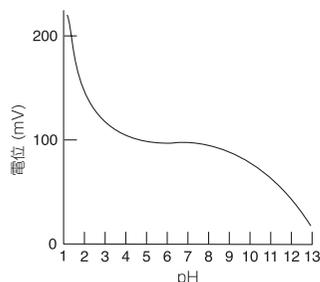
$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{EDTA}] = (0.30) \left[\left(\frac{1.0 \text{ mL}}{76.0 \text{ mL}}\right) (0.0200 \text{ M})\right]$$

$$= 7.89 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HgY}^{2-}] = \left(\frac{50.0}{76.0}\right) (1.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 6.58 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow E = -0.027 \text{ V}$$

**15-C.** 中間の pH では、電圧は 100 mV で一定である、 $[\text{OH}^-] \approx [\text{F}^-]/10 = 10^{-6} \text{ M}$  (pH = 8) の場合、電極は  $\text{OH}^-$  に反応し始め、電圧は低下する (すなわち、電極電位は、より多くの  $\text{F}_2$  が添加された場合と同じ方向に変化する)。pH = 3.17 付近 ( $= \text{p}K_a$ ,  $\text{HF}$  の場合)、 $\text{F}^-$  は  $\text{H}^+$  と相互作用し、遊離  $\text{F}^-$  の濃度が減少する。pH = 1.17 では、 $[\text{F}^-] \approx 1\%$  が  $10^5 \text{ M} = 10^{-7} \text{ M}$  であり、 $E \approx 100 + 2(59) = 218 \text{ mV}$  である。定性的なグラフの変化を以下に示す。



**15-D.** (a) pH 8.00 における  $1.00 \text{ mM Na}^+$  の場合、

$$E = \text{定数} + 0.05916 \log ([\text{Na}^+] + 36[\text{H}^+])$$

$$- 0.038 = \text{定数} + 0.05916 \log [(1.00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})]$$

$$\Rightarrow \text{定数} = +0.139 \text{ V}$$

pH 8.00 における  $5.00 \text{ mM Na}^+$  の場合、

$$E = +0.139 + 0.05916 \log [(5.00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-8})]$$

$$= 0.003 \text{ V}$$

(b) pH 3.87 における  $1.00 \text{ mM Na}^+$  の場合、

$$E = +0.139 + 0.05916 \log [(1.00 \times 10^{-3}) + (36 \times 10^{-3.87})]$$

$$= 0.007 \text{ V}$$

**15-E.**  $E$  (mV) 対  $\log [\text{NH}_3(\text{M})]$  のグラフは、 $E = 563.4 + 59.05 \times \log [\text{NH}_3]$  である直線の式を与える。 $E = 339.3 \text{ mV}$  の

場合,  $[\text{NH}_3] = 1.60 \times 10^{-4} \text{ M}$ . 分析された試料は,  $(100 \text{ mL}) \times (1.60 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.016 \text{ mmol}$  の窒素を含む. しかし, この試料は, 食品試料のわずかに 2.00% (20.0 mL/1.00 L) に相当する. したがって, 食品は  $(0.016 \text{ mmol N})/0.0200 = 0.800 \text{ mmol N} = 11.2 \text{ mg N} = 3.59 \text{ wt}\% \text{ N}$  を含む.

**15-F.**  $y$  軸上にプロットする関数は  $(V_0 + Vs)10^{E/S}$  であり,  $S = (\beta RT/nF)\ln 10$ .  $\beta$  は 0.985.  $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $F = 96.485 \text{ C/mol}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $n = 2$  と置くと,  $S = -0.029 \text{ 136 J/C} = -0.029 \text{ 136 V}$ . (ジュール/クローンはボルトを思い出そう).

$V_s$ (mL)	$E$ (V)	$y$
0	0.0465	0.6338
1.00	0.0407	1.0425
2.00	0.0344	1.7811
3.00	0.0300	2.6152
4.00	0.0265	3.5717

データは図 15-34 にプロットされており, 傾き  $m = 0.744 \text{ 84}$  と切片  $b = 0.439 \text{ 19}$ ,  $-b/m = -0.58_{965} \text{ mL}$  の  $x$  切片を与える. 元の未知の濃度は,

$$c_x = \frac{(x \text{ 切片})c_s}{V_0} = -\frac{(-0.58_{965} \text{ mL})(1.78 \text{ mM})}{25.0 \text{ mL}}$$

$$= 4.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

元のデータが小数第 2 位で測定されていたので,  $x$  切片の有効数字は小数第 2 位とした.

**16 章**

**16-A.** 滴定:



代表的な計算:

0.100 mL の場合:  $V_e = 0.100 \text{ mL}/10.00 \text{ mL}$  となるには,

$$E_+ = 0.139 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$= 0.139 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{9.90}{0.100} = 0.080 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 0.080 - 0.241 = -0.161 \text{ V}$$

10.00 mL の場合:  $2E_+ = 2(0.139) - 0.05916 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$

$$E_+ = 1.47 - 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$3E_+ = 1.748 - 0.05916 \log \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

当量点では,  $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{1}{2} [\text{Ce}^{3+}]$  と  $[\text{Sn}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Ce}^{4+}]$  であり,  $\log$  項はゼロになる. したがって,  $3E_+ = 1.748$  と  $E_+ = 0.583 \text{ V}$  になる.

$$E = E_+ - E_- = 0.583 - 0.241 = 0.342 \text{ V}$$

10.10 mL の場合: 最初の 10.00 mL は  $\text{Ce}^{3+}$  になった. 次の

0.10 mL では反応しない  $\text{Ce}^{4+}$  が残っている:

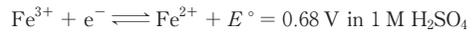
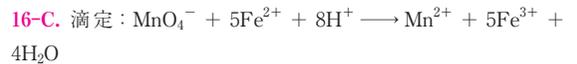
$$E_+ = 1.47 - 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$= 1.47 - 0.05916 \log \frac{10.0}{0.10} = 1.35_2 \text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = 1.35_2 - 0.241 = 1.11 \text{ V}$$

mL	$E$ (V)	mL	$E$ (V)
0.100	-0.161	10.00	0.342
1.00	-0.130	10.10	1.11
5.00	-0.102	12.00	1.19
9.50	-0.064		

**16-B.** 標準電位: インディゴテトラスルホン酸は 0.36 V,  $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{3-}/\text{Fe}[\text{CN}]_6^{4-}$  は 0.356 V,  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$  は 0.77 V. 終点の電位は 0.356~0.77 V になるだろう. インディゴテトラスルホン酸は 0.36 V 付近で色が変化する. したがって, この滴定では指示薬としては使えない.



当量点は 15.0 mL になる.

当量点前:  $E = E_+ - E_- = \left(0.68 - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\right) - 0.241$

1.0 mL の場合:  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 14.0/1.0 \Rightarrow E = 0.371 \text{ V}$

7.5 mL の場合:  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 7.5/7.5 \Rightarrow E = 0.439 \text{ V}$

14.0 mL の場合:  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1.0/14.0 \Rightarrow E = 0.507 \text{ V}$

当量点では, 実証実験 16-1 の式 E を用いる.

$$6E_+ = 8.215 - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8} \stackrel{\text{pH}=0}{\Rightarrow} E_+ = 1.369 \text{ V}$$

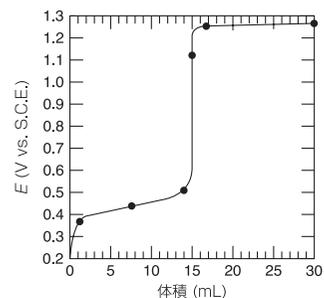
$$E = E_+ - E_- = 1.369 - 0.241 = 1.128 \text{ V}$$

当量点后:

$$E = E_+ - E_- = \left(1.507 - \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}\right) - 0.241$$

16.0 mL の場合:  $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-] = 15.0/1.0$  and  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M} \Rightarrow E = 1.252 \text{ V}$

30.0 mL の場合:  $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-] = 15.0/15.0$  and  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M} \Rightarrow E = 1.266 \text{ V}$



16-D.  $V \cdot 10^{-E/0.05916}$  のグランプロットは図 16-4 に示されている。8.5~12.5 mL のデータは直線になる。それら 4 点を通る最小二乗線は、傾き  $m = -1.5673 \times 10^{-11}$  と切片  $b = 2.1702 \times 10^{-10}$  をもつ。x 切片は  $-b/m = 13.85$  mL。当量点に達するのに必要な  $Ce^{4+}$  の量は  $(0.100 \text{ mmol/mL})(13.85 \text{ mL}) = 1.385 \text{ mmol}$ 、および未知の  $Fe^{2+}$  の濃度は  $1.385 \text{ mmol}/50.0 \text{ mL} = 0.027 \mu\text{M}$  である。

滴定体積 V (mL)	E (volts)	$V \cdot 10^{-E/0.05916}$
6.50	0.635	$1.2003 \times 10^{-10}$
8.50	0.651	$8.4210 \times 10^{-11}$
10.50	0.669	$5.1626 \times 10^{-11}$
11.50	0.680	$3.6851 \times 10^{-11}$
12.50	0.696	$2.1488 \times 10^{-11}$

16-E.  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  の質量 (mg) を  $x$ 、 $FeCl_2 \cdot 6H_2O$  の質量 (mg) を  $(54.85 - x)$  と置く。

$Ce^{4+}$  のモル数 (mmol) =  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  のモル数 (mmol) +  $FeCl_2 \cdot 6H_2O$  のモル数 (mmol)

$$(13.39 \text{ mL})(0.01234 \text{ M}) = \frac{x \text{ mg}}{392.13 \text{ mg/mmol}} + \frac{(54.85 - x)}{234.84 \text{ mg/mmol}}$$

$$\Rightarrow x = 40.01 \text{ mg } FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

$$FeCl_2 \cdot 6H_2O \text{ の質量} = 14.84 \text{ mg} = 0.06319 \text{ mmol} = 4.48 \text{ mg Cl}$$

$$\text{wt \% Cl} = \frac{4.48 \text{ mg}}{54.85 \text{ mg}} \times 100 = 8.17 \%$$

付録 B

B-3. (a) 標準不確かさはセル B7 と C7 に計算される。B7 の計算結果は  $u_x = s_x/\sqrt{n_x} = 0.000017/\sqrt{12} = 4.907 \times 10^{-6}$  で

ある。

(b)  $\bar{z} = \bar{x}/\bar{y}$  の相対不確かさはセル D9 に計算される：

$$u_z/\bar{z} = \sqrt{(u_x/\bar{x})^2 + (u_y/\bar{y})^2} = \sqrt{(4.907 \times 10^{-6}/0.010853)^2 + (2.887 \times 10^{-6}/0.011197)^2} = 0.00052.$$

(c)  $\bar{z}$  の自由度はセル D10 に計算される。

$$df_z = \frac{(u_z/\bar{z})^4}{\frac{(u_x/\bar{x})^4}{df_x} + \frac{(u_y/\bar{y})^4}{df_y}} = \frac{(0.00052)^4}{\frac{(4.907 \times 10^{-6}/0.010853)^4}{12-1} + \frac{(2.887 \times 10^{-6}/0.011197)^4}{12-1}} = 17.47$$

(d)  $\bar{z}$  の 95% 信頼区間を求めるために、自由度の小数点を切り捨てて 17 とし、セル D13 に関数 TINV(0.05, D10) を用いて自由度 17 のときのスチューデントの  $t$  の値 2.110 を求める。セル D14 の  $\bar{z}$  の 95% 信頼区間は  $\bar{z} \pm t u_z = \bar{z} \pm t(u_z/\bar{z})(\bar{z}) = 0.96928 \pm (2.110)(0.00052)(0.96928) = 0.96928 \pm 0.00106$  となる。

(e) 絶対不確かさは次の式で求める。

$$\delta^{13}C = \left[ \frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000.$$

かつこのなかの商は  $\bar{x}/\bar{y} = \bar{z}$ 。差の不確かさは  $(0.96928 \pm 0.00106) - 1 = -0.03072 \pm 0.00106$  なので、(d) におけるその信頼水準 95% は  $0.96928 \pm 0.00106$ 。かつこのなかの差は、 $\sqrt{(0.00106)^2 + 0^2} = 0.00106$ 。1000 を掛けると  $\delta^{13}C = -(30.72 \pm 1.06)\%$  となる。  $-(30.7 \pm 1.1)\%$  または  $-(31 \pm 1)\%$  に丸

	A	B	C	D	E
1	Isotope ratio propagation of uncertainty				
2		x =	y =	z =	
3		$^{13}C/^{12}C_{\text{sample}}$	$^{13}C/^{12}C_{\text{standard}}$	x/y	
4	mean	0.010853	0.011197		
5	s (stdev)	0.000017	0.000010		
6	n (observations)	12	12		
7	Standard uncertainty u = s/sqrt(n)	4.907E-06	2.887E-06		B7 = B5/SQRT(B6)
8	mean z = (mean x)/(mean y)			0.96928	D8 = B4/C4
9	$u_z/z = \text{sqrt}((u_x/x)^2 + (u_y/y)^2)$			0.00052	D9 = SQRT((B7/B4)^2+(C7/C4)^2)
10	degrees of freedom (df <sub>z</sub> ) for z =	$\frac{(u_z/\bar{z})^4}{\frac{(u_x/\bar{x})^4}{df_x} + \frac{(u_y/\bar{y})^4}{df_y}}$		17.46832	D10 = (D9)^4/((B7/B4)^4/(B6-1) + (C7/C4)^4/(C6-1))
11					
12					
13	Student's t			2.110	D13 = TINV(0.05,D10)
14	Confidence interval = t*u <sub>z</sub> =			0.00106	D14 = D13*D9*D8

問題 B-3 を解くためのスプレッドシート

	A	B	C	D	E
1	Corrected absorbance				
2				corrected	
3		absorbance	blank	absorbance	
4		a		c	
5		0.216	0.032		
6		0.214	0.030		
7		0.207	0.029		
8		0.220	0.034		
9		0.205	0.035		
10		0.213	0.030		
11	mean	0.21250	0.03167		B11 = AVERAGE(B5:B10)
12	s (stdev)	0.00561	0.00242		B12 = STDEV(B5:B10)
13	n (observations)	6	6		B13 = COUNT(B5:B10)
14	Standard uncertainty u = s/sqrt(n)	0.00229	0.00099		B14 = B12/SQRT(B13)
15	mean c = mean a - mean b			0.18083	D15 = B11-C11
16	$u_c = \sqrt{u_a^2 + u_b^2}$			0.00250	D16 = SQRT((B14^2+C14^2))
17	degrees of freedom (df) for c =	$\frac{u_c^4}{u_a^4 + u_b^4}$		6.800	D17 = B16^4/
18		$\frac{u_a^4}{df_a} + \frac{u_b^4}{df_b}$			(B14^4/(B13-1)+C14^4/(C13-1))
19					
20	Student's t (95% confidence)			2.447	D20 = TINV(0.05,D17)
21	Confidence interval = t*u <sub>c</sub> =			0.00611	D21 = D20*D16

問題 B-4 を解くためのスプレッドシート

められることもある。

**B-4.** 吸光度 ( $\bar{a}$ ) とブランク ( $\bar{b}$ ) の平均はセル B11 と C11 にそれぞれ計算される。標準偏差  $s_a$  と  $s_b$  はセル B12 と C12 に求められる。標準不確かさ (標準偏差の平均,  $u = s/\sqrt{n}$ ) はセル B14 と C14 に計算させる。和または差の不確かさの伝播の規則により、補正吸光度 ( $\bar{c}$ ) の標準不確かさは次のように求められる。

$$\bar{c} = \bar{a} - \bar{b} = 0.21250 - 0.03167 = 0.18083 \quad (\text{セル D15})$$

$$u_c = \sqrt{u_a^2 + u_b^2} = \sqrt{0.00229^2 + 0.00099^2} = 0.00250 \quad (\text{セル D16})$$

補正吸光度の自由度は次の通りである。

$$df_c = \frac{u_c^4}{\frac{u_a^4}{df_a} + \frac{u_b^4}{df_b}} = \frac{0.00250^4}{\frac{0.00229^4}{6-1} + \frac{0.00099^4}{6-1}} = 6.800 \quad (\text{セル D17})$$

自由度の小数を切り捨てて 6 にしたとき、95% 信頼区間における学生 t の値は 2.447 (セル D20)。この信頼区間は

$$\bar{c} \pm tu_c = 0.18083 \pm (2.447)(0.00250) = 0.18083 \pm 0.00611 = 0.181 \pm 0.006$$

である。

**B-5.** (a)  $\text{NH}_3$  wt% :  $u_{\text{NH}_3} = 0.14/\sqrt{5} = 0.0626 \text{ wt}\%$   
 相対不確かさ =  $(100)(0.0626 \text{ wt}\%)/(27.63 \text{ wt}\%) = 0.2266\%$   
 密度 :  $u_{\text{density}} = 0.0023/\sqrt{4} = 0.00115 \text{ g/mL}$   
 相対不確かさ =  $(100)(0.00115 \text{ g/mL})/(0.904_0 \text{ g/mL}) = 0.1272\%$

$$\text{ピペット : } u_{\text{pipet}} = 0.002_0/\sqrt{6} = 0.00082 \text{ mL}$$

$$\text{相対不確かさ} = (100)(0.00082 \text{ mL})/(1.004_2 \text{ mL}) = 0.0813\%$$

$$\text{フラスコ : } u_{\text{flask}} = 0.08/\sqrt{4} = 0.04 \text{ mL}$$

$$\text{相対不確かさ} = (100)(0.04 \text{ mL})/(499.86 \text{ mL}) = 0.0080\%$$

(b)  $\text{NH}_3$  分子量 :

$$\text{N 原子量} = 14.0068 \pm (0.0004)/\sqrt{3}$$

$$= 14.0068 \pm 0.00023 \leftarrow u_x$$

$$\text{H 原子量} = 1.00798 \pm (0.00014)/\sqrt{3}$$

$$= 1.00798 \pm 0.0000808 \leftarrow u_x$$

質量と不確かさにそれぞれの元素における原子数を掛ける :

$$\text{N : } 14.0068 \pm 0.00023 \leftarrow u_x$$

$$3\text{H : } 3[1.00798 \pm 0.0000808] = 3.02394 \pm 0.000242 \leftarrow u_x$$

$$\text{NH}_3 \text{ 分子量 : } 17.0307 \pm \sqrt{0.00023^2 + 0.000242^2}$$

$$= 17.0307 \pm 0.000334 \text{ g/mol}$$

相対不確かさ =  $(100)(0.000334)/(17.0307) = 0.0020\%$   
 不確かさ 0.0020% は (a) の不確かさと比べると無視できる。

$$(c) \frac{\left(0.9040 \frac{\text{g 溶液}}{\text{mL 溶液}}\right) \left(0.2763 \frac{\text{g NH}_3}{\text{g 溶液}}\right) (1.0042 \text{ mL 溶液})}{\left(17.0307 \frac{\text{g NH}_3}{\text{mol NH}_3}\right) (0.49986 \text{ L})}$$

$$= 0.02946 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$(d) \frac{u_M}{M} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{u_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{u_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{u_e}{e}\right)^2}$$

$M = \text{NH}_3$  のモル濃度

$a = \text{NH}_3$  wt%

$b = \text{NH}_3$  溶液密度

$c = \text{ピペット体積}$

$d = \text{NH}_3$  分子量 ( $u_d < 0$ )

$e = \text{フラスコ体積}$

相対不確かさは絶対値または割合で表わせる。割合を選択したときは、 $u_M/M$  の答えは割合として求められる。

ここで 0.272% を小数に変換すると 0.00272 となり、 $u_M$  が求まる：

$$u_M/M = \sqrt{(0.2266\%)^2 + (0.1272\%)^2 + (0.0813\%)^2 + (0)^2 + (0.0080\%)^2}$$

$$= 0.272\% . \text{ Now convert } 0.272\%$$

$$u_M = (0.00272)(M) = (0.00272)(0.02946 \text{ M}) = 0.0000802 \text{ M}$$

$$(e) df_M = \frac{(u_M/M)^4}{\frac{(u_a/a)^4}{df_a} + \frac{(u_b/b)^4}{df_b} + \frac{(u_c/c)^4}{df_c} + \frac{(u_d/d)^4}{df_d} + \frac{(u_e/e)^4}{df_e}}$$

次の計算は相対不確かさを割合で表わしている。割合の代わりに絶対値を用いても、計算結果は同じになる。

$$df_M = \frac{(0.272\%)^4}{\frac{(0.2266\%)^4}{5-1} + \frac{(0.1272\%)^4}{4-1} + \frac{(0.0813\%)^4}{6-1} + \frac{(0\%)^4}{df_d} + \frac{(0.0080\%)^4}{4-1}}$$

$df_M = 7.29$ 。自由度は小数点を切り捨てて 7 にする。

(f) 95% 信頼区間と自由度 7 における学生 t の  $t$  の値は 2.365。

$M$  と  $M \pm t \cdot u_M = 0.02946 \pm (2.365)(0.0000802) = 0.02946 \pm 0.00019 \text{ mol/L}$  における 95% 信頼区間 =  $100 \times (0.00019)/(0.02946) = 0.64\%$

95% 信頼区間は 〈数式〉 = 〈数式〉(モル濃度)

**B-6. (a)**  $\text{NH}_3$  wt% 相対不確かさ = 0.2266% (無変換)

密度不確かさ = 0.1272% (無変換)

ピペット：許容誤差 = 0.006 mL = 三角形の確率分布範囲  $a$

$$u_{\text{pipet}} = a/\sqrt{6} = 0.006/\sqrt{6} = 0.00245 \text{ mL}$$

$$\text{相対不確かさ} = (100)(0.00245 \text{ mL})/(1.000 \text{ mL})$$

$$= 0.245\%$$

$$u_{\text{flask}} = a/\sqrt{6} = 0.20/\sqrt{6} = 0.0816 \text{ mL}$$

$$\text{相対不確かさ} = (100)(0.0816 \text{ mL})/(500 \text{ mL}) = 0.016\%$$

(b)  $\text{NH}_3$  分子量 =  $17.0307 \pm 0.0020\%$  (無変換)

$$(c) \frac{\left(0.9040 \frac{\text{g 溶液}}{\text{mL 溶液}}\right) \left(0.2763 \frac{\text{g NH}_3}{\text{g 溶液}}\right) (1.000 \text{ mL 溶液})}{\left(17.0307 \frac{\text{g NH}_3}{\text{mol NH}_3}\right) (0.5000 \text{ L})}$$

$$= 0.02933 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(d)

$$\frac{u_M}{M} = \sqrt{(0.2266\%)^2 + (0.1272\%)^2 + (0.245\%)^2 + (0)^2 + (0.016\%)^2}$$

$$= 0.358\%$$

$u_M = (0.00358)(M) = (0.00358)(0.02933 \text{ M}) = 0.000105 \text{ M}$

(e) タイプ B の不確かさでは自由度は定義されない。

(f) 拡張不確かさ =  $k \cdot u_M = 2(0.000105) = 0.00021$

答え：0.02933 ± 0.00021 M or ± 0.72%

ピペット体積の不確か性の増加は、 $\text{NH}_3$  wt% と密度の不確かさと同程度の大きさにしかならないため、全体的な不確かさはあまり変わらない。

## 付録 C

**C-1. (a)** 分散分析のスプレッドシート

セル E22 の  $F = (s_{\text{between}}^2)/(s_{\text{within}}^2) = 3.26$  の計算値は、セル G22 の棄却値 3.05 よりも大きく、有意である。セル F22 の  $p = 0.04$  は信頼水準 96% で有意に異なることを教えてくれる。分散の元の割り当て：

$$s_{\text{sampling}}^2 = \frac{1}{n}(s_{\text{between}}^2 - s_{\text{within}}^2) = \frac{1}{4}(0.080_{12} - 0.024_{36}) = 0.013_{89}$$

$n$  はそれぞれの葉の繰り返し回数であり、見出し MS の下のセル D22 と D23 に計算される。

標準偏差：

$$s_{\text{sampling}} = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2} = \sqrt{0.013_{89}} = 0.11_8$$

$$s_{\text{analysis}} = s_{\text{within}} = \sqrt{s_{\text{within}}^2} = \sqrt{0.024_{36}} = 0.15_7$$

$$s_{\text{overall}}^2 = s_{\text{analysis}}^2 + s_{\text{sampling}}^2$$

$$\Rightarrow s_{\text{overall}} = \sqrt{(0.011_8)^2 + (0.015_7)^2} = 0.19_6$$

**C-2.** Rayleigh 卿の窒素密度についての分散分析 (ANOVA：一要因)

(a) 空気に由来する窒素量の分散： $2.035 \times 10^{-8}$  (セル I10)

分解に由来する窒素量の分散： $1.902 \times 10^{-6}$  (セル I11)

試料間の分散：0.000422 (セル H15)

試料内の分散： $1.03 \times 10^{-6}$  (セル H16)

(b)  $F = H15/H16 = 408$  (セル H15)

$F$  の臨界値  $F = 4.67$  (セル H16)

$F_{\text{observed}} > F_{\text{critical}}$ 。有意に異なる ( $p = 3 \times 10^{-11}$ , セル J15)

**C-3. (a)** スプレッドシートの対応のある  $t$  検定を使うと、セル F11 で計算した  $t_{\text{cal}}$  がセル F15 の臨界値よりも大きいことがわかる。したがって、二つの方法間には明らかな違いがある。セル F14 では  $(1 - 0.0025) = 99.75\%$  の信頼水準で異なることを示す。

	A	B	C	D	E	F	G
1	ANOVA: Chlorophyll a at Site 1						
2							
3	Blade 1	Blade 2	Blade 3	Blade 4	Blade 5		
4	1.09	1.26	1.19	1.23	0.85		
5	0.86	0.96	1.21	1.30	0.65		
6	0.93	0.80	1.27	0.97	0.86		
7	0.99	0.73	1.12	0.97	1.03		
8							
9	Anova: Single Factor						
10							
11	SUMMARY						
12	Groups	Count	Sum	Average	Variance		
13	Column 1	4	3.87	0.9675	0.009492		
14	Column 2	4	3.75	0.9375	0.055492		
15	Column 3	4	4.79	1.1975	0.003825		
16	Column 4	4	4.47	1.1175	0.029825		
17	Column 5	4	3.39	0.8475	0.024158		
18							
19	ANOVA						
20	Source of						
21	Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
22	Between Groups	0.32048	4	0.08012	3.262436	0.0411	3.0556
23	Within Groups	0.36838	15	0.02456			
24							
25	Total	0.68886	19				

練習問題 C-1 のスプレッドシート

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Rayleighのデータの分析										
2											
3	集められたガスの体積 (g)										
4		空気	実験		←要因						
5	繰り返し	2.31017	2.30143								
6	↓	2.30986	2.29890		Anova: 一元配置						
7		2.31010	2.29816								
8		2.31001	2.30182		概要						
9		2.31024	2.29869		グループ	標本数	合計	平均	分散		
10		2.31010	2.29940		列 1	7	16.1708	2.310109	2.035E-08		
11		2.31028	2.29849		列 2	8	18.3958	2.299473	1.902E-06		
12			2.29889								
13	平均	2.31011	2.29947		ANOVA					↓ F = MS <sub>between</sub> /MS <sub>within</sub>	
14	標準偏差	0.00014	0.00138		変動要因	SS	df	MS	F	P値	F境界値
15					グループ間	0.00042	1	0.000422	408.59465	3.32E-11	4.667193
16	B13 = AVERAGE(B5:B12)				グループ内	1.3E-05	13	1.03E-06			
17	B14 = STDEV(B5:B12)								↑ Variance = SS/df		
18					合計	0.00044	14				

練習問題 C-2 のスプレッドシート

(b) 溶液中の Na<sup>+</sup> は原子発光により直接測定し、Cl<sup>-</sup> は滴定により直接測定する。Cl<sup>-</sup> から Na<sup>+</sup> を計算するために、すべての Cl<sup>-</sup> はポテトチップから抽出された NaCl に由来すると仮定する。もし試料中の Na<sup>+</sup> が NaCl 以外の他の塩に由来する場合は、溶液中には Cl<sup>-</sup> よりも Na<sup>+</sup> が多くなり、すべての Cl<sup>-</sup> が NaCl に由来しない場合は、溶液中には Na<sup>+</sup> よりも Cl<sup>-</sup> が多くなるだろう。

**C-4.** スプレッドシート内

セル D23 は試料内分散 ( $s_{within}^2 = 0.00261$ )、セル C23 はその

自由度 (20 - 5 = 15)

セル D22 は試料間分散 ( $s_{between}^2 = 0.04207$ )、セル C22 はその自由度 (5 - 1 = 4)

$$F = \frac{s_{between}^2}{s_{within}^2} = 0.04207/0.00261 = 16.1 \text{ (セルE22)} > 3.06 \text{ (セルG22)} \\ (\beta = 3 \times 10^{-5}, \text{セルF22})$$

分散の元の割り当て：

	A	B	C	D	E	F	G
1	対応のある t 検定						
2					t 検定：一対の標本による平均の検定		
3	チップ #	排出	滴定				
4	A	0.411	0.324			Variable 1	Variable 2
5	A	0.394	0.310		平均	0.4519	0.4079
6	B	0.485	0.455		分散	0.0014	0.0040
7	B	0.493	0.467		観測数	8	8
8	C	0.450	0.420		ピアソン相関	0.9857	
9	C	0.481	0.463		仮説平均との差異	0	
10	D	0.474	0.447		自由度	7	
11	D	0.427	0.377		t	4.5811	
12	Calculated t statistic in cell F11 is				P(T<=t) 片側	0.0013	
13	greater than critical t in cell F15.				t 境界値 片側	1.8946	
14	Therefore difference in the two methods				P(T<=t) 両側	0.0025	
15	is significant.				t 境界値 両側	2.3646	

練習問題 C-3 のスプレッドシート

	A	B	C	D	E	F	G
1	列車内の硝酸カリウム						
2							
3	試料 A	B	C	D	E		
4	12.42	12.27	12.41	12.42	12.19		
5	12.28	12.24	12.48	12.43	12.28		
6	12.33	12.19	12.51	12.47	12.20		
7	12.36	12.19	12.39	12.40	12.32		
8							
9	Anova：一元配置						
10							
11	概要						
12	グループ	標本数	合計	平均	分散		
13	Column 1	4	49.39	12.3475	0.00342		
14	Column 2	4	48.89	12.2225	0.00156		
15	Column 3	4	49.79	12.4475	0.00323		
16	Column 4	4	49.72	12.43	0.00087		
17	Column 5	4	48.99	12.2475	0.00396		
18							
19	ANOVA						
20	変動要因						
21	Variation	SS	df	MS	F	P 値	F 境界値
22	グループ間	0.16828	4	0.04207	16.1394	3E-05	3.0556
23	グループ内	0.0391	15	0.00261			
24							
25	合計	0.20738	19				

練習問題 C-4 のスプレッドシート

$$s_{\text{sampling}}^2 = \frac{1}{n} (s_{\text{between}}^2 - s_{\text{within}}^2) = \frac{1}{4} (0.04207 - 0.00261) = 0.009866$$

$$s_{\text{sampling}} = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2} = \sqrt{0.009866} = 0.099 \text{ wt\%}$$

$$s_{\text{analysis}} = s_{\text{within}} = \sqrt{s_{\text{within}}^2} = \sqrt{0.00261} = 0.051 \text{ wt\%}$$

**C-5.** 関数 LINEST により求めると、モル濃度はスプレッドシートの列 12 に、標準不確かさ ( $u_M$ ) は列 13 に表される。

95%信頼区間、自由度 (5 - 3 = 2) におけるスチューデントの  $t$  は、セル C21 の  $t = \text{TINV}(0.05, 2) = 4.303$  より計算される。濃度の 95%信頼区間は  $tu_M = tu_M = (4.303)(0.0267) = 0.12$  である。それぞれ三つの成分の 95%信頼区間は  $\pm 0.12 \text{ M}$  である。

	A	B	C	D	E
1	実験計画				
2					
3	未知溶液の量 (mL)			mmol	
4	A	B	C	NaOH	
5	2	2	2	3.015	
6	0	2	2	1.385	
7	2	0	2	2.180	
8	2	2	0	2.548	
9	2	2	2	3.140	
10					
11			[C]	[B]	[A]
12		モル濃度(M)	0.25635	0.44035	0.83785
13		標準偏差の不確かさ( $u_M$ )	0.026729	0.026729	0.026729
14			0.999746	0.063896	#N/A
15			$R^2$	$S_y$	
16	Highlight cells C12:E14				
17	Type "= LINEST(D5:D9,A5:C9,FALSE,TRUE)"				
18	Press CTRL+SHIFT+ENTER (on PC)				
19	Press COMMAND(⌘)+ENTER (on Mac)				
20					
21		スチューデントの $t =$	4.302653	C21 = TINV(0.05,2)	
22		濃度の95%信頼区間 = $tu_M$			0.115008

練習問題 C-5 のスプレッドシート