

章末問題の答え

0章

1. Mn^{2+} は方法Aと干渉するが、方法Bとは干渉しない。方法Bの結果 (0.009 mg/L) がより信頼できる。

1章

1. (a) メートル (m), キログラム (kg), 秒 (s), アンペア (A), ケルビン (K), モル (mol) (b) ヘルツ (Hz), ニュートン (N), パスカル (Pa), ジュール (J), ワット (W)

2. 表 1-3

3. (a) $\text{mW} = 10^{-3} \text{ W}$ (b) $\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$ (c) $\text{k}\Omega = 10^3 \Omega$ (d) $\mu\text{F} = 10^{-6} \text{ F}$ (e) $\text{TJ} = 10^{12} \text{ J}$ (f) $\text{ns} = 10^{-9} \text{ s}$ (g) $\text{fg} = 10^{-15} \text{ g}$ (h) $\text{dPa} = 10^{-1} \text{ Pa}$

4. (a) 100 fJ または 0.1 pJ (b) 43.1728 nF (c) 299.79 THz または 0.29979 PHz (d) 0.1 nm または 100 pm (e) 21 TW (f) 0.483 amol または 483 zmol

5. (a) $8 \times 10^{12} \text{ kg}$ (b) $2.9 \times 10^{13} \text{ kg}$ (c) 一人あたり 4 メートルトン

6. ホワイツナ街なら 15 日, ライトツナ街なら 3.5 日

7. $7.457 \times 10^4 \text{ J/s}$, $6.416 \times 10^7 \text{ cal/h}$

8. (a) 2.0 W/kg および 3.0 W/kg (b) オフィスで働く人, $1.1 \times 10^2 \text{ W}$ 消費する。

9. $1.47 \times 10^3 \text{ J/s}$, $1.47 \times 10^3 \text{ W}$

10. (a) 0.62137 マイル/km (b) 51 マイル/ガロン (c) デイゼルの CO_2 排出量は 5.38 メートルトン, ガソリン車は 6.42 メートルトン

11. 表 1-2 を見よ。

12. 6 メートルトン/年

13. (a) 容量モル濃度 = 溶液 1 L あたりの溶質のモル数 (b) 質量モル濃度 = 溶媒 1 kg あたりの溶質のモル数 (c) 密度 = 物質 1 mL あたりの物質のグラム数 (d) 重量パーセント = $100 \times [\text{物質の質量}/(\text{溶液または混合物の質量})]$ (e) 体積百分率 = $100 \times [\text{物質の体積}/(\text{溶液または混合物の体積})]$ (f) 百万分率 = $10^6 \times (\text{物質のグラム数}/\text{試料のグラム数})$ (g) 十億分率 = $10^9 \times (\text{物質のグラム数}/\text{試料のグラム数})$ (h) 式量濃度 = 溶液 1 L あたりの化学式量のモル数

14. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ は弱電解質であり、部分的に解離するため, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.01 \text{ M}$. $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ のみでは 0.01 M 未満。

15. 1.10 M

16. 5.48 g

17. (a) 地表での気圧が 1 bar のとき, 39 ppb = 3.9 mPa

(b) 気圧が 9.6 kPa のとき, 高度 16 km では $19 \text{ mPa} = 2000 \text{ ppb}$.

18. (a) $1.9 \times 10^{-7} \text{ bar}$ (b) 11 nM

19. (a) $2.11 \times 10^{-7} \text{ M}$ (b) Ar : $3.77 \times 10^{-4} \text{ M}$, Kr : 4.60

$\times 10^{-8} \text{ M}$, Xe : $3.5 \times 10^{-9} \text{ M}$

20. 10^{-3} g/L , $10^3 \mu\text{g/L}$, $1 \mu\text{g/mL}$, 1 mg/L

21. $7 \times 10^{-10} \text{ M}$

22. 26.5 g HClO_4 , 11.1 g H_2O

23. (a) 1670 g (b) $1.18 \times 10^3 \text{ g}$ (c) 11.7 mol

24. 1.51 m

25. (a) 6.0 アtomol/ベシクル (b) 3.6×10^6 個 (c) $3.35 \times 10^{-20} \text{ m}^3$, $3.35 \times 10^{-17} \text{ L}$ (d) 0.30 M

26. $4.4 \times 10^{-3} \text{ M}$, $6.7 \times 10^{-3} \text{ M}$

27. (a) 1046 g, 376.6 g/L (b) 9.07 m

28. カロリー/グラム, カロリー/オンス: 小麦のシリアル (3.6, 102); ドーナツ (3.9, 111); ハンバーガー (2.8, 79); リンゴ (0.48, 14)

29. F^- : $2.5 \times 10^6 \text{ g}$, H_2SiF_6 : $3.2 \times 10^6 \text{ g}$

30. 6.18 g, 2 L メスフラスコ

31. 6.18 g の $\text{B}(\text{OH})_3$ を水 2.00 kg に溶かす。

32. 3.2 L

33. 8.0 g

34. (a) 55.6 mL (b) 1.80 g/mL

35. 1.52 g/mL

36. 1.29 mL

37. 14.4 g

38. (a) 60.05 g/mol, 84.01 g/mol (b) 3.57 g (c) 72 mL (d) 酢 (e) 3 bar

2章

1. これから行う操作の危険性についてよく知っておく。十分な安全対策を講じるまでは危険な操作を行わない。

2. 非極性の有機液体はゴム手袋に浸透するおそれがある。濃塩酸はゴム手袋に浸透する可能性がない極性の水溶液である。

3. $\text{Cr}(\text{VI})$ を $\text{Cr}(\text{III})$ に還元して金属の毒性を低くするため, $\text{Cr}(\text{III})(aq)$ を $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ に変換すると溶解度が下がる。蒸発させると廃棄物の体積を最小にすることができる。

4. グリーンケミストリーとは、地球を持続させる助けとなることを目的とした原理である。グリーンケミストリーは、化学製品やプロセスを熟考して、資源やエネルギーの使用量、有害廃棄物の発生を減らそうとする。

5. 実験ノートは、(1) 行ったことが記され、(2) 観察したことが記され、(3) 他人が理解できるものでなければならない。

7. ひょう量する物質の密度が、天びんの校正に用いる分銅の密度と同じとき、浮力補正值は 1 である。

8. 14.85 g

9. 浮力補正值が最も小さい物質 PbO_2 , 最も大きい物質 Li.

10. 4.2391 g, 0.06% 低くなる

2 章末問題の答え

11. 1.2668 g CsCl は密度が高いので、空気中の重量と真空中の重量の差は無視できる。
12. (a) 0.000164 g/mL (b) 0.823 g
13. (a) 979 Pa (b) 0.0011 g/mL (c) 1.0010 g
14. 99.9991 g
15. (a) 11 pg (b) シトシンが 14 pg 結合すると、周波数変化が -4.4 Hz になる。これは、DNA 1 分子あたり 1.3 個のシトシンのヌクレオチドに対応する。
16. TD は「用片」、TC は「受用」を意味する。
17. 250 mL メスフラスコに 250 mL より少ない水を入れ、 $(0.2500 \text{ L}) (0.1500 \text{ mol/L}) = 0.03750 \text{ mol K}_2\text{SO}_4 (= 6.535 \text{ g, FM } 174.26 \text{ g/mol})$ を溶かす。水を加えて混ぜる。標線まで希釈し、メスフラスコを何度もひっくり返してよく混ぜる。
18. ガラスに吸着するおそれのある ppb レベルの分析物の微量分析にはプラスチック製フラスコを用いるのが好ましい。
19. (a) 2-6 節を見よ。(b) ホールピペット
20. (a) 本書で説明したフォワードモードを使用する。(b) 本書で説明したリバースモードを使用する。
21. トラップは、液体が真空ポンプに吸引されるのを防ぐ。時計皿を用いて試料に塵が入らないようにする。
22. 五酸化リン
23. (a) 3.0530 g (b) 3.0506 g (c) 2000 倍希釈する必要がある。たとえば、20 倍希釈したのちに 100 倍希釈すればよい。5.00 mL を 100.0 mL に希釈し、得られた溶液 10.00 mL を 1000.0 mL に希釈する。
24. 9.9799 mL
25. 0.2% ; 0.4990 M
26. 真空中 49.947 g ; 空气中 49.892 g
27. 真の質量 = 50.506 g, 空气中の質量 = 50.484 g
28. 操作 (ii) のほうが相対不確かさは小さい。不確かさをさらに小さくするには、ビペットとメスフラスコを校正する。
29. (b) 54 日
30. 0.70%

3 章

1. (a) 5 (b) 4 (c) 3
2. (a) 1.237 (b) 1.238 (c) 0.135 (d) 2.1 (e) 2.00
3. (a) 0.217 (b) 0.216 (c) 0.217
4. (b) 1.18 (有効数字 3 桁) (c) 0.71 (有効数字 2 桁)
5. (a) 3.71 (b) 10.7 (c) 4.0×10^1 (d) 2.85×10^{-6} (e) 12.6251 (f) 6.0×10^{-4} (g) 242
6. (a) 175.324 (b) 140.094
7. (a) 12.3 (b) 75.5 (c) 5.520×10^3 (d) 3.04 (e) 3.04×10^{-10} (f) 11.9 (g) 4.600 (h) 4.9×10^{-7}
11. 低くなる、系統誤差
12. (a) 25.031 mL は系統誤差 ; ± 0.009 mL は偶然誤差 (b) 1.98 mL と 2.03 mL は系統誤差 ; ± 0.01 mL と ± 0.02 mL は偶

然誤差 (c) 偶然誤差 (d) 偶然誤差

13. (a) カーメン (b) シンシア (c) チャステティエー (d) シェリル
14. 3.124 (± 0.005), 3.124 ($\pm 0.2\%$)
15. (a) 2.1 (± 0.2 または $\pm 11\%$) (b) 0.151 (± 0.009 または $\pm 6\%$) (c) 0.223 (± 0.024 または $\pm 11\%$) (d) 0.0971 (± 0.0022 または $\pm 2.2\%$)
16. (a) 10.18 (± 0.07 または $\pm 0.7\%$) (b) 174 (± 3 または $\pm 2\%$) あるいは 174.4 (± 2.7 または $\pm 1.5\%$) (c) 0.147 (± 0.003 または $\pm 2\%$) あるいは 0.1474 (± 0.0028) ($\pm 1.9\%$) (d) 7.86 (± 0.01 または $\pm 0.1\%$) (e) 2185.8 (± 0.8 または $\pm 0.04\%$) (f) 1.4643 (± 0.0078 または $\pm 0.53\%$) (g) 0.4969 (± 0.0069 または $\pm 1.39\%$)
18. (b) 0.4507 (± 0.0005) M
19. 1.0357 (± 0.0002) g
20. (a) $105.9883 \pm 0.0016 \text{ g/mol}$ (b) $0.667 \pm 0.001 \text{ M}$ (c) 不確かさは小数第 5 位で 5 だけ大きくなるので、答えは $0.667 \pm 0.001 \text{ M}$ のままである。
21. 255.184 ± 0.009
22. (a) $1.5000 \pm 0.0055 \mu\text{g/mL}$ (b) $1.5000 \pm 0.0096 \mu\text{g/mL}$; 1 mL ビペットの不確かさはメスフラスコの最大の不確かさの 3 倍である。
23. $6.0221369(48) \times 10^{23}$

4 章

1. 標準偏差が小さいことは、精度がよいことを意味する。標準偏差と正確さの間に必然的な関係はない。
2. (a) 0.6826 (b) 0.9546 (c) 0.3413 (d) 0.1915 (e) 0.1498
3. (a) 1.52767 (b) 0.00126 (c) 1.59×10^{-6} (d) 0.0045 (e) $1.527_7 \pm 0.001_3$
4. (a) 0.8902_0 g , 0.8964_9 g (b) 0.0278_5 g , 0.0119_5 g (c) 予想される商 $\sigma_{16}/\sigma_4 = 0.5$, 観察される商 = 0.429
5. (a) 0.0446 (b) 0.4173 (c) 0.4040
6. (a) 0.5 (b) 0.8% (c) 8.7%
9. 信頼区間とは真の平均が存在すると推定される測定値の平均前後の範囲である。
10. 50%. 90%のエラーバーのほうが長いのは、その 90%が平均に達するはずだからである。
11. ケース 1 : 式 4-8 を用いて測定結果を既知の値と比べる。
ケース 2 : F 検定のあとに式 4-9 および式 4-10 を用いて繰り返し測定を比べる。
ケース 3 : 式 4-11 および式 4-12 を用いて個体差を比べる。
12. 90% 信頼区間 : 0.148 ± 0.028 ; 99% 信頼区間 : 0.148 ± 0.056
13. $\bar{x} \pm 0.00010(1.52783 \sim 1.52803)$
14. (a) dL = デシリットル = 0.1 L (b) 任せてもよい

($t_{\text{calculated}} = 2.12 < t_{\text{table}} = 2.262$)

15. 有意差なし ($t_{\text{calculated}} = 0.99 < t_{\text{table}} = 2.57$).

17. 有意差なし ($F_{\text{calculated}} = 2.43 < F_{\text{table}} = 9.28$, $t_{\text{calculated}} = 1.55 < t_{\text{table}} = 2.447$).

18. 有意差あり ($F_{\text{calculated}} = 92.7 > F_{\text{table}} = 6.26$ であるので, 式 4-9b と式 4-10b を用いる. $t_{\text{calculated}} = 11.3 > t_{\text{table}} = 2.57$ (自由度 5)).

19. あるといえる (90% : $\bar{x} \pm 1.18\%$)

20. 指示薬 1 と 2 の差は有意である ($F_{\text{calculated}} = 5.3 > F_{\text{table}} \approx 2.2$ であるので, 式 4-9b と式 4-10b を用いる. $t_{\text{calculated}} = 18.2 > t_{\text{table}} = 2.02$ (自由度 40)); 指示薬 2 と 3 の差は有意でない ($F_{\text{calculated}} = 1.3 < F_{\text{table}} \approx 2.2$ であるので, 式 4-9a と式 4-10a を用いる. $t_{\text{calculated}} = 1.39 < t_{\text{table}} \approx 2.02$ (自由度 43)).

21. 信頼水準 95% および 99% で有意差あり ($t_{\text{calculated}} = 2.88$).

22. いずれのケースも有意差あり. 一番目のケースの 95% 信頼区間は 94.94~99.06. 二番目のケースの 95% 信頼区間は 94.69~98.47.

23. (a) 有意差なし. 雨水: $t_{\text{calculated}} = 1.61 < t_{\text{table}} = 2.228$. 飲料水: $t_{\text{calculated}} = 1.89 < t_{\text{table}} = 2.306$ (b) 含んでいる. ガスクロマトグラフィー: $t_{\text{calculated}} = 2.61 > t_{\text{table}} = 2.228$. 分光光度法: $t_{\text{calculated}} = 4.74 > t_{\text{table}} = 2.306$.

24. 値 216 を棄却すべきでない. $G_{\text{calculated}} = 1.52 < G_{\text{table}} = 1.672$.

25. (i) の記述が正しい.

26. $m = -1.299(\pm 0.001) \times 10^4$ または $-1.2987(\pm 0.0013) \times 10^4$; $b = 3(\pm 3) \times 10^2$

27. $m = 0.6_1 \pm 0.1_2$; $b = 0.9_3 \pm 0.2_6$; $s_y = 0.27$

29. $m = -0.1379 \pm 0.0066$; $b = 0.195 \pm 0.163$; $s_y = 0.198$

30. ある分析操作を未知の試料に用いる前に, その分析操作の既知の量に対する応答を測定しなければならないため.

31. 負の値がゼロの実験誤差内であれば, その値はゼロである. 負の値が実験誤差の範囲を超えていれば, 分析に何か問題がある.

32. $15.2 \pm 0.8_6 \mu\text{g}$, $15.2 \pm 1.5 \mu\text{g}$

33. (a) $2.0_0 \pm 0.3_8$ (b) 0.2_6 (c) (a) については ± 1.6 , (b) については ± 1.1

34. (a) $10.1 \mu\text{g}$ (b) $10.08 \pm 0.45 \mu\text{g}$ ($u_x = 0.2045 \mu\text{g}$, $t = 2.179$)

35. (a) $m = 869 \pm 11$, $b = -22.1 \pm 8.9$ (b) 145.0 mV (c) $0.192(\pm 0.014) \text{ vol\%}$, 95% 信頼区間 $0.19_2(\pm 0.03_5) \text{ vol\%}$

36. $21.9 \mu\text{g}$

37. (a) 全範囲で直線. (b) $\log(\text{電流}) = 0.9692 \log(\text{濃度}, \mu\text{g/mL}) + 1.3389$ (c) $4.80 \mu\text{g/mL}$ (d) $\pm 0.49 \mu\text{g/mL}$

5 章

5. 検量検査の試料は分析者が調製する. 性能試験試料は分析

者以外の者が調製し, 期待される答えを分析者は知らない.

8. 偽陽性とは, 実際には分析種がある限界未満であるのに, その限界より高いと結論すること. 偽陰性とは, 実際には分析種の濃度がある限界より高いのに, その限界未満であると結論すること.

9. 分析種を含まない試料の約 1% が検出限界を超える信号を与える. 検出限界の分析種を含む試料の 50% が検出限界未満の信号を与える.

11. (iii)

14. 観察される. 連続する七つの測定値がすべて中心線の上側か下側にある.

15. $R^2 = 0.9932$, y エラーバー = $\pm t_{s_y} = \pm 162$

16. (a) 22.2 ng/mL : 精度 = 23.8%, 正確さ = 6.6%

88.2 ng/mL : 精度 = 13.9%, 正確さ = -6.5%

314 ng/mL : 精度 = 7.8%, 正確さ = -3.6%

(b) 信号検出限界 = 129.6 ; 検出限界 = $4.8 \times 10^{-8} \text{ M}$; 定量限界 = $1.6 \times 10^{-7} \text{ M}$

17. (a) 4%, 128% (b) 1.4%

18. 回収率 = 96%; 濃度の検出限界 = $0.064 \mu\text{g/L}$

19. 検出限界: 0.086, 0.102, 0.096, $0.114 \mu\text{g/mL}$; 平均 = $0.10 \mu\text{g/mL}$

20. 各選手から独立した二つの試料を同時に採取して検査することで, 偽陽性の割合を $0.01 \times 0.01 = 0.0001$ に減らせるだろう.

21. 実験室 C と実験室 A の比較: $F_{\text{calculated}} = 31.0 > F_{\text{table}} = 3.88$ (s_C は自由度 2, s_A は自由度 12). $t_{\text{calculated}} = 2.41 < t_{\text{table}} = 4.303$ (信頼水準 95%, 自由度 2) $\Rightarrow$ 有意差なし.

実験室 C と実験室 B の比較: $F_{\text{calculated}} = 1.94 < F_{\text{table}} = 4.74$ (s_C は自由度 2, s_A は自由度 7). $s_{\text{pooled}} = 0.616$. $t_{\text{calculated}} = 2.47 > t_{\text{table}} = 2.262$ (信頼水準 95%, 自由度 9) $\Rightarrow$ 有意差あり. C は B より大きい, C は A より大きくないという結論は意味をなさない. 問題なのは $s_C \gg s_A$, C の繰り返し数 $\ll$ A の繰り返し数であることだ. 私の提案は, 繰り返し数を $C > A$, $C > B$ にすることである. また, C の繰り返し数を増やすことを求めるだろう.

22. 添加量が少ないと試料が希釈されず, マトリックスがほとんど変化しない.

23. (c) 1.04 ppm

24. (a) $8.72 \pm 0.43 \text{ ppb}$ (b) 116 ppm (c) $\pm 6 \text{ ppm}$ (d) $\pm 18 \text{ ppm}$

25. (a) 水道水 0.091 ng/mL ; 池水 22.2 ng/mL (b) これはマトリックス効果である. 池水中のなんらかの物質が (III) の発光ピークを小さくしている.

26. (a) 0.140 M (b) 標準偏差 = $\pm 0.005 \text{ M}$; 95% 信頼区間 = $\pm 0.015 \text{ M}$

27. (a) $8.2 \pm 1.7 \text{ mg アリイン/g ニンニク}$ (b) $3.8 \pm 0.8 \text{ mg アリシン/g ニンニク}$

28. (a) 標準添加直線: $y = 42.852x + 1.0888$; 4.60 mL 中の Pb = 0.0254 ppm. 1.00 mL 中の Pb = 0.117 ppm. (b) 切片の標準不確かさ = 0.00098 ppm; 切片の 95% 信頼区間 = 0.0042 ppm. 切片の相対不確かさ = 16.6%. 濃度の不確かさ = 0.019 ppm.

29. 試料のマトリックスが未知であるか、または複雑で再現が難しいときは標準添加法が適切である。内部標準法が適切なのは以下のいずれかのときである。

(1) 分析の間に試料が失われてしまう場合。

(2) 測定器の条件が測定のために変化する場合。

30. (a) 0.168₄ (b) 0.847 mM (c) 6.16 mM (d) 12.3 mM

31. 9.09 mM

32. (b) $m = 3.47$, $u_m = 0.15$, $b = 0.038$, $u_b = 0.057$, $s_y = 0.072$ (c) $[X]/[S] = 0.560$, $u_x = 0.0246$, $t = 2.776$, $\pm tu_x = (2.776)(0.0246) = 0.068$, $[X]/[S] = 0.56 \pm 0.07$ (d) 切片の 95% 信頼区間 = $-0.12 \sim +0.20$. ゼロが含まれる。

6 章

4. (a) $K = 1/[Ag^+]^3[PO_4^{3-}]$ (b) $K = P_{CO_2}^6/P_{O_2}^{15/2}$

5. 1.2×10^{10}

6. 2.0×10^{-9}

7. (a) 大きくなる (b) 放出する (c) 負でなければならない

8. 5.0×10^{-11}

9. (a) 右側 (b) 右側 (c) どちらにも進まない (d) 右側 (e) 小さくなる

10. (a) 4.7×10^{-4} bar (b) 153 °C

11. (a) 7.82 kJ/mol (b) $\ln K$ と $1/T$ のグラフの傾きは $-\Delta H^\circ/R$ になる。

12. (a) 右側 (b) $P_{H_2} = 1366$ Pa, $P_{Br_2} = 3306$ Pa, $P_{HBr} = 57.0$ Pa (c) どちらにも進まない (d) 生成する

13. 0.663 mbar

14. 5×10^{-8} M

15. 8.5 zM

16. 3.9×10^{-7} M

17. (a) 2.1×10^{-8} M (b) 8.4×10^{-4} M

18. BX_2 が AX_3 と共沈した。

19. できない。0.0014 M.

20. できない。

21. $I_2 < Br_2 < Cl_2 < CrO_4^{2-}$

23. (a) BF_3 (b) AsF_5

24. 0.096 M

25. $[Zn^{2+}] = 2.93 \times 10^{-3}$ M, $[ZnOH^+] = 9 \times 10^{-6}$ M, $[Zn(OH)_2(aq)] = 6 \times 10^{-6}$ M, $[Zn(OH)_2^-] = 8 \times 10^{-9}$ M, $[Zn(OH)_4^{2-}] = 9 \times 10^{-14}$ M

26. 15%

27. 1.1×10^{-5} M

29. (a) アダクト (b) 供与共有結合または配位共有結合

(c) 共役 (d) $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] < [OH^-]$

33. (a) HI (b) H_2O

34. $2H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3SO_4^+$

35. (a) (H_3O^+, H_2O) ; $(H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3, H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2NH_2)$

(b) $(C_6H_5CO_2H, C_6H_5CO_2^-)$; $(C_5H_5NH^+, C_5H_5N)$

36. (a) 2.00 (b) 12.54 (c) 1.52 (d) -0.48 (e) 12.00

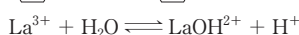
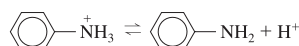
37. (a) 6.998 (b) 6.132

38. 1.0×10^{-56}

39. 7.8

40. (a) 吸熱性 (b) 吸熱性 (c) 発熱性

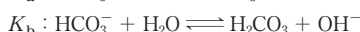
44. $Cl_3CCO_2H \rightleftharpoons Cl_3CCO_2^- + H^+$



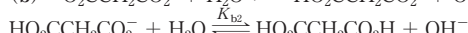
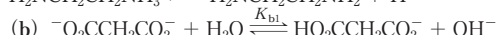
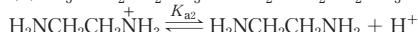
45. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + H_2O \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + OH^-$



46. $K_a: HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$



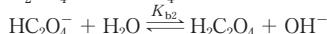
47. (a) $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 \xrightleftharpoons{K_{a1}} H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 + H^+$



48. (a), (c)

49. $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$; $K_b = 1.6 \times 10^{-5}$

50. $H_2PO_4^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} HPO_4^{2-} + H^+$



51. $K_{a1} = 7.04 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.25 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.3 \times 10^{-13}$

52. 3.0×10^{-6}

53. (a) 1.2×10^{-2} M (b) 溶解度は大きくなる。

54. 0.22 g

7 章

7. 32.0 mL

8. 43.20 mL $KMnO_4$, 270.0 mL $H_2C_2O_4$

9. 0.149 M

10. 0.1003 M

11. 92.0 wt%

12. (a) 0.02034 M (b) 0.1257 g (c) 0.01983 M

13. 56.28 wt%

14. 8.17 wt%

15. 0.09254 M

16. (a) 17 L (b) 793 L (c) 1.05×10^3 L

18. (a) 13.08 (b) 8.04 (c) 2.53

19. (a) 6.06 (b) 3.94 (c) 2.69

20. $[AgCl(aq)] = 370$ nM, $[AgBr(aq)] = 20$ nM, $[AgI(aq)]$

$= 0.32 \text{ nM}$

21. (a) SO_4^{2-} [土壌から] + Ba^{2+} [$\text{BaCl}_2(\text{s})$ から] $\longrightarrow$ $\text{BaSO}_4(\text{s})$

(b) 0.118 mmol (c) 0.118 mmol (d) 1.1 wt%

23. $[\text{Ag}^+] = 9.1 \times 10^{-9} \text{ M}$; $Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-10} > K_{\text{sp}}$ for AgCl

24. $V_{\text{e1}} = 18.76 \text{ mL}$, $V_{\text{e2}} = 37.52 \text{ mL}$

25. (a) 14.45 (b) 13.80 (c) 8.07 (d) 4.87 (e) 2.61

26. (a) 19.00, 18.85, 18.65, 17.76, 14.17, 13.81, 7.83, 1.95
(b) 沈殿しない

27. $V_{\text{X}} = V_{\text{M}}^0(C_{\text{M}}^0 - [\text{M}^+] + [\text{X}^-]) / (C_{\text{X}}^0 + [\text{M}^+] - [\text{X}^-])$

32. 負

34. 0.5740 M, 1376 mg

35. 硝酸を加えると $\text{CO}_2(\text{g})$ が泡になって溶液からでていくだろう。

8章

2. (a) 正しい (b) 正しい (c) 正しい

3. イオン濃度が高くなり、黄色の HBG^- から青色の BG^{2-} への解離が促進される。

4. (a) 0.0087 M (b) 0.0012 M

5. (a) 0.660 (b) 0.54 (c) 0.18 (d) 0.83

6. 0.887

7. (a) 0.422 (b) 0.432

8. 0.202

9. 大きくなる

10. $7.0 \times 10^{-17} \text{ M}$

11. $6.6 \times 10^{-7} \text{ M}$

12. $\gamma_{\text{Hl}} = 0.86$, $\text{pH} = 2.07$

13. 11.94, 12.00

14. 0.329

15. 0.63

18. $[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+] + [\text{Ca}(\text{OH})^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{ClO}_4^-]$

19. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$

20. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2[\text{HAsO}_4^{2-}] + 3[\text{AsO}_4^{3-}]$

21. (a) 電荷平衡: $2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{MgBr}^+] + [\text{MgOH}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-]$; 物質収支: $[\text{MgBr}^+] + [\text{Br}^-] = 2\{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgBr}^+] + [\text{MgOH}^+]\}$

(b) $[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgBr}^+] + [\text{MgOH}^+] = 0.2 \text{ M}$;
 $[\text{MgBr}^+] + [\text{Br}^-] = 0.4 \text{ M}$

22. $2.3 \times 10^6 \text{ N}$, $5.2 \times 10^5 \text{ ポンド}$, できない

23. $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.1 \text{ M}$

24. $[\text{Y}^{2-}] = [\text{X}_2\text{Y}_2^{2+}] + 2[\text{X}_2\text{Y}^{4+}]$

25. $3\{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + [\text{FeSO}_4^+]\} = 2\{[\text{FeSO}_4^+] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]\}$

26. $[\text{H}^+] = 1.08 \times 10^{-11} \text{ M}$, $[\text{NH}_4^+] = 9.29 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{OH}^-]$

$= 9.29 \times 10^{-4} \text{ M}$, and $[\text{NH}_3] = 4.91 \times 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 10.97$,
加水分解の割合 = 1.86%

27. 図 8-8 のゴールシークと同じ結果が得られる

28. (b) $[\text{A}^-] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 2.39 \times 10^{-6} \text{ M}$,
 $[\text{HA}] = 2.39 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 5.08 \times 10^{-9} \text{ M}$, $\mu = 0.0100 \text{ M}$, $\text{pH} = 8.33$, 加水分解の割合 = 0.024%

29. (b) $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0156 \text{ M}$, $[\text{CaOH}^+] = 0.0053 \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 0.0364 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 4 \times 10^{-13} \text{ M}$; 溶解度 = 1.1 g/L, 加水分解の割合 = $[\text{CaOH}^+] / \{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+]\} = 25\%$, 溶解度 = 1.55 g/L

30. $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.02486 \text{ M}$, $[\text{NaCl}(\text{aq})] = 0.000143 \text{ M}$,
イオン強度 = 0.02486 M, イオン対の割合 = 0.57%

31. $[\text{Na}^+] = 0.04775 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.02275 \text{ M}$, $[\text{NaSO}_4^-(\text{aq})] = 0.002246 \text{ M}$, イオン強度 = 0.07051 M, イオン対の割合 = 9.0%

32. (a) $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.01616 \text{ M}$, $[\text{MgSO}_4^-(\text{aq})] = 0.008844 \text{ M}$, イオン強度 = 0.06463 M, イオン対形成の割合 = 35.4%

(b) $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ \quad K_1 = 10^{2.6}$

$[\text{MgOH}^+] \approx K_1[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-] = 10^{2.6}[0.016]10^{-7} = 6 \times 10^{-7} \text{ M}$, これは $[\text{Mg}^{2+}] = 0.016 \text{ M}$ と比べて無視できる

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \quad \text{p}K_b = 12.01$

$[\text{HSO}_4^-] \approx K_b[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{OH}^-] = 10^{-12.01}[0.016]/10^{-7} = 2 \times 10^{-7} \text{ M}$, これは $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.016 \text{ M}$ と比べて無視できる

33. $[\text{Li}^+] = [\text{F}^-] = 0.0501 \text{ M}$, $[\text{LiF}(\text{aq})] = 0.00288 \text{ M}$,
 $[\text{HF}] = 8.5 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 8.7 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 1.7 \times 10^{-8} \text{ M}$, $m = 0.0501 \text{ M}$

34. (a) 4.3×10^{-5} (b) $5.2 \times 10^{-4} \text{ M} = 21 \text{ mg/L}$ (c) 0.023 bar

9章

1. 加えた H^+ が H_2O のイオン化を抑える (ルシャトリエの原理)。

2. (a) 3.00 (b) 12.00

3. 6.89, 0.61

4. (a) 0.809 (b) 0.791 (c) 活量係数は対イオンにわずかに依存する。

5. (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \quad K_a$

(b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \quad K_b$

(c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \quad K_b$

(d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}^+ \quad K_a$

6. $\text{pH} = 3.00$, $\alpha = 0.995\%$

7. 5.50

8. 5.51, 3.1×10^{-6} M, 0.060 M
 10. $F = (0.0102)K_a$ のとき 99% 解離
 11. 4.20
 12. 5.79
 13. (a) 3.03, 9.4% (b) 7.00, 99.9%
 14. 5.64, 0.0053%
 15. 2.86, 14%
 16. 99.6%, 96.5%
 18. レモン汁の酸が揮発性の RNH_2 を揮発しにくい RNH_3^+ に変換する。
 19. 11.00, 0.995%
 20. 11.28, $[\text{B}] = 0.058$ M, $[\text{BH}^+] = 1.9 \times 10^{-3}$ M
 21. 10.95
 22. 0.0076%, 0.024%, 0.57%
 23. 3.6×10^{-9}
 24. 4.1×10^{-5}
 25. 0.999, 0.000999
 26. 酢酸 0.0200 mol (51.201 g) を水 75 mL を入れたビーカーにひょう量する。電極で pH をモニターしながら 3 M NaOH 溶液 (約 4 mL 必要) を pH = 5.00 まで加える。ビーカーをこまめに何度も洗いながら溶液を 100 mL メスフラスコに定量的に移して容積まで希釈する。
 27. 28 wt % NH_3 溶液 16.9 mL をビーカーに入れた H_2O 約 160 mL に加える。37.2 wt % 塩酸を約 9 mL 加える。電極で pH をモニターしながら pH がちょうど 9.00 になるまで塩酸を 1 滴ずつ、約 3 mL 以上加える。こまめに何度も洗いながら溶液を 250 mL メスフラスコに定量的に移して容積まで希釈する。
 28. 緩衝液は $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ を約 5 mmol, $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ を約 5 mmol 含む。生じた酸が $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ の半分を消費すると、pH は 9.24 から $\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{H}_2\text{BO}_3^-]/[\text{H}_3\text{BO}_3] = 9.24 + \log(2.5 \text{ mmol}/7.5 \text{ mmol}) = 8.76$ に下がる。
 29. 体積が変わっても $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ の比は変わらない。
 30. 緩衝液は濃度が高いほど、加えた酸や塩基を消費する A^- と HA が多い。
 31. 低 pH や高 pH では、加える酸や塩基の量は既に存在する H^+ や OH^- よりもずっと少ない。
 32. $\text{pH} = \text{p}K_a$ のとき、ある刻みで加える酸や塩基は $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ の比にほとんど影響しない。
 33. ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式は K_a の平衡表現と等価であり、常に正確である。また、 $[\text{HA}]$ と $[\text{A}^-]$ が溶液に入れたものから変化しないという近似である。
 34. 4-アミノベンゼンスルホン酸
 35. 4.70
 36. (a) 0.180 (b) 1.00 (c) 1.80
 37. 1.5
 38. (a) 14 (b) 1.4×10^{-7}
 39. (a) NaOH (b) 1. HEPES を (0.250 L) (0.0500 M) =

0.0125 mol ひょう量し、約 200 mL に溶かす。2. NaOH で pH を 7.45 に調整する。3. 250 mL に希釈する。

40. 3.38 mL
 41. (b) 7.18 (c) 7.00 (d) 6.86 mL
 42. (a) 2.56 (b) 2.61 (c) 2.86
 43. 16.2 mL
 44. (a) $\text{pH} = 5.06$, $[\text{HA}] = 0.00199$ M, $[\text{A}^-] = 0.00401$ M
 45. (a) およその $\text{pH} = 11.70$, より正確な $\text{pH} = 11.48$
 46. 6.86
 47. $\text{p}K_a \approx 5.2$. 低 pH で の 化学 シフト (8.67 ppm) は $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ による。高 pH で の 化学 シフト (7.89) は $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ による。 $\text{pH} = \text{p}K_a$ のとき、両方の化学種の量が等しくなり、化学シフトは $1/2(8.67 + 7.89) = 8.28$ ppm になる。この化学シフトは $\text{pH} \approx 5.2$ のデータポイントの曲線と交わる。

10 章

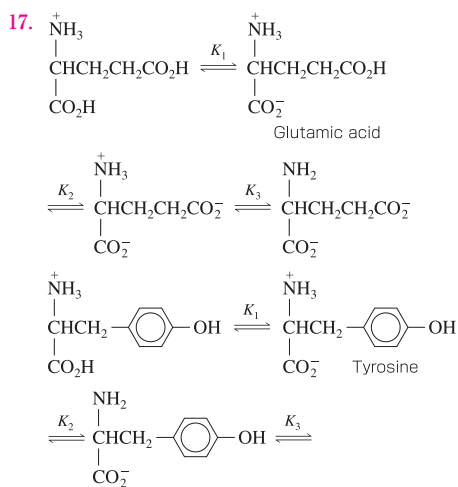
1. 酸解離によって生じる H^+ は、塩基加水分解による OH^- と反応する。
 2. $\text{H}_3\text{N}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CO}_2^- \end{array}$; $\text{p}K$ 値は $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CO}_2\text{H}$ に該当し、場合によって R に該当する。
 3. 4.37×10^{-4} , 8.93×10^{-13}
 4. (a) $\text{pH} = 2.51$, $[\text{H}_2\text{A}] = 0.0969$ M, $[\text{HA}^-] = 3.11 \times 10^{-3}$ M, $[\text{A}^{2-}] = 1.00 \times 10^{-8}$ M
 (b) 6.00, 1.00×10^{-3} M, 1.00×10^{-1} M, 1.00×10^{-3} M
 (c) 10.50, 1.00×10^{-10} M, 3.16×10^{-4} M, 9.97×10^{-2} M
 5. (a) $\text{pH} = 1.95$, $[\text{H}_2\text{M}] = 0.089$ M, $[\text{HM}^-] = 1.12 \times 10^{-2}$ M, $[\text{M}^{2-}] = 2.01 \times 10^{-6}$ M
 (b) $\text{pH} = 4.28$, $[\text{H}_2\text{M}] = 3.7 \times 10^{-3}$ M, $[\text{HM}^-] \approx 0.100$ M, $[\text{M}^{2-}] = 3.8 \times 10^{-3}$ M
 (c) $\text{pH} = 9.35$, $[\text{H}_2\text{M}] = 7.04 \times 10^{-12}$ M, $[\text{HM}^-] = 2.23 \times 10^{-5}$ M, $[\text{M}^{2-}] = 0.100$ M
 6. $\text{pH} = 11.60$, $[\text{B}] = 0.296$ M, $[\text{BH}^+] = 3.99 \times 10^{-3}$ M, $[\text{BH}_2^{2+}] = 2.15 \times 10^{-9}$ M
 7. $\text{pH} = 3.69$, $[\text{H}_2\text{A}] = 2.9 \times 10^{-6}$ M, $[\text{HA}^-] = 7.9 \times 10^{-4}$ M, $[\text{A}^{2-}] = 2.1 \times 10^{-4}$ M
 8. 4.03
 9. (a) $\text{pH} = 6.002$, $[\text{HA}^-] = 0.0098$ M, $[\text{H}_2\text{A}] = 0.000098$ M, $[\text{A}^{2-}] = 0.000099$ M (b) $\text{pH} = 4.50$, $[\text{HA}^-] = 0.0061$ M, $[\text{H}_2\text{A}] = 0.0019$ M, $[\text{A}^{2-}] = 0.0020$ M
 10. $[\text{CO}_2(aq)] = 10^{-4.9}$ M, $\text{pH} = 5.67$
 11. (a) $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2}K_{a1}K_{\text{H}^+\text{CO}_2}/[\text{H}^+]^2$
 (b) $0^\circ\text{C} : 6.6 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$; $30^\circ\text{C} : 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$
 (c) $0^\circ\text{C} : [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6.6 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ (アラゴナイトは溶けるがカルサイトは溶けない); $30^\circ\text{C} : [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ (どちらも溶けない)
 12. 2.96 g

13. 2.22 mL

14. 手順：ビーカーに入れた水約 75 mL にピコリン酸 10.0 mmol (1.23 g) を溶かす。NaOH 溶液 (約 5.63 mL) を pH 測定値が 5.50 になるまで加える。100 mL メスフラスコに移し、少量の水でビーカーをすすいでメスフラスコに入れる。100.0 mL まで希釈してよく混ぜる。

15. Na_2SO_4 26.5 g + H_2SO_4 1.31 g

16. 有用でない



18. (a) 2.8×10^{-3} (b) 2.8×10^{-8}

19. (a) NaH_2PO_4 と Na_2HPO_4 が最も簡便であろう。しかし、他の組合せ (たとえば、 H_3PO_4 と Na_3PO_4 あるいは H_3PO_4 と Na_2HPO_4) でもうまくいくだろう。(b) Na_2HPO_4 4.55 g + NaH_2PO_4 2.15 g (c) いくつかある方法のうちの一つは次の通りである。 Na_2HPO_4 を 0.0500 mol ひょう量し、水 900 mL に溶かす。pH 電極を用いて pH をモニターしながら塩酸を加える。pH が 7.45 になったら塩酸を加えるのをやめ、水でちょうど 1 L に希釈する。

20. pH = 5.64, $[\text{H}_2\text{L}^+] = 0.0100 \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{L}^{2+}] = 1.36 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{HL}] = 3.68 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{L}^-] = 2.40 \times 10^{-11} \text{ M}$

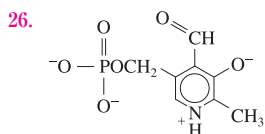
21. 78.9 mL

22. (a) 5.88 (b) 5.59

23. (a) HA (b) A^- (c) 1.0, 0.10

24. (a) 4.00 (b) 8.00 (c) H_2A (d) HA_2 (e) A^{2-}

25. (a) 9.00 (b) 9.00 (c) BH^+ (d) 1.0×10^3



27. $\alpha_{\text{HA}} = 0.091$, $\alpha_{\text{A}^-} = 0.909$, $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10$

28. 0.91

29. $\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = 0.876$, 0.0491 ; $\alpha_{\text{HA}^-} = 0.124$, 0.693 ; $\alpha_{\text{A}^{2-}} = 4.60 \times 10^{-4}$, 0.258

30. $\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = 0.893$, 0.500 , 5.4×10^{-5} , 2.2×10^{-5} , 1.55×10^{-12}

$\alpha_{\text{HA}^-} = 0.107$, 0.500 , 0.651 , 0.500 , 1.86×10^{-4}

$\alpha_{\text{A}^{2-}} = 5.8 \times 10^{-7}$, 2.2×10^{-5} , 0.349 , 0.500 , 0.9998

31. (b) 8.6×10^{-6} , 0.61 , 0.39 , 1.6×10^{-6}

32. 0.36

33. 96%

35. pH 10 のとき: $\alpha_{\text{H}_3\text{A}} = 1.05 \times 10^{-9}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{A}^-} = 0.0409$, $\alpha_{\text{HA}^{2-}} = 0.874$, $\alpha_{\text{A}^{3-}} = 0.0854$

36. (b) $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})] = 10^{-6.84} \text{ M}$

(c) $[\text{Cr}(\text{OH})_2^+] = 10^{-4.44} \text{ M}$, $[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}] = 10^{-2.04} \text{ M}$

37. 酸性の置換基: アスパラギン酸, システイン, グルタミン酸, チロシン塩基性の置換基: アルギニン, ヒスチジン, リシン

38. 等電 pH: 正と負の部位が多くてもタンパク質の荷電が正味ゼロとなる。等イオン pH はタンパク質, H^+ , OH^- のみを含む溶液の pH である。

39. 平均電荷は 0 である。すべての分子が無荷電になる pH は存在しない。

40. 等電 pH 5.59, 等イオン pH 5.72

11 章

1. 当量点: 滴定剤の量が、分析物との反応にちょうど必要な量である。終点: pH や指示薬の色など、物理的性質が急に変化することによってはっきり現れる。

2. 13.00, 12.95, 12.68, 11.96, 10.96, 7.00, 3.04, 1.75

3. $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. $[\text{H}^+]$ が V_e 付近で変化することはほとんどないが、その対数は V_e 付近で急に变化する。なぜなら H^+ がほとんど存在しないときは、加える OH^- がごく少量でも $[\text{H}^+]$ が数桁低下するからである。

4. 図 11-2 のように描く。最初の pH は HA の酸解離によって決まる。最初の点と V_e の間では加えた OH^- によって等量の HA が A^- に変換され、緩衝液 (HA と A^-) が得られる。 V_e では HA が A^- に変換されており、その pH は A^- の加水分解によって支配される。 V_e 後の pH は過剰の OH^- によって決まる。

5. 分析物が弱すぎたり希薄すぎたりすると、pH は当量点でほとんど変わらない。

6. 3.00, 4.05, 5.00, 5.95, 7.00, 8.98, 10.96, 12.25

7. $V_e/11$; $10V_e/11$; $V_e = 0$, pH = 2.80; $V_e/11$, pH = 3.60; $V_e/2$, pH = 4.60; $10V_e/11$, pH = 5.60; V_e , pH = 8.65; $1.2V_e$, pH = 11.96

8. 8.18

9. 5.4×10^7

10. 0.107 M

11. 9.72

12. 図 11-9 のように描く。最初の pH は $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ によって決まる。最初の点と V_e の間では、加えた H^+ によって等量の B が BH^+ に変換され、緩衝液 (B と BH^+) が得られる。 V_e では B が BH^+ に変換されており、その pH は BH^+ の酸解離によって支配される。 V_e 後の pH は過剰の H^+ によって決まる。
13. V_e では B が BH^+ に変換される。これは酸である。
14. 11.00, 9.95, 9.00, 8.05, 7.00, 5.02, 3.04, 1.75
15. $V_e/2$
16. 2.2×10^9
17. 10.92, 9.57, 9.35, 8.15, 5.53, 2.74
18. (a) 9.45 (b) 2.55 (c) 5.1519. 最初の pH は H_2A の酸解離によって決まる。 $V_0 < V_b < V_{e2}$: H_2A と HA^- の緩衝液混合物。 V_{e1} : H_2A は HA^- に変換され、その pH は HA^- の塩基反応によって決まる。 $V_{e1} < V < V_{e2}$: HA^- と A^{2-} の緩衝液混合物。 V_{e2} : HA^- は A^{2-} に変換され、その塩基加水分解によって pH が決まる。 V_{e2} 後: 過剰の OH^- によって pH が決まる。
20. 正 (等電点で平均電荷 = 0. H^+ を加えて等電点に達すると、一部の塩基性基がプロトン化する)
21. 等イオン点 (HA に $NaCl$ を混ぜて点 H が得られる。pH は純粋な HA の pH と等しく、これは等イオン pH である)
22. 上側の曲線: $pH = pK_2$ のとき $\frac{3}{2}V_e$ である (HA^- と A^{2-} の 1:1 混合物)
下側の曲線: $[pK_2] (= pK_{BH^+})$ は B と BH^+ の 1:1 混合物のところである。この混合物をつくるために、まず V_e で HA との反応によって B が BH^+ に変換される。 $2V_e$ ではさらに 1 等量の B が加えられており、モル比 B : BH^+ が 1:1 になる。
23. 11.49, 10.95, 10.00, 9.05, 8.00, 6.95, 6.00, 5.05, 3.54, 1.79
24. 2.51, 3.05, 4.00, 4.95, 6.00, 7.05, 8.00, 8.95, 10.46, 12.21
25. 11.36, 10.21, 9.73, 9.25, 7.53, 5.81, 5.33, 4.86, 3.41, 2.11, 1.85
26. 5.01
27. (a) 1.99
28. (b) 7.13
29. 2.72
30. (a) 9.54 (b) 7.9×10^{-10}
31. 6.28 g
32. $pK_2 = 9.84$
33. グランプロットとは、 V_e 以前の点から外挿して V_e を求めるものである。
34. 終点 = 23.39 mL
35. 終点 = 10.727 mL
36. $[HIn]/[In^-]$ は 10:1 ($pH = pK_{HIn-1}$) から 1:10 ($pH = pK_{HIn+1}$) に変わる。
37. 適切に選んだ指示薬の pH 変色域は滴定曲線の勾配が急な部分 (当量点を含む) と一致する。
38. もし pK_{HIn} がわかっており、 $[In^-]/[HIn]$ を分光学的に測定すれば、ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式から pH を計算できる。
39. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , または $HClO_4$
40. 黄色, 緑色, 青色。
41. (a) 赤色 (b) オレンジ色 (c) 黄色
42. (a) 赤色 (b) オレンジ色 (c) 黄色 (d) 赤色
43. 有用でない (終点の pH は > 7 でなければならない)
44. (a) 2.47
45. (a) 青紫色 (b) 青色 (c) 黄色
46. (a) 5.62 (b) メチルレッドで黄色の終点を利用
47. 2.859 wt %
48. アルカリ度 = pH 4.5 に達するのに必要な H^+ のモル数であり、この pH は H_2CO_3 の pH である。アルカリ度で測定するのは $[OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ ならびに存在する他の塩基である。プロモクレゾールグリーンは pH 5.4 以上で青色、pH 3.8 以下で黄色である。緑色の範囲に pH 4.5 が含まれる。
49. 塩酸の標定: 表 11-4 のどの塩基でもよい。NaOH: 表 11-4 のどの酸でもよい
50. 当量質量が大きいほど必要な一次標準の質量は大きくなり、試薬のひょう量における相対誤差は小さくなる。
51. フタル酸水素カリウムを $105^\circ C$ で乾燥し、正確にひょう量してフラスコに入れる。NaOH 溶液で滴定し、終点の観察には pH 電極またはフェノールフタレインを使う。
52. 0.07934 mol/kg
53. 1.0238 g, 系統誤差 = 0.08%, 計算した塩酸の容量モル濃度は低い
54. 0.1000 M
55. 0.31 g
56. (a) 20.254 wt % (b) 17.985 g
57. (a) 204.221 ± 0.005 g/mol (b) 1.00000 ± 0.00003
58. 15.1 wt %
59. (a) 15.3 wt % (b) 8.40 (c) 13% (d) 1.02
60. H_3O^+ よりも強い酸は、水中で H_3O^+ の強さにそろえられる。 OH^- よりも強い塩基は、 OH^- の強さにそろえられる。
61. H_2O の濃度が高いため CH_3O^- と $CH_3CH_2O^-$ (RO^-) の反応は右側に移動する。 $RO^- + H_2O \longrightarrow CH_3OH + OH^-$ 。
62. (a) 酢酸 (b) ピリジン
63. それぞれ水と反応して OH^- を生じる。 $NH_2^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + OH^-$
64. CH_3OH は水よりも極性が小さい。 CH_3OH を水溶液に加えると、プロトン化したピリジニウム陽イオンよりも中性のピリジン分子が有利になる傾向がある。よって水中よりも CH_3OH 水溶液中のほうがピリジンのプロトン化に高濃度の酸が必要になる。

69. (b) $K = 0.279$, $\text{pH} = 4.16$

74. 0.139 M

75. 0.815

12章

1. 多座配位子は、同様の単座配位子よりも安定な錯体をつくること。

2. (a) 2.7×10^{-10} (b) 0.57

3. (a) 2.5×10^7 (b) 4.5×10^{-5} M

4. 5.60 g

5. 中性の H_5DTPA は $\text{DTPA}(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CO}_2^-)_3(\text{NH}^+)_3$ である。pH 14 のときのおもな化学種は DTPA^{3-} である。EDTA と類似して、pH 3~4 ではおそらくすべてのカルボキシル基が解離しているであろう。よって、おもな化学種は $\text{H}_3\text{DTPA}^{2-}$ 、すなわち $\text{DTPA}(\text{CO}_2^-)_5(\text{NH}^+)_3$ である。pH 14 および pH 3 のとき、硫酸イオンは SO_4^{2-} のかたちである。 10^{-3} M の H^+ は DTPA の Ba^{2+} を置換するが、 10^{-14} M のときは置換しない。

6. (a) 100.0 mL (b) 0.0167 M (c) 0.041 (d) 4.1×10^{10} (e) 7.8×10^{-7} M (f) 2.4×10^{-10} M

7. (a) 2.93 (b) 6.79 (c) 10.52

8. (a) 1.70 (b) 2.18 (c) 2.81 (d) 3.87 (e) 4.87 (f) 6.85 (g) 8.82 (h) 10.51 (i) 10.82

9. ∞ , 10.30, 9.52, 8.44, 7.43, 6.15, 4.88, 3.20, 2.93

10. 4.6×10^{-11} M

14. 補助錯化剤は分析物を溶液中に保つが、EDTA には分析物をわたす。

15. (a) 25 (b) 0.016

16. (a) 15.03 (b) 15.05 (c) 16.30 (d) 17.02 (e) 17.69

17. (b) $\alpha_{\text{ML}} = 0.28$, $\alpha_{\text{ML}_2} = 0.70$

18. (a) $K_1 = [\text{FeT}]/([\text{Fe}^{3+}][\text{T}])$, $K_2 = [\text{Fe}_2\text{T}]/([\text{Fe}^{3+}][\text{FeT}])$ (d) $[\text{T}] = 0.27$; $[\text{Fe}_a\text{T}] = 0.55$; $[\text{Fe}_b\text{T}] = 0.09$; $[\text{Fe}_2\text{T}] = 0.07$

20. (b) 1.34 mL, $\text{pNi} = 7.00$; 21.70 mL, $\text{pNi} = 8.00$; 26.23 mL, $\text{pNi} = 17.00$

23. 大部分の Mg^{2+} は少量の指示薬に結合していない。遊離 Mg^{2+} は MgIn が反応する前に EDTA と反応する。 $[\text{MgIn}]$ はすべての Mg^{2+} が消費されるまで一定である。 MgIn が反応し始めると色が変わる。

24. 1. 金属イオン指示薬; 2. 水銀電極; 3. イオン選択性電極; 4. ガラス電極

25. HIn^{2-} , ワインレッド, 青。

26. 緩衝液 (i): 黄→青; 他の緩衝液: 青紫→青 (見えにくい)

27. EDTA がないと分析物が沈殿する。EDTA との反応が遅い。指示薬を遮へいする。

28. 分析物が錯体の金属イオンを置換する。

30. 硬度 $\approx [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ 。 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ による一時硬度は

加熱すると失われる。永久硬度 (たとえば, CaSO_4) は熱の影響を受けない。

31. 10.0 mL, 10.0 mL

32. 0.0200 M

33. 0.995 mg

34. 0.09254 M

35. 21.45 mL

36. $[\text{Ni}^{2+}] = 0.0124$ M, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.00718$ M

37. 0.02430 M

38. 0.09228 M

39. 観察値: 32.7 wt %; 理論値: 32.90 wt %

13章

1. $\text{PbS}(s) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$

$\text{PbCO}_3(s) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^-$

2. (a) $\text{pH} = 9.98$ (b) $\text{pH} = 10.00$ (c) $\text{pH} = 9.45$

3. $\text{pH} = 9.95$

4. 予測値: $\text{p}K'_1 = 2.350$, $\text{p}K'_2 = 9.562$

5. スプレッドシートによる $\text{pH} = 10.194$, 手計算による $\text{pH} = 10.197$

6. $\text{pH} = 4.52$

7. $\text{pH} = 5.00$

8. イオン強度 = 0.025 M, $\text{pH} = 4.94$

9. (a) $\text{pH} = 7.420$ (b) $\text{pH} = 7.403$

10. $\text{pH} = 4.44$

11. (e) $[\text{Fe}^{3+}] = 4.20$ mM, $[\text{SCN}^-] = 2.03$ μM , $[\text{H}^+] = 15.8$ mM, $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 2.97$ μM , $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^6$ pM, $[\text{FeOH}^{2+}] = 0.802$ mM, $\mu = 0.0434$ M (f) $\text{Fe}(\text{III})$ の加水分解により 0.0008 M H^+ が生じる (g) 商の計算値 293, グラフの値 270 (h) $[\text{Fe}^{3+}] = 4.45$ mM, $[\text{SCN}^-] = 2.81$ μM , $[\text{H}^+] = 15.6$ mM, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] = 2.19$ μM , $[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] = 68.2$ pM, $[\text{FeOH}^{2+}] = 0.546$ mM, $[\text{OH}^-] = 1.18$ pM, $\mu = 0.244$ M; 商の計算値 156, グラフの値 150

12. (a) $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.50$ mM, $[\text{La}^{3+}] = 0.57$ mM, $[\text{H}^+] = 1.14$ μM , $[\text{La}(\text{SO}_4)^+] = 1.36$ mM, $[\text{La}(\text{SO}_4)^{2-}] = 67$ μM , $[\text{LaOH}^{2+}] = 1.13$ μM , $[\text{OH}^-] = 10.5$ nM, イオン強度 = 0.00629 M, $\text{pH} = 5.98$ (b) 強電解質のイオン強度 = 15.0 mM. 実際のイオン強度 = 6.3 mM (c) 28.5% (d) HSO_4^- の $\text{p}K_a$ は 1.99 であり, 溶液は中性付近の pH になると予想される。 (e) 沈殿しない。 $[\text{La}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \gamma_{\text{La}^{3+}} \gamma_{3\text{OH}^-} = 2.4 \times 10^{-28} < \text{La}(\text{OH})_3$ の $K_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-21}$

13. $[\text{CN}^-] = 1.51$ μM , $[\text{H}^+] = 1.29 \times 10^{-12}$ M, $[\text{OH}^-] = 0.0129$ M, $[\text{Ag}^+] = 0.241$ nM, $[\text{AgOH}] = 0.187$ nM, $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-] = 46.9$ μM , $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0.100$ M, $[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 4.19$ μM , $[\text{HCN}] = 1.90$ nM, $[\text{Na}^+] = 0.0130$ M, $[\text{K}^+] = 0.100$ M, イオン強度 = 0.113 M; 銀のおもなかたちは $\text{Ag}(\text{CN})_2^- = \text{Ag}$ の 99.95%

14. $[\text{Fe}^{2+}] = 1.74 \text{ mM}$, $[\text{G}^-] = 0.954 \text{ mM}$, $[\text{H}^+] = 3.67 \text{ nM}$, $[\text{FeG}^+] = 18.7 \text{ mM}$, $[\text{FeG}_2] = 29.0 \text{ mM}$, $[\text{FeG}_3^-] = 0.459 \text{ mM}$, $[\text{FeOH}^+] = 0.121 \text{ mM}$, $[\text{HG}] = 21.0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{G}^+] = 12.8 \text{ nM}$, $[\text{OH}^-] = 3.67 \text{ }\mu\text{M}$, $[\text{Cl}^-] = 20.9 \text{ mM}$; 各かたちの Fe の割合: $[\text{Fe}^{2+}]$, 3.49%; $[\text{FeG}^+]$, 37.40%; $[\text{FeG}_2]$, 57.95%; $[\text{FeG}_3^-]$, 0.92%; $[\text{FeOH}^+]$, 0.24%; 各かたちのグリシンの割合: $[\text{G}^-]$, 0.95%; $[\text{HG}]$, 21.02%; $[\text{H}_2\text{G}^+]$, 0.00%; $[\text{FeG}^+]$, 18.70%; $2[\text{FeG}_2]$, 57.95%; $3[\text{FeG}_3^-]$, 1.38%; 加えた塩酸 = 20.9 mmol ; イオン強度 = 24.1 mM ; 化学: $\text{FeG}_2 \rightleftharpoons \text{FeG}^+ + \text{G}^-$ に続いて $\text{G}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HG}$. FeG_2 が溶けるときに生じる G^- には, pH を 8.50 まで下げる塩酸が必要である.

15. (b) $\text{p}K'_\text{W}$ を 13.797 に定めると, nH が 0 に近づくはずの滴定の最後に, $\bar{n}_\text{H}$ (測定値) が決まって n_H (理論値) よりも大きくなる.

$$16. \text{(a)} \quad \bar{n}_\text{H} (\text{実験値}) = 3 + \frac{[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}} - [\text{H}^+] - [\text{Na}^+]}{F_{\text{H}_3\text{A}}}$$

$$\bar{n}_\text{H} (\text{理論値}) = 3\alpha_{\text{H}_3\text{A}} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{A}} + \alpha_{\text{HA}}$$

$$\text{(b)} \quad \text{p}K'_\text{W} = 13.819, \text{p}K_1 = 8.33, \text{p}K_2 = 9.48, \text{p}K_3 = 10.19$$

$$17. \text{(b)} \quad [\text{T}^{2-}] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 + K_{\text{NaT}^-}[\text{Na}^+] + K_{\text{NaHT}}[\text{Na}^+] \frac{[\text{H}^+]}{K_2}}$$

$$\text{(c)} \quad [\text{HT}^-] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + K_{\text{NaT}^-}[\text{Na}^+] \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + K_{\text{NaHT}}[\text{Na}^+]}$$

$$[\text{H}_2\text{T}] = \frac{F_{\text{H}_2\text{T}}}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + K_{\text{NaT}^-}[\text{Na}^+] \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + K_{\text{NaHT}}[\text{Na}^+] \frac{K_1}{[\text{H}^+]}}$$

(d) $\text{pH} = 4.264$, $[\text{PyH}^+] = 0.0134$, $[\text{Na}^+] = 0.0185$, $[\text{K}^+] = 0.0100$, $[\text{OH}^-] = 1.84 \times 10^{-10}$, $[\text{HT}^-] = 0.0100$, $[\text{T}^{2-}] = 0.00792$, $[\text{Cl}^-] = 0.0150$, $[\text{NaT}^-] = 0.00117$, $[\text{H}_2\text{T}] = 5.93 \times 10^{-4}$, $[\text{Py}] = 0.00156$, $[\text{NaHT}] = 2.97 \times 10^{-4} \text{ M}$

14 章

2. (a) $6.24150948 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{C}$ (b) 96485.3383 C/mol

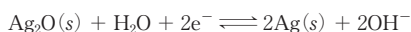
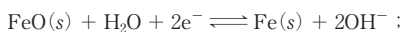
3. (a) 71.5 A (b) 4.35 A (c) 79 W

4. (a) 3.00 mA , $1.87 \times 10^{16} \text{ e}^-/\text{s}$ (b) $9.63 \times 10^{-19} \text{ J/e}^-$ (c) $5.60 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (d) 447 V

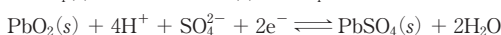
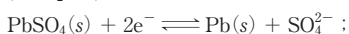
5. (a) I_2 (b) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (c) 861 C (d) 14.3 A

6. (a) 還元剤 NH_4^+ と Al ; 酸化剤 ClO_4^- (b) 9.576 kJ/g

8. (a) $\text{Fe(s)} | \text{FeO(s)} | \text{KOH(aq)} | \text{Ag}_2\text{O(s)} | \text{Ag(s)}$;



(b) $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) || \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{PbO}_2(\text{s}) | \text{Pb(s)}$;



9. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

10. (a) 電子は Zn から C へ流れる. (b) 1.32 kg

11. (a) アノード: $\text{C}_6\text{Li} \rightleftharpoons \text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$; カソード: $2\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{LiCoO}_2$; $2\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6 \rightleftharpoons 2\text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$; 267.863 g/式量 (b) 3600 C ; 0.037311 mol e^- (d) $370 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$

12. Cl_2 の E° が最も正である.

13. (a) Fe(III) (b) Fe(II)

14. 平衡時, $E = 0$. E° は一定.

15. (a) 電子は Zn から Cu へ移動 (b) Zn^{2+}

16. -0.356 V

17. (a) $\text{Pt(s)} | \text{Br}_2(\text{l}) | \text{HBr(aq, } 0.10 \text{ M)} || \text{Al(NO}_3)_3(\text{aq, } 0.010 \text{ M)} | \text{Al(s)}$

(b) $E_+ = -1.716 \text{ V}$, $E_- = 1.137 \text{ V}$, $E = -2.854 \text{ V}$. 電子は Al から Pt へ流れる. $\frac{3}{2} \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Al(s)} \rightleftharpoons 3\text{Br}^- + \text{Al}^{3+}$ (c) Br_2 (d) 1.31 kJ (e) $2.69 \times 10^{-8} \text{ g/s}$

18. 固体が消費されるまで固体の活量は変わらない. $\text{OH}^- (\text{aq})$ はカソードで生じ, アノードで消費されるので, その濃度は一定である.

19. (a) 1.219 V (b) 4.88 g/h (c) 26.8 馬力

20. (b) カソード: $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-$ $E^\circ = +0.147 \text{ V}$

アノード: $\text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-$ $E^\circ = -1.260 \text{ V}$

全体: $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{ZnO(s)}$ $E^\circ = -1.407 \text{ V}$

(c) KOH(aq) が漏れて, 空気中の CO_2 と $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ をつくることもある

(d) $E^\circ = 10.147 \text{ V}$

21. (a) 0.572 V (b) 電子は左側から右側へ流れる (c) 0.568 V

22. 0.7992 V

23. $\text{HOBr} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$; 1.341 V

24. $3\text{X}^+ \rightleftharpoons \text{X}^{3+} + 2\text{X(s)}$; $E_2^\circ > E_1^\circ$

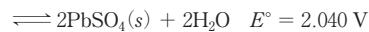
25. 0.580 V . 電子は Ni から Cu へ流れる.

26. (a) カソード: $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = -0.355 \text{ V}$

アノード: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$



全体: $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$



(b) $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{PbO}_2(\text{s}) | \text{Pb(s)}$

(c) アノード: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

カソード: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}$

$$(d) E = 2.040 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2}{m_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^2 m_{\text{H}^+}^4 \gamma_{\text{H}^+}^4}$$

$$(e) E_{\text{net}} = 2.040 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(0.66)^2}{(11.0)^4 (5.5)^2 (0.22)^3} = 2.159 \text{ V}$$

27. $2\text{LiOH}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$; LiOH は同じモル数の NaOH や KOH よりも軽い.

28. (a) 1.33 V ; 1×10^{45}

29. (a) $K = 10^{47}$ (b) $K = 1.9 \times 10^{-6}$

30. (b) $K = 2 \times 10^{16}$ (c) -0.020 V (d) 10 kJ (e) 0.21

31. $K = 1.0 \times 10^{-9}$

32. 0.101 V

33. 34 g/L

34. (a) 0.063 M (b) 0.030 M. 温度が上がると溶解度は小さくなる.

35. 0.117 V

36. -1.664 V

37. $K = 3 \times 10^5$

38. (a) $\text{Al}_2\text{O}_3(s) + \text{MgO}(s) \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4(s)$

(b) -29.51 kJ/mol (c) $\Delta H^\circ = -23.60 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 5.90 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

39. 全体の電池反応 $\text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{HgY}^{2-}$ は平衡になくても, 右側の半電池の $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + 2\text{H}^+$ は平衡にある.

40. (b) 0.14₃ M

41. (b) $A = -0.414 \text{ V}$, $B = 0.05916 \text{ V}$ (c) $\text{Hg} \rightarrow \text{Pt}$

42. 9.6×10^{-7}

43. 7.1×10^{14}

44. 0.76

45. 7.5×10^{-8}

46. E° は pH 0 ではなく, pH 7 のときの還元電位である. 生体の pH は 0 よりも 7 にずっと近い.

47. (c) 0.317 V

48. -0.041 V

49. -0.268 V

50. -0.036 V

51. 7.2×10^{-4}

52. -0.447 V

53. (a) $[\text{Ox}] = 3.82 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Red}] = 1.88 \times 10^{-5} \text{ M}$

(b) $[\text{S}^-] = [\text{Ox}]$, $[\text{S}] = [\text{Red}]$ (c) -0.092 V

15章

1. (b) 0.044 V

2. (a) 0.326 V (b) 0.086 V (c) 0.019 V (d) -0.021 V

(e) 0.021 V

3. 0.684 V

4. 0.627

5. 0.243 V

6. (c) 0.068 V

7. Ag 電極は Ag^+ に応答する. ハロゲン化銀が存在する場合, $[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}/[\text{ハロゲン化物}]$ であるので, [ハロゲン化物] が変わると電極電位が変わる.

8. 0.481 V ; -0.039 V

9. 3×10^{21}

10. (a) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (b) 1×10^{11} (c) 6×10^{10}

11. $[\text{CN}^-] = 0.847 \text{ mM}$; $[\text{KOH}] = 0.29_6 \text{ M}$

12. さまざまなイオンが液絡を通してさまざまな速度で拡散し, 電荷が分離するので液絡電位が生じる. 図 14-4 には液絡がない.

13. H^+ の KCl への拡散は, K^+ の HCl への拡散より速い. K^+ は Na^+ よりも移動度が大きいので, NaCl|KCl の符号は反対である. (H^+ と K^+ の移動度の差) > (K^+ と Na^+ の移動度の差) であるので, (HCl|KCl の電圧) > (NaCl|KCl の電圧).

14. 左側

15. 液絡電位は, H^+ と OH^- の高い移動度によって支配される. 0.1 M NaOH|KCl (飽和) の液絡電位は, K^+ と Cl^- の高い濃度によって支配され, これらの移動度はほぼ等しい.

16. いずれの半電池も飽和 KCl 溶液を含むので, 塩橋に飽和 KCl 溶液を用いるのが理にかなっている.

17. (a) 42.4 s (b) 208 s

18. (a) 3.2×10^{13} (b) 8% (c) 49.0, 8%

19. いずれの半電池反応も同じである. 液絡電位がなければ, 理想的にはセル電圧はゼロである. 測定される電圧は液絡電位に起因する.

20. (c) 0.1 M HCl|1 mM KCl, 93.6 mV ; 0.1 M HCl|4 M KCl, 4.7 mV

21. MOPSO および HEPES の緩衝液を用いて 37 °C で校正する.

22. 標準緩衝液の pH の不確かさ, 液絡電位, 液絡電位のずれ, 極端な pH 値でのナトリウム誤差や酸誤差, 平衡時間, ガラスの水和, 測定および校正の温度, 電極の洗浄

23. 10.67

24. 酒石酸水素カリウムおよびフタル酸水素カリウム

25. ガラス上の陽イオン交換部位をめぐって Na^+ が H^+ と競争する. この部位は H^+ が存在するかのように応答する.

26. +0.10 pH 単位

27. (a) 274 mV (b) 285 mV

28. pH = 5.686 ; 傾き = -57.173 mV/pH 単位 ; 理論上の傾き = -58.17 mV/pH 単位 ; $\beta = 0.983$

29. (a) 0.465 (c) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0.0268 \text{ M}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0.0196 \text{ M}$

30. (b) $p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^0 = 6.972$, $\gamma_{\text{Cl}} = 0.777$, $a_{\text{H}} = 1.37 \times 10^{-7}$, pH = 6.862

31. (a) 分析種イオンは外側の溶液と膜の配位子 L との間で平

衡にあるが、他のイオンは溶液-膜界面を自由に通過できないため、電荷のわずかな不均衡が生じる。外側の溶液の分析種イオン濃度が変わると、溶液-膜界面を隔てた電位差が変わる。

(b) 複合イオン選択性電極には、電極が応答する分析種を隔離（または生成）する膜で囲まれたふつうの電極が入っている。

32. K_{AX}^{Pot} は、小さいほど、目的のイオンに対してより選択的になる。

33. 膜の液相に溶けた移動できる分子は、目的のイオンと強く結合し、妨害イオンと弱く結合する。

34. 金属錯体 (ML) と遊離配位子 (L) の大きな供給源からの金属イオン (M) の濃度を金属イオン緩衝液が低く保つ。緩衝液がなければ、M は容器の壁や配位に結合して失われるおそれがある。

35. 電極は活量に応答する。イオン強度が一定であれば、分析物の活量係数はすべての標準液と未知試料で一定になる。

36. (a) -0.407 V (b) $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ (c) $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$

37. $+0.0296 \text{ V}$

38. 0.211 mg/L

39. 第1族: K^+ ; 第2族: Sr^{2+} および Ba^{2+} ; $[\text{K}^+] \approx 100[\text{Li}^+]$

40. $3.8 \times 10^{-9} \text{ M}$

41. (a) $E = 51.10(\pm 0.24) + 28.14(\pm 0.085) \log[\text{Ca}^{2+}] (s_y = 0.27)$ (b) 0.951 (c) $2.43(\pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ M}$

42. -0.331 V

43. $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$

44. (a) $0.36 \pm 0.15 \text{ ppm}$ (b) 標準液が過剰に加えられている。

45. $\log K_{\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}}^{\text{Pot}} = -8.09, -8.15$; $\log K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}^{\text{Pot}} = -4.87$

46. Na^+ の誤差 = 0.25% ; Ca^{2+} の誤差 = 2.5%

47. $E = 120.2 + 28.80 \log([\text{Ca}^{2+}] + 6.0 \times 10^{-4} [\text{Mg}^{2+}])$

49. $[\text{Hg}^{2+}]$ は平衡定数から計算される。 HgCl_2 の系の平衡定数が誤っている可能性がある。計算量の試薬を混ぜて緩衝液をつくるときは、表の平衡定数の質に左右される。

50. (a) 1.13×10^{-4} (b) 4.8×10^4

51. ゲート表面の分析物によってゲートの電位が変わり、それによってソースとドレイン間の電流を制御する。イオンに特異的な応答にとって重要なのは、ある分析物と選択的に結合するゲート上に化学物質を配置することである。

16 章

1. (d) $0.490, 0.526, 0.626, 0.99, 1.36, 1.42, 1.46 \text{ V}$

2. (d) $1.58, 1.50, 1.40, 0.733, 0.065, 0.005, -0.036 \text{ V}$

3. (d) $-0.120, -0.102, -0.052, 0.21, 0.48, 0.53 \text{ V}$

4. (b) $0.570, 0.307, 0.184 \text{ V}$

5. (d) $-0.143, -0.102, -0.061, 0.096, 0.408, 0.450$

6. ジフェニルアミンスルホン酸: 無色→赤-青紫。

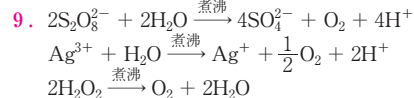
ジフェニルベンジジンスルホン酸: 無色→青紫。

トリス (2,2'-ビピリジン) 鉄: 赤→薄い青。

フェロイン: 赤色→薄い青。

7. 有用でない

8. 予備酸化および予備還元では、分析物を滴定に適した酸化状態にする。予備酸化や予備還元の試薬は、滴定剤と反応しないように不活性化しなければならない。



10. 亜鉛アマルガムで覆われた Zn 顆粒のカラム。分析物をカラムに通して還元する。

11. Ag は Cr^{3+} や TiO_2^+ を還元するほど強い還元剤ではない。

12. ひょう量した固体混合物を過剰の Fe^{2+} と H_3PO_4 の標準水溶液に加える。次に過剰の Fe^{2+} を KMnO_4 標準液で滴定し、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ により消費された Fe^{2+} の量を求める。 H_3PO_4 は Fe^{3+} の黄色をマスクする。

13. (a) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

(b) $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$

(c) $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$

14. $3\text{MnO}_4^- + 5\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Mn}^{2+} + 5\text{MoO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}; 0.01129 \text{ M}$

15. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}; 0.5864 \text{ M}$

16. (a) スキーム 1: $6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

スキーム 2: $6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

(b) スキーム 1: 25.43 mL ; スキーム 2: 42.38 mL

17. $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}; 3.826 \text{ mM}$

18. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 8\text{Ce}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HCO}_2\text{H} + 8\text{Ce}^{3+} + 8\text{H}^+; 41.9 \text{ wt } \%$

19. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; 78.67 \text{ 重量 } \%$

20. 酸化数 = 3.761 ; $217 \mu\text{g/g}$

21. (a) 0.02034 M (b) 0.1257 g (c) 0.01982 M

22. I^- は I_2 と反応して I_3^- を生じる。この反応により I_2 の溶解度が大きくなり、揮発性は低くなる。

23. I_3^- 標準液は、ひょう量した KIO_3 と H^+ および I^- から調製することができる。あるいは、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 無水物から調製した $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 標準液と反応させて I_3^- を標定することができる。

24. ヨウ素還元滴定では滴定の初期にデンプンを加えない。 I_2 との結合が非可逆的でないからである。

25. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ または $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3$

二番目の半反応の E° は 0.57 V であり、半反応 $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ の E° は 1.23 V である。 O_2 は四チオン酸イオンよりも強い酸化体である。

26. (a) 1.433 mmol (b) 0.07609 M (c) $12.8 \text{ 重量 } \%$ (d)

終点直前までデンプンを加えないこと.

27. 11.43 重量%, 終点直前

28. (a) 98.66% (b) 97.98% (c) 196.0 ML (d) 一つの O_2 から四つの $Mn(OH)_3$ が生じ, そこから二つの I_3^- が生じる.

(e) 11.7 mg O_2/L (f) 80% (g) $2HNO_2 + 2H^+ + 3I^- \longrightarrow 2NO + I_3^- + 2H_2O$

29. 0.007744 M, 終点直前

30. (a) 7×10^2 (b) 1.0 (c) 0.34 g/L

31. NH_3 のモル数 = (硫酸の最初のモル数) - チオ硫酸イオンのモル数

32. (a) いずれも必要ない, (b) $I_3^- + SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 3I^- + SO_4^{2-} + 2H^+$, (c) $5.079 \times 10^{-3} M$, 406.6 mg/L (d) 有意差はない. $t_{\text{calculated}} = 2.56 < t_{\text{table}} = 2.776$

33. 5.730 mg

34. (a) 0.125 (b) 6.875 ± 0.038

36. (a) 0.1915 mmol (b) 2.80 (c) 0.20 (d) 0.1413, 差は実験誤差である

37. Bi の酸化状態 = $+3.2000(\pm 0.0033)$

Cu の酸化状態 = $+2.2001(\pm 0.0046)$

formula = $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.4001}(\pm 0.0057)$