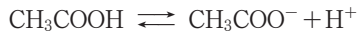


2

《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。



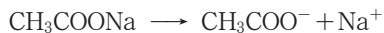
酢酸水溶液の濃度を c [mol/L], 電離度を α とし、平衡時の酢酸濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, 酢酸イオン濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を c , α で表すと, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1)$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (2)$ mol/L, $[\text{H}^+] = (3)$ mol/L となる。したがって、酢酸の電離定数 K_a [mol/L] を c , α で表すと以下ようになる。

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

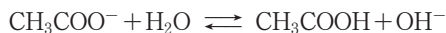
電離度 α が十分小さいとき ($\alpha \ll 1$), (i)式から, α を K_a , c で表すと, $\alpha \doteq (5)$ と求められる。よって、酢酸水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を K_a , c で表すと以下ようになる。

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

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, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (7)$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (8)$ mol/L, $[\text{OH}^-] = (9)$ 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 $[\text{H}^+]$, 水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を用いると, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (25℃) 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 $[\text{H}^+]$ を K_a , K_w , b で表すと、水のイオン積から $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$ より、以下ようになる。

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

- 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)