

2-1 希薄溶液の性質

蒸気圧

蒸気圧を P とおく

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{溶質}} + P_{\text{溶媒}}$$

蒸気圧

蒸気圧を P とおく

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{溶質}} + P_{\text{溶媒}}$$

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{純溶質}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} + P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

蒸気圧

蒸気圧を P とおく

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{溶質}} + P_{\text{溶媒}}$$

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{純溶質}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} + P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

溶質が不揮発性であり、 $P_{\text{純溶質}} = 0$ なら、

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

蒸気圧

蒸気圧を P とおく

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{溶質}} + P_{\text{溶媒}}$$

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{純溶質}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} + P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

溶質が不揮発性であり、 $P_{\text{純溶質}} = 0$ なら、

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

← 本日の題材

蒸気圧降下

蒸気圧を P とおく

$$\text{蒸気圧降下} = P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{溶液}}$$

蒸気圧降下

蒸気圧を P とおく

$$\text{蒸気圧降下} = P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{溶液}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

蒸気圧降下

蒸気圧を P とおく

$$\text{蒸気圧降下} = P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{溶液}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \left(1 - \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} \right)$$

蒸気圧降下

蒸気圧を P とおく

$$\text{蒸気圧降下} = P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{溶液}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \left(1 - \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} \right)$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

蒸気圧降下

蒸気圧を P とおく

$$\text{蒸気圧降下} = P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{溶液}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \left(1 - \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} \right)$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} \div P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}}}$$

希薄溶液の場合

蒸気圧降下

蒸気圧を P とおく

$$\text{蒸気圧降下} = P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{溶液}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} - P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}}$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \left(1 - \frac{n_{\text{溶媒}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} \right)$$

$$= P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}} + n_{\text{溶質}}} \doteq P_{\text{純溶媒}} \times \frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}}}$$

希薄溶液の場合

質量モル濃度
に比例



$$\frac{n_{\text{溶質}}}{n_{\text{溶媒}}}$$

I

情報の整理①→(各溶液の濃度)

溶液 a ; 溶媒分子のモル分率 =

$$\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10} = 0.990$$

溶液 b ; 溶媒分子のモル分率 =

注：溶質の電離を考慮する。

2-1 希薄溶液の性質 I & II 出典; 東京理科大学

I

情報の整理①→(各溶液の濃度)

溶液 a ; 溶媒分子のモル分率 =

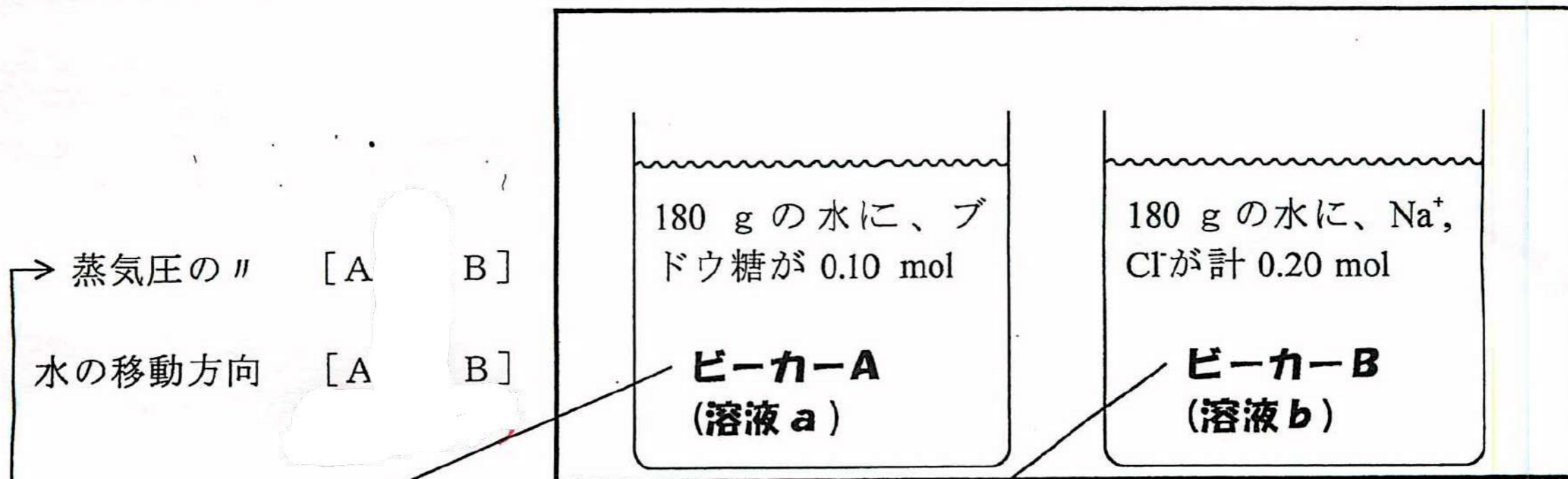
$$\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10} = 0.990$$

溶液 b ; 溶媒分子のモル分率 =

$$\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10 \times 2} = 0.980$$

注; 溶質の電離を考慮する。

情報の整理② → 溶液aと溶液bの比較



ビーカー-A (溶液 a) の蒸気圧

ビーカー-B (溶液 b) の蒸気圧

$$P_A = \frac{0.990}{(1)} P_0$$

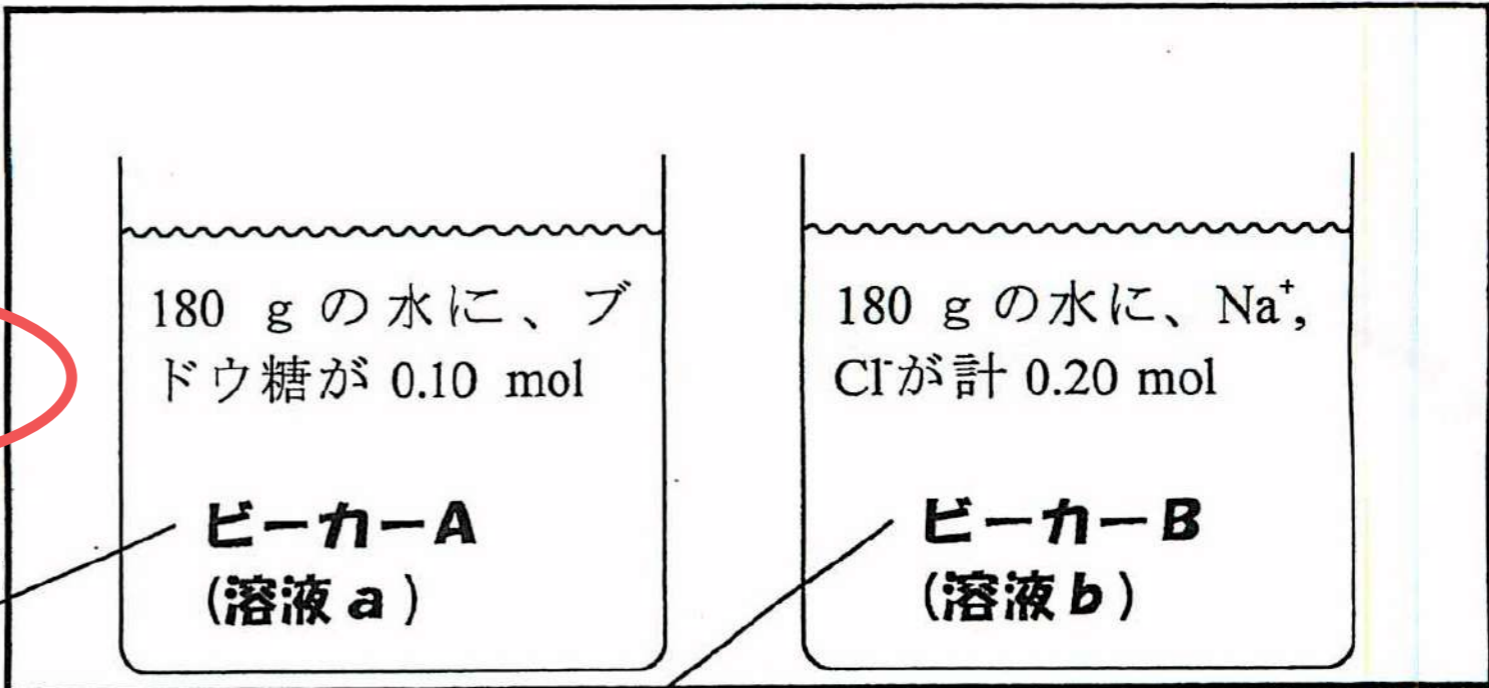
$$P_B = \frac{0.980}{(2)} P_0$$

(1) の解答

(2) の解答

情報の整理② → 溶液aと溶液bの比較

→ 蒸気圧の $[A > B]$
水の移動方向 $[A \rightarrow B]$



ビーカー-A (溶液 a) の蒸気圧

$$P_A = \frac{0.990}{(1)} P_0$$

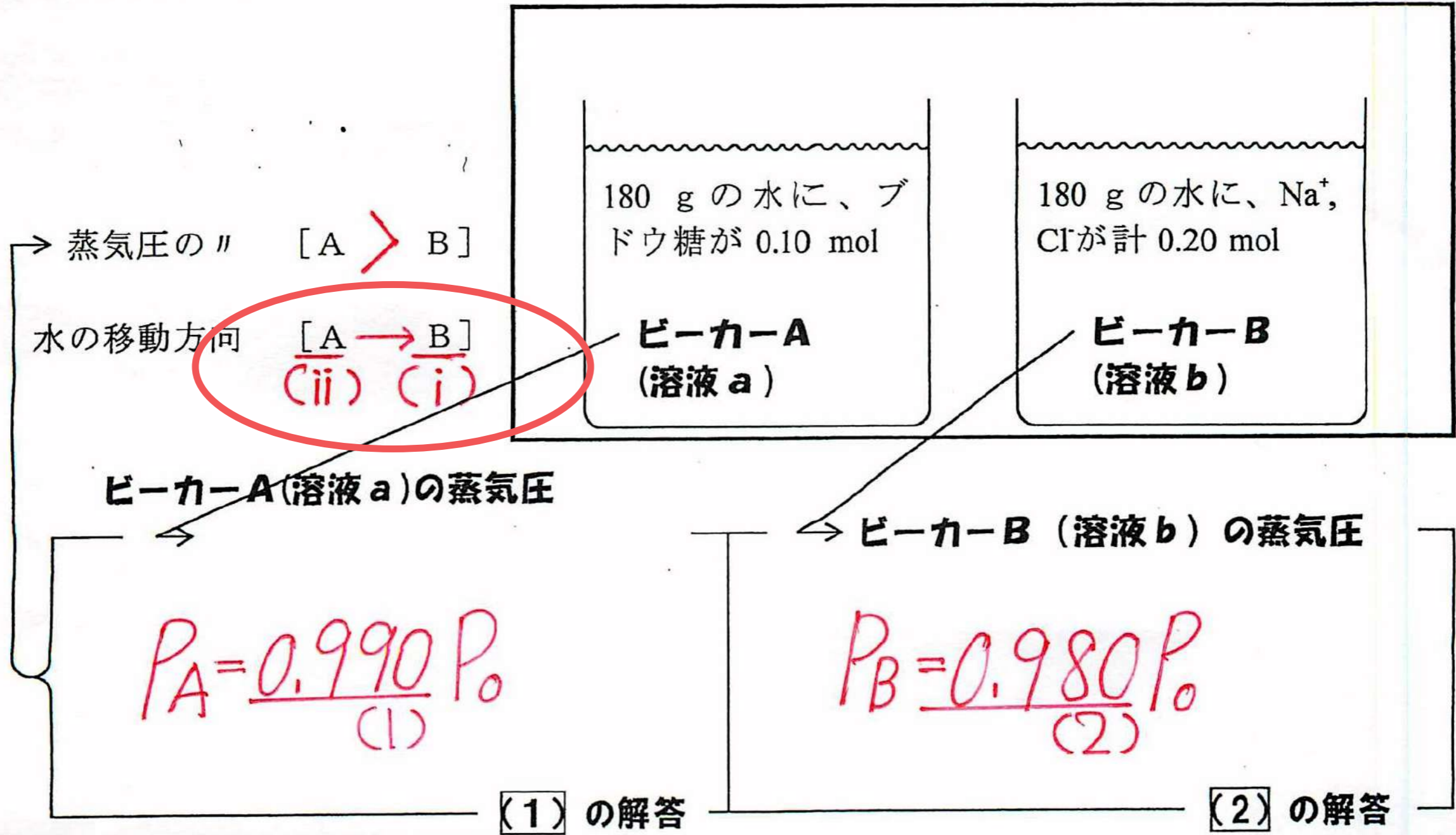
(1) の解答

ビーカー-B (溶液 b) の蒸気圧

$$P_B = \frac{0.980}{(2)} P_0$$

(2) の解答

情報の整理② → 溶液aと溶液bの比較



情報の整理①→(各溶液の濃度)

溶液 a ; 溶媒分子のモル分率 = $\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10} = 0.990$

溶液 b ; 溶媒分子のモル分率 = $\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10 \times 2} = 0.980$

注: 溶質の電離を考慮する。

情報の整理③→水の移動量の計算

水の移動量を x [g] とおくと、水の移動後には溶液 a と溶液 b の蒸気圧が等しくなる、すなわち、溶媒分子のモル分率が等しくなるから、

$$\frac{\frac{180-x}{18}}{\frac{180-x}{18} + 0.10}$$

- 穴埋めの解答 ; (ア) 蒸気圧降下、(イ) 溶媒、(i) B、(ii) A
(1) 9.9×10^{-1} 、(2) 9.8×10^{-1} 、(3) 6.0×10

情報の整理①→(各溶液の濃度)

溶液 a ; 溶媒分子のモル分率 = $\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10} = 0.990$

溶液 b ; 溶媒分子のモル分率 = $\frac{\frac{180}{18}}{\frac{180}{18} + 0.10 \times 2} = 0.980$

注: 溶質の電離を考慮する。

情報の整理③→水の移動量の計算

水の移動量を x [g] とおくと、水の移動後には溶液 a と溶液 b の蒸気圧が等しくなる、すなわち、溶媒分子のモル分率が等しくなるから、

$$\frac{\frac{180-x}{18}}{\frac{180-x}{18} + 0.10} = \frac{\frac{180+x}{18}}{\frac{180+x}{18} + 0.10 \times 2}$$

穴埋めの解答 ; (ア) 蒸気圧降下、(イ) 溶媒、(i) B、(ii) A

(1) 9.9×10^{-1} 、(2) 9.8×10^{-1} 、(3) 6.0×10

情報の整理③→水の移動量の計算

水の移動量を x [g] とおくと、水の移動後には溶液 a と溶液 b の蒸気圧が等しくなる、すなわち、溶媒分子のモル分率が等しくなるから、

$$\frac{\frac{180-x}{18}}{\frac{180-x}{18} + 0.10} = \frac{\frac{180+x}{18}}{\frac{180+x}{18} + 0.10 \times 2}$$

穴埋めの解答 ; (ア) 蒸気圧降下、(イ) 溶媒、(i) B、(ii) A

(1) 9.9×10^{-1} 、(2) 9.8×10^{-1} 、(3) 6.0×10

情報の整理③→水の移動量の計算

水の移動量を x [g] とおくと、水の移動後には溶液 a と溶液 b の蒸気圧が等しくなる、すなわち、溶媒分子のモル分率が等しくなるから、

$$\frac{\frac{180-x}{18}}{\frac{180-x}{18} + 0.10} = \frac{\frac{180+x}{18}}{\frac{180+x}{18} + 0.10 \times 2}$$

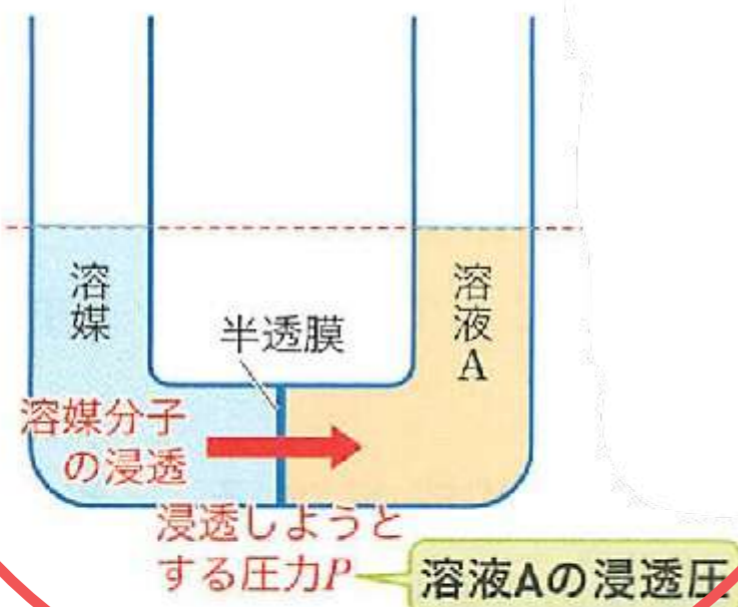
$$\therefore x = 6.00 \times 10 \text{ (g)}$$

穴埋めの解答 ; (ア) 蒸気圧降下、(イ) 溶媒、(i) B、(ii) A

(1) 9.9×10^{-1} 、(2) 9.8×10^{-1} 、(3) 6.0×10

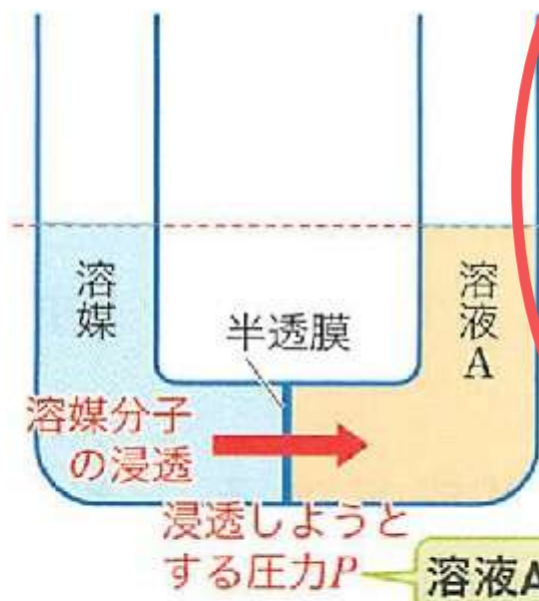
浸透圧の測定

- ①長時間放置する。
(徐々に、溶媒が溶液側に移動する。)



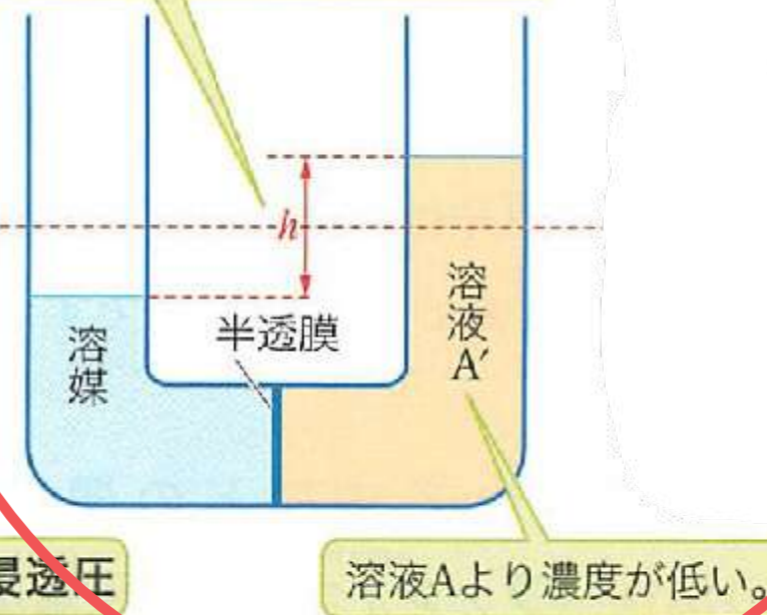
浸透圧の測定

①長時間放置する。
(徐々に、溶媒が溶液側に移動する。)



②液面の高さに差が生じる。

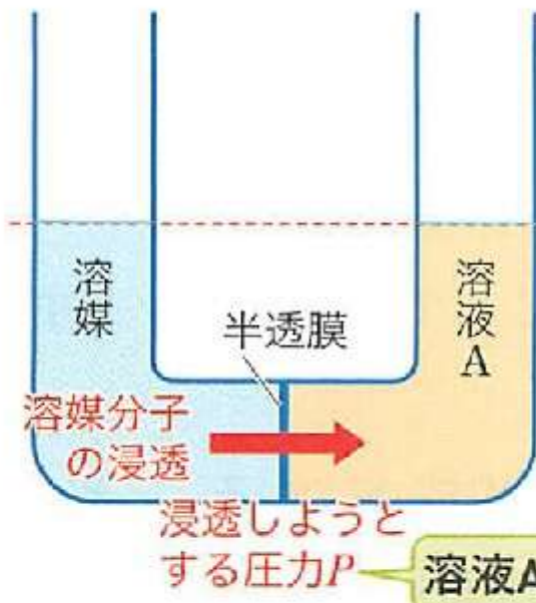
高さ h の溶液が示す圧力は、
溶液A'の浸透圧に相当する。



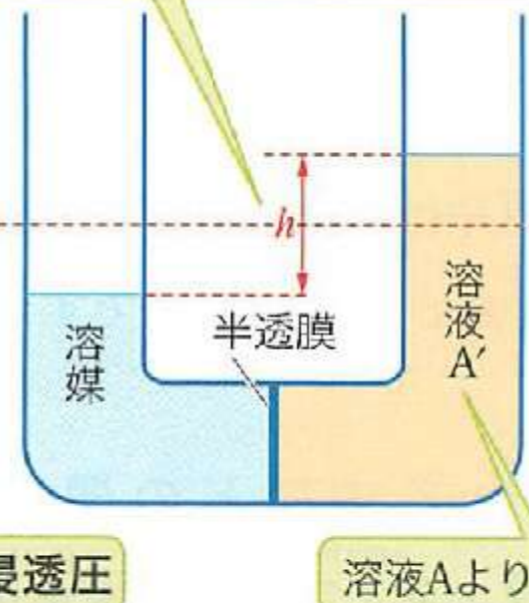
溶液Aより濃度が低い。

浸透圧の測定

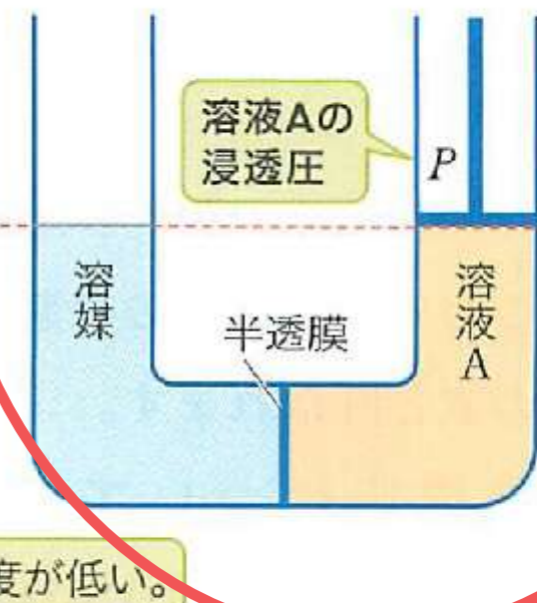
①長時間放置する。
(徐々に、溶媒が溶液側に移動する。)

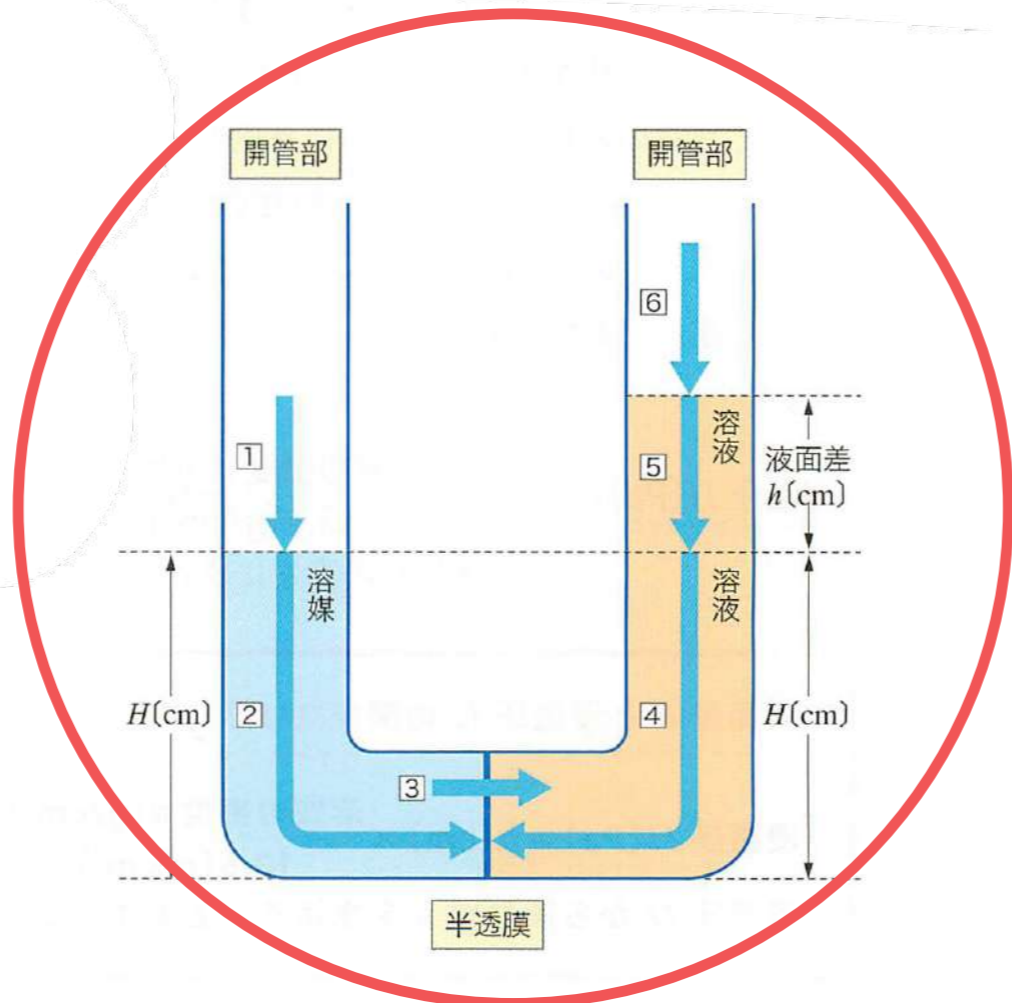


②液面の高さに差が生じる。
高さ h の溶液が示す圧力は、
溶液A'の浸透圧に相当する。

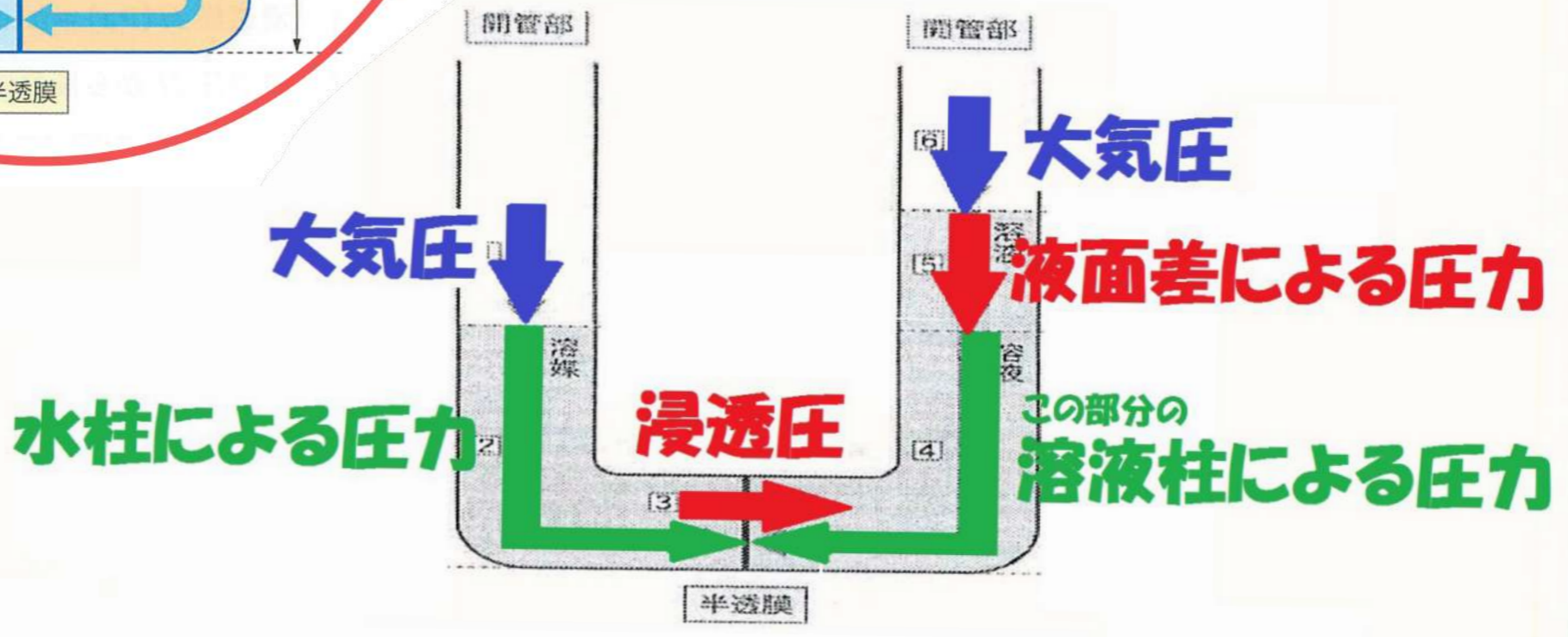
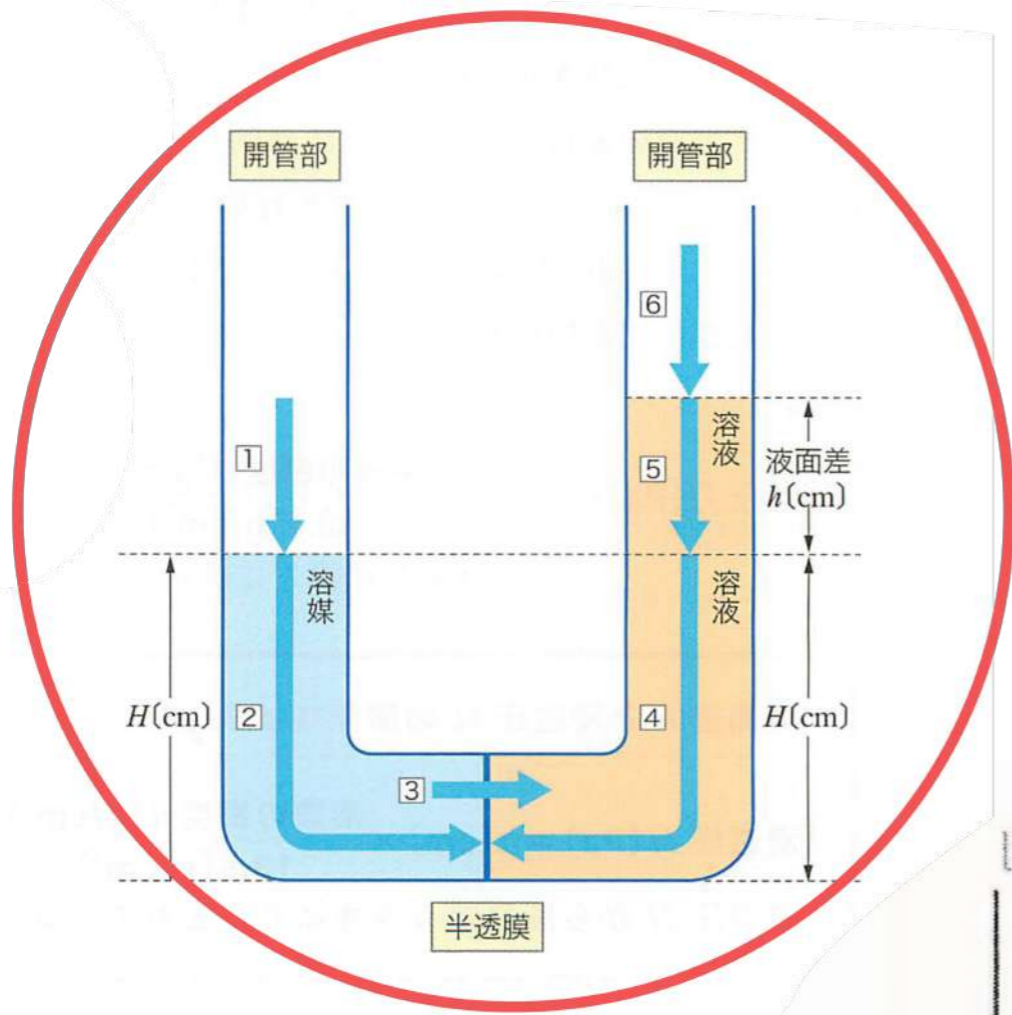


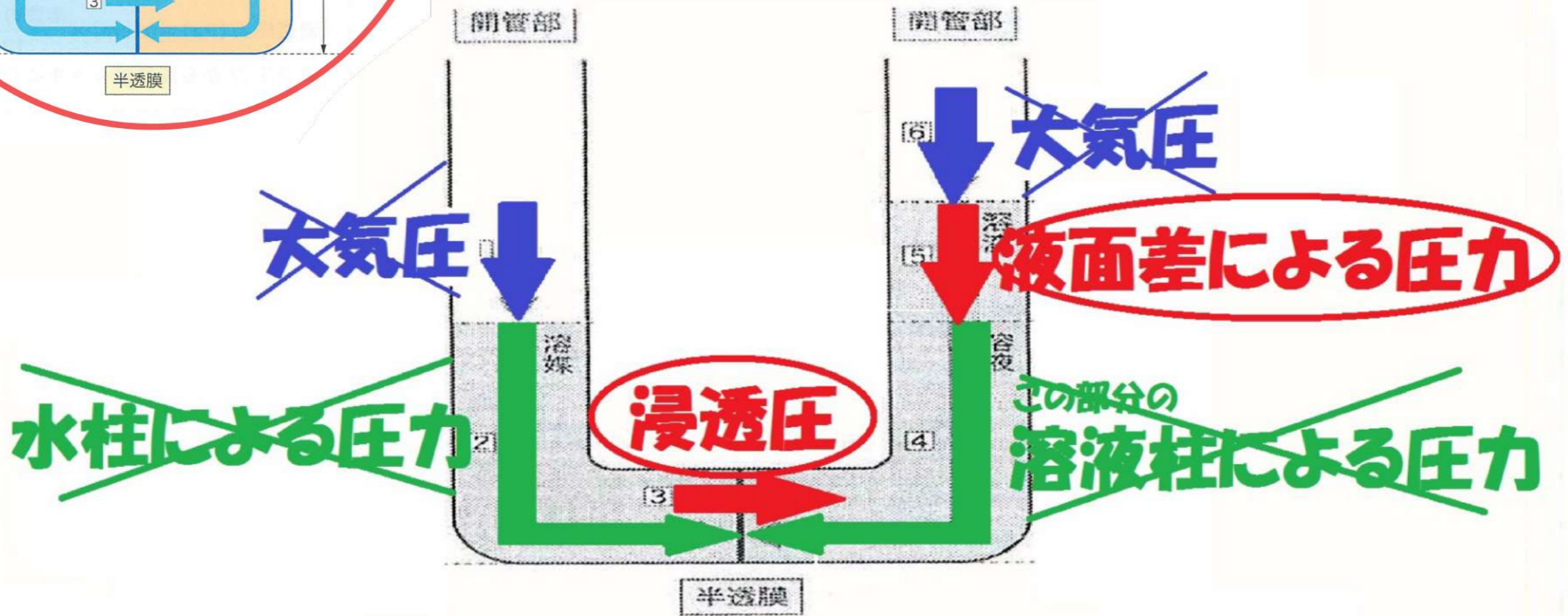
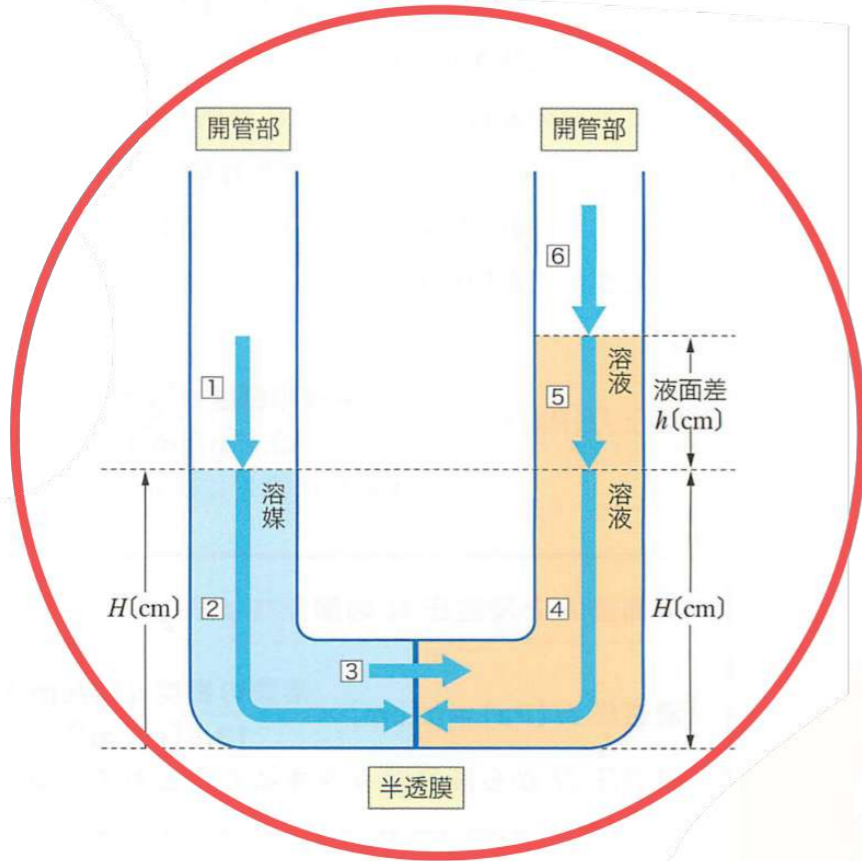
③液面の高さに差が生じない
ようにするには、溶液の液面に
圧力 P を加える。

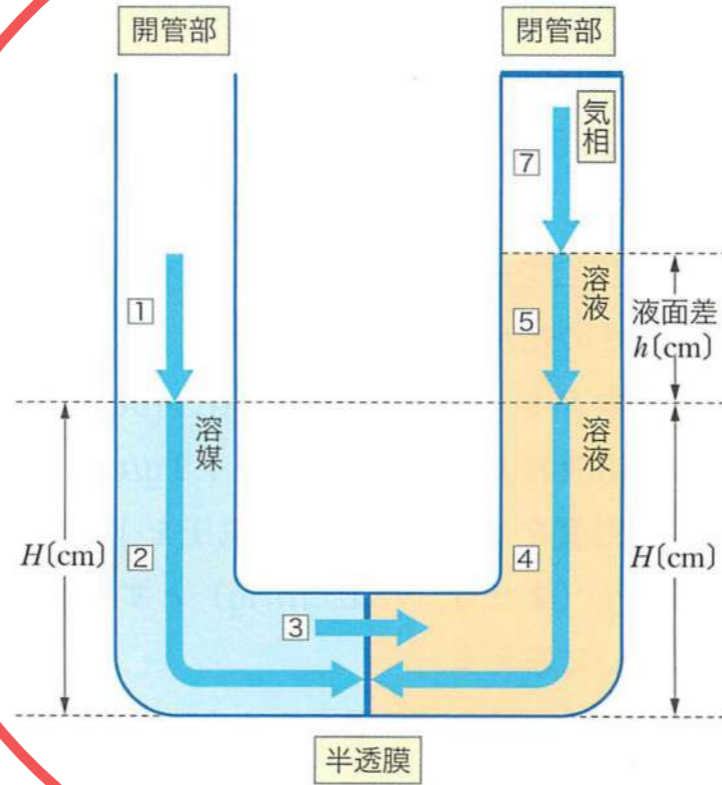
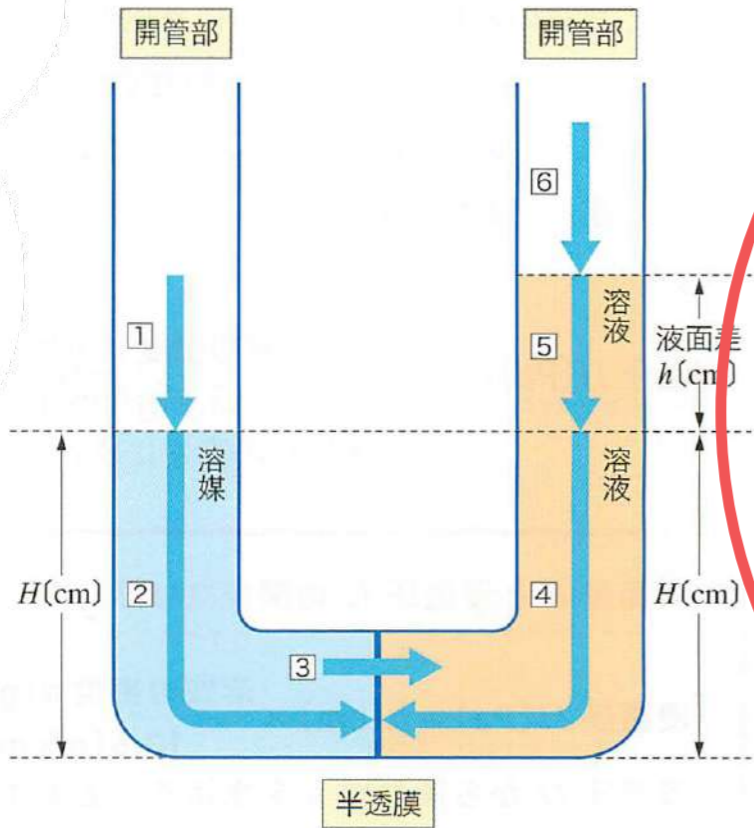


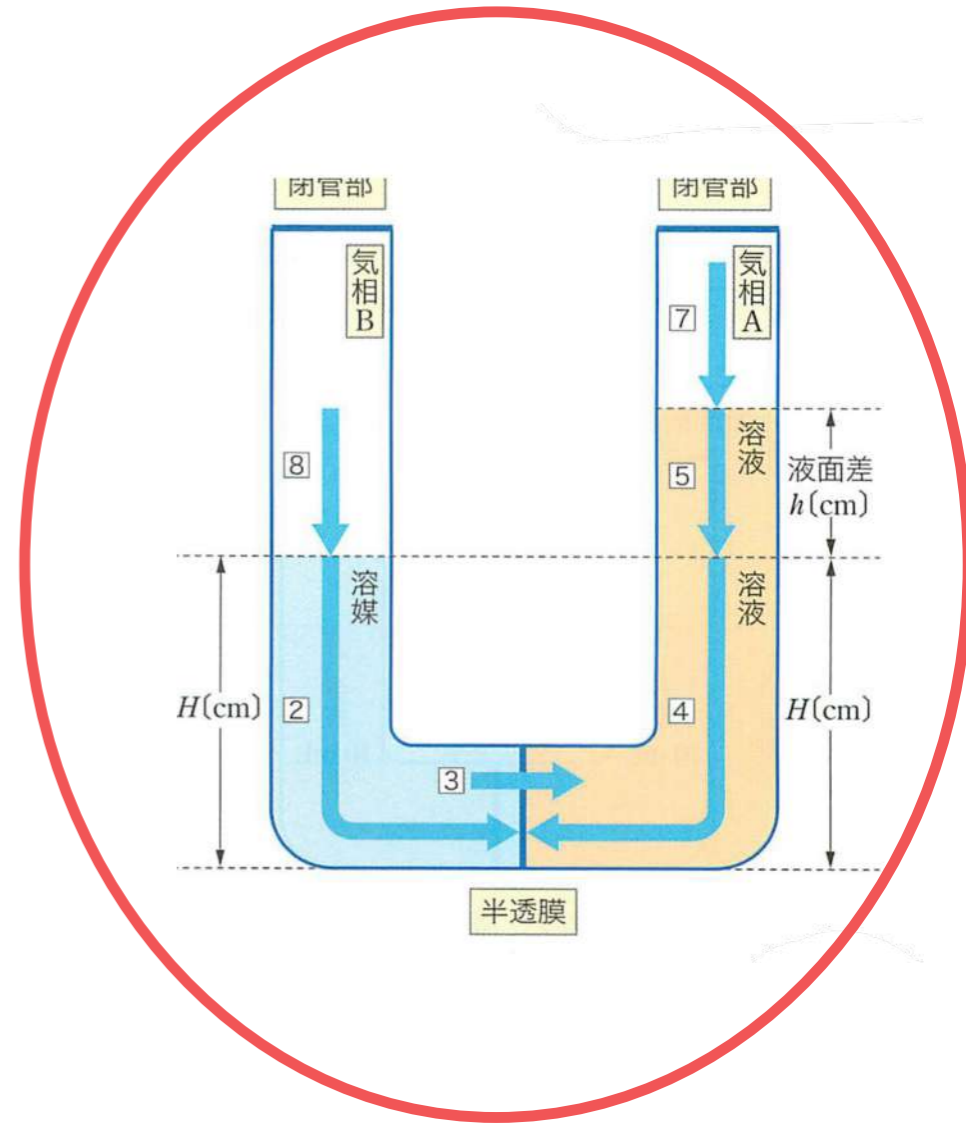
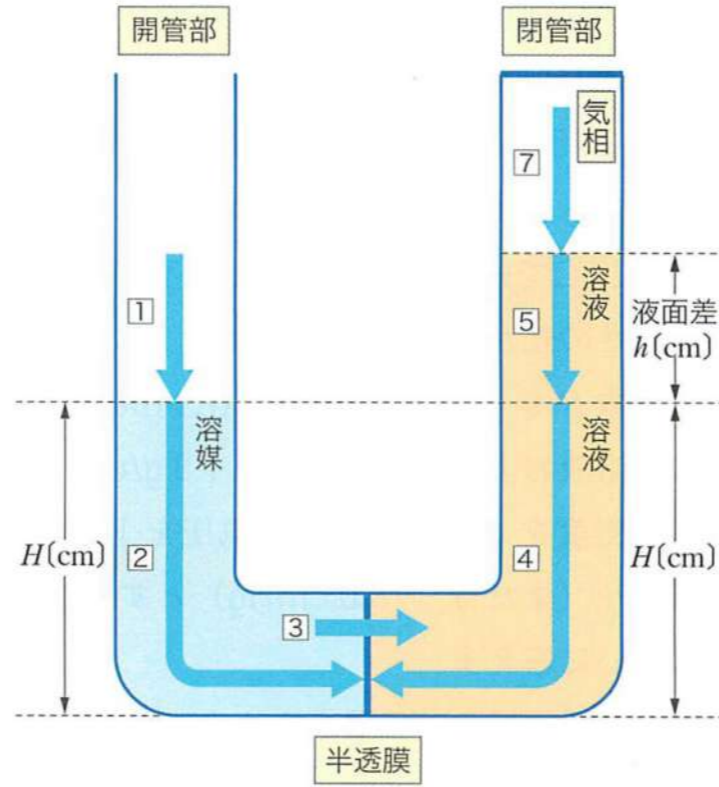
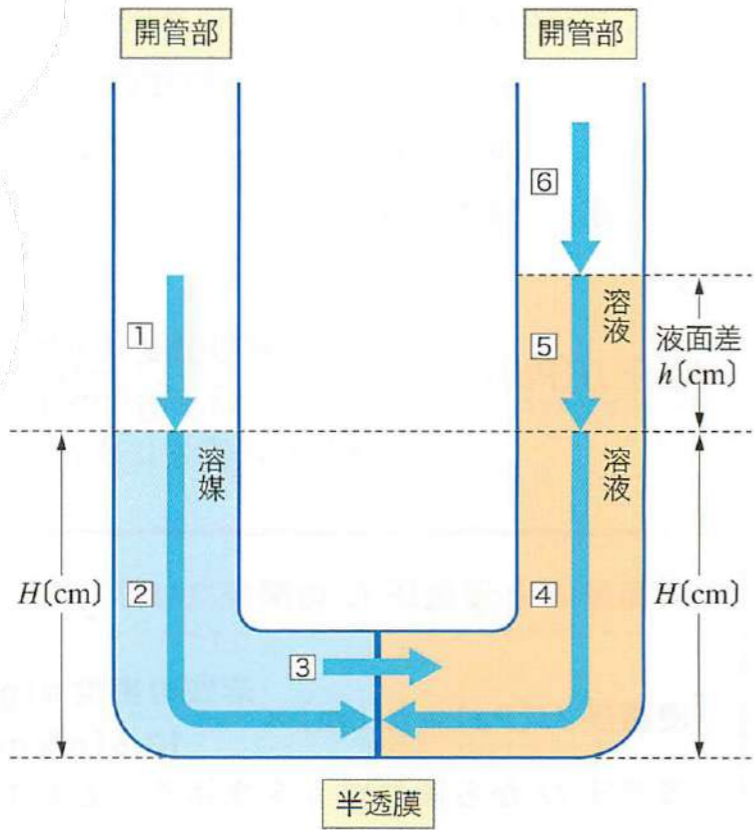


1. 溶媒の濃度が低いから、溶媒が半透膜を通過して溶液側に移動する。









II

情報の整理① → 液面差の示す圧力

$$\frac{5.0 \times 4.0 \times 1.0}{4.0} = 5.0 (\text{g/cm}^2) \Rightarrow 1.0 \times 10^5 \times \frac{5.0}{1.0 \times 10^3} = 5.0 \times 10^2 (\text{Pa})$$

(4) の解答: 5.0

この液面差の示す圧力は、薄まった溶液の浸透圧に等しい。

II
情:

II

情報の整理①→液面差の示す圧力

$$\frac{5.0 \times 4.0 \times 1.0}{4.0} = 5.0 (\text{g/cm}^2) \Rightarrow 1.0 \times 10^5 \times \frac{5.0}{1.0 \times 10^3} = 5.0 \times 10^2 (\text{Pa})$$

(4)の解答: 5.0

この液面差の示す圧力は、薄まった溶液の浸透圧に等しい。

情報の整理② → ファントホッフの法則と、(薄まる前の)溶液の浸透圧

ファントホッフの法則

$$\pi = CRT$$

(ウ) モル濃度、(エ) ファントホッフ

最初の溶液の浸透圧を P [Pa] とおくと、

(5) の解答 : 5.5×10^2

情報の整理①→液面差の示す圧力

$$\frac{5.0 \times 4.0 \times 1.0}{4.0} = 5.0 (\text{g/cm}^2) \Rightarrow 1.0 \times 10^5 \times \frac{5.0}{1.0 \times 10^3} = 5.0 \times 10^2 (\text{Pa})$$

(4)の解答: 5.0

この液面差の示す圧力は、薄まった溶液の浸透圧に等しい。

情報の整理②→ファントホッフの法則と、(薄まる前の)溶液の浸透圧

ファントホッフの法則

$$\pi = CRT$$

(ウ) モル濃度、(エ) ファントホッフ

最初の溶液の浸透圧を P [Pa] とおくと、

$$P' = P \times \frac{100}{100 + \frac{5.0}{2} \times 4.0} = 5.0 \times 10^2 \therefore P = 5.5 \times 10^2 (\text{Pa})$$

薄まった分だけ浸透圧は小さくなる($\pi = CRT$)。

(5)の解答: 5.5×10^2

液面差が生じる前の溶液について。

情報の整理③→溶質の分子量の測定

求める溶質の分子量を M とおくと、 $P V = \frac{w}{M} \times R T$ より、

$$5.5 \times 10^2 \times \frac{100}{1000} = \frac{1.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \therefore M = 4.52 \times 10^4$$

(6) の解答： 4.5×10^4

浸透圧法は、凝固点降下法などとは異なり、高分子量の測定に適している。

情報の整理③→溶質の分子量の測定

求める溶質の分子量を M とおくと、 $PV = \frac{w}{M} \times RT$ より、

$$5.5 \times 10^2 \times \frac{100}{1000} = \frac{1.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \therefore M = 4.52 \times 10^4$$

$$5.0 \times 10^2 \times \frac{110}{1000} = \frac{1.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \text{ としても可。}$$

(6)の解答： 4.5×10^4

浸透圧法は、凝固点降下法などとは異なり、高分子量の測定に適している。

液面差が生じているときの溶液について。

情報の整理③ → 溶質の分子量の測定

求める溶質の分子量を M とおくと、 $PV = \frac{w}{M} \times RT$ より、

$$5.5 \times 10^2 \times \frac{100}{1000} = \frac{1.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \therefore M = 4.52 \times 10^4$$

~~$$5.0 \times 10^2 \times \frac{110}{1000} = \frac{1.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$
 も可です。~~

(6) の解答: 4.5×10^4

浸透圧法は、凝固点降下法などとは異なり、高分子量の測定に適している。

気体	...	気相平衡
気-固共存	...	不均一平衡
酸塩基	...	(弱酸の)電離平衡
無機(沈殿形成)	...	(難溶性塩の)溶解平衡
有機(エステル合成)	...	溶液内平衡
有機(溶媒抽出)	...	分配平衡

**平衡時の量を整理し(バランスシート)、
化学平衡の法則に代入する!**

2-2 電離平衡 I & II 出典;京都大学+金沢大学

I

問1、2 1価の弱酸の電離度や水素イオン濃度の計算は定番ですね。

A点: 酢酸水溶液

濃度を $C \text{ mol/L}$ とすると, 酢酸水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は次のように表される。

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

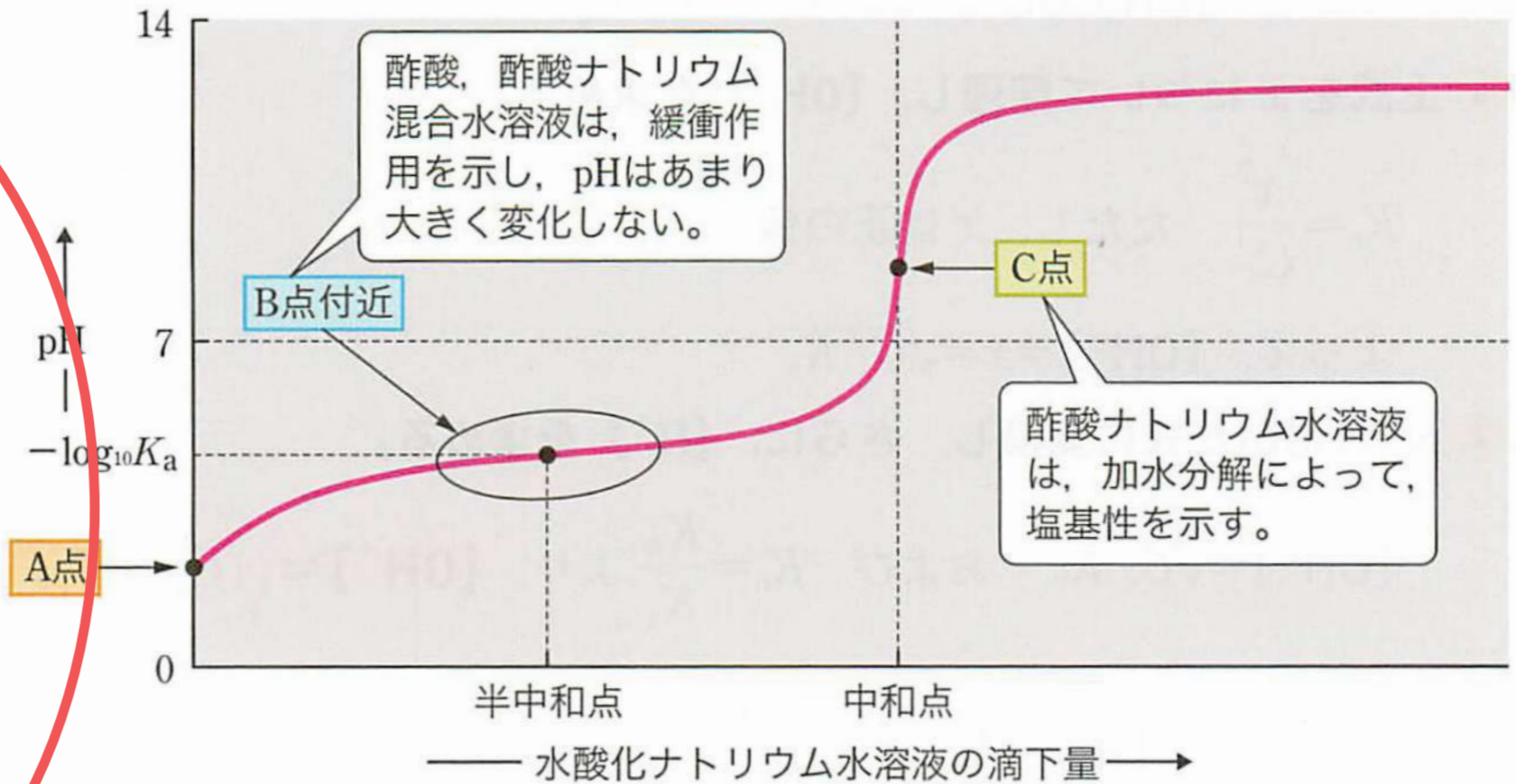
すなわち pH は,

$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{CK_a}$$

によって求められる。

ただし, K_a は酢酸の電離定数である。ちなみに, 酢酸の電離度は, 次のように表される。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$



2-2 電離平衡 I & II 出典;京都大学+金沢大学

I

問1、2 1価の弱酸の電離度や水素イオン濃度の計算は定番ですね。

酢酸 (acetic acid) について

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.500}} = 6.0 \times 10^{-3} \quad [H^+] = \sqrt{CK_a} =$$

電離度: 6.0×10^{-3} 、水素イオン濃度: $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

2-2 電離平衡 I & II 出典;京都大学+金沢大学

I
問1、2 1価の弱酸の電離度や水素イオン濃度の計算は定番ですね。

酢酸(acetic acid)について

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.500}} = 6.0 \times 10^{-3} \quad [H^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.500} = 3.00 \times 10^{-3}$$

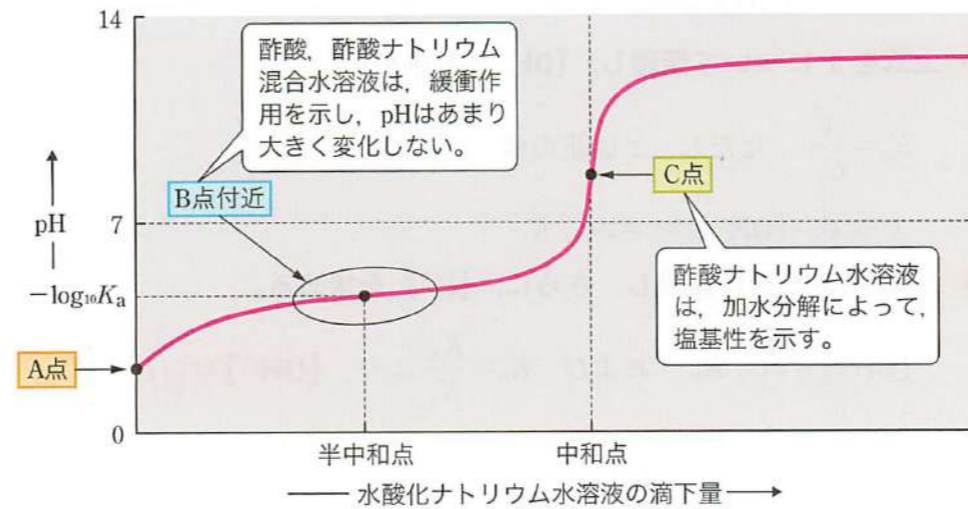
電離度: 6.0×10^{-3} 、水素イオン濃度: $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (mol/L)

■ CH₃COOH—NaOH 滴定曲線

B点付近：酢酸，酢酸ナトリウム混合水溶液
 酢酸の濃度を C_a mol/L とし，酢酸ナトリウムの濃度を C_s mol/L とすると，この混合水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ および pH は次のように表される。

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a, \quad \text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{C_a}{C_s} K_a \right)$$

ただし， K_a は酢酸の電離定数である。



A点：酢酸水溶液
 濃度を C mol/L とすると，酢酸水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ は次のように表される。

$$[H^+] = \sqrt{CK_a}$$

すなわち pH は，

$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{CK_a}$$

によって求められる。

ただし， K_a は酢酸の電離定数である。ちなみに，酢酸の電離度は，次のように表される。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

C点：酢酸ナトリウム水溶液
 濃度を C_s' mol/L とすると，酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ は次のように表される（ただし，水溶液の液性は塩基性）。

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s'}}$$

すなわち pH は，

$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s'}}$$

によって求められる。

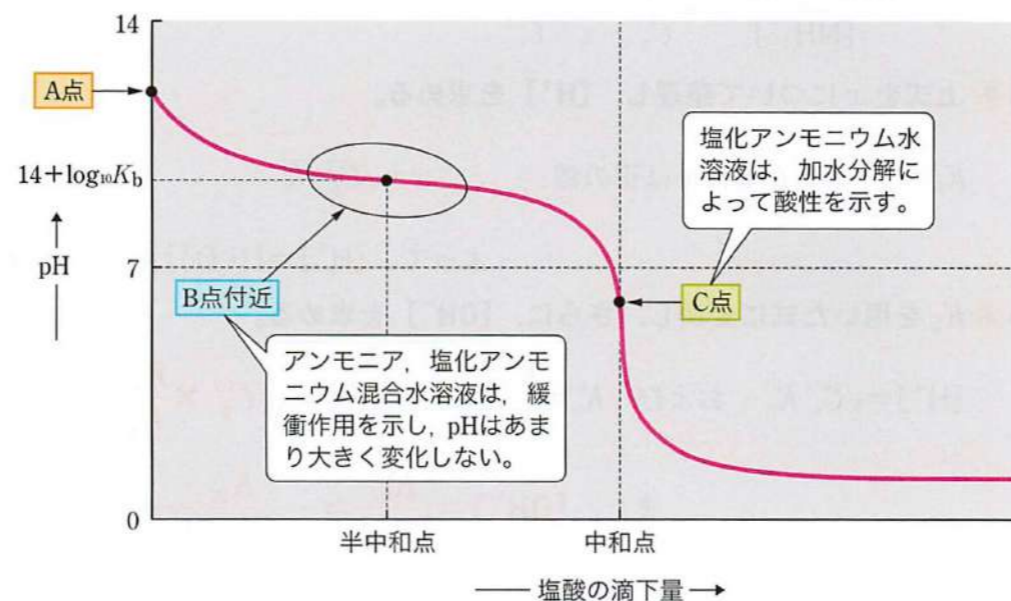
ただし， K_a は酢酸の電離定数， K_w は水のイオン積である。

■ NH₃-HCl 滴定曲線

B点付近：アンモニア、塩化アンモニウム混合水溶液
 アンモニアの濃度を C_b mol/L とし、塩化アンモニウムの濃度を C_s mol/L とすると、この混合水溶液の水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ および pH (25°C) は次のように表される。

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b}{C_s} K_b, \quad \text{pH} = 14 + \log_{10} \left(\frac{C_b}{C_s} K_b \right)$$

ただし、 K_b はアンモニアの電離定数である。



A点：アンモニア水
 濃度を C mol/L とすると、アンモニア水の水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は次のように表される。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b}$$

すなわち pH (25°C) は、

$$\text{pH} = 14 + \log_{10} \sqrt{CK_b}$$

によって求められる。

ただし、 K_b はアンモニアの電離定数である。ちなみに、アンモニアの電離度は、次のように表される。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

C点：塩化アンモニウム水溶液
 濃度を C_s' mol/L とすると、塩化アンモニウム水溶液の水酸化物イオン濃度は次のように表される (ただし、水溶液の液性は酸性)。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_b K_W}{C_s'}}$$

すなわち pH (25°C) は、

$$\text{pH} = 14 + \log_{10} \sqrt{\frac{K_b K_W}{C_s'}}$$

によって求められる。

ただし、 K_b はアンモニアの電離定数、 K_W は水のイオン積である。

酢酸

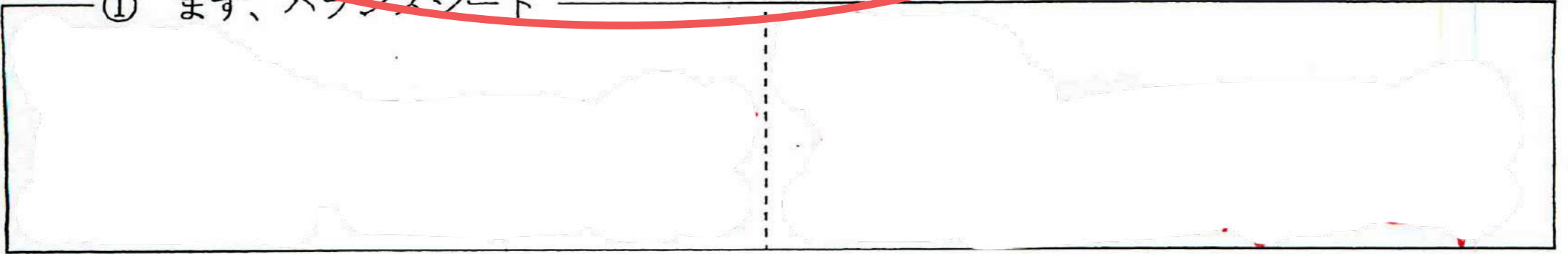
Acetic Acid

ギ酸

Formic Acid

問2

① まず、バランスシート



酢酸
Acetic Acid

ギ酸
Formic Acid

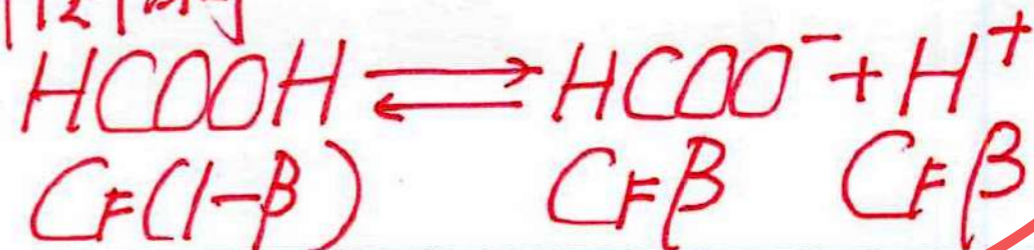
問2

① まず、バランスシート

平衡時



平衡時



② 次に、化学平衡の法則

...I式

...II式

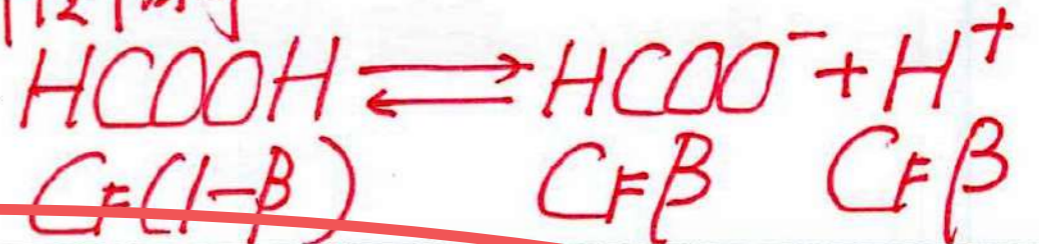
問2

① まず、バランスシート

平衡時



平衡時



② 次に、化学平衡の法則

$$K_A = \frac{C_A\alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_A(1-\alpha)}$$

$$K_F = \frac{C_F\beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_F(1-\beta)}$$

...I式

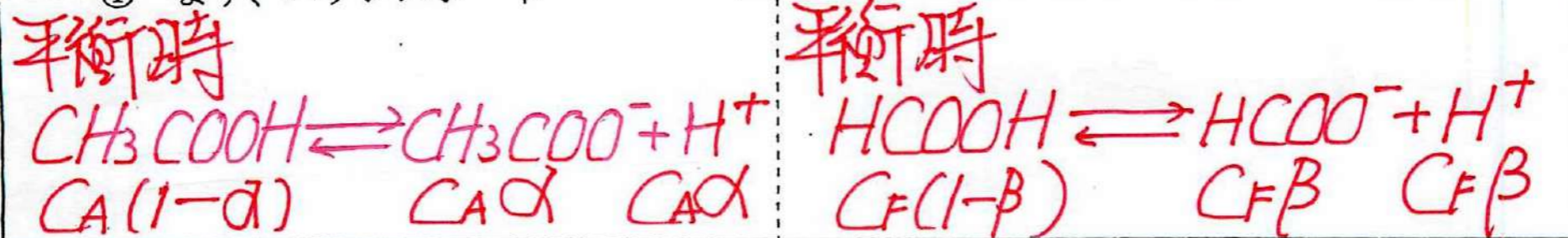
...II式

③ 次いで、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

...III式

問2

① まず、バランスシート



② 次に、化学平衡の法則

$K_A = \frac{C_A\alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_A(1-\alpha)}$	$K_F = \frac{C_F\beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_F(1-\beta)}$
$\doteq \alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)$	$\doteq \beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)$
... I 式	... II 式

③ 次に、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

問題文中に『弱酸の電離度は1より十分小さいものとする』とある。

なくとも、後ほど検証すればよい。

酢酸
Acetic Acid

ギ酸
Formic Acid

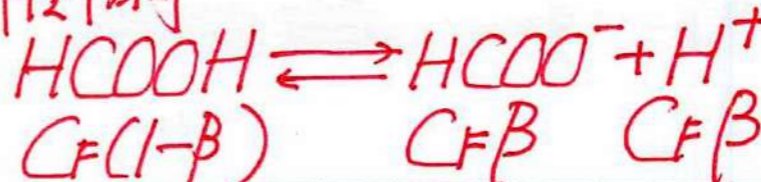
問2

① まず、バランスシート

平衡時



平衡時



② 次に、化学平衡の法則

$$K_A = \frac{C_A\alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_A(1-\alpha)}$$
$$\doteq \alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)$$

... I式

$$K_F = \frac{C_F\beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_F(1-\beta)}$$
$$\doteq \beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)$$

... II式

③ 次に、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

II式 ÷ I式

$$\frac{K_F}{K_A} = \frac{\beta}{\alpha}$$

... III式

④ 電離度 α の計算

解答: $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

解答: $\beta = 4.2 \times 10^{-2}$

酢酸
Acetic Acid

ギ酸
Formic Acid

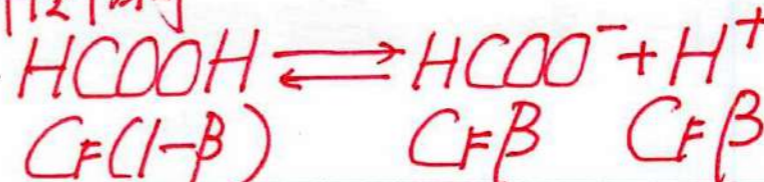
問2

① まず、バランスシート

平衡時



平衡時



② 次に、化学平衡の法則

$$K_A = \frac{C_A\alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_A(1-\alpha)}$$
$$\doteq \alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)$$

...I式

$$K_F = \frac{C_F\beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_F(1-\beta)}$$
$$\doteq \beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)$$

...II式

③ 次いで、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

II式 ÷ I式

$$\frac{K_F}{K_A} = \frac{\beta}{\alpha}$$

すなわち、 $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 10 \Rightarrow \beta = 10\alpha$

...III式

④ 電離度 α の計算

解答: $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

解答: $\beta = 4.2 \times 10^{-2}$

② 次に、化学平衡の法則

$$K_A = \frac{C_A \alpha \times (C_A \alpha + C_F \beta)}{C_A (1 - \alpha)}$$
$$\doteq \alpha \times (C_A \alpha + C_F \beta)$$

... I 式

③ 次に、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

II 式 ÷ I 式

$$\frac{K_F}{K_A} = \frac{\beta}{\alpha}$$

代入、 $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 10 \Rightarrow \beta = 10\alpha$

... III 式

④ 電離度 α の計算

III 式を I 式に代入

$$K_A = (C_A + 10C_F) \alpha^2$$
$$\therefore \alpha = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-3}$$

解答: $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

近似の検証終了! 

解答: $\beta = 4.2 \times 10^{-2}$

⑤ 水素イオン濃度 $[H^+]$ の計算

解答: $[H^+] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

③ 次いで、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

$$\frac{K_F}{K_A} = \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{すなわち、} \frac{\beta}{\alpha} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 10 \Rightarrow \beta = 10\alpha$$

…III式

④ 電離度 α の計算

III式をI式に代入

$$K_A = (C_A + 10C_F)\alpha^2$$
$$\therefore \alpha = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-3}$$

解答: $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

$$\beta = 10\alpha = 4.2 \times 10^{-2}$$

近似の検証終了! ♥

解答: $\beta = 4.2 \times 10^{-2}$

⑤ 水素イオン濃度 $[H^+]$ の計算

解答: $[H^+] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

③ 次いで、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

$$\frac{K_F}{K_A} = \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{すなわち、} \frac{\beta}{\alpha} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 10 \Rightarrow \beta = 10\alpha$$

…Ⅲ式

④ 電離度 α の計算

Ⅲ式をⅠ式に代入

$$K_A = (C_A + 10C_F)\alpha^2$$
$$\therefore \alpha = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-3}$$

解答: $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

$$\beta = 10\alpha = 4.2 \times 10^{-2}$$

解答: $\beta = 4.2 \times 10^{-2}$

⑤ 水素イオン濃度 $[H^+]$ の計算

$$[H^+] = C_A\alpha + C_F\beta = 4.2 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

解答: $[H^+] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

再掲

酢酸
Acetic Acid

ギ酸
Formic Acid

問2

① まず、バランスシート

平衡時



平衡時



② 次に、化学平衡の法則

$$K_A = \frac{C_A\alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_A(1-\alpha)}$$

$$\doteq \alpha \times (C_A\alpha + C_F\beta)$$

... I 式

$$K_F = \frac{C_F\beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)}{C_F(1-\beta)}$$

$$\doteq \beta \times (C_A\alpha + C_F\beta)$$

... II 式

③ 次に、それらを整理する。代入できる数値も代入しよう。

II式 ÷ I式

$$\frac{K_F}{K_A} = \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{すなわち} \quad \frac{\beta}{\alpha} = \frac{1.8 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 10 \quad \Rightarrow \quad \beta = 10\alpha$$

... III 式

④ 電離度 α の計算

III式をI式に代入

$$K_A = (C_A + 10C_F)\alpha^2$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-3}$$

解答: $\alpha = 4.2 \times 10^{-3}$

$$\beta = 10\alpha = 4.2 \times 10^{-2}$$

解答: $\beta = 4.2 \times 10^{-2}$

⑤ 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の計算

$$[\text{H}^+] = C_A\alpha + C_F\beta = 4.2 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

解答: $[\text{H}^+] = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

一般的な解法

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

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$



第1電離の考察において
第2電離を無視すると、
 $[H^+] = [HCO_3^-]$

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

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_1[H_2CO_3]}$$

一般的な解法

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

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$



第1電離の考察において
第2電離を無視すると、
 $[H^+] = [HCO_3^-]$

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

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_1[H_2CO_3]}$$

本題の場合

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

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

物質収支、電荷バランス
水のイオン積など...

近似



物質収支

実は当たり前のこと♥



$X \text{ mol}$



水中に溶かす。



$a \text{ mol}$



$b \text{ mol}$



$c \text{ mol}$



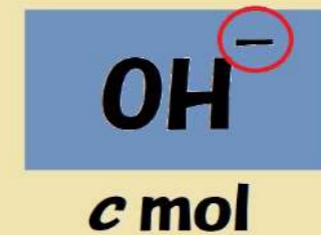
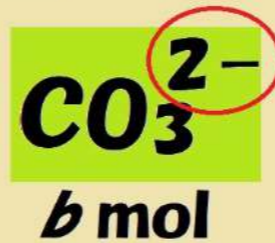
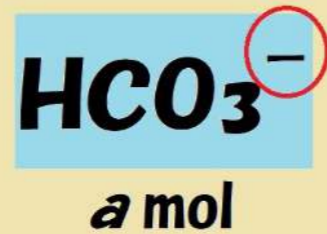
$d \text{ mol}$

化合物やイオンの形がどのように変わっても
炭素原子Cの数(物質質量)に変わりはない!

$$X = a + b + c + d$$

電荷バランス

実は当たり前のこと♥



$$a + 2b + c = d$$

負の電荷の合計 正の電荷の合計

ちなみに、最初の5行は
単なるヘンリーの法則！
本題では、溶解したCO₂
はすべてH₂CO₃となり、
[H₂CO₃]は一定値。

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

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_1 [H_2CO_3]}$$

本題の場合

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

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

物質収支、電荷バランス
水のイオン積など...

近似

II

[step 1] 1~5行目『大気中の二酸化炭素は~ H_2CO_3 が存在する。』

① 題意を整理してみよう。気体の溶解とくれば、ヘンリーの法則ですね。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = kP \quad k = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P} = 3.0 \times 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{Pa}} \right)$$

II

[step 1] 1~5行目『大気中の二酸化炭素は~H₂CO₃が存在する。』

① 題意を整理してみよう。気体の溶解とくれば、ヘンリーの法則ですね。

$$[H_2CO_3] = k_H P \quad k_H = \frac{[H_2CO_3]}{P} = 3.0 \times 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{Pa}} \right)$$

② では、実際に計算してみましょう。

$$[H_2CO_3] = k_H P = 3.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^5 \times \frac{0.032}{100} = 9.60 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

ア の解答: 9.6×10^{-6}

[step2] 6~17行目『雨滴中に溶けている H_2CO_3 の一部は、 $\sim [\text{H}^+] =$ 』

① 第一電離の化学平衡の法則

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

...I式

→ $[\text{HCO}_3^-] =$

の解答;上記

② 第二電離の化学平衡の法則

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

...II式

→ $[\text{CO}_3^{2-}] =$

の解答;上記

[step2] 6~17行目『雨滴中に溶けている H_2CO_3 の一部は、 $[\text{H}^+] =$ 』

① 第一電離の化学平衡の法則

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

... I 式

$$\rightarrow [\text{HCO}_3^-] =$$

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

の解答; 上記

② 第二電離の化学平衡の法則

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

... II 式

$$\rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] =$$

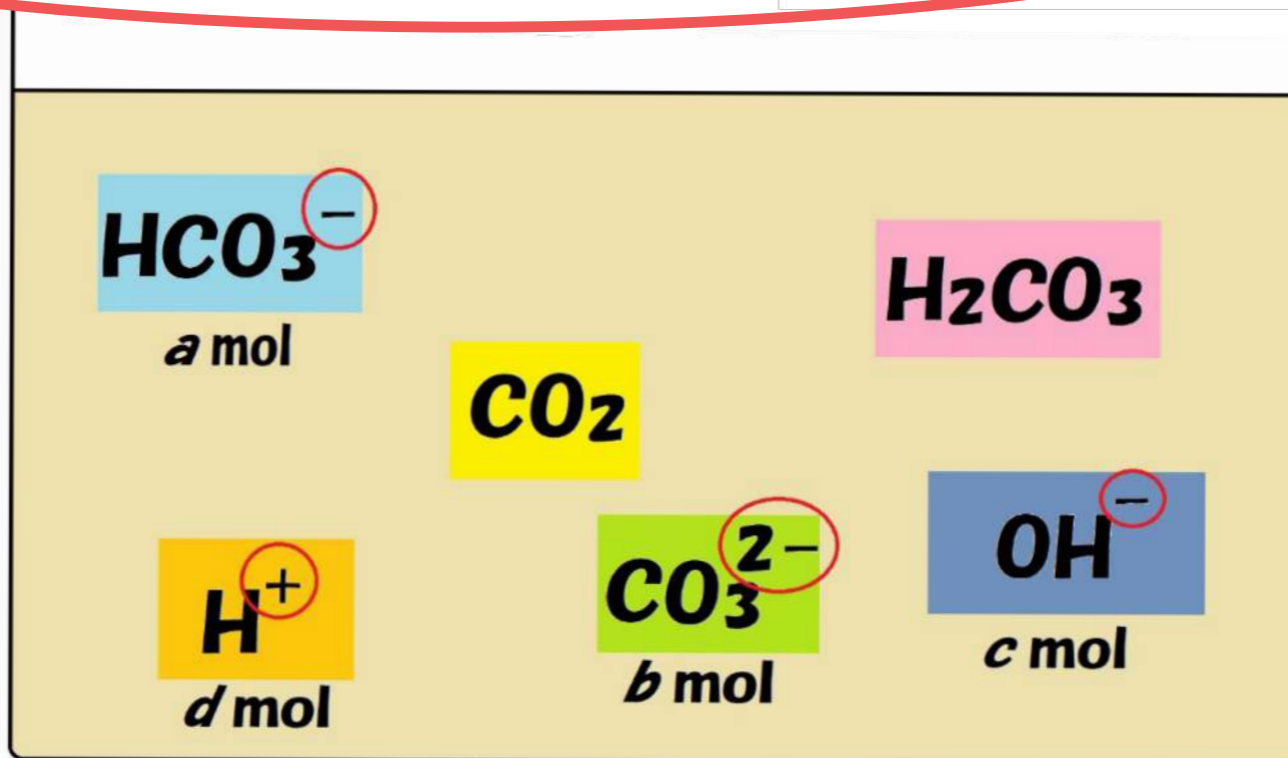
$$\frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

の解答; 上記

③ 溶液内の電荷均衡（電気的中性条件）を考えよう。



は の解答; 上記 ... III 式



$$a + 2b + c = d$$

負の電荷の合計 正の電荷の合計

無視できる。

③ 溶液内の電荷均衡（電気的中性条件）を考えよう。



は の解答;上記 ...III式

[step3] 18~21行目 『二酸化炭素が溶け込んだ~表すことができる。』

① $[H^+]$ と $[OH^-]$ の大小関係は？



無視できる。

無視できる。

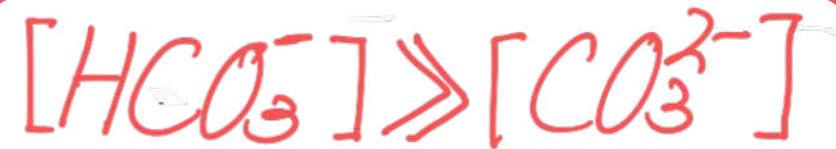
③ 溶液内の電荷均衡（電気的中性条件）を考えよう。



は の解答: 上記 ... III式

[step3] 18~21行目 『二酸化炭素が溶け込んだ~表すことができる。』

① $[H^+]$ と $[OH^-]$ の大小関係は?



② $[HCO_3^-]$ と $[CO_3^{2-}]$ の大小関係は? ただし, $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

II式より $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{k_2}{[H^+]} < \frac{5.5 \times 10^{-11}}{1.0 \times 10^{-7}} = 5.5 \times 10^{-4}$

イ の解答: 5.5×10^{-4}

無視できる。

無視できる。

③ 溶液内の電荷均衡 (電気的中性条件) を考えよう。



は の解答: 上記 ... III式

[step3] 18~21行目 『二酸化炭素が溶け込んだ~表すことができる。』

① $[H^+]$ と $[OH^-]$ の大小関係は?



② $[HCO_3^-]$ と $[CO_3^{2-}]$ の大小関係は? ただし, $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

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

イ の解答: 5.5×10^{-4}

③ 以上の関係と III式、I式より $[H^+]$ を求めると?

III式に①、②を代入すると $[H^+] = [HCO_3^-]$ と近似できる。

① 第一電離の化学平衡の法則

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

... | 式

③ 以上の関係とⅢ式、Ⅰ式より $[H^+]$ を求めると？

Ⅲ式に①、②を代入すると $[H^+] = [HCO_3^-]$ と仮定できる。

$$\text{Ⅰ式より } K_1 = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]} \therefore [H^+] = \sqrt{K_1 [H_2CO_3]}$$

一般的な解法

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

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$



第1電離の考察において
第2電離を無視すると、
 $[H^+] = [HCO_3^-]$

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

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_1 [H_2CO_3]}$$

本題の場合

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

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

物質収支、電荷バランス
水のイオン積など...



近似

③ 以上の関係とⅢ式、Ⅰ式より $[H^+]$ を求めると？

Ⅲ式に①、②を代入すると $[H^+] = [HCO_3^-]$ と仮定してよい。

Ⅰ式より $K_1 = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]} \therefore [H^+] = \sqrt{K_1 [H_2CO_3]}$

④ では、 $[H^+]$ と pH を計算してみよう。

$[H^+] = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 9.6 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$, $pH = -\log_{10}(2 \times 10^{-6}) = 5.70$

ウ の解答: 2.0×10^{-6} 、エ の解答: 5.7

再掲

[step2] 6~17行目 『雨滴中に溶けている H_2CO_3 の一部は、 $\sim [H^+] =$ は 』

① 第一電離の化学平衡の法則

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \dots \text{I式}$$

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

い の解答: 上記

② 第二電離の化学平衡の法則

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \dots \text{II式}$$

$\rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[H^+]}$

ろ の解答: 上記

③ 溶液内の電荷均衡 (電気的中性条件) を考えよう。

$$[H^+] - [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] = 0$$

無視 は の解答: 上記 *無視* ろ の解答: 上記

... III式

[step3] 18~21行目 『二酸化炭素が溶け込んだ~表すことができる。』

① $[H^+]$ と $[OH^-]$ の大小関係は?

酸性なので $[H^+] \gg [OH^-]$ $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$

② $[HCO_3^-]$ と $[CO_3^{2-}]$ の大小関係は? ただし, $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

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

イ の解答: 5.5×10^{-4}

③ 以上の関係と III式、I式より $[H^+]$ を求めると?

III式に①、②を表すすると $[H^+] = [HCO_3^-]$ と仮定してよい。

I式より $K_1 = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]} \therefore [H^+] = \sqrt{K_1 [H_2CO_3]}$

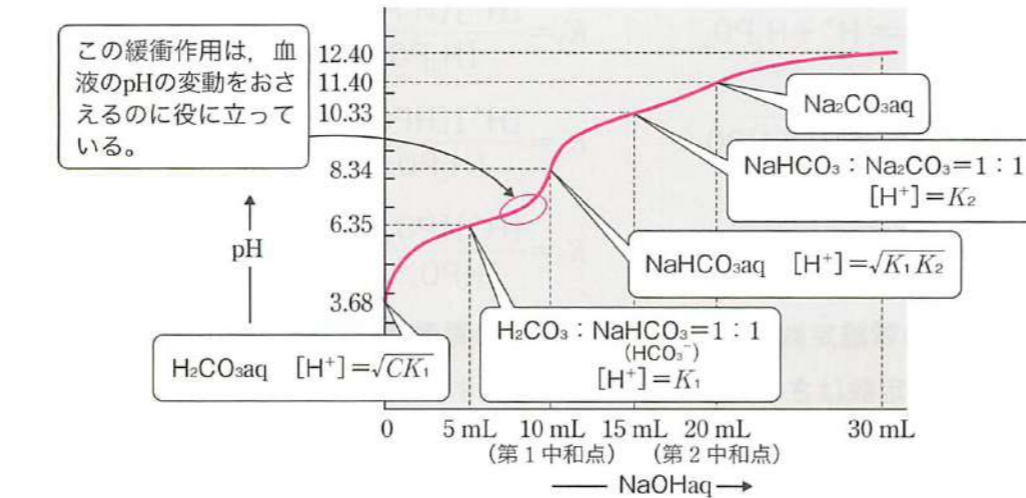
④ では、 $[H^+]$ と pH を計算してみよう。

$[H^+] = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 9.6 \times 10^{-6}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$, $pH = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-6}) = 5.70$

ウ の解答: 2.0×10^{-6} , エ の解答: 5.7



炭酸水の滴定曲線と緩衝作用 次の図は、0.1 mol/L の $\text{H}_2\text{CO}_3\text{aq}$ 10 mL に、0.1 mol/L の NaOHaq を加えていったときの滴定曲線です。赤枠の付近 (炭酸-炭酸水素イオン混合水溶液) に注目すると、 $\text{pH}=7.5$ 前後で pH が緩やかに変化している様子 (緩衝作用) が確認できますね。この $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$ 混合液の緩衝作用は、血液の pH の変動をおさえることに役に立っています。



上図については、次のような計算式を用いて作図しました。

★混合比が 1 : 1 である、 H_2CO_3 と $\text{NaHCO}_3(\text{HCO}_3^-)$ の混合水溶液の $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$ とみなすと、①式より、

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

★混合比が 1 : 1 である、 $\text{NaHCO}_3(\text{HCO}_3^-)$ と $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{CO}_3^{2-})$ の混合水溶液の $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$ とみなすと、②式より、

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

★ $\text{NaHCO}_3(\text{HCO}_3^-)$ 水溶液の $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$ ($\ll [\text{HCO}_3^-]$) とみなすと、①式×②式より、

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = [\text{H}^+]^2$$

よって $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$

となります。なお、上記のようにみなした (近似した) 根拠は、p415 のリン酸水溶液の滴定曲線についての解説で述べる根拠と、基本的に同一です。