

### 3章-1 電離平衡

#### 問題

#### ■ 演習

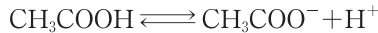
【1】

#### 解答

問1  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$

問2 電離度； $\alpha = 1.7 \times 10^{-2}$       pH；2.8

問3 (1) この混合水溶液(緩衝液)では、 $\text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ のように、酢酸ナトリウムは完全に電離して酢酸イオンとなる。この酢酸イオンによって、酢酸の電離平衡



は、左に大きく平衡移動している。よって、酢酸イオン、酢酸、水素イオンのモル濃度をそれぞれ  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{H}^+]$  とすると、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq c_a$  [mol/L]、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq c_s$  [mol/L] と考えられるので、電離定数  $K_a$  は

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \doteq \frac{c_s[\text{H}^+]}{c_a} \dots\dots\dots \text{①}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = K_a \times \frac{c_a}{c_s} \dots\dots\dots \text{②}$$

②式に、 $c_a = c_s = 0.10$  [mol/L]、 $K_a = 2.8 \times 10^{-5}$  [mol/L] を代入すると

$$[\text{H}^+] = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{0.10} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.8 \times 10^{-5}) = -\log_{10}(28 \times 10^{-6}) = 6 - 1.45 = 4.55$$

(答) pH=4.6

(2) pH=4.0 のとき、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4}$  [mol/L] である。pH=4.0 でも①式は成り立つと考えられるので、①式に  $K_a = 2.8 \times 10^{-5}$  [mol/L]、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4}$  [mol/L] を代入すると

$$2.8 \times 10^{-5} = \frac{c_s \times 1.0 \times 10^{-4}}{c_a} \quad \therefore \frac{c_s}{c_a} = \frac{2.8 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-4}} = 0.28$$

(答) 0.28

(3) (1)の混合水溶液 200mL に含まれる  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  および  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の物質量は

$$\text{CH}_3\text{COO}^- ; 0.10 \times \frac{200}{1000} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} ; 0.10 \times \frac{200}{1000} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。この混合水溶液(緩衝液)に希塩酸を加えると、次式のように弱酸の遊離が起

こる。



したがって、(加えた HCl の物質質量) = (CH<sub>3</sub>COOH の増加量) = (CH<sub>3</sub>COONa の減少量) となることがわかる。ここで、加えた HCl の物質質量は

$$0.20 \times \frac{20}{1000} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

である。したがって、希塩酸を加えたあとの混合溶液中の [CH<sub>3</sub>COOH] と [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] はそれぞれ

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{2.0 \times 10^{-2} + 4.0 \times 10^{-3}}{\frac{200+20}{1000}} = \frac{24}{220} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{2.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-3}}{\frac{200+20}{1000}} = \frac{16}{220} \text{ [mol/L]}$$

となる。よって、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  より

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{\frac{24}{220}}{\frac{16}{220}} = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{24}{16}$$

$$= 4.2 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

したがって、求める pH は

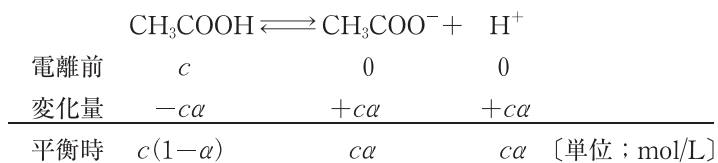
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(4.2 \times 10^{-5}) = 5 - 0.62 = 4.38$$

(答) pH=4.4

(4) 緩衝作用

### 解説

問1 電離前の酢酸の濃度を  $c$  [mol/L]、電離度を  $\alpha$  とすると、酢酸の電離前後のモル濃度の関係は、次のようになる。



電離定数  $K_a$  は化学平衡の法則(質量作用の法則)より

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

となる。この式に、 $c$  と  $\alpha$  を用いて平衡時の濃度を代入すると

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

となる。酢酸の電離度は1に比べて極めて小さく、 $1-\alpha \doteq 1$ とみなせると問題文にあることから

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

となる。すなわち

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

が導き出される。

問2  $c=0.10$  [mol/L],  $K_a=2.8 \times 10^{-5}$  [mol/L] を③式に代入すると

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{0.10}} = \sqrt{2.8 \times 10^{-4}} = \sqrt{280 \times 10^{-6}} \\ &= 1.7 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

したがって

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= c\alpha = 0.10 \times 1.7 \times 10^{-2} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]} \\ \therefore \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.7 \times 10^{-3}) \\ &= 3 - 0.23 = 2.77 \end{aligned}$$

問3 弱酸とその塩の混合水溶液や、弱塩基とその塩の混合水溶液には、少量の酸や塩基を加えてもpHをほぼ一定に保つ働きがみられる。このような働きを緩衝作用といい、この働きを示す溶液を緩衝液という。

酢酸は弱酸なので、その塩である酢酸ナトリウムとの混合水溶液は緩衝液となる。この混合水溶液では、酢酸ナトリウム(電離前の濃度  $c_s$  [mol/L])が完全に電離し、酢酸イオンになっているため、酢酸(電離前の濃度  $c_a$  [mol/L])の電離平衡は著しく左に偏ることになる。したがって、平衡状態における濃度は  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq c_a$  [mol/L],  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq c_s$  [mol/L] とみなすことができる。

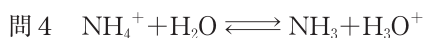
**【2】**

**解答**

問1 A: ② B: ④ C: ⑦

問2  $\frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b[\text{NH}_3]}$

問3 ア: 1.00 イ:  $4.23 \times 10^{-3}$  ウ:  $\frac{1}{2}$  エ: 9.56



問5 4.78

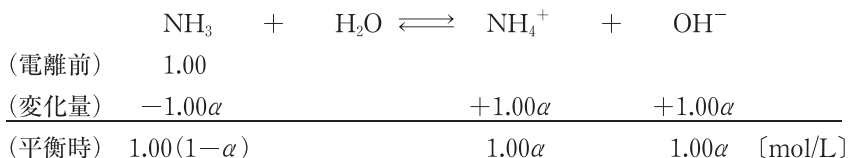
**解説**

問1～問3

ア, イ 標準状態で 5.60L の  $\text{NH}_3$  を水に溶かして 250mL にした水溶液のモル濃度は

$$\frac{5.60}{22.4} \times \frac{1000}{250} = 1.00 \text{ [mol/L]}$$

より, 平衡状態における各分子およびイオンのモル濃度は次のようになる。



(a)式と  $K[\text{H}_2\text{O}] = K_b$  より

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1.80 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

ここで,  $K_b$  が小さいことより,  $\alpha$  は非常に小さく  $1-\alpha \doteq 1$  と近似できる。よって

$$K_b \doteq \alpha^2 = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{2 \times 3^2 \times 10^{-6}} = \sqrt{2} \times 3 \times 10^{-3} = 4.23 \times 10^{-3}$$

ウ 塩酸を, 中和に必要な量の  $\frac{1}{3}$  だけ加えた水溶液(I)では, はじめあった  $\text{NH}_3$  のうち,  $\frac{1}{3}$

が  $\text{NH}_4^+$  に変化し,  $\frac{2}{3}$  が  $\text{NH}_3$  のまま残る。したがって, 水溶液(I)中のモル濃度の比は

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2}$$

あ  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  より,  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  で, これを  $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$  に代入すると

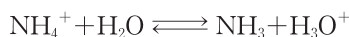
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]K_w}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w[\text{NH}_4^+]}{K_b[\text{NH}_3]}$$

$$\begin{aligned} \text{エ } \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log\left(\frac{K_w}{K_b} \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}\right) = -\log\left(\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.80 \times 10^{-5}} \times \frac{1}{2}\right) \\ &= -\log \frac{10^{-8}}{3^2 \times 2^2} = 8 + (0.477 + 0.301) \times 2 = 9.556 \doteq 9.56 \end{aligned}$$

C  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$  の平衡で  $\text{NH}_3$  を除去すれば、ルシャトリエの原理より、平衡は  $\text{NH}_3$  を生成する方向に移動し、その結果、水素イオン濃度（オキソニウムイオン濃度）は増加する。

問4、問5 下線部の水溶液は、1.00mol/L のアンモニア水 250mL を、1.00mol/L の塩酸でちょうど中和した水溶液である。したがって、溶液の混合による体積変化がないと考えれば、0.500mol/L の塩化アンモニウム水溶液 500mL になっている。塩化アンモニウムの加水分解により、水溶液は弱酸性を示す。



この加水分解の平衡定数を加水分解定数  $K_h$  とすると次のように表される。

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

ここで、アンモニウムイオンの加水分解度を  $\beta$ 、水溶液の濃度を  $c$  [mol/L] とする。平衡状態におけるそれぞれの濃度より、加水分解定数と  $\beta$  は次の式で表すことができる。

$$K_h = \frac{c^2\beta^2}{c(1-\beta)} = \frac{c\beta^2}{1-\beta} \doteq c\beta^2 \quad \therefore \beta = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = c\beta \text{ より}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_h}$$

また、加水分解定数の分子と分母に  $[\text{OH}^-]$  をかけると、 $K_h$  は  $K_w$ 、 $K_b$  を用いて次のように表される。

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.80 \times 10^{-5}} = \frac{1.0 \times 10^{-9}}{1.80}$$

以上より、pH は次のように求めることができる。

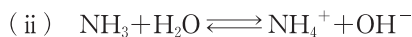
$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_h} = \sqrt{0.500 \times \frac{1.0 \times 10^{-9}}{1.80}} = \frac{1}{6} \times 10^{-4}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 4 + \log 6 = 4 + 0.301 + 0.477 = 4.778$$

**【3】**

**解答** .....

問1 ア；アレニウス イ；オキシニウムイオン ウ；ブレンステッド エ；酸性雨



問3 (1)式は次のように表すことができる。

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = K_0$$

大気中の二酸化炭素分圧が  $3.9 \times 10 \text{ Pa}$  であるから、これと上式から炭酸の濃度が求まる。  
すなわち

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{3.9 \times 10} = 3.4 \times 10^{-7}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.326 \times 10^{-5}$$

問題文より(3)式の電離は起こらないとしているので、(2)式から、 $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ としてよい。これと上で求めた炭酸の濃度を考慮すると、(2)式は以下のようになる。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{1.326 \times 10^{-5}} = K_1 = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}^+] &= \sqrt{4.5 \times 10^{-7} \times 1.326 \times 10^{-5}} = \sqrt{5.96 \times 10^{-12}} \\ &\doteq \sqrt{6} \times 10^{-6} = 10^{0.39} \times 10^{-6} = 10^{-5.61} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 5.61$$

(答) 5.6

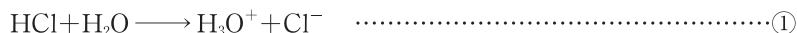
**解説** .....

問1, 2 酸・塩基の定義について確認しておこう。

まずは1884年のアレニウス(アレニウス)(アの解答)の定義である。

「酸とは、水溶液中で水素イオン  $\text{H}^+$  を生じる水素化合物である」

実例として塩化水素を挙げる。塩化水素は水溶液中で  $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  のように水素イオンを生じるので、アレニウスの定義によると酸である。実際には本文にあるように生成した  $\text{H}^+$  は水の酸素上の非共有電子対と結びついてオキシニウムイオン(イの解答、分子式は  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を生成する。

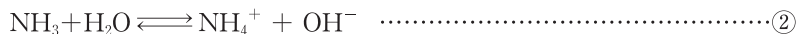


アレニウスは塩基(アルカリ)については次のように定義している。

「塩基とは、ヒドロキシ基  $-\text{OH}$  をもち

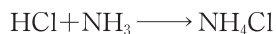
水溶液中で水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  を放出する物質である」

代表的なものは、水酸化ナトリウムであろう( $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ )。また、アンモニア  $\text{NH}_3$  は、分子中にヒドロキシ基をもたないが、次式のように水分子と反応して水酸化物イオンを生じるから、アレニウスの定義にしたがって塩基に分類できる。



注意してほしいのはアレニウスの定義には「水溶液中で」という言葉が入ることである。

水溶液中以外でも酸・塩基の反応は起こりうる。たとえば、塩化水素とアンモニアは気相中で以下のような反応を起こす。



この反応は気相中で起こる上に、ヒドロキシ基が放出されていない。こういった類いの酸・塩基反応を定義するために、1923年、ブレンステッドとローリーは、アレニウスの定義を拡張し

「酸とは水素イオン  $\text{H}^+$  を相手に与えることのできる物質、

塩基とは水素イオン  $\text{H}^+$  を相手から受け取ることのできる物質である」

とした。この考えに基づくと、①、②式でアレニウスの定義では酸でも塩基でもなかった水を下線部(a)に述べられているように酸・塩基に分類することもできる。

問3 (1)式は平衡定数に圧力の単位が使われているが、これは以下のように考えればよい。

$\text{CO}_2$ のような溶解度が小さい気体の場合、一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の物質量は、その気体の圧力（分圧）に比例するというヘンリーの法則がある。すなわち、二酸化炭素の分圧を  $P_{\text{CO}_2}$  とすると、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  は  $P_{\text{CO}_2}$  に比例する。この比例定数が  $K_0$  と考える。

【4】

解答

問1 ア ;  $9.6 \times 10^{-6}$     イ ;  $2.0 \times 10^{-6}$     ウ ; 5.7    エ ;  $9.6 \times 10^{-6}$   
 オ ;  $1.0 \times 10^{-4}$

問2 I ;  $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]}K_1$     II ;  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}K_2$

問3 ②

問4 a ; 1    b ; 1    c ; 2    d ; 1    e ; 1    f ; 2    g ; 1

問5  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$

$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

(または,  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ ,  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ )

解説

硫黄酸化物  $\text{SO}_x$ (ソックス)や窒素酸化物  $\text{NO}_x$ (ノックス)は、雲の中の水滴に取り込まれたり、降下中の雨滴に溶け込んだりして、硝酸  $\text{HNO}_3$ や硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ となり、酸性雨を作り出す。

大気汚染のない自然の状態の雨は、大気中の二酸化炭素  $\text{CO}_2$ を溶かし込んでおり、pH5.6程度の微酸性を示す。酸性雨とは、この  $\text{CO}_2$ の飽和水溶液よりも pH の小さい雨のことである。

(A)

ア 大気中の二酸化炭素  $\text{CO}_2$ の圧力  $P_{\text{CO}_2}$ は

$$P_{\text{CO}_2} = 1 \times 10^5 \times \frac{0.032}{100} = 32 \text{ [Pa]}$$

よって

$$\frac{C}{P} = \frac{C}{32} = 3.0 \times 10^{-7}$$

$$\therefore C = 9.6 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

I (1)式の平衡定数  $K_1$ は

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\therefore [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]}K_1 \dots\dots\dots (3)$$

II Iと同様にして、(2)式より

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \therefore [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}K_2 \dots\dots\dots (4)$$

a ~ c 次に、電気的中性の条件(charge balance)を考えると

$$[\text{H}^+]_{\text{全}} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \dots\dots\dots (5)$$

(上の 2 は、 $\text{CO}_3^{2-}$ は2価の陰イオンなので、イオン1個につき2倍の負電荷をもつため)

よって、(5)式の a, b, c の係数は

$$a = 1, \quad b = 1, \quad c = 2$$



Ⅲ 雨滴が酸性であれば、 $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}$  [mol/L] であるから、(4)式より

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2}{[H^+]} < \frac{5.5 \times 10^{-11}}{1.0 \times 10^{-7}} = 5.5 \times 10^{-4}$$

よって、 $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$  となる。

イ 題意より、 $[H^+] \gg [OH^-]$ 、 $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$  が成り立つので、(5)式は

$$[H^+]_{\text{全}} \doteq [HCO_3^-]$$

となる。これより

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \doteq \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]}$$

$$\begin{aligned} \therefore [H^+] &= \sqrt{K_1[H_2CO_3]} = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 9.6 \times 10^{-6}} = \sqrt{4.032 \times 10^{-12}} \\ &\doteq 2.0 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

ウ  $\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2.0 \times 10^{-6}) = 6 - \log 2.0 = 6 - 0.301 = 5.699$

(B)

d ~ g  $H^+$  は 1 価の陽イオン、 $CO_3^{2-}$  は 2 価の、 $OH^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $NO_3^-$  は 1 価の陰イオンなので、電気的中性を考えると、(6)式は次のようになる。

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] + [NO_3^-]$$

よって、 $d=1$ 、 $e=1$ 、 $f=2$ 、 $g=1$  となる。

エ  $\text{pH}=5.0$  より、 $[H^+]=1.0 \times 10^{-5}$  [mol/L] である。一方、(6)式は、 $[H^+] \gg [OH^-]$ 、 $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$  より

$$[H^+]_{\text{全}} \doteq [HCO_3^-] + [NO_3^-]$$

$$\therefore [NO_3^-] = [H^+] - [HCO_3^-] = [H^+] - \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]} K_1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

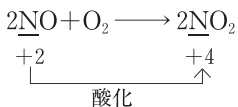
ここに、 $[H^+]=1.0 \times 10^{-5}$  [mol/L]、 $[H_2CO_3]=9.6 \times 10^{-6}$  [mol/L]、 $K_1=4.2 \times 10^{-7}$  [mol/L] を代入して

$$[NO_3^-] = 1.0 \times 10^{-5} - \frac{9.6 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 4.2 \times 10^{-7} = 9.59 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

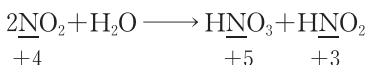
オ  $\text{pH}=4.0$  より、 $[H^+]=1.0 \times 10^{-4}$  [mol/L] であるから、(7)式より

$$\begin{aligned} [NO_3^-] &= 1.0 \times 10^{-4} - \frac{9.6 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-4}} \times 4.2 \times 10^{-7} = 1.0 \times 10^{-4} - 4.032 \times 10^{-8} \\ &= 1.00 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

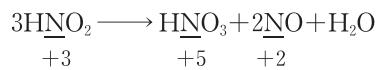
問5 ① 1段階目の反応：一酸化窒素 NO は空气中で容易に酸化されて、二酸化窒素  $NO_2$  になる。



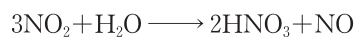
② 2段階目の反応： $NO_2$  が室温の水(冷水)に溶けると、自己酸化還元反応して、硝酸  $HNO_3$  と亜硝酸  $HNO_2$  を生じる。



しかし、亜硝酸  $\text{HNO}_2$  は、少し温度を上げると、次式のように  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}$  に変化する。

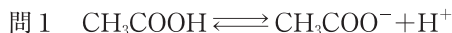


よって、温水に溶けると N の酸化数が「+4 → +5 と +2」に変化して、硝酸  $\text{HNO}_3$  と一酸化窒素  $\text{NO}$  が生成する。



## 添削課題

### 解答



弱酸のイオンである酢酸イオンが水素イオンと反応するため、水素イオンの増加による pH 変化を抑えられる。



水酸化物イオンと酢酸の中和反応により、水酸化物イオンの増加による pH 変化を抑えられる。

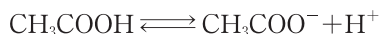
問4 4.6

### 解説

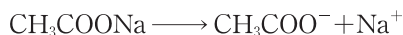
緩衝液に関する問題である。どのようにして緩衝液がその緩衝作用を示すか、問題を解きながらみていこう。

問1～3 弱酸とその塩の混合溶液あるいは、弱塩基とその塩の混合溶液は緩衝液になるとあるが、本問では酢酸とその塩である酢酸ナトリウムの混合水溶液の緩衝作用をみる。

酢酸はその一部が電離して、以下のような電離状態にある。



また、酢酸と混合する酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離している。



$\text{CH}_3\text{COONa}$  が完全に電離しているため、混合溶液には  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が多量に供給されており、このため酢酸の電離平衡が左に偏る（このように平衡に関係するイオンが加わることにより、電離度などが抑えられる現象を共通イオン効果という）。よって、混合水溶液の  $[\text{H}^+]$  はもとの酢酸に比べて減少し、その分だけ pH が上昇する。

上記の混合溶液に外部から酸を加えても、溶液中に多量に存在する  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が反応して  $\text{CH}_3\text{COOH}$  に変化するため、溶液中の  $[\text{H}^+]$  はそれほど増加しない。

一方、外部から塩基を加えたとしても、酢酸が反応し、弱塩基性を示す塩が生成するのみである。酢酸が残っていれば、上記の平衡により  $\text{H}^+$  を供給し続けるので、こちらも溶液中の pH はそれほど変化しない。このように確かに酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液において緩衝作用が働くことがわかる。

問4 酢酸の電離定数  $K_a$  が与えられている。その式を書くと次のようになる。

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

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

pH を求めたいので、 $[\text{H}^+]$  の式に変形した。ここで、問3で説明したように緩衝液において酢酸の電離は共通イオン効果により抑えられているから、溶液調製に用いられた酢酸の濃

度がそのまま溶液中の酢酸の濃度と考えてよい。一方、酢酸ナトリウムは完全に電離しているから、酢酸イオンの濃度は酢酸ナトリウムの濃度がそのまま使える。問題文によると酢酸および酢酸ナトリウム、どちらも  $0.10\text{ mol/L}$  の溶液  $500\text{ mL}$  を混合して  $1.0\text{ L}$  にしているわけだから、それぞれの濃度は  $5.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$  となる。つまり酢酸および酢酸イオンの濃度が  $5.0 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$  であるとわかる。これを先に変形した  $[\text{H}^+]$  の式に代入すると

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 2.7 \times 10^{-5} \times \frac{5.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-2}} = 2.7 \times 10^{-5}$$

これを pH に変換する。与えられているのが  $\log_{10}3.0$  の値であるから、式変形して以下のよう求める。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}2.7 \times 10^{-5} = -\log_{10}27 \times 10^{-6} = 6 - \log_{10}3^3 \\ &= 6 - 3 \times 0.48 = 4.56 \end{aligned}$$

## 3章-2 総合演習(3)

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 (ア) 同素体 (イ) 共有 (ウ) ファンデルワールス(分子間)

問2 240個

問3 求めるフラーレンの体積を  $V$  [ $\text{m}^3$ ] とする。ここに含まれていた炭素原子の物質量は  $0.500\text{mol}$  である。単位格子について考えると、体積は  $(1.4 \times 10^{-9})^3 \text{m}^3$  で、含まれる炭素原子

の物質量は  $\frac{240}{6.0 \times 10^{23}} = 4.0 \times 10^{-22}$  [mol] である。

$$0.500 : V = 4.0 \times 10^{-22} : (1.4 \times 10^{-9})^3$$

$$\therefore V = \frac{0.500 \times (1.4 \times 10^{-9})^3}{4.0 \times 10^{-22}} = 3.43 \times 10^{-6} \text{ [m}^3\text{]}$$

(答)  $3.4 \times 10^{-6} \text{m}^3$

問4 4個

#### 解説

問1 単体のうち、原子の結合様式やその数によって性質の異なる物質になるものを互いに同素体と呼び、硫黄、炭素、酸素、リンなどが同素体をもつ元素として知られる。炭素の同素体にはダイヤモンドや黒鉛、フラーレンなどがある。ダイヤモンドは1つの炭素が4つの炭素原子と共有結合した構造をとる一方、黒鉛は1つの炭素が3つの炭素原子と共有結合をし、平面構造を形成する。この平面構造はファンデルワールス力によって結びついているため、剥がれやすい。

問2 フラーレン  $\text{C}_{60}$  は面心立方格子をとっている。したがって、単位格子中では各頂点に  $\frac{1}{8}$  個の原子があり、かつ、各面の中心に  $\frac{1}{2}$  個の原子が配置されている。これより格子中のフラーレンの数は

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$

であり、炭素原子の数は  $4 \times 60 = 240$  [個] となる。

問3 標準状態で  $11.2\text{L}$  の二酸化炭素が発生したことから、存在した炭素原子の物質量は

$$\frac{11.2}{22.4} = 0.500 \text{ [mol]}$$

である。フラーレンの単位格子について考えると、単位格子1つには240個の炭素原子が含まれ、その体積は  $(1.4 \times 10^{-9})^3 = 2.744 \times 10^{-27}$  [ $\text{m}^3$ ] である。アボガドロ定数を用いて、単

位格子に含まれる炭素原子の物質量を求めると

$$\frac{240}{6.0 \times 10^{23}} = 4.0 \times 10^{-22} \text{ [mol]}$$

であるから、求めるフラーレンの体積を  $V$  [ $\text{m}^3$ ] とすると、次の比が成り立つ。

$$0.500 : V = 4.0 \times 10^{-22} : 2.744 \times 10^{-27}$$

$$\therefore V = \frac{0.500 \times 2.744 \times 10^{-27}}{4.0 \times 10^{-22}} = 3.43 \times 10^{-6} \text{ [m}^3\text{]}$$

問4 位置 B と等価な隙間は、各辺上に 1 つずつあるので、面心立方格子の中心の位置 B と合わせると

$$1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4 \text{ [個]}$$

の原子が入ることができる。

【2】

解答

問1  $\text{Ag}^+$   $3.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$     $\text{Al}^{3+}$   $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$     $\text{Cu}^{2+}$   $2.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$   
 $\text{Pb}^{2+}$   $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$     $\text{Zn}^{2+}$   $3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

(計算の根拠は「解説」参照)

問2 銀イオン、鉛(Ⅱ)イオン

分離方法：沈殿 B に過剰のアンモニア水を加え  $\text{AgCl}$  を  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  の錯イオンとして溶解させ、残った固体をろ過することで  $\text{PbCl}_2$  と分離する。

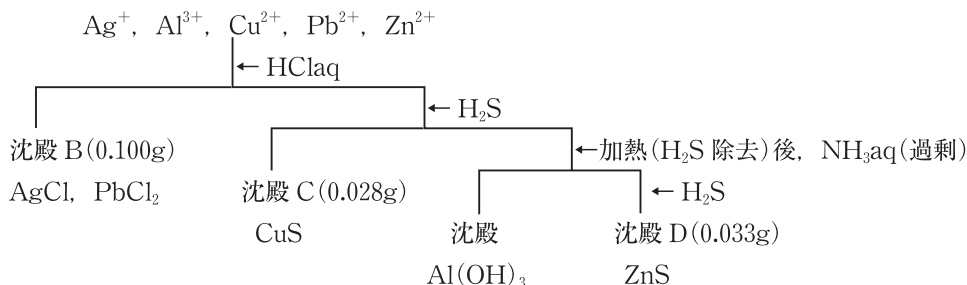
問3  $\text{CuS}$  は  $\text{ZnS}$  と比べて溶解度積が小さいので、酸性条件下で  $\text{S}^{2-}$  の濃度がきわめて小さい場合であっても沈殿を生じる。一方、 $\text{ZnS}$  は塩基性にして  $\text{S}^{2-}$  の濃度を大きくしなければ沈殿が生じないため、溶液の液性で分離できる。

問4 硫化水素水を二酸化硫黄と反応させると単体の硫黄が生じ、白濁する。



解説

実験1 分離操作は次のようになる。



実験2 十分量の  $\text{NaOH}$  水溶液を加えると、次のように沈殿と錯イオンが生成する。

$\text{Ag}^+$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$\text{Ag}_2\text{O}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

すなわち、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  は沈殿として除去される。溶液中の金属のイオン化傾向は  $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Pb}$  であるので、析出した金属は  $\text{Pb}$  で、その質量は  $0.035\text{g}$  である。したがって、 $\text{Pb}^{2+}$  の濃度は

$$\frac{0.035}{207} \times \frac{1000}{10.0} = 1.69 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

実験3 陽イオン交換樹脂で交換された、金属イオンの電荷の総和を物質量で表すと

$$([\text{Ag}^+] \times 1 + [\text{Al}^{3+}] \times 3 + [\text{Cu}^{2+}] \times 2 + [\text{Pb}^{2+}] \times 2 + [\text{Zn}^{2+}] \times 2) \times \frac{10.0}{1000} = 0.100 \times \frac{27.3}{1000}$$

$$[\text{Ag}^+] \times 1 + [\text{Al}^{3+}] \times 3 + [\text{Cu}^{2+}] \times 2 + [\text{Pb}^{2+}] \times 2 + [\text{Zn}^{2+}] \times 2 = 0.273$$

となる。

問1 実験2より、水溶液 A 中に  $\text{Pb}^{2+}$  が  $1.69 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  含まれることがわかった。他の金属イオンについて、 $\text{Ag}^+$  は  $a$  [mol/L]、 $\text{Al}^{3+}$  は  $b$  [mol/L]、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $c$  [mol/L]、 $\text{Zn}^{2+}$  は  $d$  [mol/L] で溶液 A に含まれるとする。

①より、沈殿 B は AgCl (式量 143.5) と PbCl<sub>2</sub> (式量 278) の混合物である。したがって、次の式が成り立つ。

$$143.5 \times a \times \frac{10.0}{1000} + 278 \times 1.69 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} = 0.100$$

$$\therefore a = 3.69 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

②より、ここで生じる沈殿 0.028 g は CuS (式量 96) である。

$$96 \times c \times \frac{10.0}{1000} = 0.028$$

$$\therefore c = 2.91 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

③より、ここで生じる沈殿 0.033 g は ZnS (式量 97) である。

$$97 \times d \times \frac{10.0}{1000} = 0.033$$

$$\therefore d = 3.40 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

実験 3 より

$$\begin{aligned} & [\text{Ag}^+] \times 1 + [\text{Al}^{3+}] \times 3 + [\text{Cu}^{2+}] \times 2 + [\text{Pb}^{2+}] \times 2 + [\text{Zn}^{2+}] \times 2 \\ &= 3.69 \times 10^{-2} \times 1 + b \times 3 + 2.91 \times 10^{-2} \times 2 + 1.69 \times 10^{-2} \times 2 + 3.40 \times 10^{-2} \times 2 \\ &= 0.273 \end{aligned}$$

$$\therefore b = 2.53 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

問 2 沈殿 B に含まれる物質は AgCl と PbCl<sub>2</sub> である。一方を溶かし、ろ過することによってこれらを分離することができる。過剰量のアンモニア水を加えると、AgCl は [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> として溶解、PbCl<sub>2</sub> は固体のまま残る。また、PbCl<sub>2</sub> は熱水に溶解することを利用してよい。

問 3 金属イオンに硫化水素を加えて沈殿を生じさせる場合には、生じる沈殿の溶解度積の値によって酸性条件下でも沈殿を生じるものと、塩基性条件にして S<sup>2-</sup> の濃度を高くしないと沈殿を生じないものがあり、CuS は前者、ZnS は後者に該当する。

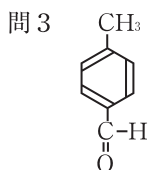
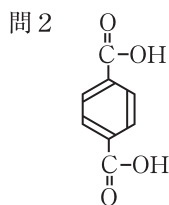
問 4 硫化水素が還元剤として働く反応を考えればよい。「解答」のほか、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムに硫化水素を通じると、溶液の赤紫色が消え、白濁する反応などがある。



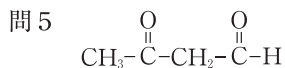
【3】

解答

問1  $\text{Cu}_2\text{O}$

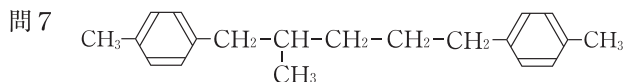
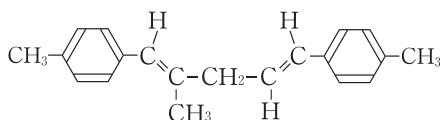


問4  $\text{CHI}_3$



問6 可能な構造の数：4

A の例

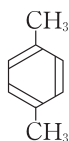


問8 B

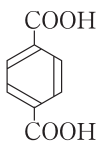
解説

問1 フェーリング液の還元において、生じる沈殿は酸化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  である。

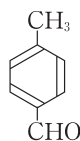
問2, 3 *p*-キシレンは下図左の構造である。A をオゾン分解して得られた C を過マンガン酸カリウムを用いて酸化すると E が得られる。E は *p*-キシレンを酸化することによっても得られ、またエチレングリコールと重合しポリエステルをつくることのできる下図中のテレフタル酸であるとわかる。また、C はフェーリング液を還元することから -CHO をもつとわかり、また分子式が  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$  であることから、下図右のような構造となる。



*p*-キシレン



E テレフタル酸



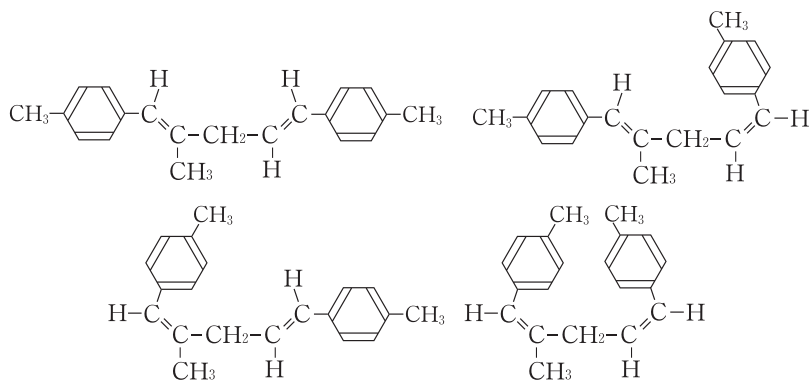
C

問4 水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えることによってヨードホルム反応が起こる。ヨードホルム反応ではヨードホルム  $\text{CHI}_3$  が黄色沈殿として生じる。

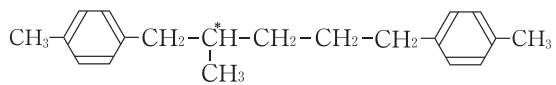
問5 D は実験5で銀鏡反応を示すので -CHO をもつことがわかる。また、実験6でヨードホルム反応を示すので、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  または  $-\text{COCH}_3$  の構造をもつことがわかる。D の分子式は  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  であるので、以上より、次のような構造式を導くことができる。



問6 C, D の構造が決定され、オゾン分解をすることによって分解された C=C 二重結合によってケトンあるいはアルデヒドが生じることから、A の構造は次の4通りが考えられる。



問7, 8 BはAに白金触媒を用いて水素を付加したものであるから以下のとおり。C\*が不斉炭素原子である。



【4】

解答

ア 0.115nm

イ Na の金属結合半径を  $r$  [nm] とすると、体心立方格子の一辺の長さは  $\frac{4}{\sqrt{3}} r$  [nm] と表すことができる。金属ナトリウムの密度が  $1.00 \text{ g/cm}^3$ 、 $1\text{nm}=1\times 10^{-7}\text{cm}$  であることから

$$\frac{23.0}{6.02 \times 10^{23}} \times 2 \left( \frac{4r}{\sqrt{3}} \times 10^{-7} \right)^3 = 1.00 \text{ [g/cm}^3] \quad \therefore r^3 = 6.196 \times 10^{-3} \text{ [nm}^3]$$

ここで、イオン半径では  $0.115^3 = 1.52 \times 10^{-3} \text{ [nm}^3]$  であるから、 $\text{Na}^+$  の半径の方が小さい。  
 ウ 最外電子殻が、Na では M 殻であるが、 $\text{Na}^+$  ではひとつ内側の L 殻であるから。(37 字)  
 エ 図 1-2 と、与えられた値を用いて

$$U_B + 354 = 433 + 79 + \frac{1}{2} \times 242 + 376$$

$$\therefore U_B = 655 \text{ [kJ/mol]}$$

(答) 655kJ/mol

オ 塩化銀では、Ag と Cl の電気陰性度の差が小さく、共有結合性が増すから。(35 字)

解説

ア  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  のイオン半径をそれぞれ  $r_{\text{Na}}$ 、 $r_{\text{Cl}}$  とする (単位は nm)。図 1-1 より、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は単位格子の辺上で互いに接しているの

$$2(r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}}) = 0.564$$

また、 $\text{Cs}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は体心立方格子の体対角線上で互いに接しているの

$$2(0.181 + r_{\text{Cl}}) = \sqrt{3} \times 0.402 \quad \therefore r_{\text{Cl}} = 0.1667 \text{ [nm]}$$

$$\therefore r_{\text{Na}} = \frac{0.564}{2} - 0.1667 = 0.1153 \text{ [nm]}$$

オ 金属元素と非金属元素の原子間の結合は、電気陰性度の差が十分に大きい場合には完全なイオン結合性を示すが、電気陰性度の差が小さくなるにつれて、共有結合の性質を示すようになる。周期表の両端の元素の間では電気陰性度の差が大きいの、イオン結合の性質が強く、 $U_A$  と  $U_B$  の値が一致する。一方で、 $\text{AgCl}$  のような、周期表で比較的近い族に位置する元素間での結合では  $U_A$  と  $U_B$  の値が大きく異なる。