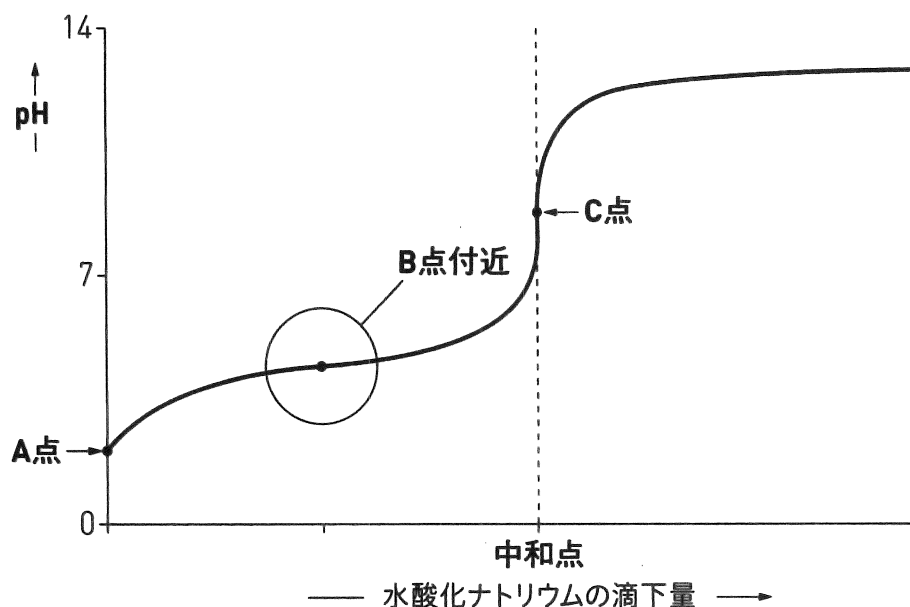


「酢酸と酢酸の塩の水溶液」で必要な知識

—[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。

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。

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。

—[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。

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)

『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 式に平衡時の文字式を当てはめると、

II 式を $x(x > 0)$ について整理すると、

$$x = \sqrt{CK_a} \quad \text{よって、}$$

← 導けたら、記憶しておこう！

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

C (mol/L) の CH_3COOH aq の pH は? 

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

K_a : 酢酸の電離定数

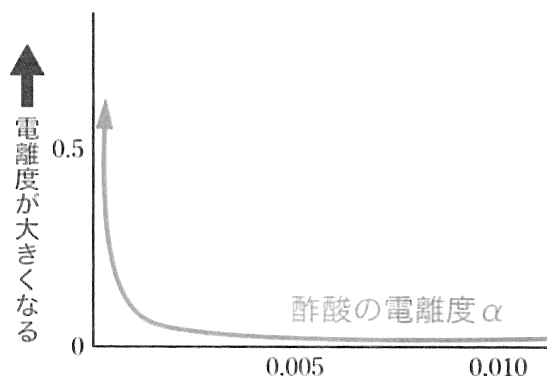
この式は、 $C \gg K_a$ のときに成立する。

400 倍より大が西家

生徒 『 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ ということは、弱酸では、濃度 C が小さくなるほど電離度 α

は大きくなるということですか?』

先生 『そういうことだね。だから、水溶液を薄めて濃度 C をかなり小さくすると、電離度 α はそれなりに大きくなり、step 2 の“電離度は 1 に比べて十分に小さい ($1 \gg \alpha$) と考えて、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなす”という近似は使えなくなるんだ』



← 濃度 (mol/L) が小さくなると

生徒 『だから、“この式は、 $C \gg K_a$ のときに成立する”というただし書きが付いていたのですね。では、もしも、酢酸水溶液をかなり薄めて、 $C \gg K_a$ が成立しなくなったら、式の誘導はどうなりますか?』

先生 『その場合には、step 2 で、 $1 - \alpha$ を 1 とみなさず、 α についての二次方程式を解いて、 α (さらには、 $[\text{H}^+]$) を求めなければいけないね』

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad \text{より、} C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0 \quad (0 < \alpha \leq 1)$$

$$\text{よって、} \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C}$$

生徒 『では、そのような問題が出題されたら、計算は随分と面倒ですね』

先生 『案外そうでもないんだ。例えば、 C を十分に薄め、 $C = K_a$ になったとすると、 $\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \times K_a}}{2K_a} = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2}$ と、簡単な計算になるよ』

【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』

『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

Ⅱ 式を x について整理すると、

$$x = \frac{C_a}{C_s} K_a \text{ よって、}$$

← 導けたら、記憶しておこう！

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

【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』

『次に、平衡定数の式を書こう』

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

step2 式への代入 I 式に、平衡時の値を代入

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、

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

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。

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

← 導けたら、
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。

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：
酢酸ナトリウムの濃度：
酢酸の電離定数：

である。

step3 式への代入

$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (2.8 \times 10^{-5}) = 5 - 0.45 = 4.55$ ← 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。

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、

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。

酢酸の濃度：

また、酢酸ナトリウムの濃度：

である。

酢酸の電離定数：

step3 式への代入

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

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」

先生 「そうですね」。しかし、実際には、あまり大きく変化しない

のですね」

先生 「かんしゅう緩衝作用だよ。

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、

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。

step2 式への代入

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a \quad \text{より,}$$

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

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、

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。

題意の水溶液の濃度 $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COONa}] =$

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：
酢酸の電離定数：
水のイオン積：

である。

step3 式への代入

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

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 $2C$ (mol/L) と 2.20×10^{-4} mol/L であったが、
よって、ギ酸と酢酸の混合後の濃度は、 C (mol/L) と 1.10×10^{-4} mol/L であることに注意しよう。
また、混合水溶液の

(ギ酸のバランスシート)

(酢酸のバランスシート)

『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

……Ⅰ式

酢酸について

……Ⅱ式

ただし、

より、

……Ⅲ式

Ⅰ式～Ⅲ式を連立して解くと、

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

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

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

解答 問1 1.0×10^{-5} mol/L 問2 5.4×10^{-4} 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)

酪酸(R'COOH とおく)のバランスシート)

『次に、平衡定数の式を書こう』

酢酸(RCOOH)について

酪酸(R'COOH)について

step2 式への代入

酢酸について……①

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

酪酸について……②

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

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

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

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, すなわち, $\longleftarrow$ 問 2 の答

具体的には, $\dots\dots ③$

step4 問3(問4, 5のヒント)について

ここまでの情報 $\left[\begin{array}{l} K_{AC} = \frac{0.20a \times (0.20a + 0.10b)}{0.20(1-a)} \\ \downarrow \end{array} \right]$ より

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

より, $a = 7.81 \times 10^{-3} \longleftarrow$ 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 $\left[\dots\dots \right]$ より

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

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

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

問 3 7.8×10^{-3} 問 4 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 問 5 2.65