

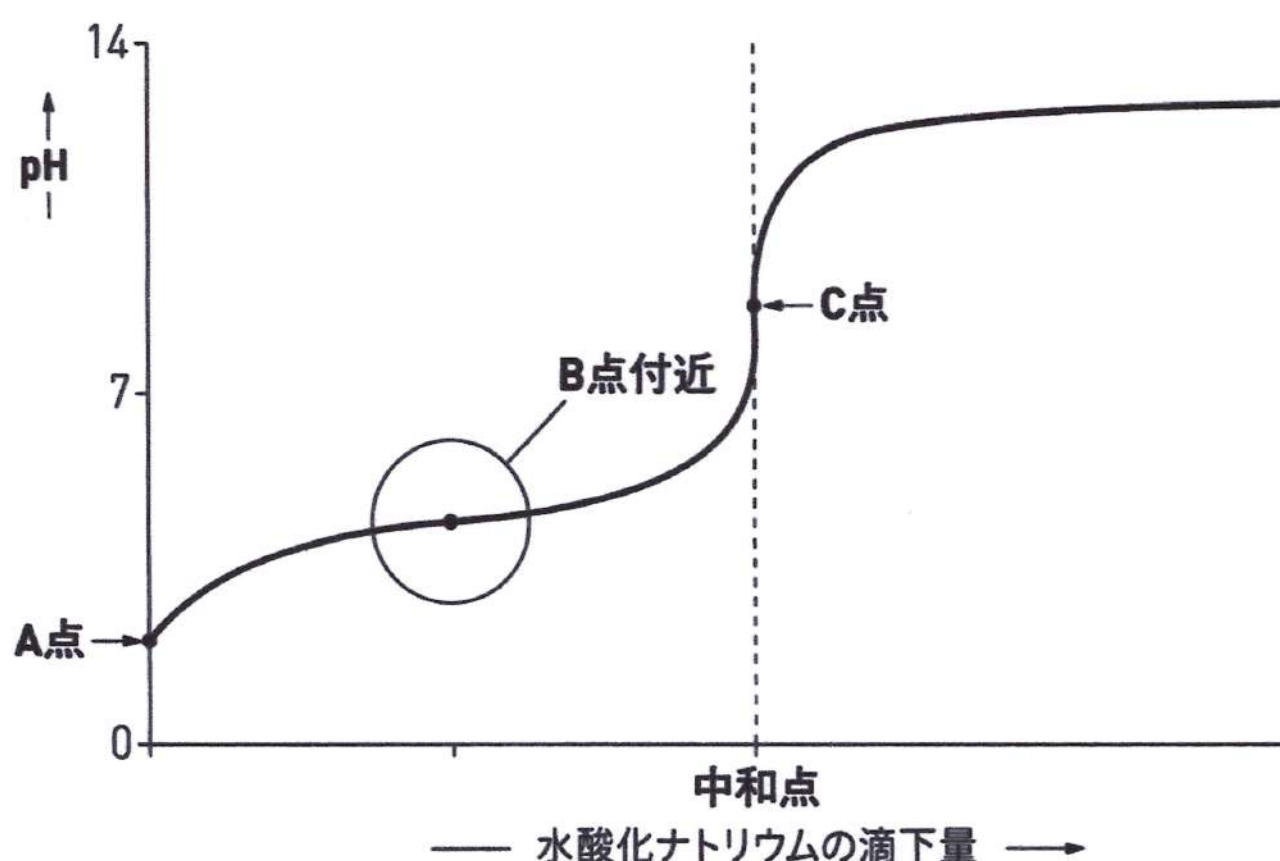
「酢酸と酢酸の塩の水溶液」で必要な知識

〔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は次のように表される。

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a$$

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, この酢酸水溶液の水素イオン濃度は次のように表される。

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

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 x (mol/L) とすると, この酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度は次のように表される。

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}}$$

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。

【酢酸-NaOH滴定曲線 I】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

(バランスシート)			
	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
電離前	C		0
電離	$-x$		$+x$
平衡時	$C-x(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$

『次に、平衡定数の式を書こう』

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

step2 式への代入 I 式に平衡時の文字式を当てはめると、

$$K_a = \frac{x \times x}{C-x} = \frac{x^2}{C-x} \doteq \frac{x^2}{C} \quad \dots\dots(\text{II 式})$$

濃度が極めて薄い場合を除けば、酢酸水溶液では一般に酢酸の電離度は小さく、ふつう x は C に比べて極めて小さい ($C \gg x$) ため、 $C-x \doteq C$ と近似できる。

II 式を $x(x > 0)$ について整理すると、

$$x = \sqrt{CK_a} \quad \text{よって、} [\text{H}^+] = x = \sqrt{CK_a} \quad \longleftarrow \text{導けたら、記憶しておこう！}$$

解答 $[\text{H}^+] = \sqrt{CK_a}$

【酢酸-NaOH滴定曲線 II】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H^+
電離前	C_a		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
平衡時	$C_a - x(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$

	CH_3COONa	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	Na^+
電離前	C_s		0		0
電離	$-C_s$		$+C_s$		$+C_s$
電離後	0(mol/L)		$C_s(\text{mol/L})$		$C_s(\text{mol/L})$

『次に、平衡定数の式を書こう』

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \dots\dots(\text{I 式})$$

step2 式への代入 I 式に、平衡時および電離後の値を代入

酢酸イオン CH_3COO^- については、酢酸の電離によって生じた分(x)だけではなく、酢酸ナトリウムの電離によって生じた分(C_s)を合計した上で代入する。この場合の「化学平衡の法則」は、この混合水溶液について成立しているので、合計を代入するのは当然のことである。

$$K_a = \frac{(C_s + x) \times x}{C_a - x} \doteq \frac{C_s}{C_a} x \dots\dots\dots(\text{II 式})$$

濃度が極めて薄い場合を除けば、酢酸水溶液では一般に酢酸の電離度は小さく、ふつうは x は C_s に比べて極めて小さい($C_s \gg x$)ため、 $C_s - x \doteq C_s$ と近似できる(ちなみに、この混合水溶液中では、酢酸の電離度はさらに小さい)。また、題意に C_a と C_s とはあまり大きくは離れていないとあるので、 $C_s \gg x$ でもあり、 $C_s + x \doteq C_s$ と近似できる。

II 式を x について整理すると、

$$x = \frac{C_a}{C_s} K_a \text{ よって, } [\text{H}^+] = x = \frac{C_a}{C_s} K_a \longleftarrow \text{導けたら、記憶しておこう!}$$

解答 $[\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a$

【酢酸-NaOH滴定曲線Ⅲ】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

	CH_3COONa	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	Na^+
電離前	x		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
電離後	$0(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$

	CH_3COO^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	+	OH^-
最初	x				0		0
変化量	$-y$				$+y$		$+y$
平衡時	$x-y(\text{mol/L})$				$y(\text{mol/L})$		$y(\text{mol/L})$

『次に、平衡定数の式を書こう』

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

step2 式への代入 I 式に、平衡時の値を代入

$$K_h = \frac{y \times y}{x-y} = \frac{y^2}{x-y} \doteq \frac{y^2}{x} \quad \dots\dots(\text{II 式})$$

酢酸イオンの水溶液では一般に加水分解の程度は小さく、ふつう y は x に比べて極めて小さい ($x \gg y$) ため、 $x-y \doteq x$ と近似できる。

II 式を $y(y > 0)$ について整理すると、 $y = \sqrt{xK_h}$

よって、水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は、 $[\text{OH}^-] = y = \sqrt{xK_h}$ となるので、水素イオン濃度は、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ であるから、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{xK_h}} = \sqrt{\frac{K_w^2}{xK_h}} \quad \dots\dots(\text{III 式})$$

step3 式の変形

しかし、題意では、 $[H^+]$ を、 x と K_a , K_w を用いて表すことを求めている。

そこで、 K_h を K_a と K_w とで表す必要がある。

ここで、 K_h を K_a と K_w とで表してみよう。

酢酸イオンの加水分解について、化学平衡の法則を式で表すと、

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad \dots\dots (I \text{ 式})$$

であった。I 式の分母・分子に $[H^+]$ を掛け、整理してみると、

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{[OH^-][H^+]}{\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}} = \frac{K_w}{K_a}$$

上記のように、 $K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \dots\dots (IV \text{ 式})$ という関係が得られる。

III 式に IV 式を代入すると、求める水素イオン濃度 $[H^+]$ は、

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w^2}{xK_h}} = \sqrt{\frac{K_w^2}{x \times \frac{K_w}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w^2}{x} \times \frac{K_a}{K_w}} = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}}$$

解答 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}}$

← 導いたら、
記憶しておこう！

【緩衝液 I】

問1

step1 実験aの内容について

50.0 mL, すなわち $0.20 \times \frac{50.0}{1000} = 0.010(\text{mol})$ の NaOH を加えた。

	CH_3COOH	$+$	NaOH	$\longrightarrow$	CH_3COONa	$+$	H_2O
反応前	0.020		0.010		0		
反応量	-0.010		-0.010		+0.010		
反応後	0.010 mol		0 mol		0.010 mol		

0.010 mol の酢酸と 0.010 mol の酢酸ナトリウムが、
ほぼ $50.0 + 50.0 = 100.0(\text{mL})$ の溶液中に溶解していることになるので、
よって、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0.010}{\frac{100.0}{1000}} = 0.10(\text{mol/L})$

step2 情報の整理

「酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液」に関する問題である。

よって、 $[\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a$ を用いればよい。

また、
酢酸の濃度： $C_a = 0.10(\text{mol/L})$
酢酸ナトリウムの濃度： $C_s = 0.10(\text{mol/L})$
酢酸の電離定数： $K_a = 2.8 \times 10^{-5}(\text{mol/L})$ である。

step3 式への代入

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

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.8 \times 10^{-5}) = 5 - 0.45 = 4.55 \quad \leftarrow \text{問1の答}$$

【緩衝液 I】

問2

step1 実験bの内容について

$50.0 + 10.0 = 60.0(\text{mL})$, $0.20 \times \frac{60.0}{1000} = 0.012(\text{mol})$ の NaOH を加えた。

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow$		$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
反応前	0.020	0.012	0
反応量	-0.012	-0.012	+0.012
反応後	0.008 mol	0 mol	0.012 mol

0.008 mol の酢酸と 0.012 mol の酢酸ナトリウムが、
 ほぼ $50.0 + 60.0 = 110.0$ (mL) の溶液中に溶解していることになるので、

$$\text{よって, } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.008}{\frac{110.0}{1000}} = \frac{8}{110.0} (\text{mol/L})$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0.012}{\frac{110.0}{1000}} = \frac{12}{110.0} (\text{mol/L})$$

step2 情報の整理

「酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液」に関する問題である。

よって, $[\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a$ を用いればよい。

また, $\text{酢酸の濃度: } C_a = \frac{8}{110.0} (\text{mol/L})$
 $\text{酢酸ナトリウムの濃度: } C_s = \frac{12}{110.0} (\text{mol/L})$ である。
 $\text{酢酸の電離定数: } K_a = 2.8 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$

step3 式への代入

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a = \frac{\frac{8}{110.0}}{\frac{12}{110.0}} \times 2.8 \times 10^{-5} = 1.86 \times 10^{-5} \approx 1.9 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (1.9 \times 10^{-5}) = 5 - 0.28 = 4.72$$

生徒 「実験 a の結果(酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液)に対して、ずいぶん
 と水酸化ナトリウム(塩基)を加えたので、pH の値はかなり大きくなる
 だろうと思いました(実験 b と同一内容の実験を純水に対して行くと、
 pH の値は 12 を超える)。しかし、実際には、あまり大きく変化しない
 のですね」

先生 「^{かんしょう}緩衝作用だよ。酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液は、代表的な緩衝液
 (緩衝溶液)のひとつなんだ」

解答 問 1 4.6 問 2 (イ)

【緩衝液 II】

step1 情報の整理

典型的な「酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液」に関する問題である。

よって、 $[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a$ を用いればよい。

『水溶液の pH を 5.00 に調節』とあるが、これは『水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ を $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ に調節』に相当する。

$$[H^+] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$
$$\text{酢酸の電離定数: } K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

step2 式への代入

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a \quad \text{より,} \quad 1.00 \times 10^{-5} = \frac{C_a}{C_s} \times 1.80 \times 10^{-5}$$

$$\frac{C_s}{C_a} = 1.80 \quad \text{すなわち, } C_a : C_s = 1 : 1.80 \quad \text{である。}$$

解答 1.8

【塩の水溶液】

step1 題意の水溶液について

問の文頭に記された 0.20 mol/L の酢酸水溶液 20 mL 中には、酢酸は $0.20 \times \frac{20}{1000} = 4.0 \times 10^{-3} (\text{mol})$ 存在している。これをちょうど中和するために、 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が $v(\text{mL})$ 必要だとおくと、 $0.10 \times \frac{v}{1000} = 4.0 \times 10^{-3}$ より、 $v = 40 (\text{mL})$ と求められる。つまり、

	CH_3COOH	$+$	NaOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COONa	$+$	H_2O
反応前	4.0×10^{-3}		4.0×10^{-3}		0		
反応量	-4.0×10^{-3}		-4.0×10^{-3}		$+4.0 \times 10^{-3}$		
反応後	0 mol		0 mol		$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$		

という量的な関係の結果、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の酢酸ナトリウムが、ほぼ $20 + 40 = 60 (\text{mL})$ の溶液中に溶解していることになる。

$$\text{題意の水溶液の濃度} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{4.0 \times 10^{-3}}{\frac{60}{1000}} = \frac{1}{15} (\text{mol/L})$$

step2 情報の整理

典型的な「酢酸ナトリウム水溶液」に関する問題である。

よって、 $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}}$ を用いればよい。

また、
酢酸ナトリウムの濃度 : $x = \frac{1}{15} (\text{mol/L})$
酢酸の電離定数 : $K_a = 1.8 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$
水のイオン積 : $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol}^2/\text{L}^2)$
である。

step3 式への代入

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}}{\frac{1}{15}}} = \sqrt{27 \times 10^{-19}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \sqrt{27 \times 10^{-19}} = -\frac{1}{2} (3 \log_{10} 3 - 19) = 8.78$$

解答 8.8

【弱酸の混合水溶液】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

ギ酸と酢酸の濃度は、混合前には $2C(\text{mol/L})$ と $2.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であったが、等体積混合によって、それぞれ半分になる。よって、ギ酸と酢酸の混合後の濃度は、 $C(\text{mol/L})$ と $1.10 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であることに注意しよう。

また、混合水溶液の水素イオン濃度は $2.80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であるが、これはどちら(ギ酸と酢酸)のバランスシートにおいても共通である。

(ギ酸のバランスシート)

	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$		
最初	C	0	0
電離	$-x$	$+x$	$+x$
平衡時	$C-x$	x	$2.80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

(酢酸のバランスシート)

	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$		
最初	1.10×10^{-4}	0	0
電離	$-y$	$+y$	$+y$
平衡時	$1.10 \times 10^{-4} - y$	y	$2.80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

『次に、平衡定数の式を書こう』

ギ酸についての平衡定数の式

$$K_{\text{ギ酸}} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

酢酸についての平衡定数の式

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

step2 式への代入

ギ酸について

$$2.80 \times 10^{-4} = \frac{x \times 2.80 \times 10^{-4}}{C-x} \quad \dots\dots \text{I 式}$$

酢酸について

$$2.80 \times 10^{-5} = \frac{y \times 2.80 \times 10^{-4}}{1.10 \times 10^{-4} - y} \quad \dots\dots \text{II 式}$$

ただし、題意(『混合後の水溶液のギ酸イオンと酢酸イオンの濃度の和は水素イオン濃度に等しい』)より、

$$x+y=2.80 \times 10^{-4} \quad \dots\dots \text{III 式}$$

I 式～III 式を連立して解くと、

II 式より、 $y=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ← 問1の答

さらに、III 式より、 $x=2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

さらに、I 式より、 $C=5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ← 問2の答

解答 問1 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 問2 $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

【弱酸の混合水溶液②】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

—(酢酸(RCOOH とおく)のバランスシート)—

	$\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$	
電離前	0.20	0 (mol/L)
電離	$-0.20a$	$+0.20a$ (mol/L)
平衡時	$0.20(1-a)$	$0.20a$ (mol/L)

—酪酸(R'COOH とおく)のバランスシート)—

	$\text{R'COOH} \rightleftharpoons \text{R'COO}^- + \text{H}^+$	
電離前	0.10	0 (mol/L)
電離	$-0.10b$	$+0.10b$ (mol/L)
平衡時	$0.10(1-b)$	$0.10b$ (mol/L)

『次に、平衡定数の式を書こう』

酢酸(RCOOH)について

$$K_{\text{AC}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

酪酸(R'COOH)について

$$K_{\text{BU}} = \frac{[\text{R'COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R'COOH}]}$$

step2 式への代入

酢酸について……①

$$K_{\text{AC}} = \frac{0.20a \times (0.20a + 0.10b)}{0.20(1-a)}$$

同一水溶液中に存在する酪酸の H^+ も考慮する。

$$K_{\text{AC}} = \frac{0.20a \times (0.20a + 0.10b)}{0.20(1-a)} = \frac{0.20a^2 + 0.10ab}{1-a} \quad \leftarrow \text{問1の答}$$

酪酸について……②

$$K_{\text{BU}} = \frac{0.10b \times (0.20a + 0.10b)}{0.10(1-b)}$$

同一水溶液中に存在する酢酸の H^+ も考慮する。

$$K_{\text{BU}} = \frac{0.10b \times (0.20a + 0.10b)}{0.10(1-b)} = \frac{0.10b^2 + 0.20ab}{1-b}$$

ここ以降は数学(式変形、数値計算)にすぎない。

step3 問2(問3のヒント)について

上述の関係式 $\left[\begin{array}{l} K_{AC} = \frac{0.20a \times (0.20a + 0.10b)}{0.20(1-a)} \dots\dots ① \\ K_{BU} = \frac{0.10b \times (0.20a + 0.10b)}{0.10(1-b)} \dots\dots ② \end{array} \right]$ より

$$\frac{①}{②} = \frac{K_{AC}}{K_{BU}} = \frac{0.20a}{0.20(1-a)} \times \frac{0.10(1-b)}{0.10b} = \frac{a(1-b)}{b(1-a)} \quad \text{となるが,}$$

題意より, a, b が 1 に比べ十分に小さいとすると, $1-a \doteq 1, 1-b \doteq 1$

とみなせるので, $\frac{K_{AC}}{K_{BU}} = \frac{a}{b}$ すなわち, $\frac{a}{b} = \frac{K_{AC}}{K_{BU}}$ ← 問2の答

$$\text{具体的には, } \frac{a}{b} = \frac{K_{AC}}{K_{BU}} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{1.51 \times 10^{-5}} = \frac{1.75}{1.51} \dots\dots ③$$

step4 問3(問4, 5のヒント)について

ここまでの情報 $\left[\begin{array}{l} K_{AC} = \frac{0.20a \times (0.20a + 0.10b)}{0.20(1-a)} \\ \quad \quad \quad \Downarrow 1-a \doteq 1 \\ K_{AC} \doteq 0.20a^2 + 0.10ab \\ K_{AC} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ また } \frac{a}{b} = \frac{1.75}{1.51} \end{array} \right]$ より

$$1.75 \times 10^{-5} = \left(0.20 + 0.10 \times \frac{1.51}{1.75} \right) a^2 \quad \left(a > 0, \frac{1.51}{1.75} \doteq \frac{6}{7} \right)$$

$$\text{より, } a = 7.81 \times 10^{-3} \quad \leftarrow \text{問3の答, } b = 6.73 \times 10^{-3}$$

step5 問4, 5(最終の結論)について

ここまでの情報 $\left[\begin{array}{l} [H^+] = 0.20a + 0.10b \\ a = 7.81 \times 10^{-3} \quad b = 6.73 \times 10^{-3} \end{array} \right]$ より

$$[H^+] = 2.235 \times 10^{-3} (\text{mol/L}) \doteq \sqrt{5} \times 10^{-3} (\text{mol/L}) \quad \leftarrow \text{問4の答}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(\sqrt{5} \times 10^{-3}) = -\frac{1}{2} \times \log_{10} 5 + 3 = 2.650 \quad \leftarrow \text{問5の答}$$

$$\text{解答 問1 } K_{AC} = \frac{0.20a^2 + 0.10ab}{1-a}$$

$$\text{問2 } \frac{a}{b} = \frac{K_{AC}}{K_{BU}}$$

$$\text{問3 } 7.8 \times 10^{-3}$$

$$\text{問4 } 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{問5 } 2.65$$