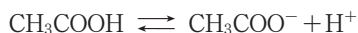


2 問題

《水溶液中の電離平衡》

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、必要であれば、酢酸の電離定数 $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (25℃), $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 7 = 0.85$ を用いよ。(25点)

酢酸水溶液中では、次のような電離平衡が成り立つ。



酢酸水溶液の濃度を c [mol/L], 電離度を α とし、平衡時の酢酸濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, 酢酸イオン濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を c , α で表すと, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1) \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (2) \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = (3) \text{ mol/L}$ となる。したがって、酢酸の電離定数 K_a [mol/L] を c , α で表すと以下ようになる。

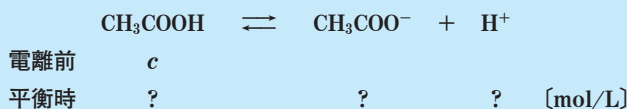
$$K_a = (4) \dots\dots\dots(i)$$

電離度 α が十分小さいとき ($\alpha \ll 1$), (i)式から, α を K_a , c で表すと, $\alpha \doteq (5)$ と求められる。よって、酢酸水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を K_a , c で表すと以下ようになる。

$$[\text{H}^+] = (6) \dots\dots\dots(ii)$$

こう考える!

- ① 電離平衡時の各モル濃度を, c と α で表す。

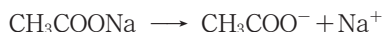


- ② 化学平衡の法則より

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- ③ α が 1 よりも非常に小さい場合は, $1 - \alpha \doteq 1$ と近似できる。

酢酸ナトリウムを水に溶かすと、次式の電離がほぼ完全に起こる。



生じた CH_3COO^- の一部は加水分解し、次式のような平衡状態となる。



酢酸ナトリウム水溶液の濃度を b [mol/L], 電離後の酢酸イオンに対する加水分解した酢酸イオンの割合を h とし、平衡時の酢酸イオン濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, 酢酸濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, 水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を b , h で表すと, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (7) \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (8) \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-] = (9) \text{ mol/L}$ となる。したがって、この反応の平衡定数を K' , 水の濃度を $[\text{H}_2\text{O}]$ とし, $K'[\text{H}_2\text{O}]$ を b , h で表すと以下ようになる。

$$K'[\text{H}_2\text{O}] = (10) \dots\dots\dots(iii)$$

ここで、溶媒の水は多量にあり、また、この加水分解はわずかしき起こらないので、平衡移動による水の物質量的変化は無視できる。したがって、 $[\text{H}_2\text{O}]$ はほぼ一定とみなせる。そこで $K'[\text{H}_2\text{O}] = K_h$ とし, K_h を加水分解定数と定義する。加水分解はわずかしき起こらないので ($h \ll 1$), (iii)式から K_h を b , h で表すと以下ようになる。

$$K_h \doteq (11) \dots\dots\dots(iv)$$

ところで、水のイオン積は水素イオン濃度 $[H^+]$ 、水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ を用いると、 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 (25^\circ\text{C})$ と定義されるので、 K_h と K_a と K_w の間には、次のような関係が成り立つ。

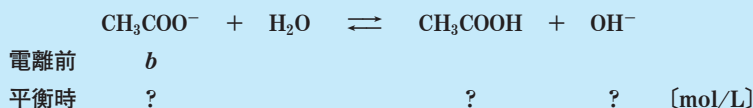
$$K_h = (12) \dots\dots\dots(v)$$

(iv)式と(v)式から、 h を K_a 、 K_w 、 b で表すと、 $h \doteq (13)$ と求めることができる。よって、酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ を K_a 、 K_w 、 b で表すと、水のイオン積から $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ より、以下ようになる。

$$[H^+] = (14) \dots\dots\dots(vi)$$

こう考える！

- ① 加水分解平衡時の各モル濃度を、 b と h で表す。



- ② 化学平衡の法則より

$$K' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_h = K'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

- ③ h が 1 よりも非常に小さい場合は、 $1-h \doteq 1$ と近似できる。

問1 (1) ~ (6) に適する文字式を記入せよ。 (6点)

問2 (7) ~ (14) に適する文字式を記入せよ。 (10点)

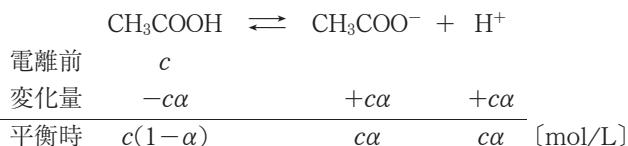
問3 0.28 mol/L 酢酸水溶液(25℃)の pH を、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、酢酸の電離度 α は十分小さいとみなしてよいものとする。 (3点)

問4 0.28 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液(25℃)の pH を、有効数字 2 桁で答えよ。 (3点)

問5 0.56 mol/L 酢酸水溶液 50 mL と 0.56 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液 50 mL を混合した水溶液(25℃)の pH を、有効数字 2 桁で答えよ。 (3点)

解 答

問1 酢酸の電離前と平衡時の量的関係を示すと



電離定数 K_a を、 c と α で表すと

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \text{ [mol/L]}$$

答案作成のポイント

◀ 平衡時の各濃度を、 c と α を用いて正しく表す。

◀ 化学平衡の法則に従って電離定数と濃度の関係式を立て、 c と α で表された各濃度を代入する。

.....(i)

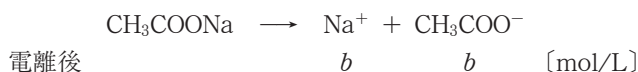
 $\alpha \ll 1$ のとき、 $1-\alpha \doteq 1$ と近似できるので

$$K_a \doteq c\alpha^2 \quad \therefore \alpha \doteq \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

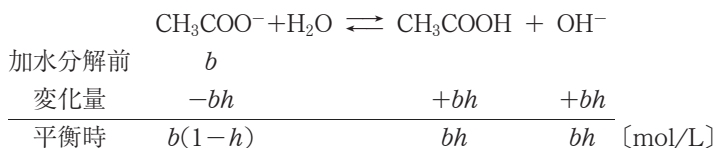
 $[\text{H}^+] = c\alpha$ より

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c\sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a} \quad \text{.....(ii)}$$

答	1 ; $c(1-\alpha)$	2 ; $c\alpha$	3 ; $c\alpha$
	4 ; $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$	5 ; $\sqrt{\frac{K_a}{c}}$	6 ; $\sqrt{cK_a}$

問2 酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離する。

加水分解前と平衡時の量的関係を示すと

平衡定数 K' を、 b と h と $[\text{H}_2\text{O}]$ を用いて表すと

$$K' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{bh \times bh}{b(1-h)[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\therefore K_h = K'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{bh^2}{1-h} \quad \text{.....(iii)}$$

 $h \ll 1$ のとき、 $1-h \doteq 1$ と近似できるので

$$K_h \doteq bh^2 \quad \text{.....(iv)}$$

一方、 K_h を K_a と K_w で表すと

$$\begin{aligned} K_h = K'[\text{H}_2\text{O}] &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{K_w}{K_a} \quad \text{.....(v)} \end{aligned}$$

(iv)式、(v)式より

$$bh^2 \doteq \frac{K_w}{K_a} \quad \therefore h \doteq \sqrt{\frac{K_w}{bK_a}}$$

水のイオン積、および $[\text{OH}^-] = bh$ より

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{bh} = \frac{K_w}{b\sqrt{\frac{K_w}{bK_a}}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{b}} \quad \text{...(vi)}$$

◀ 近似式をつくってから α の式を求める。

◀ 平衡時の各濃度を、 b と h を用いて正しく表す。

◀ 化学平衡の法則に従って平衡定数と濃度の関係式を立て、 b と h で表された各濃度を代入する。

◀ 近似式をつくる。

◀ K_h を各濃度 $[\]$ で表し、さらに $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$ を乗じ、 K_a と K_w に置き換える。

答 7 ; $b(1-h)$	8 ; bh	9 ; bh	10 ; $\frac{bh^2}{1-h}$
11 ; bh^2	12 ; $\frac{K_w}{K_a}$	13 ; $\sqrt{\frac{K_w}{bK_a}}$	14 ; $\sqrt{\frac{K_a K_w}{b}}$

問3 (ii)式に各値を代入すると

$$\begin{aligned}
 [H^+] &= \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.28 \times (2.8 \times 10^{-5})} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]} \\
 \therefore \text{pH} &= -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(2.8 \times 10^{-4}) \\
 &= -2\log_{10} 2 - \log_{10} 7 - \log_{10} 10^{-4} \\
 &= -2 \times 0.30 - 0.85 + 4 = 2.55
 \end{aligned}$$

答 2.6

問4 (vi)式に各値を代入すると

$$\begin{aligned}
 [H^+] &= \sqrt{\frac{K_a K_w}{b}} = \sqrt{\frac{(2.8 \times 10^{-5}) \times (1.0 \times 10^{-14})}{0.28}} \\
 &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ [mol/L]} \\
 \therefore \text{pH} &= -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-9}) = 9.0
 \end{aligned}$$

答 9.0

問5 0.56 mol/L の各溶液を同体積ずつ混合したので, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.28 \text{ mol/L}$ となる。よって

$$\begin{aligned}
 K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][H^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [H^+] = 2.8 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]} \\
 \therefore \text{pH} &= -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(2.8 \times 10^{-6}) \\
 &= -2\log_{10} 2 - \log_{10} 7 - \log_{10} 10^{-6} \\
 &= -2 \times 0.30 - 0.85 + 6 = 4.55
 \end{aligned}$$

答 4.6

◀ 問16の答が酢酸水溶液の水素イオン濃度であることを利用する。

◀ 問214の答が酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度であることを利用する。

◀ 化学平衡の法則に従って立てた電離定数と濃度の関係式において, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ であることを利用する。問いの流れから, 問3, 問4の答を利用できるのではと考えがちであるが, そうではないことに注意する。

プラスα

0.28 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液における CH_3COO^- の加水分解の割合 h

(iv)式, (v)式より導かれた $h \doteq \sqrt{\frac{K_w}{bK_a}}$ の式に各値を代入すると, $h \doteq 3.57 \times 10^{-5}$ と算出され, 加水分解の割合はほんのわずかである(ほんのわずかであっても, pHは9.0である)。よって, (iv)式を導くにあたって $h \ll 1$ ($1-h \doteq 1$) と仮定したことは妥当であったこともわかる。