



## 酸と塩基

## (1) アーレニウス(Arrhenius)の酸と塩基

(a) 酸(acid) :  $\text{H}^+$ の遊離

$\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (シュウ酸),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

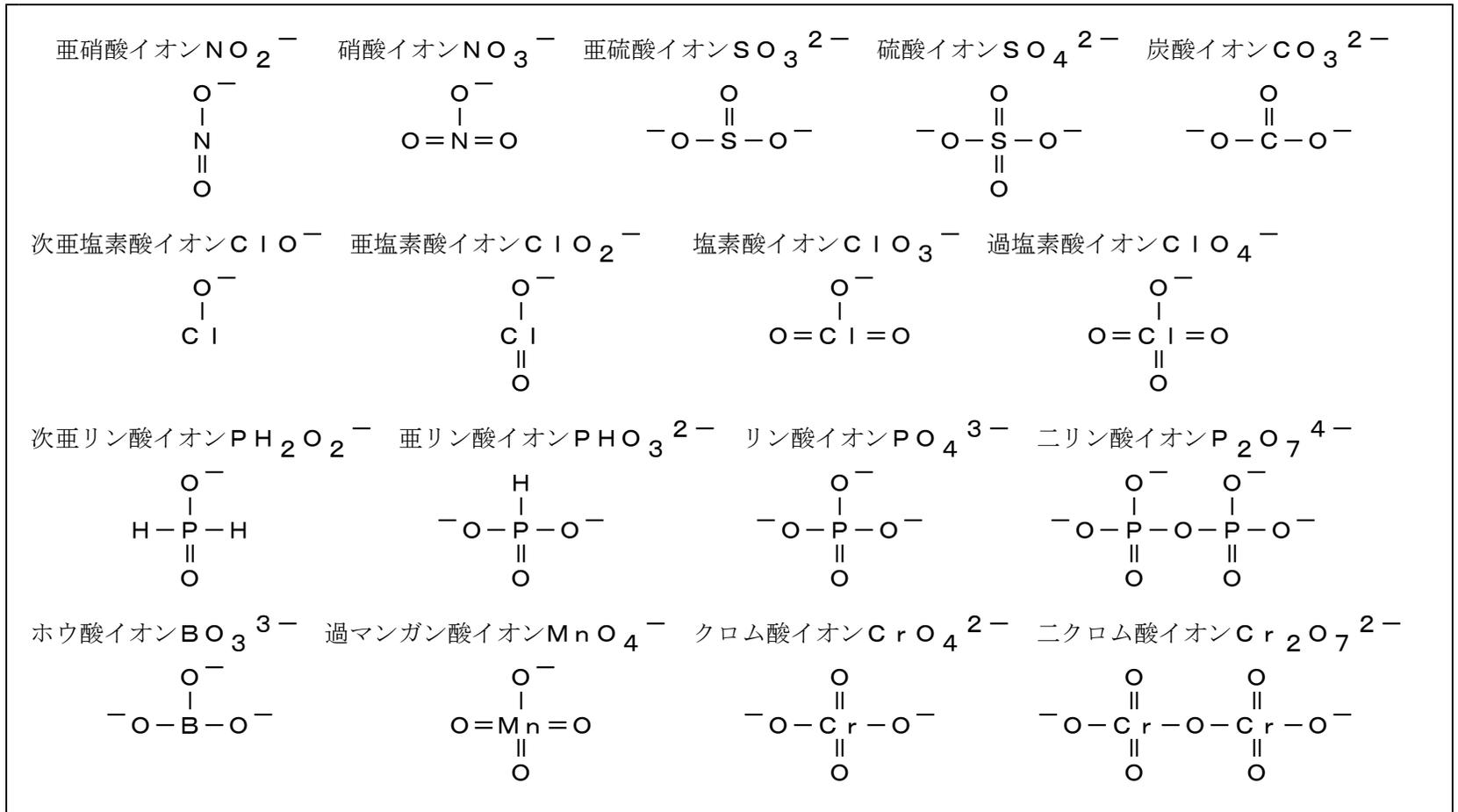
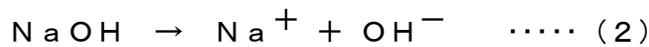


図1. 主なオキソ酸イオン

(b) 塩基(base) :  $\text{OH}^-$ の遊離

$\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

## (2) ブレンステッド・ロウリー(Brønsted-Lowry)の酸と塩基

(a) 酸 : プロトン供与体(proton donor)

(b) 塩基 : プロトン受容体(proton acceptor)



共役酸 (conjugated acid)

 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 

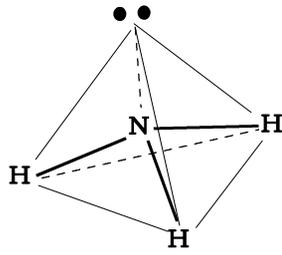
共役塩基 (conjugated base)

 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3$ 

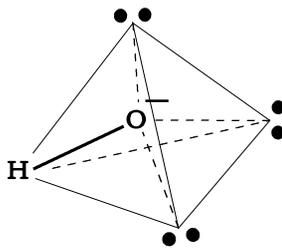
共役酸・塩基対 (conjugated acid-base pair)

 $\text{CH}_3\text{COOH}$  (共役酸) /  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (共役塩基) $\text{NH}_4^+$  (共役酸) /  $\text{NH}_3$  (共役塩基)

[問1] アンモニアは、ブレンステッド・ロウリーの定義による塩基であることを、下に示すアンモニアの構造を参考にして、説明せよ。



[問2] 水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) は、ブレンステッド・ロウリーの定義による塩基であることを、下に示す水酸化物イオンの構造を参考にして、説明せよ。



[問3] つぎの化合物について、共役酸・塩基対を“共役酸/共役塩基”の形で書け。

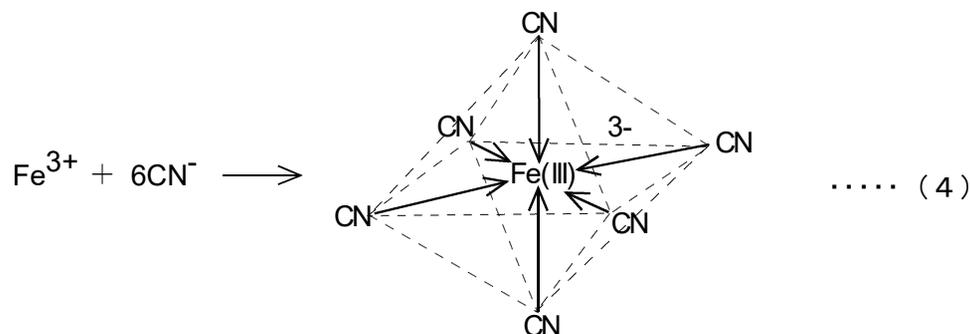
- |  |   |   |
|--|---|---|
| (a) 塩化水素 (塩酸, HCl)                       | (b) 硝酸 (HNO <sub>3</sub> )                    | (c) 酢酸 (CH <sub>3</sub> COOH)             |
| (d) フッ化水素 (HF)                           | (e) シアン化水素 (HCN)                              | (f) 過塩素酸 (HClO <sub>4</sub> )             |
| (g) 硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | (h) 炭酸 (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )      | (i) リン酸 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) |
| (j) アンモニア (NH <sub>3</sub> )             | (k) メチルアミン (CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) |   |

《 (a) HCl/Cl<sup>-</sup>, (b) HNO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c) CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (d) HF/F<sup>-</sup>,  
 (e) HCN/CN<sup>-</sup>, (f) HClO<sub>4</sub>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (g) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
 (h) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  
 (i) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, (j) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>,  
 (k) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 》

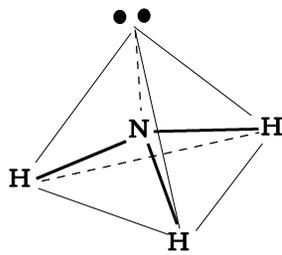
### (3) ルイス (Lewis) の酸と塩基

(a) 酸 : 電子対受容体 (electron pair acceptor)    Fe<sup>3+</sup> , BF<sub>3</sub>

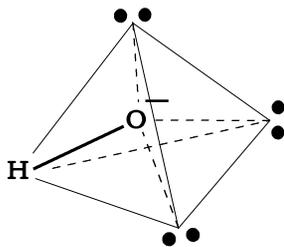
(b) 塩基 : 電子対供与体 (electron pair donor)    CN<sup>-</sup> , NH<sub>3</sub>



[問4] アンモニアは、ルイスの定義による塩基であることを示せ。



[問5] 水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) は、ルイスの定義による塩基であることを示せ。

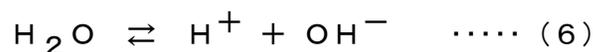


- [問6] (a) 「アーレニウスの定義による酸は、どれも、ブレンステッド・ロウリーの定義による酸である」ことを示せ。  
 (b) 「アーレニウスの定義による塩基は、どれも、ブレンステッド・ロウリーの定義による塩基である」ことを示せ。  
 (c) ブレンステッド・ロウリーの定義による塩基ではあるが、アーレニウスの定義による塩基ではない分子 (イオン) を示せ。  
 (d) 「ブレンステッド・ロウリーの定義による酸は、どれも、ルイスの定義による酸である」ことを示せ。  
 (e) ルイスの定義による酸ではあるが、ブレンステッド・ロウリーの定義による酸ではない分子 (イオン) を示せ。  
 (f) 「ブレンステッド・ロウリーの定義による塩基は、どのような塩基も、ルイスの定義による塩基である」ことを示せ。

[問7] 合致する欄に“○”を、そうではない欄に“×”を書いて、つぎの表を完成せよ。ただし、A：アーレニウスの定義，B-L：ブレンステッド・ロウリーの定義，L：ルイスの定義を表す。

	Aの酸	Aの塩基	B-Lの酸	B-Lの塩基	Lの酸	Lの塩基
酢酸イオン(例)	×	×	×	○	×	○
$\text{NH}_3$						
$\text{Fe}^{3+}$						
$\text{Ca}(\text{OH})_2$						
$\text{BF}_3$						
$\text{HCN}$						
$\text{F}^-$						
$\text{CH}_3\text{COOH}$						
$\text{SCN}^-$						

## (4) 水の解離と pH



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (K_w: \text{水のイオン積}) \quad \dots\dots (7)$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (8)$$

$$\text{pH} \equiv -\log[\text{H}^+] \quad (\text{定義}) \quad \dots\dots (9)$$

[問8] 水の解離平衡について、次の問に答えよ。



(a) この平衡反応の平衡定数  $K$  を式で表せ。

(b) 水溶液の場合には、 $[\text{H}_2\text{O}] \equiv 1$  (定義) であることを利用して、水のイオン積  $K_w$  の式を示せ。

$$\langle K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \rangle$$

[問9] 0.1 mol/L の濃度の塩酸 (HCl) 溶液を調製した。この溶液に含まれている水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は、0.100 mol/L である。水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。  $\langle 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \rangle$

[問10] 0.01 mol/L の濃度の水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を調製した。この溶液に含まれている水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  は、0.0100 mol/L である。水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を求めよ。  $\langle 1.00 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \rangle$

[問11] 0.1 mol/L の濃度の酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 溶液を調製した。この溶液に含まれている水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は、0.00165 mol/L である。水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。  $\langle 6.06 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \rangle$

[問12] 0.01 mol/L のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 溶液を調製した。この溶液に含まれている水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  は、0.000408 mol/L である。水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を求めよ。  $\langle 2.45 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \rangle$

[問13] 0.1 mol/L の濃度の酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 溶液を調製した。この溶液に含まれている水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は、 $1.65 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  である。pH を求めよ。  $\langle 2.78 \rangle$

[問14] 0.01 mol/L のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 溶液を調製した。この溶液に含まれている水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  は、0.000408 mol/L である。pH を求めよ。  $\langle 10.61 \rangle$

[問15] 0.001 mol/L の濃度の酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 溶液を調製したところ、その溶液の pH は 3.82 であった。この溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  と水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。

$$\langle [\text{H}^+] = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = 6.61 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \rangle$$

[問16] 0.0001 mol/L の濃度のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 溶液を調製したところ、その溶液の pH は 9.53 であった。この溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  と水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。

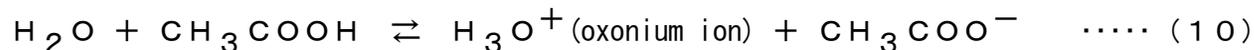
$$\langle [\text{H}^+] = 2.95 \times 10^{-10} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = 3.39 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \rangle$$

[問17] 0.1 mol/L の濃度の酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) と 0.1 mol/L の濃度のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を含む溶液を調製したところ、その溶液の pH は 6.90 であった。この溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  と水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。

$$\langle [\text{H}^+] = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = 7.94 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \rangle$$

## (5) 解離平衡(dissociation equilibrium)

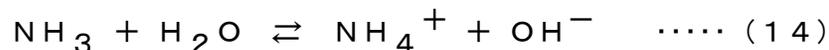
## (a) 酸(acid)と酸解離定数(acid dissociation constant)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \cdots (12)$$

$$\text{p}K_a \equiv -\log(K_a) \quad \cdots (13)$$

## (b) 塩基(base)と塩基解離定数(base dissociation constant)



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \cdots (15)$$

$$\text{p}K_b \equiv -\log(K_b) \quad \cdots (16)$$

## [補足1] 記号について

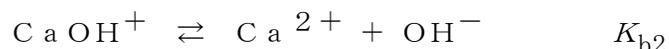
酸解離定数  $K_a$  と塩基解離定数  $K_b$  の  $K$  は「平衡定数」を表す記号で、常に、大文字の(活字の場合には) **イタリック体**である。添え字の「 $a$ 」「 $b$ 」は、酸(acid)、塩基(base)を表し、下付の(活字の場合には) **立体**である。

[問18] 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 濃度  $0.1 \text{ mol/L}$  の溶液を調製した。この溶液が平衡になったとき、そこに含まれている酢酸、酢酸イオン ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )、水素イオン ( $\text{H}^+$ ) の濃度を計ったところ、それぞれ、 $0.0984 \text{ mol/L}$ 、 $1.65 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1.65 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であった。酢酸の酸解離定数を求めよ。また、 $\text{p}K_a$  の値を求めよ。  
《  $2.77 \times 10^{-5}$ ,  $4.56$  》

[問19] 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 濃度  $0.1 \text{ mol/L}$  の溶液を調製した。この溶液が平衡になったとき、その溶液の  $\text{pH}$  は  $2.78$  であった。水素イオンは酢酸の解離によって生じているとして、酢酸の酸解離定数  $K_a$  を求めよ。  
《  $2.80 \times 10^{-5}$  》

[問20] 水  $100 \text{ mL}$  に水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )  $0.01 \text{ mol}$  を溶かし込んだ。この溶液が平衡になったとき、そこに含まれている  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaOH}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{OH}^-$  の濃度は、それぞれ  $0.0088 \text{ mol/L}$ 、 $0.058 \text{ mol/L}$ 、 $0.033 \text{ mol/L}$ 、 $0.0065 \text{ mol/L}$  であった。

2つの平衡反応



について、塩基解離定数  $K_{b1}$  と  $K_{b2}$  の値を求めよ。 《  $4.3 \times 10^{-2}$ ,  $3.7 \times 10^{-3}$  》

[問21] 水  $1 \text{ L}$  にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $1 \text{ mol}$  溶かし込んだ溶液のアンモニア、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )、水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) の濃度は、それぞれ  $0.996 \text{ mol/L}$ 、 $0.00419 \text{ mol/L}$ 、 $0.00419 \text{ mol/L}$  であった。塩基解離定数  $K_b$  と  $\text{p}K_b$  の値を求めよ。 《  $1.76 \times 10^{-5}$ ,  $4.75$  》

[問22] 水  $1 \text{ L}$  にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $0.1 \text{ mol}$  溶かし込んだ溶液の  $\text{pH}$  は  $11.12$  であった。水酸化物イオンはアンモニアの解離反応だけから生じているとして、塩基解離定数  $K_b$  と  $\text{p}K_b$  の値を求めよ。 《  $1.76 \times 10^{-5}$ ,  $4.75$  》

## (6) 強酸の水溶液



[問23] 強酸水溶液では、加えられた強酸、例えば塩酸は、すべてイオンになっている。

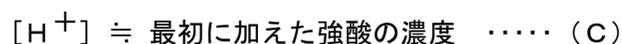


このとき生じた $\text{H}^+$ イオンは、水溶液中に元からあった $\text{OH}^-$ イオンと反応する。



この平衡反応によって $\text{H}^+$ イオンは減少してしまうが、その減少量は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ を越えることはない。

このとき、加えられた $\text{H}^+$ イオン濃度が、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ よりも十分に大きい場合には、 $\text{H}^+$ イオンの減少分は無視できる。したがって、水素イオン濃度は、



である。

(a) 上記の『その減少量は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ を越えることはない』ということが言える理由を記せ。

(b) 次の強酸水溶液のpHを、0.01の桁まで求めよ。

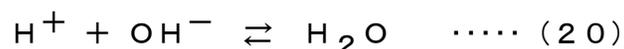
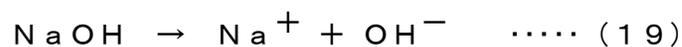
(1)  $0.1 \text{ mol/L}$ の塩酸(HCl)

(2)  $0.01 \text{ mol/L}$ の硝酸( $\text{HNO}_3$ )

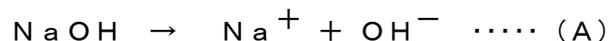
(3)  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の塩酸

《 1.00, 2.00, 4.00 》

## (7) 強塩基の水溶液



[問24] 強塩基水溶液では、加えられた強塩基、例えば水酸化ナトリウムは、すべてイオンになっている。

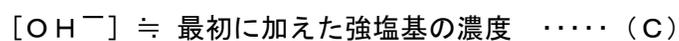


このとき生じた $\text{OH}^-$ イオンは、水溶液中に元からあった $\text{H}^+$ イオンと反応する。



この平衡反応によって $\text{OH}^-$ イオンは減少してしまうが、その減少量は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ を越えることはない。

このとき、加えられた $\text{OH}^-$ イオン濃度が、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ よりも十分に大きい場合には、 $\text{OH}^-$ イオンの減少分は無視できる。したがって、水酸化物イオン濃度は、



である。

(a) 上記の『その減少量は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ を越えることはない』ということが言える理由を記せ。

(b) 次の強塩基水溶液のpHを、0.01の桁まで求めよ。

(1)  $0.1 \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム(NaOH)溶液

(2)  $0.01 \text{ mol/L}$ の水酸化カリウム(KOH)溶液

(3)  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム溶液

《 13.00, 12.00, 10.00 》

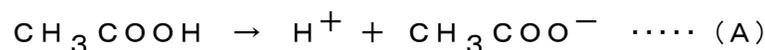
## (8) 弱酸の水溶液



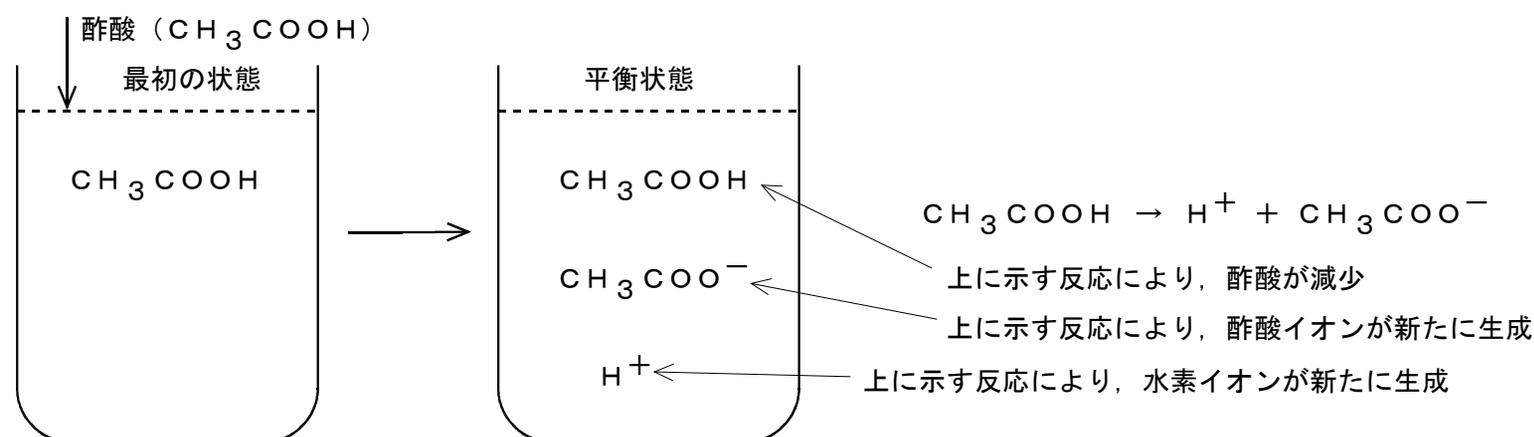
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \cdots (22)$$

[問25] 酢酸の水溶液がある。ただし、酢酸の  $pK_a$  は 4.56 である。

加えられた酢酸の一部は、酸解離反応



によって、 $\text{H}^+$ イオンと $\text{CH}_3\text{COO}^-$ イオンに解離する。



反応(A)によって、酢酸は減少し、酢酸イオンは新たに生成する。新たに生成した酢酸イオンと同じ分だけ、 $\text{H}^+$ イオンも新たに生成する。すなわち、酢酸の濃度は、『反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ、減少し、 $\text{H}^+$ イオンと酢酸イオンの濃度は、『反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ、増加する。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \quad \cdots (B)$$

$$[\text{H}^+] = \text{最初から存在している水素イオンの濃度} (1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L})$$

$$+ \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \quad \cdots (C)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \quad \cdots (D)$$

である。最初から存在している水素イオンの濃度は、酸解離反応(A)で生じた酢酸イオンの濃度よりも、非常に小さいと近似できるならば、式(C)は、

$$\text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \doteq [\text{H}^+] \quad \cdots (E)$$

となる。したがって、式(E)を式(B)、式(D)に代入すると、平衡状態での酢酸と酢酸イオンの濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq \text{最初に加えた酢酸の濃度} - [\text{H}^+] \quad \cdots (F)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq [\text{H}^+] \quad \cdots (G)$$

である。

(a) 酢酸の酸解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{最初に加えた酢酸の濃度} - [\text{H}^+]}$$

(b) 濃度が  $0.1 \text{ mol/L}$  である酢酸水溶液の  $\text{pH}$  を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

(c) 酢酸イオンの生成が、最初に加えた酢酸の濃度よりも少ないと仮定できる場合、すなわち、

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \ll \text{最初に加えた酢酸の濃度}$$

であるときには、最初に加えた酢酸の濃度を  $c_A$  とすると、次式となることを確かめよ。

$$[\text{H}^+] = (K_a \cdot c_A)^{1/2}$$

(d) 濃度が  $0.1 \text{ mol/L}$  である酢酸水溶液で、酢酸イオンの生成が最初に加えた酢酸の濃度よりも少ないと仮定できる場合、この溶液の  $\text{pH}$  を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

《 2.78, 2.78 》

[問26] 濃度が0.1 mol/Lである次の弱酸水溶液のpHを、0.01の桁まで求めよ。

- (a) フッ化水素 (HF) ( $pK_a = 3.17$ )  
 (b) 安息香酸 ( $C_6H_5COOH$ ) ( $pK_a = 4.20$ )  
 (c) シアン化水素 (HCN) ( $pK_a = 9.22$ )  
 (d) ギ酸 ( $HCOOH$ ) ( $pK_a = 3.53$ )  
 (e) 亜硝酸 ( $HNO_2$ ) ( $pK_a = 3.15$ )

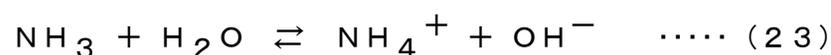
《 2.10, 2.61, 5.11, 2.28, 2.09 》

[問27] 濃度が0.001 mol/Lである次の弱酸水溶液のpHを、0.01の桁まで求めよ。

- (a) フッ化水素 (HF) ( $pK_a = 3.17$ )  
 (b) 安息香酸 ( $C_6H_5COOH$ ) ( $pK_a = 4.20$ )  
 (c) シアン化水素 (HCN) ( $pK_a = 9.22$ )  
 (d) ギ酸 ( $HCOOH$ ) ( $pK_a = 3.53$ )  
 (e) 亜硝酸 ( $HNO_2$ ) ( $pK_a = 3.15$ )

《 3.26, 3.65, 6.11, 3.38, 3.25 》

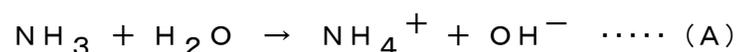
### (9) 弱塩基の水溶液



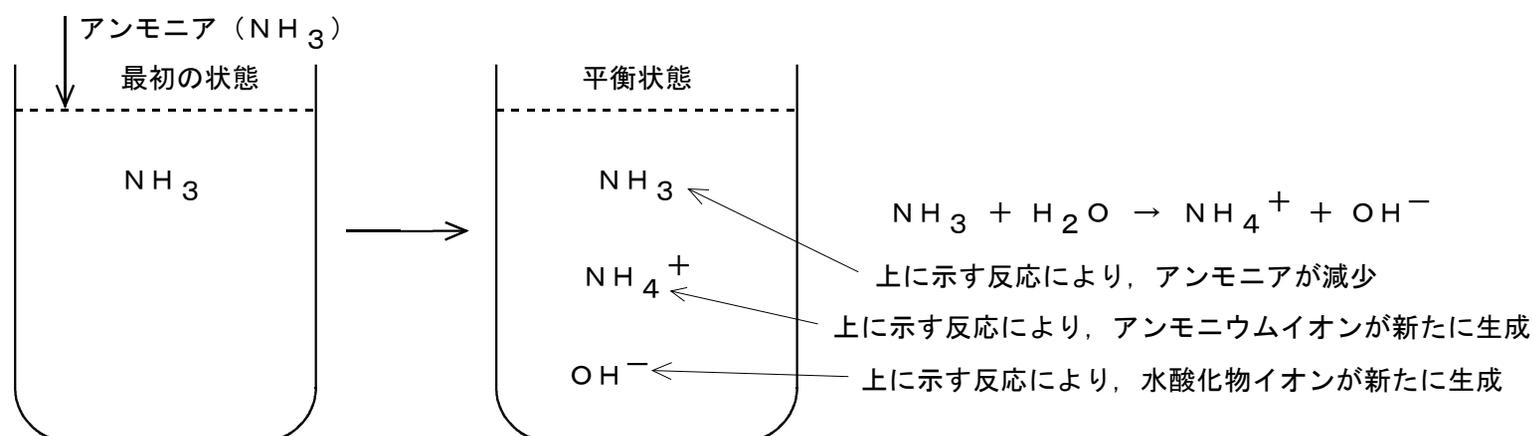
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \cdots (24)$$

[問28] アンモニアの水溶液がある。ただし、アンモニアの  $pK_b$  は4.76である。

加えられたアンモニアの一部は、塩基解離反応



によって、 $NH_4^+$ イオンと $OH^-$ イオンが生成する。



反応(A)によって、アンモニアは減少し、アンモニウムイオンは新たに生成する。新たに生成したアンモニウムと同じ分だけ、 $OH^-$ イオンも新たに生成する。すなわち、アンモニアの濃度は、『反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度』だけ、減少し、アンモニウムイオンと $OH^-$ イオンの濃度は、『反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度』だけ、増加する。

$[NH_3]$  = 最初に加えたアンモニアの濃度

− 反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度  $\cdots (B)$

$[NH_4^+]$  = 反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度  $\cdots (C)$

$$[\text{OH}^-] = \text{最初から存在している水酸化物イオンの濃度} (1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}) \\ + \text{反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度} \cdots \cdots (D)$$

である。最初から存在している水酸化物イオンの濃度は、反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度よりも、非常に小さいと近似できるならば、式(D)は、

$$\text{反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度} \doteq [\text{OH}^-] \cdots \cdots (E)$$

となる。したがって、式(E)を式(B)、式(C)に代入すると、平衡状態でのアンモニアとアンモニウムイオンの濃度は、

$$[\text{NH}_4^+] \doteq [\text{OH}^-] \cdots \cdots (F)$$

$$[\text{NH}_3] \doteq \text{最初に加えたアンモニアの濃度} - [\text{OH}^-] \cdots \cdots (G)$$

である。

(a) アンモニアの塩基解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{最初に加えたアンモニアの濃度} - [\text{OH}^-]}$$

(b) 濃度が  $0.1 \text{ mol/L}$  であるアンモニア水溶液の pH を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

(c) アンモニウムイオンの生成が、最初に加えたアンモニアの濃度よりも少ないと仮定できる場合、すなわち、

$$[\text{NH}_4^+] \ll \text{最初に加えたアンモニアの濃度}$$

であるときには、最初に加えたアンモニアの濃度を  $c_B$  とすると、次式となることを確かめよ。

$$[\text{OH}^-] = (K_b \cdot c_B)^{1/2}$$

(d) 濃度が  $0.1 \text{ mol/L}$  であるアンモニア水溶液で、アンモニウムイオンの生成が最初に加えたアンモニアの濃度よりも少ないと仮定できる場合、この溶液の pH を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

《 11.12, 11.12 》

[問29] つぎのメチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $pK_b = 3.36$ ) 溶液の pH を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

(a)  $0.1 \text{ mol/L}$  のメチルアミン溶液

(b)  $0.001 \text{ mol/L}$  のメチルアミン溶液

《 11.81, 10.68 》

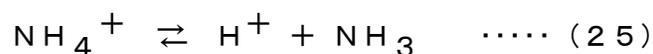
[問30] つぎのヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $pK_b = 8.58$ ) 溶液の pH を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

(a)  $0.1 \text{ mol/L}$  のヒドロキシルアミン溶液

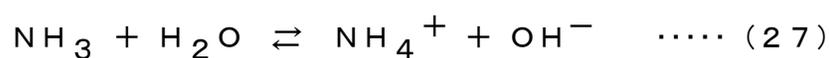
(b)  $0.001 \text{ mol/L}$  のヒドロキシルアミン溶液

《 9.21, 8.21 》

#### (10) 共役酸と共役塩基



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdots \cdots (26)$$

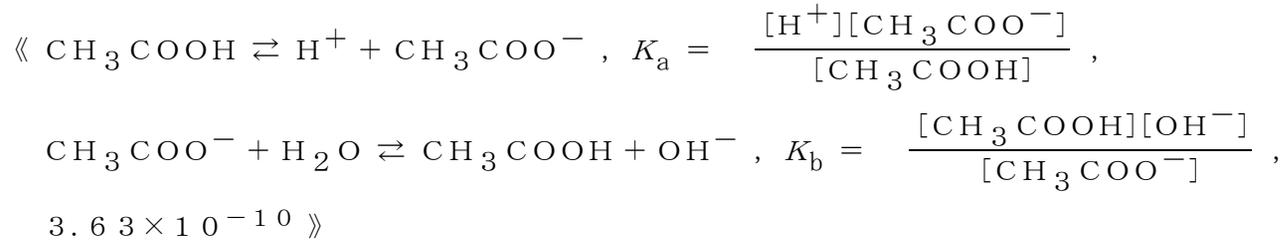


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \cdots \cdots (28)$$

$$K_a \cdot K_b = K_w \cdots \cdots (29)$$

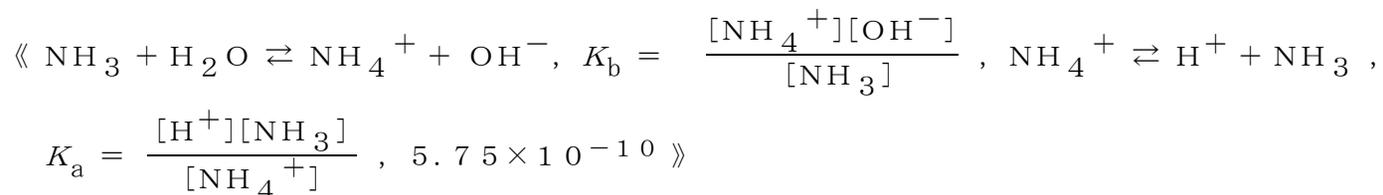
[問3 1] 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) について、つぎの間に答えよ

- (a) 酢酸の解離平衡反応を示し、酸解離定数  $K_a$  を式で示せ。  
 (b) 酢酸の共役塩基である酢酸イオン ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) の解離平衡反応を示し、塩基解離定数  $K_b$  を式で示せ。  
 (c)  $K_a \cdot K_b$  が水のイオン積 ( $K_w$ ) に等しくなることを示せ。  
 (d) 酢酸の酸解離定数  $K_a$  は、 $2.75 \times 10^{-5}$  である。酢酸の共役塩基である酢酸イオンの塩基解離定数  $K_b$  を求めよ。



[問3 2] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) について、つぎの間に答えよ

- (a) アンモニアの解離平衡反応を示し、塩基解離定数  $K_b$  を式で示せ。  
 (b) アンモニアの共役酸であるアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) の解離平衡反応を示し、酸解離定数  $K_a$  を式で示せ。  
 (c)  $K_a \cdot K_b$  が水のイオン積 ( $K_w$ ) に等しくなることを示せ。  
 (d) アンモニアの塩基解離定数  $K_b$  は、 $1.74 \times 10^{-5}$  である。アンモニウムイオンの酸解離定数  $K_a$  を求めよ。

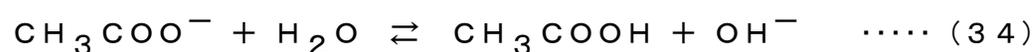
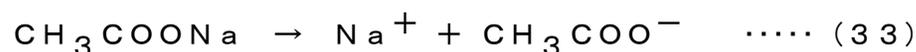


[問3 3] 次の塩基の  $pK_b$  の値を ( ) 内に示す。  $pK_a$  の値を求めよ。

- (a) アンモニア (4.76)  
 (b) メチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) (3.36)  
 (c) ピリジン ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) (8.82)  
 (d) アニリン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) (9.35)

《 9.24, 10.64, 5.18, 4.65 》

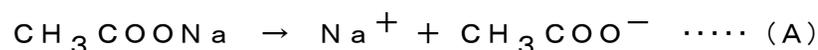
### (1 1) 弱酸塩の水溶液



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots (35)$$

[問3 4] 酢酸ナトリウムの水溶液がある。ただし、酢酸の  $pK_a$  は 4.56 である。

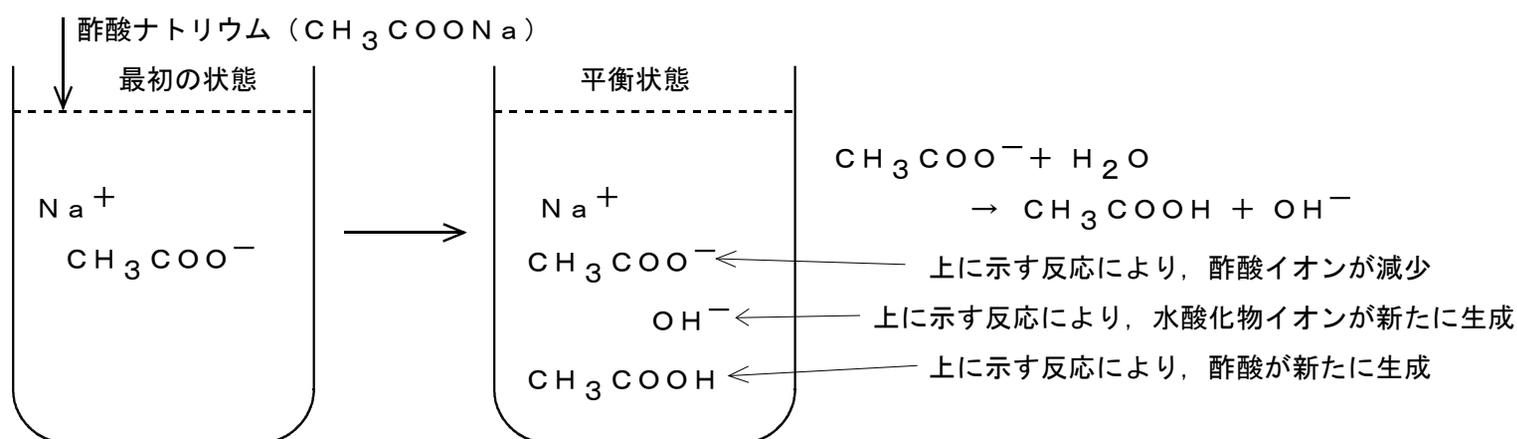
酢酸ナトリウムは、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  イオンに解離する。



$\text{CH}_3\text{COO}^-$  イオンの一部は、 $\text{H}_2\text{O}$  との反応



によって、酢酸と  $\text{OH}^-$  イオンが生成する。



反応(B)によって、酢酸イオンは減少し、酢酸は新たに生成する。新たに生成した酢酸と同じ分だけ、 $\text{OH}^-$ イオンも新たに生成する。すなわち、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ イオンの濃度は、『反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度』だけ、減少し、酢酸と $\text{OH}^-$ イオンの濃度は、『反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度』だけ、増加する。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} \\ - \text{反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度} \cdots \cdots (\text{C})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度} \cdots \cdots (\text{D})$$

$$[\text{OH}^-] = \text{最初から存在している水酸化物イオンの濃度} (1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}) \\ + \text{反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度} \cdots \cdots (\text{E})$$

である。最初から存在している水酸化物イオンの濃度は、反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度に比べて、非常に小さいと近似できるならば、式(E)は、

$$\text{反応(B)によって新たに生成した酢酸の濃度} \cong [\text{OH}^-] \cdots \cdots (\text{F})$$

となる。したがって、式(F)を式(C)、式(D)に代入すると、平衡状態での酢酸イオンと酢酸の濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cong \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-] \cdots \cdots (\text{G})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \cong [\text{OH}^-] \cdots \cdots (\text{H})$$

である。

(a) 酢酸イオンの塩基解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-]}$$

(b) 濃度が $0.1 \text{ mol/L}$ である酢酸ナトリウム水溶液のpHを、 $0.01$ の桁まで求めよ。

(c) 酢酸の生成が、最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度よりも少ないと仮定できる場合、すなわち、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度}$$

であるときには、最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度を $c_B$ とすると、次式となることを確かめよ。

$$[\text{OH}^-] = (K_b \cdot c_B)^{1/2}$$

(d) 濃度が $0.1 \text{ mol/L}$ である酢酸ナトリウム水溶液で、酢酸の生成が最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度よりも少ないと仮定できる場合、この溶液のpHを、 $0.01$ の桁まで求めよ。

《 8.78, 8.78 》

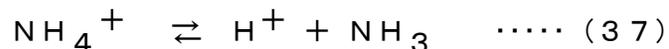
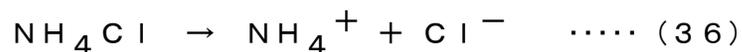
[問35]  $0.1 \text{ mol/L}$ の $\text{NaCN}$ 溶液のpHを求めよ。ただし、 $\text{HCN}$ の $pK_a$ は $9.22$ である。 《 11.11 》

[問36]  $0.001 \text{ mol/L}$ の $\text{NaCN}$ 溶液のpHを求めよ。ただし、 $\text{HCN}$ の $pK_a$ は $9.22$ である。 《 10.08 》

[問37]  $0.1 \text{ mol/L}$ の $\text{NaF}$ 溶液のpHを求めよ。ただし、 $\text{HF}$ の $pK_a$ は $3.17$ である。 《 8.09 》

[問38]  $0.001 \text{ mol/L}$ の $\text{NaF}$ 溶液のpHを求めよ。ただし、 $\text{HF}$ の $pK_a$ は $3.17$ である。 《 7.08 》

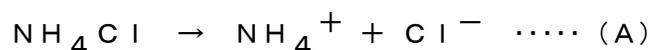
## (12) 弱塩基塩の水溶液



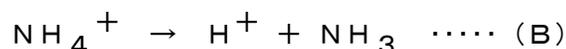
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \cdots (38)$$

[問39] 塩化アンモニウムの水溶液がある。ただし、 $\text{NH}_3$ の $pK_a$ は9.24である。

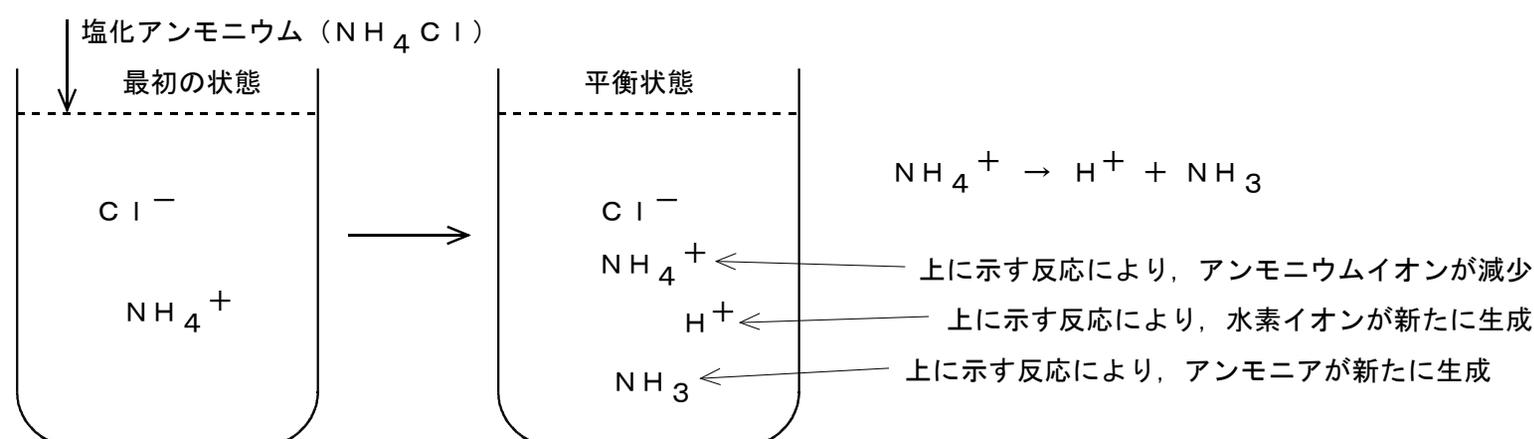
塩化アンモニウムは、アンモニウムイオンに解離する。



アンモニウムイオンの一部は、



によって、 $\text{H}^+$ イオンと $\text{NH}_3$ に解離する。



反応(B)によって、アンモニウムイオンは減少し、アンモニアは新たに生成する。新たに生成したアンモニアと同じ分だけ、 $\text{H}^+$ イオンも新たに生成する。すなわち、アンモニウムイオンの濃度は、『反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度』だけ減少し、 $\text{H}^+$ イオンとアンモニアの濃度は、『反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度』だけ増加する。

$$[\text{NH}_4^+] = \text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度} \\ - \text{反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \quad \cdots (C)$$

$$[\text{H}^+] = \text{最初から存在している水素イオンの濃度} (1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}) \\ + \text{反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \quad \cdots (D)$$

$$[\text{NH}_3] = \text{反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \quad \cdots (E)$$

である。最初から存在している水素イオンの濃度は、反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度よりも、非常に小さいと仮定できるならば、式(D)は、

$$\text{反応(B)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \doteq [\text{H}^+] \quad \cdots (F)$$

となる。したがって、式(F)を式(C)、式(E)に代入すると、平衡状態でのアンモニウムイオンとアンモニアの濃度は、

$$[\text{NH}_4^+] \doteq \text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度} - [\text{H}^+] \quad \cdots (G)$$

$$[\text{NH}_3] \doteq [\text{H}^+] \quad \cdots (H)$$

である。

(a) アンモニウムイオンの酸解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度} - [\text{H}^+]}$$

(b) 濃度が $0.1 \text{ mol/L}$ である塩化アンモニウム水溶液の $\text{pH}$ を、 $0.01$ の桁まで求めよ。

(c) アンモニアの生成が、最初に加えた塩化アンモニウムの濃度よりも少ないと仮定できる場合、すなわち、

$$[\text{NH}_3] \ll \text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度}$$

であるときには、最初に加えた塩化アンモニウムの濃度を $c_A$ とすると、次式となることを確かめよ。

$$[\text{H}^+] = (K_a \cdot c_A)^{1/2}$$

(d) 濃度が  $0.1 \text{ mol/L}$  である塩化アンモニウム水溶液で、アンモニアの生成が最初に加えた塩化アンモニウムの濃度よりも少ないと仮定できる場合、この溶液の pH を、 $0.01$  の桁まで求めよ。

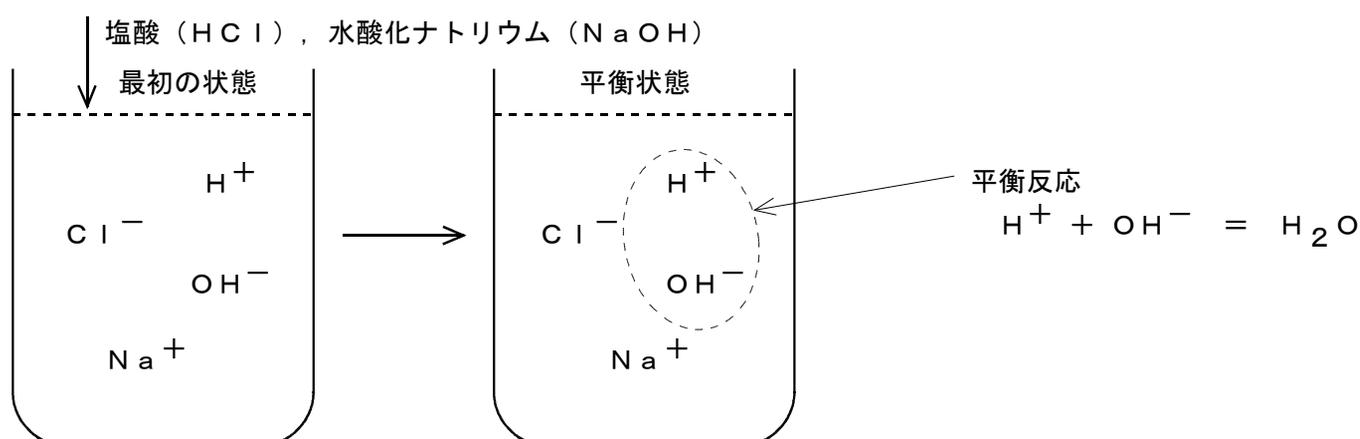
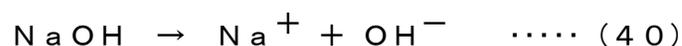
《 5.12, 5.12 》

[問40]  $0.1 \text{ mol/L}$  のヒドロキシルアミン塩酸塩 ( $\text{HONH}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$ ) 溶液の pH を求めよ。ただし、ヒドロキシルアミン ( $\text{HONH}_2$ ) の  $pK_a$  は  $5.42$  である。 《 3.21 》

[問41]  $0.1 \text{ mol/L}$  のメチルアミン塩酸塩 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$ ) 溶液の pH を求めよ。ただし、メチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) の  $pK_a$  は  $10.64$  である。 《 5.82 》

[問42]  $0.1 \text{ mol/L}$  のアニリン塩酸塩 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$ , 塩化アニリニウム) 溶液の pH を求めよ。ただし、アニリン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) の  $pK_a$  は  $4.66$  である。 《 2.83 》

### (13) 強酸と強塩基の混合溶液



[問43] いずれも  $0.1 \text{ mol/L}$  の濃度の塩酸溶液と水酸化ナトリウム溶液がある。

(a) 塩酸溶液  $50.0 \text{ mL}$  と水酸化ナトリウム溶液  $30.0 \text{ mL}$  を混合した。混合した直後の溶液には、塩酸  $0.0625 \text{ mol/L}$  と水酸化ナトリウム  $0.0375 \text{ mol/L}$  が含まれている。

この溶液では、アルカリに比べて酸が圧倒的に多いから、平衡状態になった時点では酸が残るので、その差に相当する酸のみが存在すると仮定して計算してもよい。もともと存在している水酸化物イオンの濃度は、 $1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  であるので、この水酸化物イオンが水素イオンと反応することによる水素イオン濃度の減少量は、無視できる。したがって、

$$[\text{H}^+] = 0.0250 \text{ mol/L} \quad \cdots \cdots (\text{A})$$

$$[\text{OH}^-] = 4.000 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \quad \cdots \cdots (\text{B})$$

となる。この溶液の pH を求めよ。

(b) 塩酸溶液  $50.0 \text{ mL}$  と水酸化ナトリウム溶液  $40.0 \text{ mL}$  を混合した溶液の pH を求めよ。

(c) 塩酸溶液  $50.0 \text{ mL}$  と水酸化ナトリウム溶液  $49.0 \text{ mL}$  を混合した溶液の pH を求めよ。

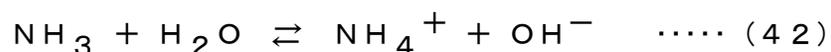
(d) 塩酸溶液  $50.0 \text{ mL}$  と水酸化ナトリウム溶液  $50.0 \text{ mL}$  を混合した溶液の pH を求めよ。

(e) 塩酸溶液  $50.0 \text{ mL}$  と水酸化ナトリウム溶液  $51.0 \text{ mL}$  を混合した溶液の pH を求めよ。

(f) 塩酸溶液  $50.0 \text{ mL}$  と水酸化ナトリウム溶液  $60.0 \text{ mL}$  を混合した溶液の pH を求めよ。

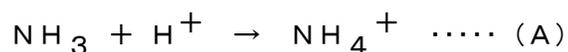
《 1.60, 1.95, 3.00, 7.00, 11.00, 11.96 》

## (14) 強酸と弱塩基の混合溶液

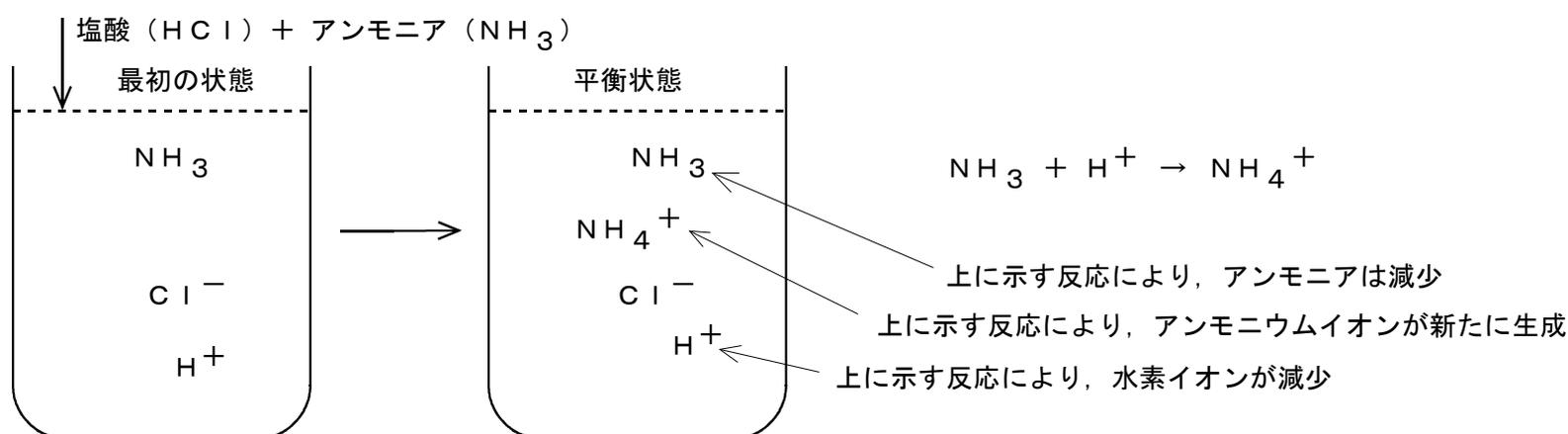


[問44] 塩酸とアンモニアを含む水溶液がある。ただし、 $\text{NH}_3$ の $pK_a$ は9.24である。

アンモニアの一部は、水素イオンとの反応



によって、 $\text{NH}_4^+$ イオンになる。



反応(A)によって、アンモニアは減少し、アンモニウムイオンは新たに生成する。減少したアンモニアと同じ分だけ、 $\text{H}^+$ イオンも減少する。すなわち、アンモニアと水素イオンの濃度は、『反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度』だけ減少し、アンモニウムイオンの濃度は、『反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度』だけ増加する。

$[\text{NH}_3]$  = 最初に加えたアンモニアの濃度

− 反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度  $\cdots \cdots (B)$

$[\text{H}^+]$  = 最初に加えた塩酸の濃度 − 反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度  $\cdots \cdots (C)$

$[\text{NH}_4^+]$  = 反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度  $\cdots \cdots (D)$

式(C)から、

反応(A)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度 = 最初に加えた塩酸の濃度 −  $[\text{H}^+]$   $\cdots \cdots (E)$

となる。したがって、式(E)を式(B)、式(D)に代入すると、平衡状態でのアンモニアとアンモニウムイオンの濃度は、

$[\text{NH}_3]$  = 最初に加えたアンモニアの濃度 − 最初に加えた塩酸の濃度 +  $[\text{H}^+]$   $\cdots \cdots (F)$

$[\text{NH}_4^+]$  = 最初に加えた塩酸の濃度 −  $[\text{H}^+]$   $\cdots \cdots (G)$

である。

(a) アンモニウムイオンの酸解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] (\text{最初に加えたアンモニアの濃度} - \text{最初に加えた塩酸の濃度} + [\text{H}^+])}{\text{最初に加えた塩酸の濃度} - [\text{H}^+]}$$

(b) もし、この混合溶液が強いアルカリ性の場合には、 $[\text{H}^+] \approx 0$  であるので、 $[\text{OH}^-]$ を含む式に直す必要がある。アンモニアの塩基解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_b = \frac{(\text{最初に加えた塩酸の濃度} - K_w / [\text{OH}^-]) [\text{OH}^-]}{\text{最初に加えたアンモニアの濃度} - \text{最初に加えた塩酸の濃度} + K_w / [\text{OH}^-]}$$

(c) つぎの溶液のpHを求めよ。

(i) 0.15 mol/Lの塩酸と0.05 mol/Lのアンモニアを含む溶液

(ii) 0.10 mol/Lの塩酸と0.10 mol/Lのアンモニアを含む溶液

(iii) 0.05 mol/Lの塩酸と0.15 mol/Lのアンモニアを含む溶液

《 1.00, 5.12, 9.55 》

[問45] 0.15 mol/Lの塩酸(HCl)と、0.05 mol/Lのメチルアミン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)を含む水溶液のpHを求めよ。ただし、メチルアミンのpK<sub>a</sub>は、10.64である。《1.00》

[問46] 0.10 mol/Lの塩酸(HCl)と、0.10 mol/Lのメチルアミン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)を含む水溶液のpHを求めよ。ただし、メチルアミンのpK<sub>a</sub>は、10.64である。《5.82》

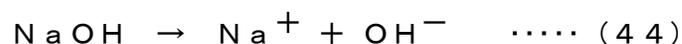
[問47] 0.05 mol/Lの塩酸(HCl)と、0.15 mol/Lのメチルアミン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)を含む水溶液のpHを求めよ。ただし、メチルアミンのpK<sub>a</sub>は、10.64である。《10.94》

[問48] 0.15 mol/Lの塩酸(HCl)と、0.05 mol/Lのヒドロキシルアミン(HONH<sub>2</sub>)を含む水溶液のpHを求めよ。ただし、ヒドロキシルアミンのpK<sub>a</sub>は、5.42である。《1.00》

[問49] 0.10 mol/Lの塩酸(HCl)と、0.10 mol/Lのヒドロキシルアミン(HONH<sub>2</sub>)を含む水溶液のpHを求めよ。ただし、ヒドロキシルアミンのpK<sub>a</sub>は、5.42である。《3.21》

[問50] 0.05 mol/Lの塩酸(HCl)と、0.15 mol/Lのヒドロキシルアミン(HONH<sub>2</sub>)を含む水溶液のpHを求めよ。ただし、ヒドロキシルアミンのpK<sub>a</sub>は、5.42である。《5.72》

#### (15) 弱酸と強塩基の混合溶液

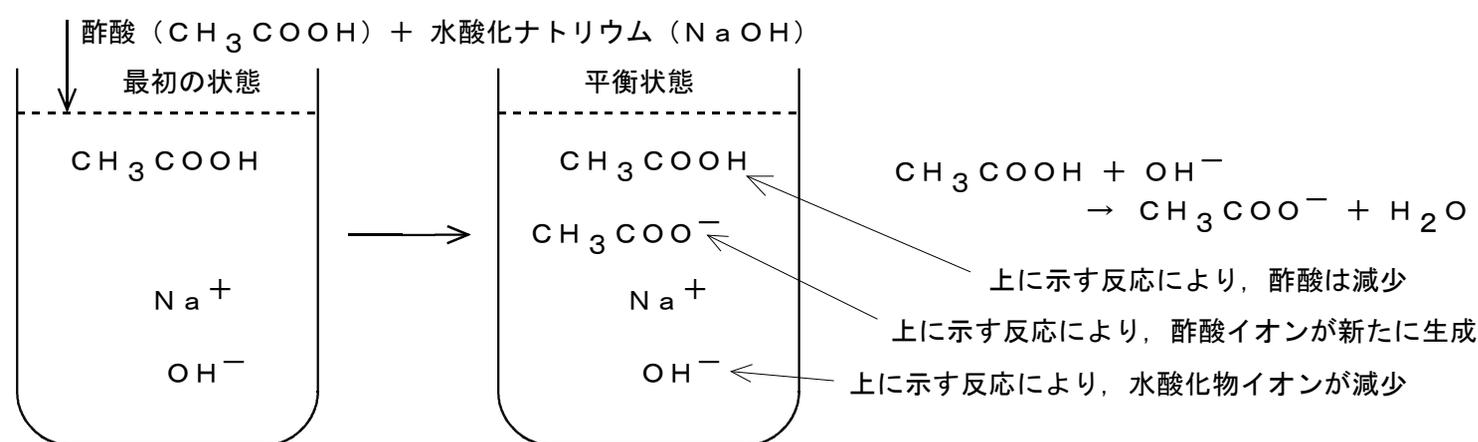


[問51] 酢酸と水酸化ナトリウムを含む水溶液がある。ただし、CH<sub>3</sub>COOHのpK<sub>a</sub>は4.56である。

酢酸の一部は、水酸化物イオンとの反応



によって、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>イオンになる。



反応(A)によって、酢酸は減少し、酢酸イオンは新たに生成する。減少した酢酸と同じ分だけ、OH<sup>-</sup>イオンも減少する。すなわち、酢酸と水酸化物イオンの濃度は、『反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ、減少し、酢酸イオンの濃度は、『反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ、増加する。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \quad \cdots (B)$$

$$[\text{OH}^-] = \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度}$$

$$- \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \quad \cdots (C)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \quad \cdots (D)$$

式(C)から,

反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度

$$= \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-] \cdots \cdots (\text{E})$$

となる。したがって, 式(E)を式(B), 式(D)に代入すると, 平衡状態での酢酸と酢酸イオンの濃度は,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} + [\text{OH}^-] \cdots \cdots (\text{F})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-] \cdots \cdots (\text{G})$$

である。

(a) 酢酸イオンの塩基解離定数の式が, 次式となることを確かめよ。

$$K_b = \frac{(\text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} + [\text{OH}^-]) [\text{OH}^-]}{\text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-]}$$

(b) もし, この混合溶液が強い酸性の場合には,  $[\text{OH}^-] \approx 0$  であるので,  $[\text{H}^+]$  を含む式に直す必要がある。酢酸の酸解離定数の式が, 次式となることを確かめよ。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] (\text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} - K_w / [\text{H}^+])}{\text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} + K_w / [\text{H}^+]}$$

(c) つぎの溶液の pH を求めよ。

(i) 0.05 mol/L の酢酸と 0.15 mol/L の水酸化ナトリウムを含む溶液

(ii) 0.10 mol/L の酢酸と 0.10 mol/L の水酸化ナトリウムを含む溶液

(iii) 0.15 mol/L の酢酸と 0.05 mol/L の水酸化ナトリウムを含む溶液

《 13.00, 8.78, 4.24 》

[問52] 0.05 mol/L のフッ化水素 (HF) と, 0.15 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) を含む水溶液の pH を求めよ。ただし, フッ化水素の  $pK_a$  は 3.17 である。

《 13.00 》

[問53] 0.10 mol/L のフッ化水素 (HF) と, 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) を含む水溶液の pH を求めよ。ただし, フッ化水素の  $pK_a$  は 3.17 である。

《 8.09 》

[問54] 0.15 mol/L のフッ化水素 (HF) と, 0.05 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) を含む水溶液の pH を求めよ。ただし, フッ化水素の  $pK_a$  は 3.17 である。

《 2.89 》

[問55] 0.05 mol/L のシアン化水素 (HCN) と, 0.15 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) を含む水溶液の pH を求めよ。ただし, シアン化水素の  $pK_a$  は, 9.22 である。

《 13.00 》

[問56] 0.10 mol/L のシアン化水素 (HCN) と, 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) を含む水溶液の pH を求めよ。ただし, シアン化水素の  $pK_a$  は, 9.22 である。

《 11.11 》

[問57] 0.15 mol/L のシアン化水素 (HCN) と, 0.05 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) を含む水溶液の pH を求めよ。ただし, シアン化水素の  $pK_a$  は, 9.22 である。

《 8.92 》

## (16) 二塩基酸と二酸塩基の溶液



[問58] 二酸化炭素が溶解している溶液がある。このとき、 $\text{CO}_2$ は、溶液中で $\text{H}_2\text{CO}_3$ の状態になっているとする。ただし、炭酸の第1段階の酸解離の $pK_{a1}$ は6.35, 第2段階目の酸解離の $pK_{a2}$ は10.33である。

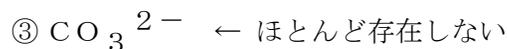
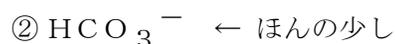
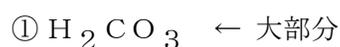
二酸化炭素が溶解すると,



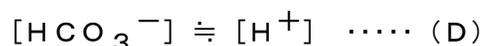
となり, 炭酸は,



この場合には,



から, 炭酸水素イオンの濃度は, 平衡反応(B)から,



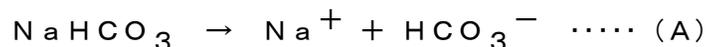
である。また, 炭酸の濃度は, 最初に溶解した二酸化炭素の濃度から, 溶液中の炭酸水素イオンの分だけ少ないから,



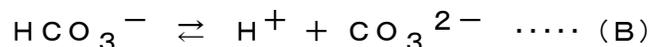
である。二酸化炭素を $0.032 \text{ mol/L}$ の濃度になるまで溶解した。この溶液のpHを求めよ。 《 3.92 》

[問59] 炭酸水素ナトリウムの水溶液がある。ただし, 炭酸の第1段階目の酸解離の $pK_{a1}$ は6.35, 第2段階目の酸解離の $pK_{a2}$ は10.33である。

炭酸水素ナトリウムを溶解すると,

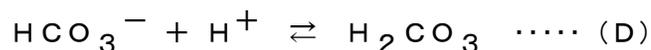
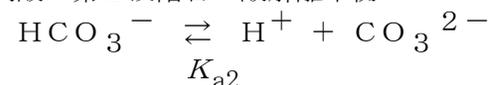


となり, 炭酸水素イオンは,



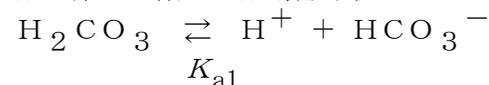
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \cdots (C)$$

炭酸の第2段階目の酸解離平衡



$$\frac{1}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} \quad \cdots (E)$$

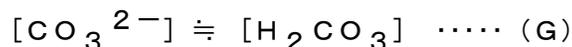
炭酸の第1段階目の酸解離平衡



式(C)と(E)から,  $K_{a1}K_{a2}$ の積を求めると,

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \cdots (F)$$

となる。平衡反応(B)で生じた水素イオンの大部分は, 平衡反応(D)により消費されるから, 次式で近似できる。

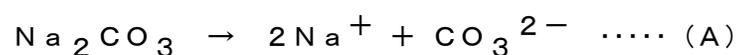


(a) その結果, 次式となることを確かめよ。

$$[\text{H}^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$$

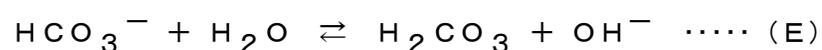
(b)  $0.1 \text{ mol/L}$ の炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )溶液のpHを求めよ。 《 8.34 》

[問60] 炭酸ナトリウムの水溶液がある。ただし、炭酸の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は6.35, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は10.33である。



$$K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \dots (C)$$

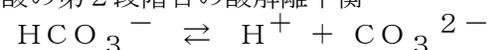
$$K_{b1} = 2.1 \times 10^{-4} \quad \dots (D)$$



$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \dots (F)$$

$$K_{b2} = 2.2 \times 10^{-8} \quad \dots (G)$$

炭酸の第2段階目の酸解離平衡



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

炭酸の第1段階目の酸解離平衡



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

この場合には,

- ①  $\text{CO}_3^{2-}$  ← 大部分
- ②  $\text{HCO}_3^-$  ← ほんの少し
- ③  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ← ほとんど存在しない

から,  $K_{b2}$  の平衡反応はほとんど寄与しない。平衡反応(B)から,

$$[\text{HCO}_3^-] \doteq [\text{OH}^-] \quad \dots (H)$$

である。炭酸イオンの濃度は,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{最初に加えた炭酸ナトリウムの濃度} - [\text{HCO}_3^-] \quad \dots (I)$$

$$\doteq \text{最初に加えた炭酸ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-] \quad \dots (J)$$

である。式(H)と式(J)を, 炭酸イオンの塩基解離定数の式(C)に代入すると,  $[\text{OH}^-]$ が求まる。

0.1 mol/L の炭酸ナトリウム溶液の pH を求めよ。 《 11.65 》

[問61] 硫化水素ガス ( $\text{H}_2\text{S}$ ) を 0.1 mol/L の濃度になるまで溶解した。この溶液の pH を求めよ。ただし、硫化水素の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は7.02, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は14.92である。 《 4.01 》

[問62] 一硫化水素ナトリウム ( $\text{NaHS}$ ) を 0.1 mol/L 含む溶液の pH を求めよ。ただし、硫化水素の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は7.02, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は14.92である。 《 10.97 (厳密な解では 10.01) 》

[問63] 硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) を 0.1 mol/L 含む溶液の pH を求めよ。ただし、硫化水素の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は7.02, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は14.92である。 《 12.99 》

[問64] 亜硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) を 0.1 mol/L 含む溶液の pH を求めよ。ただし、亜硫酸の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は1.91, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は7.18である。 《 1.53 》

[問65] 亜硫酸水素ナトリウム ( $\text{NaHSO}_3$ ) を 0.1 mol/L 含む溶液の pH を求めよ。ただし、亜硫酸の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は1.91, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は7.18である。 《 4.55 (厳密な解では 4.57) 》

[問66] 亜硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) を 0.1 mol/L 含む溶液の pH を求めよ。ただし、亜硫酸の第1段階目の酸解離の  $pK_{a1}$  は1.91, 第2段階目の酸解離の  $pK_{a2}$  は7.18である。 《 10.09 》

[問67] シュウ酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) を  $0.1\text{ mol/L}$  含む溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、シュウ酸の第1段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a1}$  は  $1.04$ 、第2段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a2}$  は  $3.82$  である。 《 1.22 》

[問68] シュウ酸水素カリウム ( $\text{KHC}_2\text{O}_4$ ) を  $0.1\text{ mol/L}$  含む溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、シュウ酸の第1段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a1}$  は  $1.04$ 、第2段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a2}$  は  $3.82$  である。 《 2.43 (厳密な解では 2.58) 》

[問69] シュウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) を  $0.1\text{ mol/L}$  含む溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、シュウ酸の第1段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a1}$  は  $1.04$ 、第2段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a2}$  は  $3.82$  である。 《 8.41 》

[問70] つぎの溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、リン酸の第1段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a1}$  は  $2.15$ 、第2段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a2}$  は  $7.20$ 、第3段階目の酸解離の  $\text{p}K_{a3}$  は  $12.35$  である。

(a) リン酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0.1\text{ mol/L}$

(b) リン酸二水素ナトリウム  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $0.1\text{ mol/L}$

(c) リン酸水素二ナトリウム  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $0.1\text{ mol/L}$

(d) リン酸三ナトリウム  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $0.1\text{ mol/L}$

《 1.63, 4.68 (厳密な解では 4.69), 9.78 (厳密な解では 9.73), 12.57 》

[問71] ヒドラジン硫酸塩 ( $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+\text{SO}_4^{2-}$ , 硫酸ヒドラジニウム) の水溶液がある。ただし、ヒドラジンについて、 $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  の酸解離定数  $\text{p}K_{a1}$  は  $-0.9$ 、 $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  の酸解離定数  $\text{p}K_{a2}$  は  $7.98$  である。

ヒドラジン硫酸塩を溶解すると、



となり、 $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  イオンは、



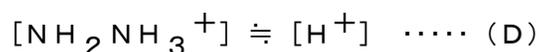
この場合には、 $K_{a1}$  が大きく (平衡は右に移動する)、 $K_{a2}$  が非常に小さい (平衡は大きく左に移動する) ので、

①  $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  ← 多い

②  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  ←  $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  に負けないほど多い

③  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  ←  $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  や  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  に比べると、無視できるほどに、少ない

から、(C) の平衡反応はほとんど寄与しない。(B) の反応から、



である。したがって、平衡状態での  $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  の濃度は、



となる。

(a)  $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  の酸解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{最初に加えたヒドラジン硫酸塩の濃度} - [\text{H}^+]}$$

(b) つぎの溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。

(i)  $0.1\text{ mol/L}$  のヒドラジン硫酸塩溶液

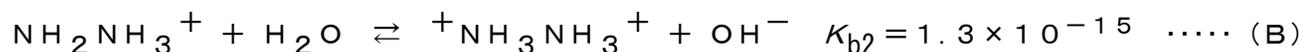
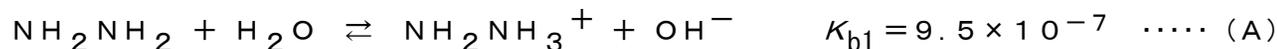
(ii)  $0.01\text{ mol/L}$  のヒドラジン硫酸塩溶液

(iii)  $0.001\text{ mol/L}$  のヒドラジン硫酸塩溶液

《 1.01, 2.00, 3.00 》

[問72] ヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) の水溶液がある。ただし、 $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  の酸解離定数  $pK_{a1}$  は  $-0.9$ 、 $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  の酸解離定数  $pK_{a2}$  は  $7.98$  である。

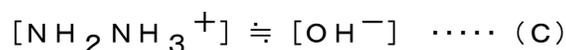
ヒドラジンを溶解すると、



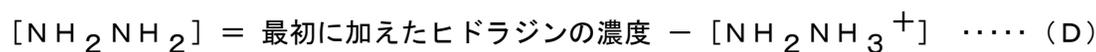
この場合には、

- ①  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  ← 大部分
- ②  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  ← ほんの少し
- ③  $^+\text{NH}_3\text{NH}_3^+$  ← ほとんど存在しない

から、 $K_{b2}$  の平衡反応はほとんど寄与しない。平衡反応(A)から、



である。したがって、平衡状態でのヒドラジンの濃度は次式のようなになる。



(a)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  の塩基解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{最初に加えたヒドラジンの濃度} - [\text{OH}^-]}$$

(b) つぎの溶液の pH を求めよ。

- (i)  $0.1 \text{ mol/L}$  のヒドラジン溶液
- (ii)  $0.01 \text{ mol/L}$  のヒドラジン溶液
- (iii)  $0.001 \text{ mol/L}$  のヒドラジン溶液

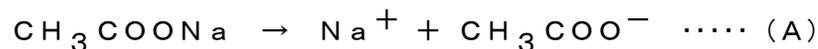
《 10.49, 9.99, 9.48 》

### (17) 緩衝溶液(buffer solution)

共役酸塩基溶液,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$

[問73] 酢酸と酢酸ナトリウムを含む水溶液がある。ただし、酢酸の  $pK_a$  は  $4.56$  である。

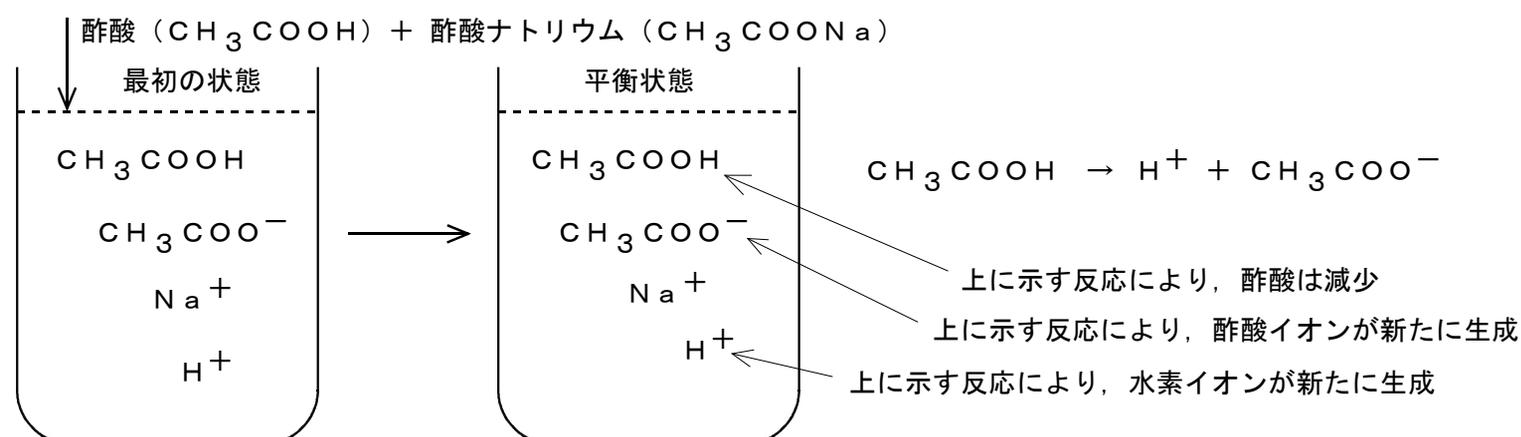
酢酸ナトリウムは、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  イオンに解離する。



加えられた酢酸の一部は、酸解離反応



によって、 $\text{H}^+$  イオンと  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  イオンに解離する。



反応(B)によって、酢酸は減少し、酢酸イオンは新たに生成する。新たに生成した酢酸イオンと同じ分だけ、 $H^+$ イオンも新たに生成する。すなわち、酢酸の濃度は、『反応(B)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ、減少し、 $H^+$ イオンと酢酸イオンの濃度は、『反応(B)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ、増加する。

$$[CH_3COOH] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{反応(B)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \cdots \cdots (C)$$

$$[H^+] = \text{最初から存在している水素イオンの濃度} (1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}) \\ + \text{反応(B)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \cdots \cdots (D)$$

$$[CH_3COO^-] = \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} \\ + \text{反応(B)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \cdots \cdots (E)$$

である。最初から存在している水素イオンの濃度は、酸解離反応(B)で生じた酢酸イオンの濃度よりも、非常に小さいと近似できるならば、式(D)は、

$$\text{反応(B)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \doteq [H^+] \cdots \cdots (F)$$

となる。したがって、式(F)を式(C)、式(E)に代入すると、平衡状態での酢酸と酢酸イオンの濃度は、

$$[CH_3COOH] \doteq \text{最初に加えた酢酸の濃度} - [H^+] \cdots \cdots (G)$$

$$[CH_3COO^-] \doteq \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} + [H^+] \cdots \cdots (H)$$

である。

(a) 酢酸の酸解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_a = \frac{[H^+] (\text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} + [H^+])}{\text{最初に加えた酢酸の濃度} - [H^+]}$$

(b)  $0.02 \text{ mol/L}$ の酢酸と $0.1 \text{ mol/L}$ の酢酸ナトリウムを含む溶液のpHを求めよ。

(c) 酢酸から酢酸イオンの生成が、最初に加えた酢酸の濃度や最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度に比べて非常に少ない( $H^+$ イオンの生成が少ない)と仮定できる場合、すなわち、

$$[H^+] \ll \text{最初に加えた酢酸の濃度}$$

$$[H^+] \ll \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度}$$

であるとする。その場合に、最初に加えた酢酸の濃度を $c_A$ 、最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度を $c_B$ とすると、水素イオン濃度が、

$$[H^+] = \frac{K_a c_A}{c_B}$$

であることを確かめよ。

(d)  $0.02 \text{ mol/L}$ の酢酸と $0.1 \text{ mol/L}$ の酢酸ナトリウムを含む溶液で、酢酸から酢酸イオンの生成が最初に加えた酢酸の濃度や最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度に比べて非常に少ないと仮定して、この溶液のpHを求めよ。

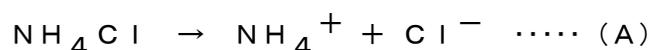
《 5.26, 5.26 》

[問74]  $0.05 \text{ mol/L}$ の酢酸と $0.05 \text{ mol/L}$ の酢酸ナトリウムを含む溶液のpHを求めよ。ただし、酢酸の $pK_a$ は4.56である。 《 4.56 》

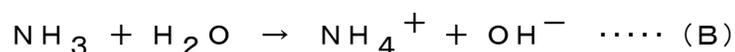
[問75]  $0.1 \text{ mol/L}$ の酢酸と $0.02 \text{ mol/L}$ の酢酸ナトリウムを含む溶液のpHを求めよ。ただし、酢酸の $pK_a$ は4.56である。 《 3.86 》

[問76] アンモニアと塩化アンモニウムを含む水溶液がある。ただし、アンモニアの $pK_a$ は9.24である。

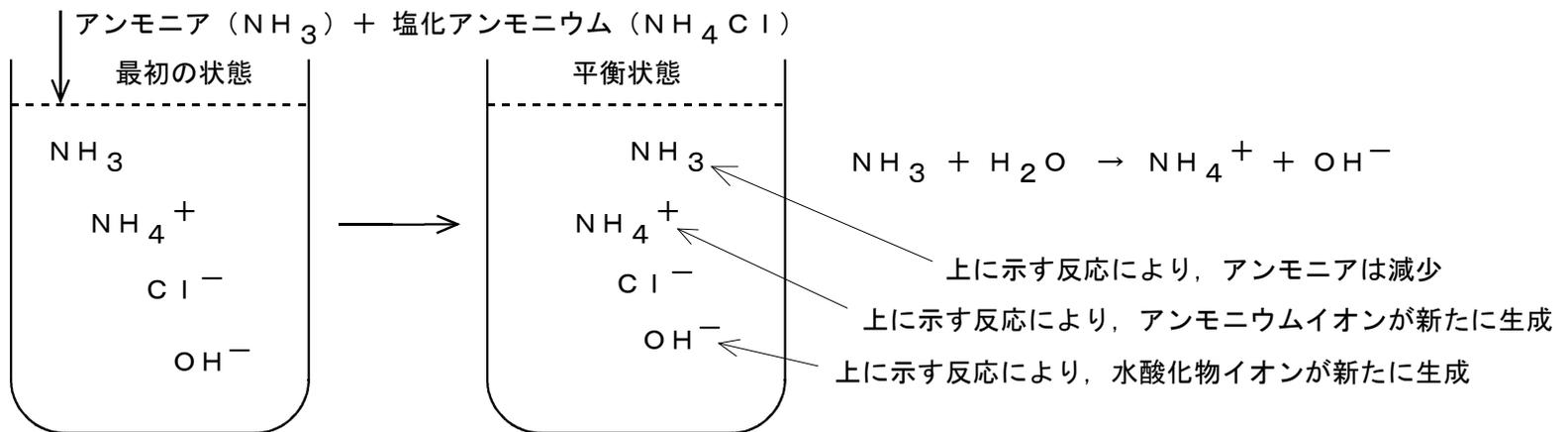
塩化アンモニウムは、アンモニウムイオンに解離する。



加えられたアンモニアの一部は、塩基解離反応



によって、 $NH_4^+$ イオンと $OH^-$ イオンが生成する。



反応(B)によって、アンモニアは減少し、アンモニウムイオンは新たに生成する。新たに生成したアンモニウムと同じ分だけ、OH<sup>-</sup>イオンも新たに生成する。すなわち、アンモニアの濃度は、『反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度』だけ、減少し、アンモニウムイオンとOH<sup>-</sup>イオンの濃度は、『反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度』だけ、増加する。

[NH<sub>3</sub>] = 最初に加えたアンモニアの濃度

− 反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度 …… (C)

[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 最初に加えた塩化アンモニウムの濃度

+ 反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度 …… (D)

[OH<sup>-</sup>] = 最初から存在している水酸化物イオンの濃度 (1.0 × 10<sup>-7</sup> mol/L)

+ 反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度 …… (E)

である。最初から存在している水酸化物イオンの濃度は、反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度よりも、非常に小さいと近似できるならば、式(E)は、

反応(B)によって新たに生成したアンモニウムイオンの濃度 ≒ [OH<sup>-</sup>] …… (F)

となる。したがって、式(F)を式(C)、式(D)に代入すると、平衡状態でのアンモニアとアンモニウムイオンの濃度は、

[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] ≒ 最初に加えた塩化アンモニウムの濃度 + [OH<sup>-</sup>] …… (G)

[NH<sub>3</sub>] ≒ 最初に加えたアンモニアの濃度 − [OH<sup>-</sup>] …… (H)

である。

(a) アンモニアの塩基解離定数の式が、次式となることを確かめよ。

$$K_b = \frac{(\text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度} + [\text{OH}^-]) [\text{OH}^-]}{\text{最初に加えたアンモニアの濃度} - [\text{OH}^-]}$$

(b) 0.02 mol/Lのアンモニアと0.1 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液のpHを求めよ。

(c) アンモニアからアンモニウムイオンの生成が、最初に加えたアンモニアの濃度や最初に加えた塩化アンモニウムの濃度に比べて非常に少ない(OH<sup>-</sup>イオンの生成が少ない)と仮定できる場合、すなわち、

[OH<sup>-</sup>] ≪ 最初に加えたアンモニアの濃度

[OH<sup>-</sup>] ≪ 最初に加えた塩化アンモニウムの濃度

であるとする。その場合に、最初に加えたアンモニアの濃度を  $c_B$ 、最初に加えた塩化アンモニウムの濃度を  $c_A$  とすると、水酸化物イオンの濃度が、

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b c_B}{c_A}$$

であることを確かめよ。

(d) 0.02 mol/Lのアンモニアと0.1 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液で、アンモニアからアンモニウムイオンの生成が最初に加えたアンモニアや塩化アンモニウムの濃度に比べて非常に少ないと仮定して、この溶液のpHを求めよ。

《 8.54, 8.54 》

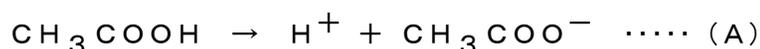
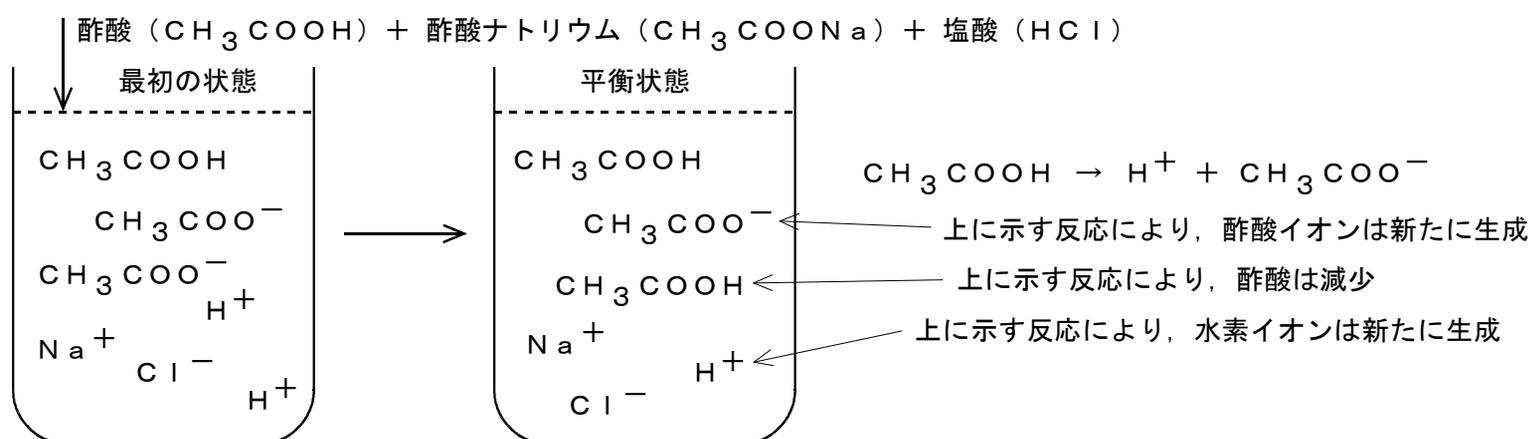
[問77] 0.05 mol/Lのアンモニアと0.05 mol/Lの塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を含む溶液のpHを求めよ。ただし、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の  $pK_a$  は9.24である。 《 9.24 》

[問78] 0.1 mol/Lのアンモニアと0.02 mol/Lの塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を含む溶液のpHを求めよ。ただし、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の  $pK_a$  は9.24である。 《 9.94 》

[問79] 酢酸の  $pK_a$  は4.56である。

(a) 0.02 mol/Lの酢酸と0.1 mol/Lの酢酸ナトリウムを含む溶液のpHが5.26であることを確かめよ。

(b) 酢酸, 酢酸ナトリウム, 塩酸を含む水溶液がある。



反応(A)によって, 酢酸は減少し, 酢酸イオンは新たに生成する。新たに生成した酢酸イオンと同じ分だけ,  $\text{H}^+$ イオンも新たに生成する。すなわち, 酢酸の濃度は, 『反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ, 減少し, 水素イオンと酢酸イオンの濃度は, 『反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度』だけ, 増加する。

したがって, 平衡状態での水素イオンの濃度, 酢酸イオンの濃度, 酢酸の濃度は,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \cdots \cdots (\text{B})$$

$$[\text{H}^+] = \text{最初に加えた塩酸の濃度} + \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \cdots \cdots (\text{C})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} \\ + \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} \cdots \cdots (\text{D})$$

である。式(B)から,

$$\text{反応(A)によって新たに生成した酢酸イオンの濃度} = [\text{H}^+] - \text{最初に加えた塩酸の濃度} \cdots \cdots (\text{E})$$

である。式(E)を式(C), 式(D)に代入すると,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} + \text{最初に加えた塩酸の濃度} - [\text{H}^+] \cdots \cdots (\text{F})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} - \text{最初に加えた塩酸の濃度} + [\text{H}^+] \cdots \cdots (\text{G})$$

となる。酢酸の酸解離定数の式が, 次式となることを確かめよ。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] (\text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} - \text{最初に加えた塩酸の濃度} + [\text{H}^+])}{\text{最初に加えた酢酸の濃度} + \text{最初に加えた塩酸の濃度} - [\text{H}^+]}$$

(c) 0.02 mol/Lの酢酸と0.1 mol/Lの酢酸ナトリウムを含む溶液に, 更に, 塩酸を0.001 mol/Lの濃度になるように加えた溶液のpHを求めよ。ただし, 塩酸の追加による体積の増加を無視する。

(d) 塩酸のみを含む溶液のpHが5.26であるとき, その塩酸の濃度は  $5.50 \times 10^{-6}$  mol/Lである。この塩酸溶液に, 更に, 塩酸を0.001 mol/Lの濃度に相当する分だけ追加した溶液のpHを求めよ。ただし, 体積の増加は無視する。

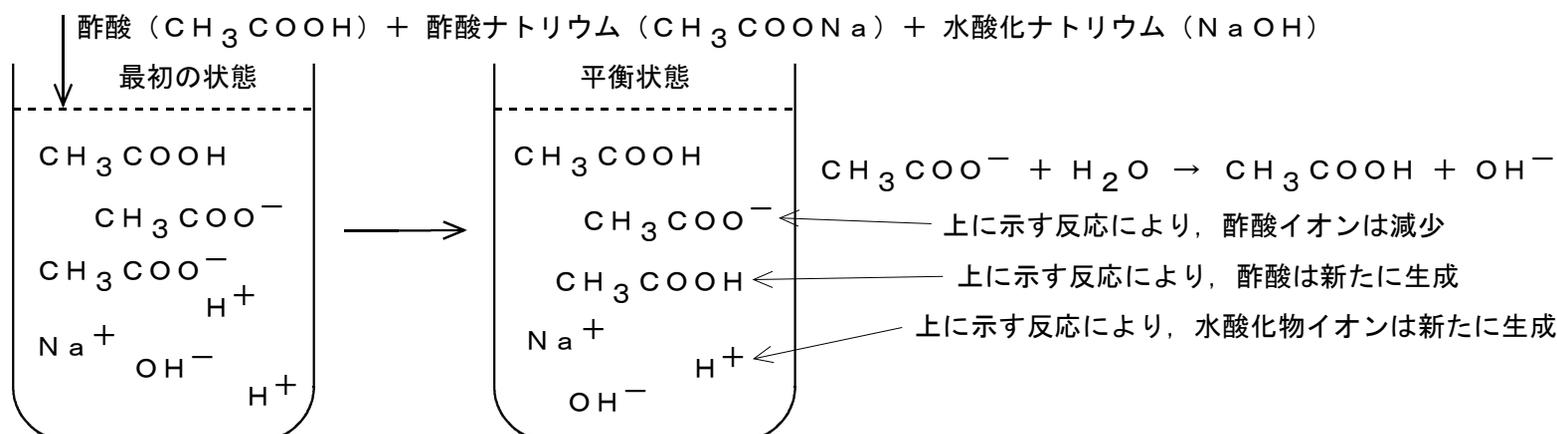
(e) (c)の溶液はpHの緩衝作用を示し, (d)の塩酸溶液は緩衝作用がないことを確かめよ。

《 5.23, 3.00, 5.26 → 5.23 への変化と 5.26 → 3.00 への変化の違い 》

[問80] 酢酸の  $pK_a$  は4.56である。

(a) 0.02 mol/Lの酢酸と0.1 mol/Lの酢酸ナトリウムを含む溶液のpHが5.26であることを確かめよ。

(b) 酢酸, 酢酸ナトリウム, 水酸化ナトリウムを含む水溶液がある。



反応(A)によって, 酢酸イオンは減少し, 酢酸は新たに生成する。新たに生成した酢酸と同じ分だけ,  $\text{OH}^-$ イオンも新たに生成する。すなわち, 酢酸イオンの濃度は, 『反応(A)によって新たに生成した酢酸の濃度』だけ, 減少し, 酢酸と水酸化物イオンの濃度は, 『反応(A)によって新たに生成した酢酸の濃度』だけ, 増加する。

したがって, 平衡状態での酢酸イオンの濃度, 酢酸の濃度, 水酸化物イオンの濃度は,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} \\ - \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸の濃度} \quad \cdots \cdots (\text{B})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} + \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸の濃度} \quad \cdots \cdots (\text{C})$$

$$[\text{OH}^-] = \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} + \text{反応(A)によって新たに生成した酢酸の濃度} \quad \cdots \cdots (\text{D})$$

である。式(D)から,

$$\text{反応(A)によって新たに生成した酢酸の濃度} = [\text{OH}^-] - \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} \quad \cdots \cdots (\text{E})$$

である。式(E)を式(B), 式(C)に代入すると,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} + \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-] \\ \cdots \cdots (\text{F})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} + [\text{OH}^-] \quad \cdots \cdots (\text{G})$$

となる。酢酸イオンの塩基解離定数の式が, 次式となることを確かめよ。

$$K_b = \frac{(\text{最初に加えた酢酸の濃度} - \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} + [\text{OH}^-]) [\text{OH}^-]}{\text{最初に加えた酢酸ナトリウムの濃度} + \text{最初に加えた水酸化ナトリウムの濃度} - [\text{OH}^-]}$$

(c) 0.02 mol/Lの酢酸と0.1 mol/Lの酢酸ナトリウムを含む溶液 (pH=5.26) に, 水酸化ナトリウムを0.001 mol/Lの濃度になるように加えた溶液のpHを求めよ。ただし, 水酸化ナトリウムの追加による体積の増加を無視する。

(d) 塩酸のみを含む溶液のpHが5.26であるとき, その塩酸の濃度は $5.50 \times 10^{-6}$  mol/Lである。この塩酸溶液に, 水酸化ナトリウム濃度が0.001 mol/Lになるように水酸化ナトリウムを加えたときの溶液のpHを求めよ。ただし, 水酸化ナトリウムの追加による体積の増加を無視する。

(e) (c)の溶液はpHの緩衝作用を示し, (d)の塩酸溶液は緩衝作用がないことを確かめよ。

《 5.29, 11.00, 5.26→5.29への変化と5.26→11.00への変化の違い 》

[問81] 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) の  $pK_a$  は4.56である。

(a)  $0.1\text{ mol/L}$  の酢酸と  $0.02\text{ mol/L}$  の酢酸ナトリウムを含む溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。

(b)  $0.1\text{ mol/L}$  の酢酸と  $0.02\text{ mol/L}$  の酢酸ナトリウムを含む溶液に、塩酸を  $0.001\text{ mol/L}$  の濃度になるように加えた溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、塩酸の追加による体積の増加を無視する。

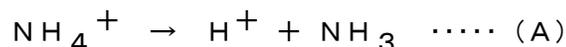
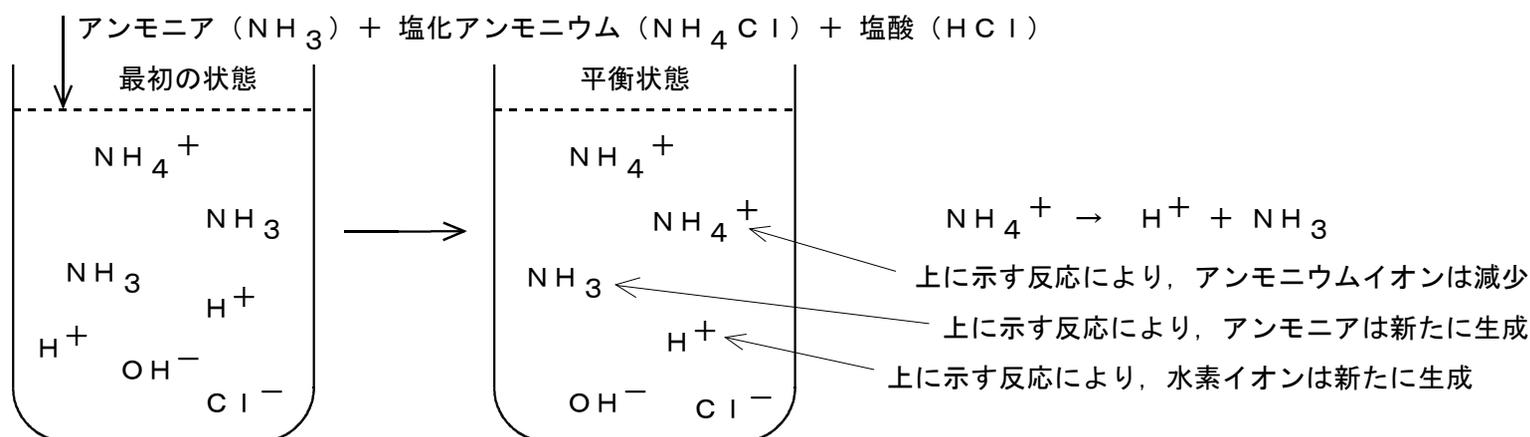
(c)  $0.1\text{ mol/L}$  の酢酸と  $0.02\text{ mol/L}$  の酢酸ナトリウムを含む溶液に、水酸化ナトリウムを  $0.001\text{ mol/L}$  の濃度になるように加えた溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、水酸化ナトリウムの追加による体積の増加を無視する。

《 3.86, 3.84, 3.88 》

[問82] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の  $pK_a$  は9.24である。

(a)  $0.02\text{ mol/L}$  のアンモニアと  $0.1\text{ mol/L}$  の塩化アンモニウムを含む溶液の  $\text{pH}$  が8.54であることを確かめよ。

(b) アンモニア、塩化アンモニウム、塩酸を含む水溶液がある。



反応(A)によって、アンモニウムイオンは減少し、アンモニアは新たに生成する。新たに生成したアンモニアと同じ分だけ、 $\text{H}^+$ イオンも新たに生成する。すなわち、アンモニウムイオンの濃度は『反応(A)によって新たに生成したアンモニアの濃度』だけ減少し、水素イオンとアンモニアの濃度は『反応(A)によって新たに生成したアンモニアの濃度』だけ増加する。

したがって、平衡状態でのアンモニウムイオンの濃度、水素イオンの濃度、アンモニアの濃度は、

$$[\text{NH}_4^+] = \text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度}$$

$$- \text{反応(A)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \quad \cdots \cdots (\text{B})$$

$$[\text{H}^+] = \text{最初に加えた塩酸の濃度} + \text{反応(A)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \quad \cdots \cdots (\text{C})$$

$$[\text{NH}_3] = \text{最初に加えたアンモニアの濃度} + \text{反応(A)によって新たに生成したアンモニアの濃度} \quad \cdots \cdots (\text{D})$$

である。式(C)から、

$$\text{反応(A)によって新たに生成したアンモニアの濃度} = [\text{H}^+] - \text{最初に加えた塩酸の濃度} \quad \cdots \cdots (\text{E})$$

である。式(E)を式(C)、式(D)に代入すると、

$$[\text{NH}_4^+] = \text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度} + \text{最初に加えた塩酸の濃度} - [\text{H}^+] \quad \cdots \cdots (\text{F})$$

$$[\text{NH}_3] = \text{最初に加えたアンモニアの濃度} - \text{最初に加えた塩酸の濃度} + [\text{H}^+] \quad \cdots \cdots (\text{G})$$

となる。

酢酸の酸解離定数の式が、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] (\text{最初に加えたアンモニアの濃度} - \text{最初に加えた塩酸の濃度} + [\text{H}^+])}{\text{最初に加えた塩化アンモニウムの濃度} + \text{最初に加えた塩酸の濃度} - [\text{H}^+]}$$

となることを確かめよ。

(c)  $0.02\text{ mol/L}$  のアンモニアと  $0.1\text{ mol/L}$  の塩化アンモニウムを含む溶液に、更に、塩酸を  $0.001\text{ mol/L}$  の濃度になるように加えた溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、塩酸の追加による体積の増加を無視する。

(d) 水酸化ナトリウムのみを含む溶液の  $\text{pH}$  が8.54であるとき、その水酸化ナトリウムの濃度は  $3.46 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  である。この水酸化ナトリウム溶液に、塩酸を  $0.001\text{ mol/L}$  の濃度に相当する分だけ追加した溶液の  $\text{pH}$  を求めよ。ただし、塩酸の追加による体積の増加を無視する。

(e) (c)の溶液はpHの緩衝作用を示し、(d)の塩酸溶液は緩衝作用がないことを確かめよ。

《 8.51, 3.00, 8.54→8.51への変化と8.54→3.00への変化の違い 》

[問83] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の  $pK_a$  は9.24である。

(a) 0.02 mol/Lのアンモニアと0.1 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液のpHを求めよ。

(b) 0.02 mol/Lのアンモニアと0.1 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液に、塩酸を0.001 mol/Lの濃度になるように加えた溶液のpHを求めよ。ただし、塩酸の追加による体積の増加を無視する。

(c) 0.02 mol/Lのアンモニアと0.1 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液に、水酸化ナトリウムを0.001 mol/Lの濃度になるように加えた溶液のpHを求めよ。ただし、体積の増加を無視する。

《 8.54, 8.51, 8.57 》

[問84] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の  $pK_a$  は9.24である。

(a) 0.1 mol/Lのアンモニアと0.02 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液のpHを求めよ。

(b) 0.1 mol/Lのアンモニアと0.02 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液に、塩酸を0.001 mol/Lの濃度になるように加えた溶液のpHを求めよ。ただし、塩酸の追加による体積の増加を無視する。

(c) 0.1 mol/Lのアンモニアと0.02 mol/Lの塩化アンモニウムを含む溶液に、水酸化ナトリウムを0.001 mol/Lの濃度になるように加えた溶液のpHを求めよ。ただし、体積の増加を無視する。

《 9.94, 9.91, 9.96 》

[問85] 酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) と酢酸ナトリウムからできているpH4.00を示す緩衝溶液をつくりたい。ここで、酢酸濃度を0.1 mol/Lとしたとき、酢酸ナトリウムの濃度を求めよ。ただし、酢酸の  $pK_a$  は4.56である。

《 0.0274 mol/L 》

[問86] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) と塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) からできているpH9.00を示す緩衝溶液をつくりたい。ここで、アンモニア濃度を0.1 mol/Lとしたとき、塩化アンモニウムの濃度を求めよ。ただし、アンモニアの  $pK_a$  は9.24である。 《 0.174 mol/L 》

[問87] pH2.0, pH4.0, pH6.0, pH8.0, pH10.0, pH12.0の緩衝溶液を調製したい。使用する化合物とその濃度を示せ。ただし、以下にそれぞれの物質の  $pK_a$  を示す。

りん酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) : 2.15

酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) : 4.56

りん酸 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ) : 7.20

アンモニア ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) : 9.24

炭酸 ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) : 10.33

りん酸 ( $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ) : 12.35

《 (解答例) pH=2.0  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 0.10 mol/L と  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  : 0.0708 mol/L の混合物,

pH=4.0  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 0.10 mol/L と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  : 0.0275 mol/L の混合物,

pH=6.0  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  : 1.00 mol/L と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  : 0.0631 mol/L の混合物,

pH=8.0  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  : 0.10 mol/L と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  : 0.631 mol/L の混合物,

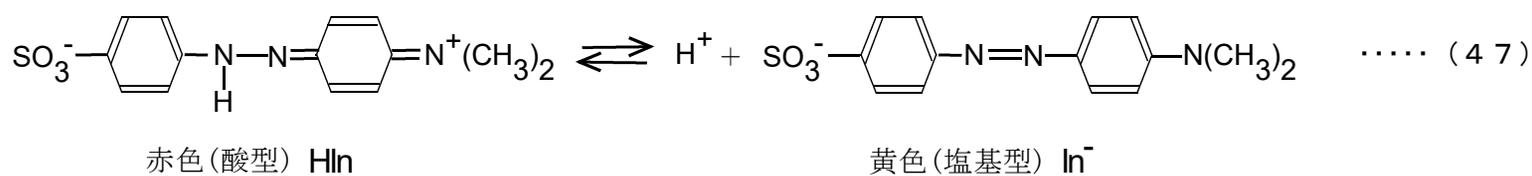
pH=10.0  $\text{NaHCO}_3$  : 0.50 mol/L と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 0.234 mol/L の混合物,

pH=12.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  : 0.50 mol/L と  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  : 0.223 mol/L の混合物 》

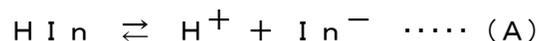
## (18) pH指示薬(pH indicator)

表1. pH指示薬

指示薬	酸 ↔ 塩基	$K_a$	$pK_a$
methyl violet	黄 ↔ 青	$2 \times 10^{-1}$	0.7
thymol blue	赤 ↔ 黄	$2 \times 10^{-2}$	1.7
methyl yellow	赤 ↔ 黄	$6 \times 10^{-4}$	3.2
methyl orange	赤 ↔ 黄	$2 \times 10^{-4}$	3.7
bromophenol blue	黄 ↔ 青	$8 \times 10^{-5}$	4.1
bromocresol green	黄 ↔ 青	$1.2 \times 10^{-5}$	4.9
methyl red	赤 ↔ 黄	$1.0 \times 10^{-5}$	5.0
chlorophenol red	黄 ↔ 赤	$6 \times 10^{-7}$	6.2
litmus	赤 ↔ 青	$4 \times 10^{-7}$	6.4
bromocresol purple	黄 ↔ 紫	$4 \times 10^{-7}$	6.4
bromothymol blue	黄 ↔ 青	$5 \times 10^{-8}$	7.3
neutral red	赤 ↔ 黄	$4 \times 10^{-8}$	7.4
phenol red	黄 ↔ 赤	$1.0 \times 10^{-8}$	8.0
thymol blue	黄 ↔ 青	$6 \times 10^{-10}$	9.2
phenolphthalein	無 ↔ 赤	$2 \times 10^{-10}$	9.7
thymolphthalein	無 ↔ 青	$1.0 \times 10^{-10}$	10.0

メチルオレンジ ( $pK_a = 3.7$ )

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots\dots (49)$$

[問88] (a) ある指示薬(HIn)の平衡反応と、その指示薬の酸解離定数  $K_a$  は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots\dots (\text{B})$$

で表される。塩基型の指示薬  $\text{In}^-$  の存在割合(存在比)  $\gamma$  は、

$$\gamma \equiv \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}] + [\text{In}^-]} \quad \dots\dots (\text{C})$$

である。 $\text{In}^-$  の存在割合(存在比)  $\gamma$  を、水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  の関数として表せ。(b) 塩基型の存在割合(存在比)が  $\gamma = 0.5$  のとき(HInと  $\text{In}^-$  が1:1で存在するとき),  $[\text{H}^+]$  と  $K_a$  がどのような関係にあり, したがって, pHが  $pK_a$  とどのような関係にあるかを示せ。(c) メチルオレンジ ( $pK_a = 3.7$ ) について, いくつかのpHで, 塩基型の存在割合(存在比)を求めよ。

(d) メチルオレンジについて, 塩基型の存在割合を, pHに対してプロット(図示)せよ。ただし, pHを横軸, 存在割合(存在比)を縦軸とする。

$$\langle \gamma = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}, [\text{H}^+] = K_a, \text{pH} = pK_a \rangle$$

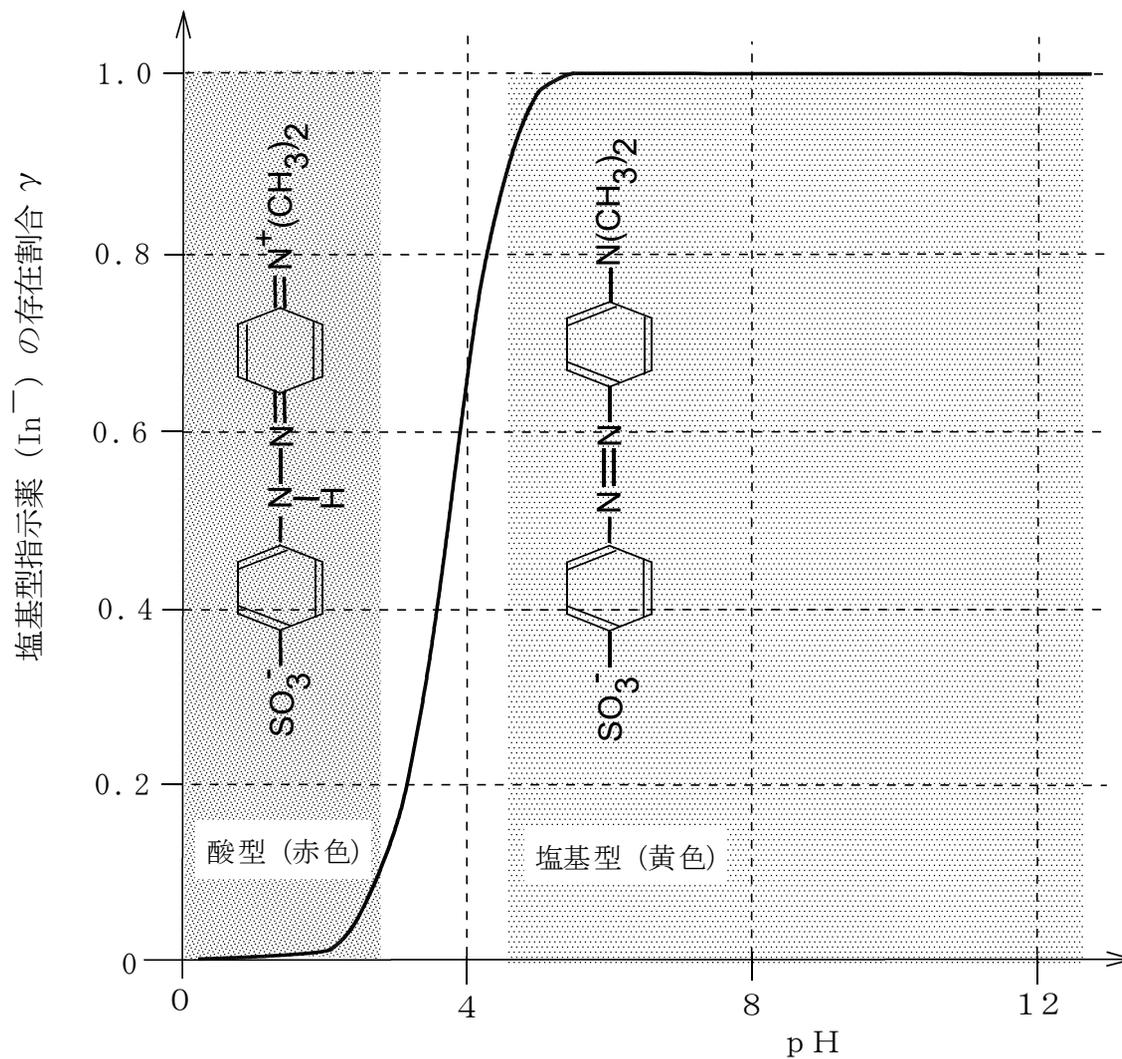


図2. メチルオレンジ塩基型構造のpHによる存在割合の変化

[問89] メチルオレンジの平衡反応は、



で、その酸解離定数  $K_a$  は  $2 \times 10^{-4}$  である。ただし、この指示薬の酸性側は赤色、アルカリ性側は黄色である。

- (a) 塩基型の指示薬  $\text{In}^-$  の存在割合 (存在比)  $\gamma$  が 0.1 であるときには、 $\text{HIn}$  が圧倒的に多いことから、この溶液の色は赤色である。その溶液の pH を求めよ。
- (b)  $\text{In}^-$  の存在割合 (存在比)  $\gamma$  が 0.5 であるとき、 $\text{HIn}$  と  $\text{In}^-$  は 1 : 1 で存在することから、この溶液の色は橙色である。その溶液の pH を求めよ。
- (c)  $\text{In}^-$  の存在割合 (存在比)  $\gamma$  が 0.9 であるとき、この溶液の色は黄色である。その溶液の pH を求めよ。
- (d) pH が 3.0 のとき、塩基型の存在割合 (存在比)  $\gamma$  を求め、この溶液の色を示せ。
- (e) pH が 3.5 のとき、塩基型の存在割合 (存在比)  $\gamma$  を求め、この溶液の色を示せ。
- (f) pH が 4.0 のとき、塩基型の存在割合 (存在比)  $\gamma$  を求め、この溶液の色を示せ。
- (g) pH が 4.5 のとき、塩基型の存在割合 (存在比)  $\gamma$  を求め、この溶液の色を示せ。
- (h) pH が 5.0 のとき、塩基型の存在割合 (存在比)  $\gamma$  を求め、この溶液の色を示せ。

[ヒント]

メチルオレンジの色	赤色	橙色	黄色
塩基型の存在割合	0	(d) (e)	(f) (g) (h) 1

《 (a) pH = 2.7, (b) pH = 3.7, (c) pH = 4.7, (d)  $\gamma = 0.17$  で橙色を帯びた赤色, (e)  $\gamma = 0.39$  で赤味を帯びた橙色, (f)  $\gamma = 0.67$  で黄色味を帯びた橙色, (g)  $\gamma = 0.86$  で橙色を帯びた黄色, (h)  $\gamma = 0.95$  で黄色 》

[問90] ニュートラルレッド（酸性側： $\text{HIn}$ （赤），アルカリ性側： $\text{In}^-$ （黄））の酸解離定数  $K_a$  は  $4 \times 10^{-8}$  である。

(a)  $\text{In}^-$  の存在割合（存在比）が0.1のとき、この溶液の色は赤色である。その溶液のpHを求めよ。

(b)  $\text{In}^-$  の存在割合（存在比）が0.5のとき、この溶液の色は橙色である。その溶液のpHを求めよ。

(c)  $\text{In}^-$  の存在割合（存在比）が0.9のとき、この溶液の色は黄色である。その溶液のpHを求めよ。

《 pH=6.4, pH=7.4, pH=8.4 》

[問91] チモールブルー（酸性側： $\text{HIn}$ （黄），アルカリ性側： $\text{In}^-$ （青））の酸解離定数  $K_a$  は  $6 \times 10^{-10}$  である。

(a)  $\text{In}^-$  の存在割合（存在比）が0.1のとき、溶液のpHとその溶液の色を求めよ。

(b)  $\text{In}^-$  の存在割合（存在比）が0.5のとき、溶液のpHとその溶液の色を求めよ。

(c)  $\text{In}^-$  の存在割合（存在比）が0.9のとき、溶液のpHとその溶液の色を求めよ。

《 pH=8.3で黄色, pH=9.2で中間色の緑色, pH=10.2で青色 》

[問92]  $0.05 \text{ mol/L}$  の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液  $20 \text{ mL}$  を、 $0.1 \text{ mol/L}$  の塩酸溶液で滴定した。加えた塩酸溶液の量（滴定量）に対するpHの変化を右に示す。

(a)  $10 \text{ mL}$  の急激なpHの変化の中心である

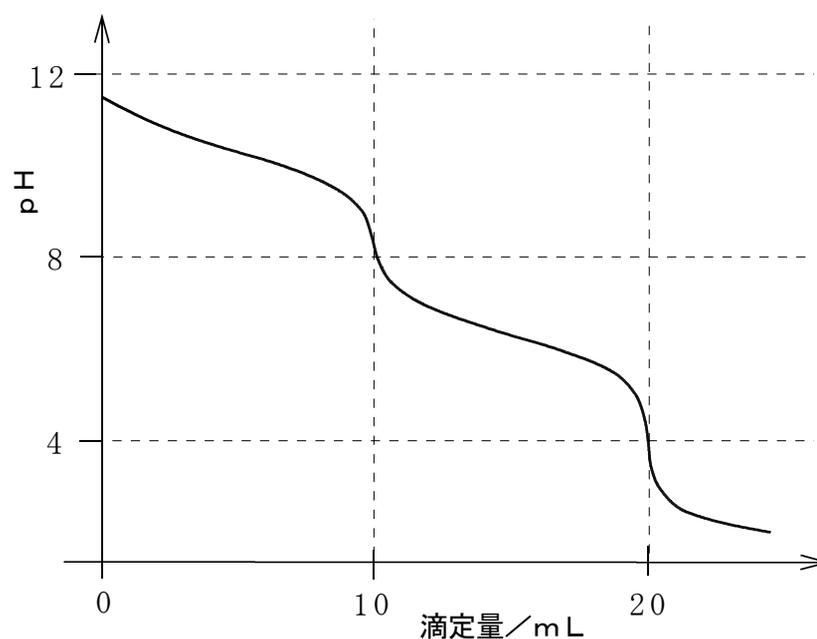
pH=8.3付近で変色する指示薬を示せ。

(b) pH=8.3付近で変色する指示薬として、フェノールフタレインを使用した。この指示薬が変色したときの滴定量は  $10 \text{ mL}$  よりも小さいかそれとも大きいのか？

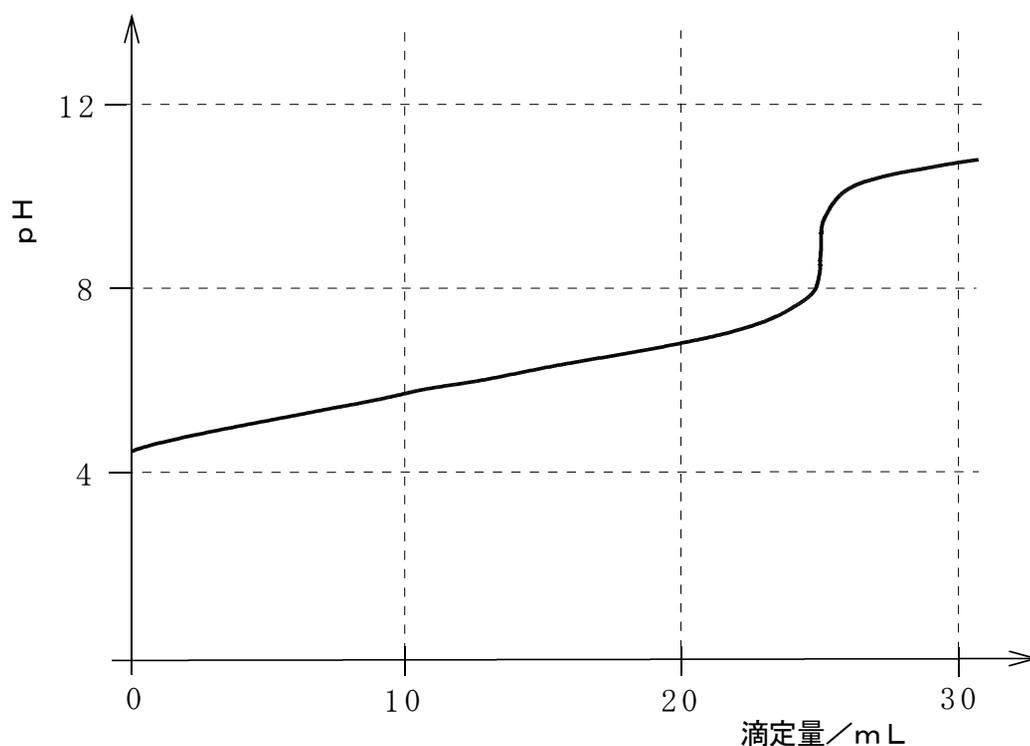
(c)  $20 \text{ mL}$  の急激なpHの変化の中心である

pH=4.0付近で変色する指示薬を示せ。

《 フェノールレッドかチモールブルーなど、わずかに小さい、メチルオレンジかプロモフェノールブルーなど 》



[問93] ある酸の溶液を水酸化ナトリウム溶液で滴定したときの滴定曲線を下に示す。この場合に最適な指示薬を記せ。



《 チモールブルー 》

(19) 滴定曲線(titration curve)

(a) 強酸を強塩基で滴定

[問94] 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 25 mL を, 0.1 mol/L 塩酸溶液で滴定する。滴定曲線を描いて, この場合に使用可能な指示薬をいくつか記せ。《プロモクレゾールグリーン, メチルレッド, クロロフェニールレッド, ニュートラルレッド, フェノールレッド, チモールブルー, フェノールフタレインなど》

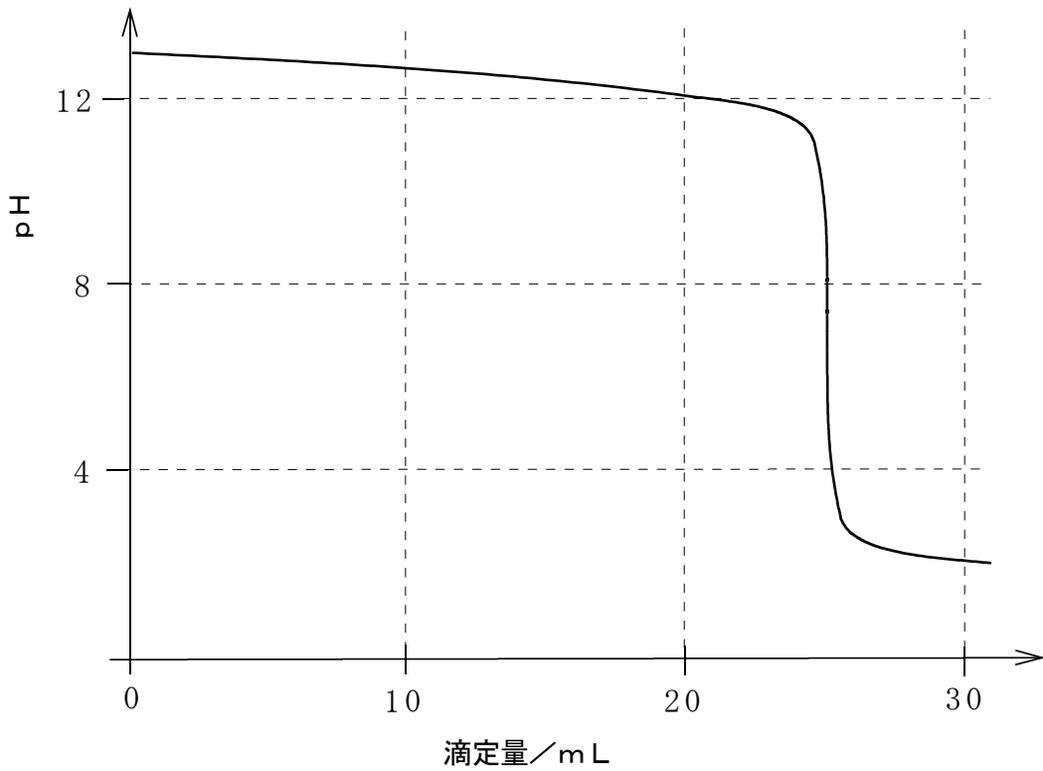


図3. 水酸化ナトリウム溶液の塩酸溶液による滴定曲線

(b) 弱酸を強塩基で滴定

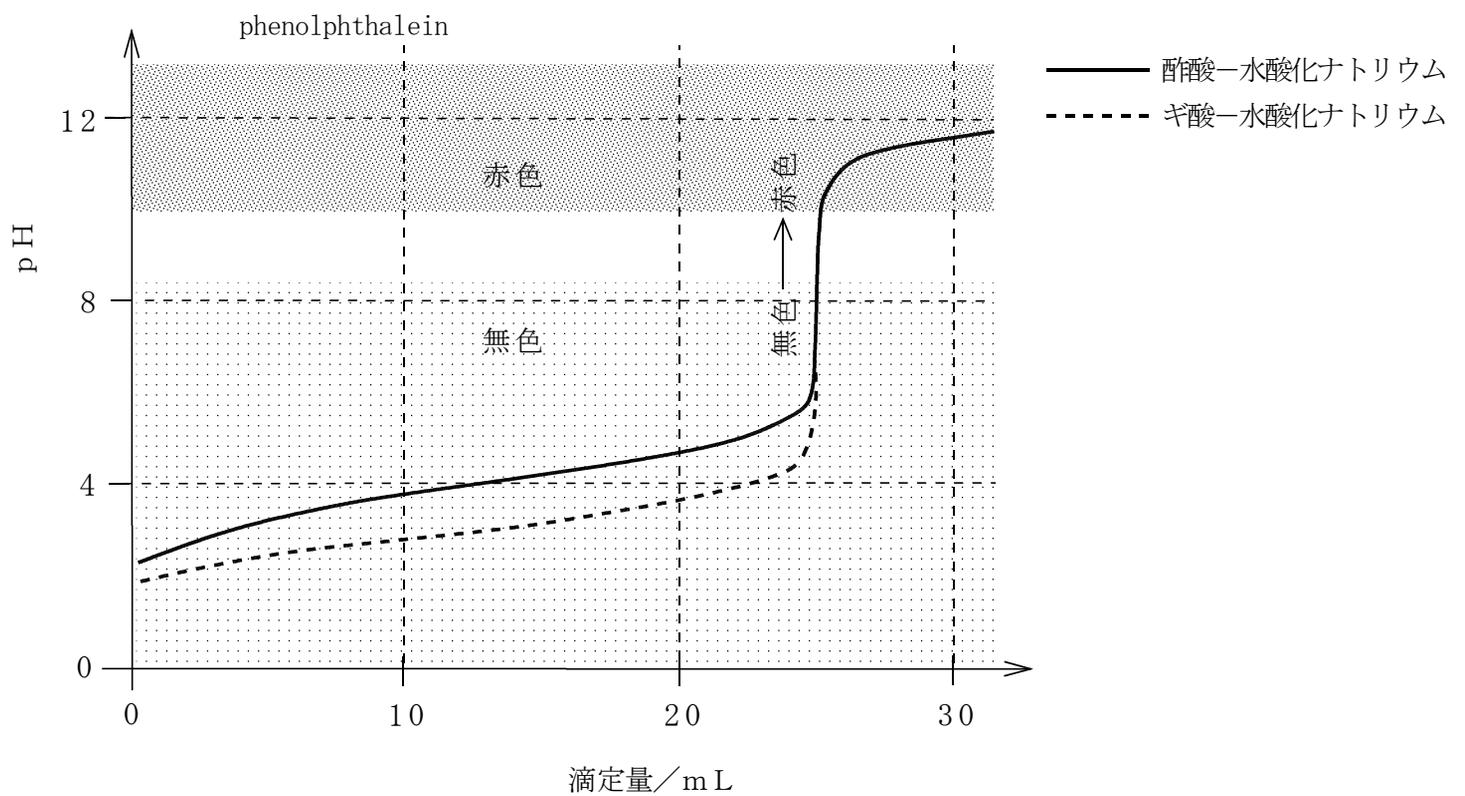


図4. 弱酸(酢酸, ギ酸)の水酸化ナトリウム溶液による滴定曲線

## (c) 弱塩基を強酸で滴定

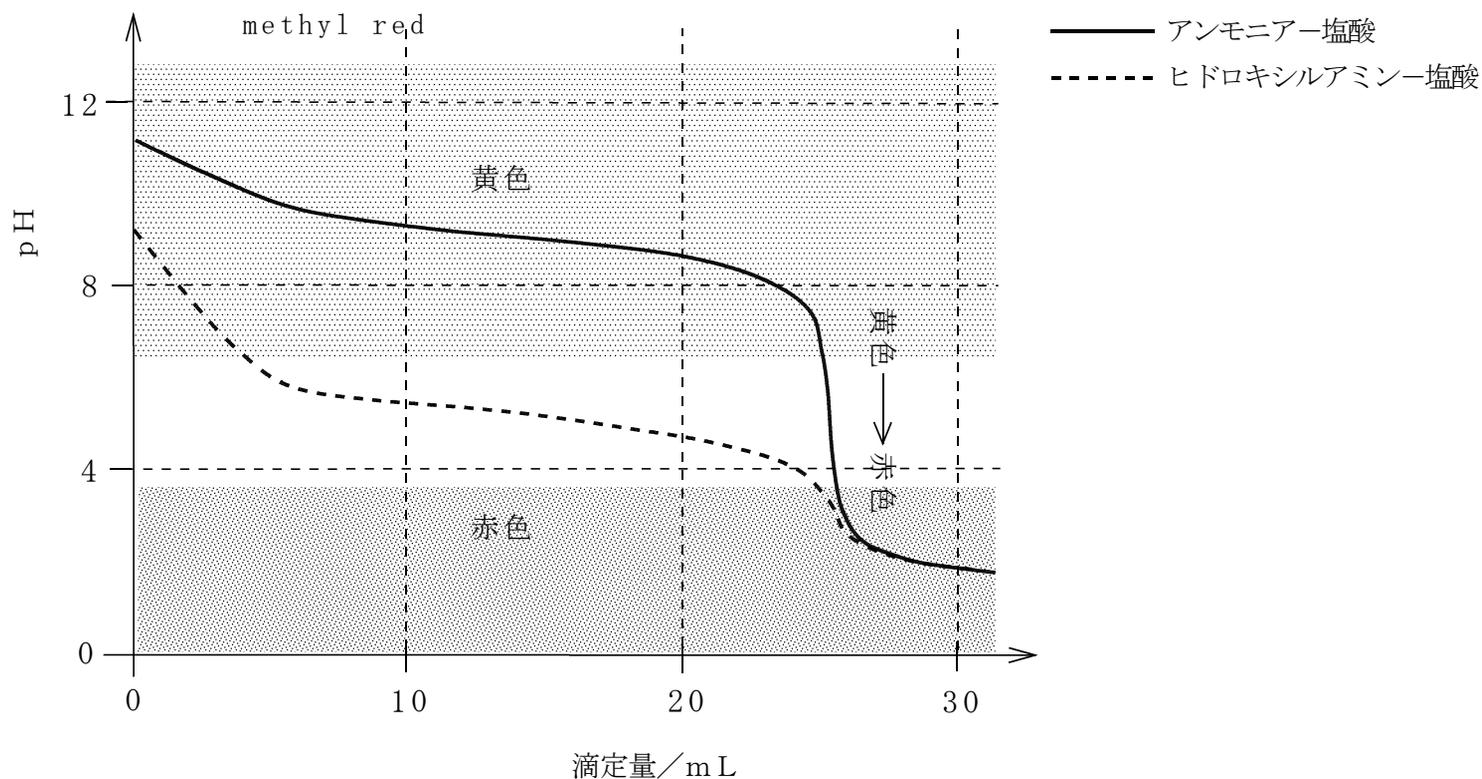


図5. 弱塩基（アンモニア，ヒドロキシルアミン）の塩酸溶液による滴定曲線

[問95] 酢酸を0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液で滴定するとき、指示薬にフェノールフタレインを使っている。この指示薬以外に、この滴定に使用可能な指示薬を記せ。

《 ブロモチモールブルー，ニュートラルレッド，チモールブルーなど 》

[問96] ヒドロキシルアミンを塩酸溶液で滴定するとき、指示薬の変色で終点を知ることはできない。この理由を述べよ。

## (20) 酸塩基滴定

## 規定濃度 (N)

[問97] 規定濃度は、酸や塩基化合物そのものの濃度を表すのではなくて、酸から遊離する水素イオン ( $H^+$ ) に関する濃度や、塩基から遊離する（または、生成する）水酸化物イオン ( $OH^-$ ) に関する濃度を表すものである。

一塩基酸 ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$  など) や一酸塩基 ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $NH_3$  など) の場合には、1 molの化合物から、1 molの  $H^+$  や  $OH^-$  が遊離する。例えば0.1038 mol/Lの濃度の溶液を0.1038 N (規定) の溶液という。

二塩基酸 ( $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$  など) や二酸塩基 ( $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$  など) の場合には、1 molの化合物から、2 molの  $H^+$  や  $OH^-$  が遊離する。したがって、例えば0.1038 mol/Lの濃度の溶液は0.2076 Nである。

また、三塩基酸である  $H_3PO_4$ ,  $H_3BO_3$  などや三酸塩基である  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  などの場合には、1 molの化合物から、3 molの  $H^+$  や  $OH^-$  が遊離する。したがって、規定濃度はモル濃度の3倍である。

つぎの酸または塩基溶液の濃度を、規定濃度で示せ。

(a) 水酸化カルシウム (式量: 74.093) 0.0381 g を含む100 mLの溶液

(b) フマル酸 ( $CH(COOH)=CHCOOH$ , 分子量: 116.07) 0.0263 g を含む50 mLの溶液

(c) リン酸 (式量: 98.00) 0.6553 g を含む200 mLの溶液

(d) 水酸化アルミニウム (式量: 78.00) 0.0519 g を含む20 mLの溶液

《 0.01028 N, 0.009063 N, 0.1003 N, 0.0998 N 》

[問98] 規定濃度を使う利点を述べよ。

《 酸の規定濃度は、溶液中の酸から遊離された $H^+$ イオンの濃度であり、塩基の規定濃度は、溶液中の塩基から生成した $OH^-$ イオンの濃度を表す。 $H^+$ と $OH^-$ とが1:1で反応することから、「酸溶液の体積」×「酸の規定濃度 ( $H^+$ イオンの濃度)」=「塩基溶液の体積」×「塩基の規定濃度 ( $OH^-$ イオンの濃度)」となる。この式そのものは、酸・塩基の種類に関係なく1つの式で表され、単純で憶えやすく計算回数が少ないから、便利に使えるものである。》

[問99] 規定濃度の欠点を述べよ。

《 規定濃度は、ここで述べる酸・塩基反応での規定濃度以外に、酸化・還元反応での規定濃度がある。例えば、過マンガン酸イオン ( $MnO_4^-$ ) は共役塩基であって、 $1\text{ mol/L}$ の溶液は $1\text{ N}$ であり、強酸性溶液中の酸化剤としての過マンガン酸イオン $1\text{ mol/L}$ の溶液は、 $5\text{ N}$ である。また、シュウ酸イオン ( $C_2O_4^{2-}$ ) は共役塩基で、 $1\text{ mol/L}$ の溶液は $2\text{ N}$ であり、還元剤としてのシュウ酸イオン $1\text{ mol/L}$ の溶液は、 $2\text{ N}$ である。

ある酸化還元反応の実験で「酸化剤として過マンガン酸イオンを使用する。 $1\text{ N}$ の過マンガン酸イオン溶液を調製せよ。」とあるとき、過マンガン酸イオン溶液のモル濃度は、 $1\text{ mol/L}$ ではなくて $0.2\text{ mol/L}$ である。同じ $1\text{ N}$ の濃度の過マンガン酸イオン溶液であっても、溶液のモル濃度が $1\text{ mol/L}$  (共役塩基としての溶液) の場合もあるし、 $0.2\text{ mol/L}$  (酸化剤としての溶液) の場合もあるので、調製するときにモル濃度を間違える可能性がある。還元剤としてのシュウ酸イオンを調製するときには、幸いにも、モル濃度を間違えることはない。》

[問100] 単位 [N] で濃度を表わすとき、半端な数字を  $f$  (ファクター) を使って示すことがある。例えば、 $100\text{ mL}$ の溶液中に水酸化カルシウム $0.3812\text{ g}$ を含む場合の規定濃度は $0.1029\text{ N}$ であるので、 $0.1\text{ N}$  ( $f=1.029$ ) と書くことが行なわれている ( $0.1 \times 1.029 = 0.1029$ )。

炭酸ナトリウム (式量:  $105.989$ )  $1.3475\text{ g}$ を秤取して $250\text{ mL}$ のメスフラスコに入れ、標線まで水を満たした。この溶液の規定濃度をファクター  $f$  を使って表わせ。 《  $0.1\text{ N}$  ( $f=1.017$ ) 》

### 標準物質

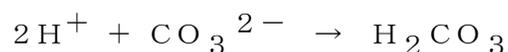
$Na_2CO_3$ ,  $H_2NSO_3H$  (スルファミン酸),  $C_6H_4(COOK)(COOH)$  (フタル酸水素カリウム)

[問101] 水酸化ナトリウム ( $NaOH$ ) は、それ自体を正確に秤って標準水酸化ナトリウム溶液としたり、塩酸の溶液を標定 (standardization) するための標準物質として使うことができない。これには水酸化ナトリウムが持っている2つの性質により、純度が $100\%$ ではなくなっていくからである。2つの性質を述べよ。

[問102] 炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ , 式量:  $105.989$ ) は、酸の溶液を標定するために使うことができる標準物質である。

ある濃度の塩酸標準溶液を調製するために、その濃度に近い塩酸溶液をつくる。その塩酸溶液の濃度を、標準物質として炭酸ナトリウムを使って、滴定分析法により測定する。

炭酸ナトリウム $0.1232\text{ g}$ を秤取して、水に溶かし、メチルオレンジを指示薬として、その塩酸溶液で滴定したところ終点は $23.35\text{ mL}$ であった。ただし、メチルオレンジを指示薬としたときの滴定の終点は、



である。

(a) 塩酸それ自身を標準物質として使用できない理由を述べよ。

(b) 炭酸ナトリウムは、標準物質として使用できる理由を述べよ。

(c) この塩酸溶液のモル濃度 [ $\text{mol/L}$ ] と、規定濃度 [N] ( $f$  を用いて) を求めよ。

《  $0.09956\text{ mol/L}$ ,  $0.1\text{ N}$  ( $f=0.9956$ ) 》

[問103] 酸や塩基溶液を標定するためには、標準物質が使われる。標準物質であるためには、いくつかの条件がある。その条件のうちの3つについて、つぎの物質がその条件に適合していれば「○」を、そうでなければ「×」を書け。

	純粋な形で、またはある決まった正確な濃度の薬品として入手できること	保管中、または滴定までの段階で好ましくない変化・変質が生じないこと	滴定のための反応（この場合には中和反応）が定量的に進行すること
シュウ酸ナトリウム(例)	○	○	○
塩化ナトリウム			
シュウ酸ナトリウム			
水酸化ナトリウム			
銅			
濃アンモニア水			
濃塩酸			

[問104] スルファミン酸 ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ , 分子量: 97.10) は、塩基溶液を標定するために使うことができる。スルファミン酸 0.1943 g を秤取して、水に溶かした。フェノールフタレインを指示薬として、ある水酸化ナトリウム溶液で滴定したところ、終点は 19.35 mL であった。この水酸化ナトリウム溶液の濃度と規定度を求めよ。

《 0.1034 mol/L, 0.1 N ( $f=1.034$ ) 》

[問105] 食酢中の酢酸を、酸塩基滴定法によって定量した。食酢 18.6167 g を計りとり、それを 100 mL のメスフラスコを使って、標線まで水にて希釈した。この溶液の一部を 25 mL のホールピペットで取り、指示薬を入れて水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1 N,  $f=1.032$ ) で滴定した。滴定量は 24.79 mL であった。食酢中の酢酸の濃度を単位 [%] で求めよ。 《 3.30% 》





