

『無機化学』章末問題解答例 第 4 章

1. (式 1.1) に $n = 2$, $n' = 4$ を代入すると,

$$1/\lambda = 1.097 \times 10^7 (1/2^2 - 1/4^2) = 2.06 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

したがって, $\lambda = 4.86 \times 10^{-7} \text{ m} = 486 \text{ nm}$ (図 1.2 参照)

a. HCl は水中ですべて解離していると考えられるので, $[\text{H}^+] = 0.002 \text{ mol/L}$
したがって, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0.002) = 2.7$

b. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \longrightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.1 \text{ (mol/L)}$ なので, $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = y \text{ (mol/L)}$ とすると, $[\text{NH}_3] = 0.1 - y \text{ (mol/L)}$

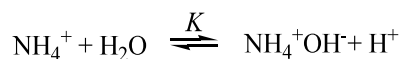
$$K_b = 10^{(-\text{p}K_b)} = 10^{(-4.75)} = 1.78 \times 10^{-5} = \frac{y^2}{0.1 - y}$$

$y^2 = (0.1 - y)(1.78 \times 10^{-5}) = \text{約 } 1.78 \times 10^{-6}$ ($y(1.78 \times 10^{-5})$ が小さく、無視できるとして)

$$y = 1.33 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{1.33 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}} = 7.52 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)} \longrightarrow \text{pH} = 11.1$$

c. NH_4Cl は強酸である HCl と弱塩基である NH_3 からなる塩である。従って、 NH_4Cl 水溶液は酸性を示す。



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{1.78 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}} = 5.62 \times 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_4^+\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

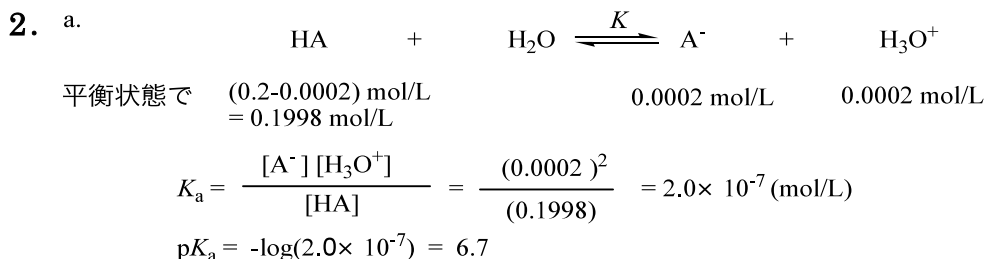
↖ $\text{p}K_b = 4.75$ から

$[\text{NH}_4^+\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = y \text{ (mol/L)}$ とすると, $[\text{NH}_4^+] = 0.1 - y \text{ (mol/L)}$

$$\frac{y^2}{0.1 - y} = 5.62 \times 10^{-10}$$

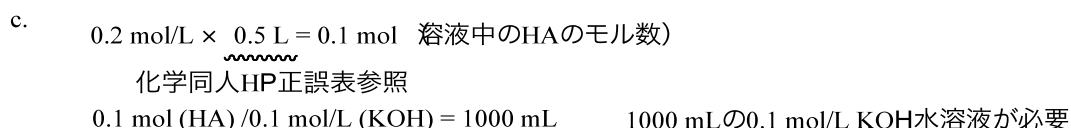
$$y^2 = (0.1 - y)(5.62 \times 10^{-10}) = \text{ca. } 5.62 \times 10^{-11}$$

$$y = [\text{H}^+] = 7.49 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)} \longrightarrow \text{pH} = 5.13$$



b

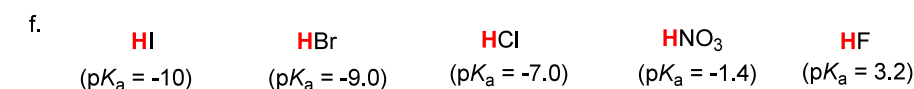
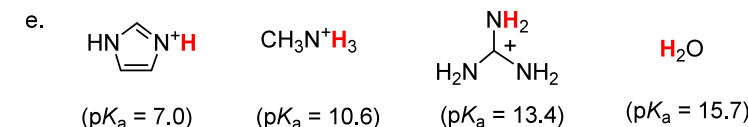
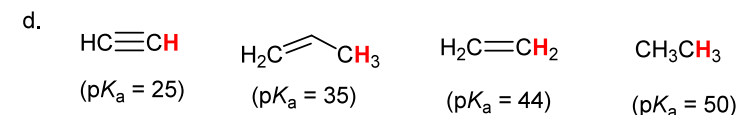
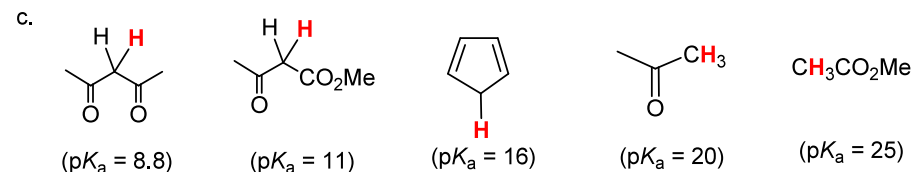
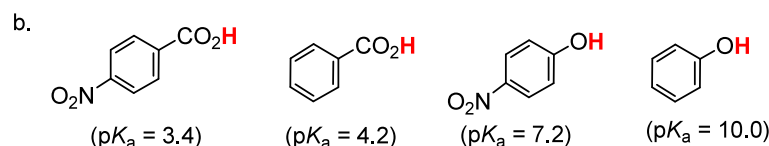
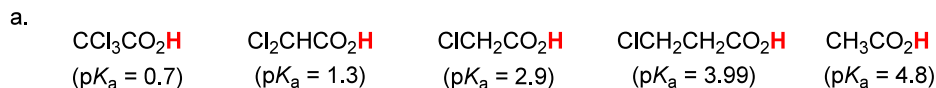
$$\text{pH} = -\log(0.0002) = 3.7$$



3. $\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$ を溶かした水溶液の pH は、図 4.5 から 9.8 程度 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4^-$ の濃度が充分高いと仮定して). H_3PO_4 に 1 当量の OH^- を加えた溶液に相当すると考えられるから、pH は $(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 = 4.7$ 程度とも考えられる.

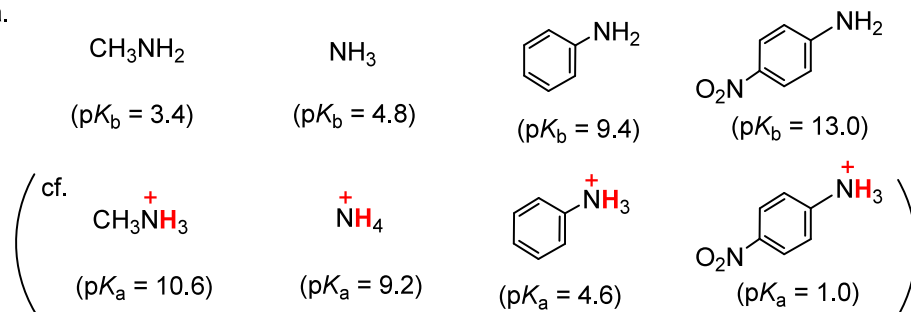
Na_2HPO_4 を溶かした水溶液の pH は、図 4.5 から 4.7 程度 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4^-$ の濃度が充分高いと仮定して). H_3PO_4 に 2 当量の OH^- を加えた溶液に相当すると考えられるから、pH は $(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})/2 = 9.75$ 程度とも考えられる.

4.

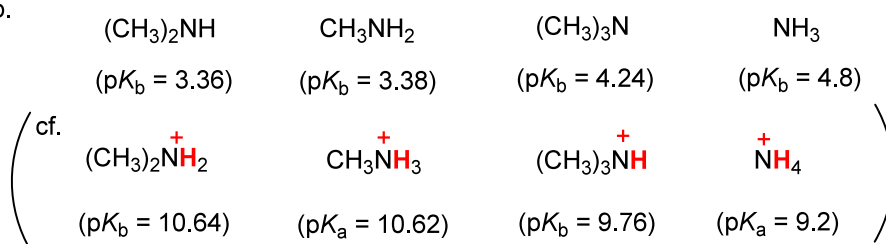


5. $pK_a + pK_b = 14$ から, $pK_b = 14 - pK_a$. したがって, 共役酸の pK_a が大きいものほど pK_b が小さく, 塩基性が強いことになる.

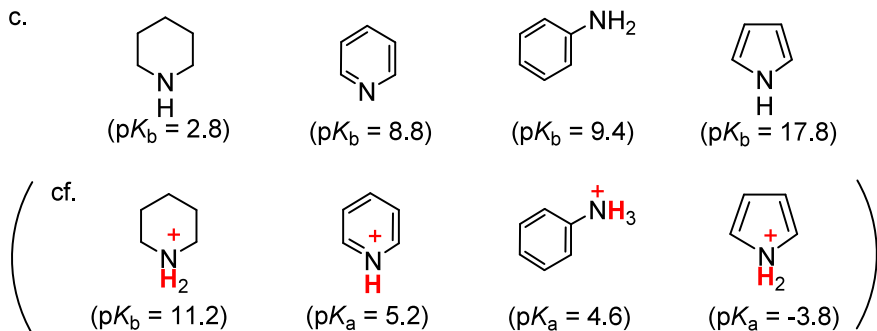
a.



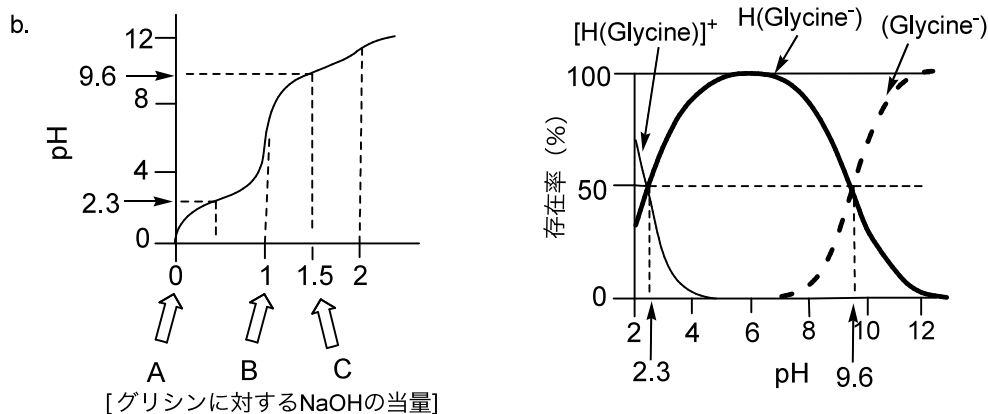
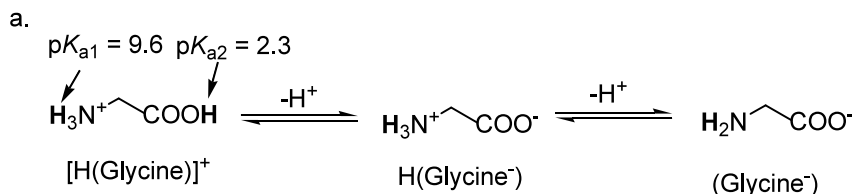
b.



c.



6.

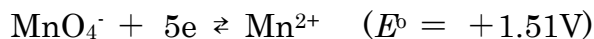


A : ほぼ100% $[\text{H}(\text{Glycine})]^+$
 B : ほぼ100% $\text{H}(\text{Glycine}^-)$ $\longrightarrow$ 分子全体の電荷が0になるため、水溶性が最も低いと考えられる (pH ~6 : 等電点)
 C : $\text{H}(\text{Glycine}^-) : (\text{Glycine}^-) = 50:50$

c. b の左グラフ上で pH 変動の幅が小さいのは, pH 2.3 付近と pH 9.6 付近であり, この領域で緩衝能が大きいと予想される.

$$\begin{aligned}
 7. \quad E &= E^\circ - \{(0.0591)/2\} \ln \{(0.01 \text{ M}^{-1}) / (0.001 \text{ M}^{-1})\} \\
 &= +0.771 - 0.068 = +0.703 \text{ V}
 \end{aligned}$$

8. 図 4.14 から, Fe^{2+} が MnO_4^- に対して還元剤として働くと考えられる.

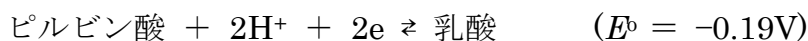
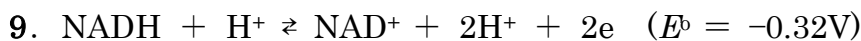


合計すると $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ (平衡は右へ偏る)

この系の起電力 $\Delta E^\circ = (+1.51 \text{ V}) - (+0.77\text{V}) = 0.74 \text{ V}$

式 4.54 に, R (気体定数), $T(298\text{K})$ とする), $n(= 5)$, F (ファラデー定数), $\Delta E^\circ(= 0.74 \text{ V})$ を代入すると, $1364 \log K = 85333 \rightarrow \log K = 62.6$

したがって, 左辺 : 右辺 = $1 : 10^{62.6}$



合計すると,



式 4.54 に, $n(= 2)$, F (ファラデー定数), $\Delta E^0(= 0.13 \text{ V})$ を代入すると,
 $\Delta G = -5996 \text{ cal/mol}$

なお, $1364 \log K = 5996 \rightarrow \log K = 4.4$

したがって, 左辺 : 右辺 = $1 : 10^{4.4} = 1 : 2.5 \times 10^4$