

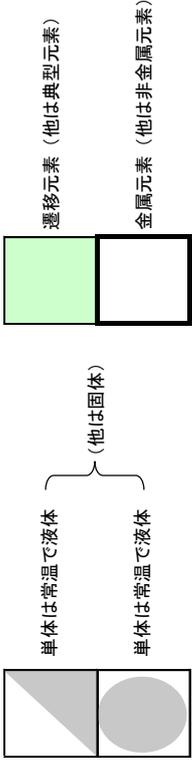


中3甲陽物理化学

～化学平衡・電離平衡～

氏名

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族
1	1H 水素 1.008												5B ホウ素 10.81	6C 炭素 12.01	7N 窒素 14.01	8O 酸素 16.00	9F フッ素 19.00	2He ヘリウム 4.003	1
2	3Li リチウム 6.941	4Be ベリリウム 9.012											13Al アルミニウム 26.98	14Si ケイ素 28.09	15P リン 30.97	16S 硫黄 32.07	17Cl 塩素 35.45	10Ne ネオン 20.18	2
3	11Na ナトリウム 22.99	12Mg マグネシウム 24.31											13Al アルミニウム 26.98	14Si ケイ素 28.09	15P リン 30.97	16S 硫黄 32.07	17Cl 塩素 35.45	18Ar アルゴン 39.95	3
4	19K カリウム 39.10	20Ca カルシウム 40.08	21Sc スカンジウム 44.96	22Ti チタン 47.87	23V バナジウム 50.94	24Cr クロム 52.00	25Mn マンガン 54.94	26Fe 鉄 55.85	27Co コバルト 58.93	28Ni ニッケル 58.69	29Cu 銅 63.55	30Zn 亜鉛 65.41	31Ga ガリウム 69.72	32Ge ケルマニウム 72.64	33As ヒ素 74.92	34Se セレン 78.96	35Br 臭素 79.90	36Kr クリプトン 83.80	4
5	37Rb ルビ등ム 85.47	38Sr ストロンチウム 87.62	39Y イットリウム 88.91	40Zr ジルコニウム 91.22	41Nb ニオブ 92.91	42Mo モリブデン 95.94	43Tc テクネチウム (99)	44Ru ルテチウム 101.1	45Rh ロジウム 102.9	46Pd パラジウム 106.4	47Ag 銀 107.9	48Cd カドミウム 112.4	49In インジウム 114.8	50Sn スズ 118.7	51Sb アンチモン 121.8	52Te テルル 127.6	53I ヨウ素 126.9	54Xe キセノン 131.3	5
6	55Cs セシウム 132.9	56Ba バリウム 137.3	57-71 ランタノイド	72Hf ハフニウム 178.5	73Ta タンタル 180.9	74W タングステン 183.8	75Re レニウム 186.2	76Os オスマニウム 190.2	77Ir イリジウム 192.2	78Pt 白金 195.1	79Au 金 197.0	80Hg 水銀 200.6	81Tl タリウム 204.4	82Pb 鉛 207.2	83Bi ビスマス 209.0	84Po ポロニウム (210)	85At アスタチン (210)	86Rn ラドン (222)	6
7	87Fr フランシウム (223)	88Ra ラジウム (226)	89-103 アクチノイド	104Rf ラファエリウム (267)	105Db ドブニウム (268)	106Sg シーボグニウム (271)	107Bh ボヘリウム (272)	108Hs ハッソニウム (277)	109Mt マイトネリウム (276)	110Ds ダームスタチウム (281)	111Rg レントゲニウム (280)								7



希ガス元素

ハロゲン元素

(Be, Li, Mgを除く)
アルカリ土類金属

(Hを除く)
アルカリ金属

■気体の性質■

○絶対温度

…-273℃を0とし、セルシウス温度と同じ間隔で目盛った温度。単位[K](ケルビン)

0K(正確には-273.15℃)をとくに絶対零度といい、これ以下の温度は存在しない。

絶対温度 T [K]とセルシウス温度 t [°C]との関係

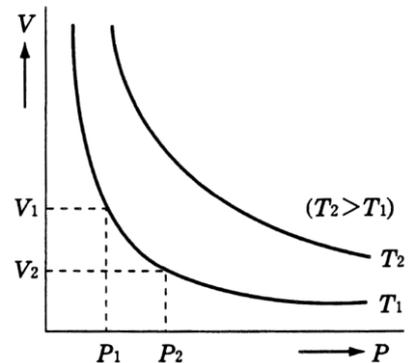
$$T = t + 273$$

○ボイルの法則

「温度が一定のとき、一定物質量の気体の体積 V は、
圧力 P に反比例する。」

$$PV = k \quad (k \text{ は温度が変わらなければ一定})$$

$$\rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

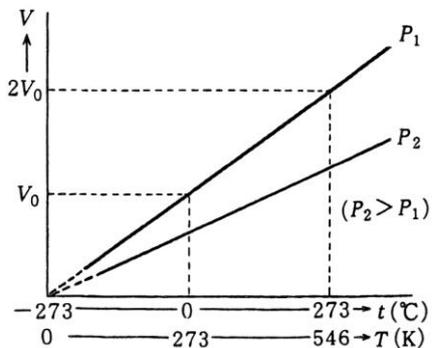


○シャルルの法則

「圧力が一定のとき、一定物質量の気体の体積 V は、
絶対温度 T [K]に比例する。」

$$\frac{V}{T} = k \quad (k \text{ は圧力が変わらなければ一定})$$

$$\rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



○ボイル・シャルルの法則

$$\frac{PV}{T} = k \quad (k \text{ は一定}) \rightarrow \boxed{\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}}$$

○気体の状態方程式

$$\boxed{PV = nRT} \quad (n[\text{mol}] : \text{物質質量}, R = 8.31 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] : \text{気体定数}) \quad \text{※単位注意}$$

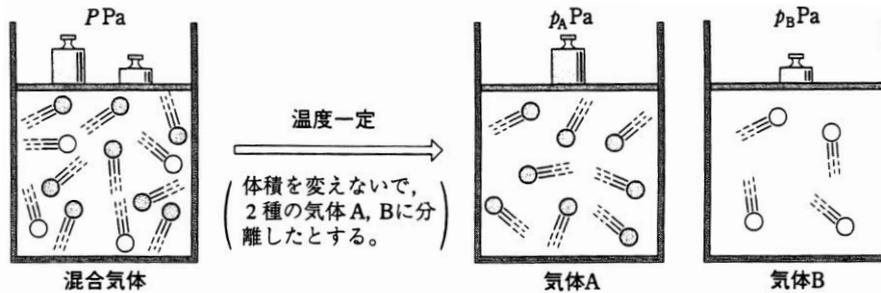
■混合気体の圧力■

○全圧と分圧

互いに化学反応しない2種の気体A, Bを混合したとき, 生じた混合気体の圧力を全圧, 各成分気体A, Bがそれぞれ単独で混合気体と同じ体積を占めたと仮定したときに示す圧力を各成分元素の分圧という。

絶対温度 T [K]で, 体積 V [L]の容器に気体Aが n_A [mol], 気体Bが n_B [mol]入っている混合気体があるとする。

混合気体: $PV = (n_A + n_B)RT$, 気体A : $p_A V = n_A RT$, 気体B : $p_B V = n_B RT$



- ドルトンの分圧の法則: $P = p_A + p_B$
- 分圧比 $p_A : p_B =$ 物質質量比 $n_A : n_B$ (同体積のとき)
- 体積比 $V_A : V_B =$ 物質質量比 $n_A : n_B$ (同圧力のとき)
- A の分圧 $p_A =$ 全圧 $P \times$ A のモル分率 $\frac{n_A}{n_A + n_B}$

(モル分率: 混合気体の総物質質量に対する成分気体A, Bの物質質量の割合)

■化学平衡■

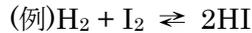
○可逆反応と不可逆反応



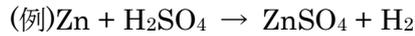
正反応 : 左辺から右辺へ向かう反応

逆反応 : 右辺から左辺へ向かう反応

可逆反応 : 条件により正反応, 逆反応いずれにも進む反応



不可逆反応 : 一方向にしか進まない反応

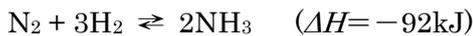
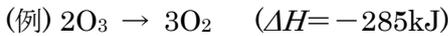


※燃焼のような反応熱の大きな反応, 気体が発生したり, 水溶液中で沈殿を生成するような反応には, 不可逆反応の例が多い。

cf. 可逆的な分解を**解離**, その割合を**解離度**という。(例) $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

○化学反応の起こる方向

化学変化の方向を決める要因 : エンタルピー増加傾向 + エントロピー増大傾向 の2点



○平衡定数

正反応と逆反応の速度が等しいときは, 反応はどちらへも進まず, みかけ上反応は止まったようになる。この状態を化学平衡の状態または平衡状態という。

例えば, 可逆反応 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ について,



化学平衡では $v_1 = v_2$ なので, $k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$ よって $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ となるため,

$\frac{k_1}{k_2}$ を K_c とすると, $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c$ (濃度平衡定数または単に平衡定数)

※一般に反応式の左辺を分母に書く。

○化学平衡の法則



※平衡定数は温度で決まる (k_1, k_2 は温度によるため)。濃度, 圧力, 物質質量などが変化しても一定。

ある時刻におけるそれぞれのモル濃度の測定値 K' とする。

$K' > K_c$ のとき	逆反応 (←) が進み, やがて平衡になる。
$K' = K_c$ のとき	平衡状態で, どちらへも変化しない。
$K' < K_c$ のとき	正反応 (→) が進み, やがて平衡になる。

○固体を含む平衡

例えば、可逆反応 $C(\text{固}) + H_2O(\text{気}) \rightleftharpoons CO + H_2$ について

固体と気体に関する不均一系の平衡では、固体の濃度は常に一定とみなせる。

$$K = \frac{[CO][H_2]}{[C(\text{固})][H_2O]} \quad \text{より, } \boxed{K[C(\text{固})]} = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} \quad \text{であるから, } K = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$$

↓
新しく K と定義

○圧平衡定数

例えば、可逆反応 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ について

平衡時の N_2 , H_2 , NH_3 の分圧をそれぞれ P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} とすると、

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = K_P \quad (\text{圧平衡定数})$$

※濃度平衡定数と圧平衡定数の変換は理想気体の状態方程式を用いる。

<例題 1 >

ある物質量の四酸化二窒素 N_2O_4 を密閉容器に入れて 70°C に保ったところ、可逆反応 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ がおこり、平衡状態に達した。このとき、 N_2O_4 の解離度はいくらか。ただし、平衡状態における圧力を $1.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 70°C における圧平衡定数を $2.0 \times 10^5 \text{Pa}$ とする。

【1】 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡が成り立っている容器がある。

(1) 20°C での NO_2 の分圧が $4.0 \times 10^4 \text{Pa}$, N_2O_4 の分圧が $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$ のとき, 圧平衡定数を求めよ。

(2) 20°C で全圧を $9.0 \times 10^5 \text{Pa}$ としたとき, NO_2 と N_2O_4 の物質量の比はいくらか。
簡単な整数比で答えよ。

【2】無色の気体の四酸化二窒素 N_2O_4 は、常温・常圧で熱を吸収して一部が解離し、赤褐色の気体の二酸化窒素 NO_2 を生じて平衡状態になる。この平衡混合気体の圧力や温度を変えたときの気体の色の変化について、正しい記述は次のうちのどれか。

- (ア) 体積一定のもとで温度を高くすると、赤褐色がうすくなる。
- (イ) 体積一定のもとでは、温度を変えても色の変化はない。
- (ウ) 常温で圧力を急に減らすと、初め赤褐色がうすくなるが、すぐに赤褐色が濃くなる。
- (エ) 常温で圧力を急に減らすと、初め赤褐色が濃くなり、すぐに赤褐色がさらに濃くなる。
- (オ) 常温で圧力を変えても、色の変化はない。

【3】一酸化炭素と酸素を混合し、ある温度に保つと二酸化炭素を生じる。この反応は可逆反応であり、次式で示される。



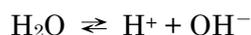
次のように外部条件を変えたとき、(1)、(2)の各問いに答えよ。

- ① 圧力を一定に保って、反応温度を下げる
 - ② 温度を一定に保って、圧力(全圧)を高くする
 - ③ 温度・体積を一定に保って、希ガスを加える
 - ④ 温度・圧力(全圧)を一定に保って、希ガスを加える
- (1) ①～④のそれぞれの場合、 CO_2 生成方向の反応速度はどう変化するか。
- (a) 反応速度は大きくなる
 - (b) 反応速度は小さくなる
 - (c) 反応速度は変化しない
- (2) ①～④のそれぞれの場合、平衡はどのように移動するか。
- (a) 左に移動する
 - (b) 右に移動する
 - (c) 移動しない

(2002年 東海大)

○水の電離平衡

水はわずかに電離して水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- を生じ、平衡状態になっている。



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ より, } \boxed{\text{水のイオン積 } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2 \text{ (25}^\circ\text{C)}}$$

この式はすべての水溶液中で成り立つ。

純粋な水 (25°C) では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ ずつ存在する。

酸性 $\Rightarrow [\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/l} > [\text{OH}^-]$

中性 $\Rightarrow [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/l} = [\text{OH}^-]$

塩基性 $\Rightarrow [\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/l} < [\text{OH}^-]$

<例題 1 >

0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。

○水素イオン指数

$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \text{ または } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}}$$

<例題 1 >

0.10mol/l のアンモニア水の電離度を 0.013 として、次の各問いに答えよ。

(1) この水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は何 mol/l か。

(2) この水溶液の pH はいくらになるか。ただし、 $\log 7.7 = 0.89$ とする。

【1】水溶液の pH に関する次の各問いに答えよ。ただし、強酸・強塩基は完全に電離しているものとする。

(1) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の塩酸の pH を求めよ。また、この塩酸 1 ml に水を加えて 100 ml にすると、pH はいくらになるか。

(2) 0.2 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の pH を求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$ とする。

(3) 0.10 mol/l のアンモニア水の pH を求めよ。

ただし、アンモニアの電離度を $\alpha = 0.01$ とする。

(4) 0.050 mol/l の酢酸水溶液の pH が 3.0 であった。この酢酸の電離度はいくらか。

(5) pH が 3 の塩酸を水で 100 倍にうすめると pH はいくらか。また、pH が 12 の水酸化ナトリウム水溶液を水で 100 倍にうすめると pH はいくらか。

【2】 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の塩酸を純水で 1000 倍に希釈した溶液の pH を求めよ。

ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$ とする。

【3】水溶液の pH に関する次の記述のうちから、正しいものを 1 つ選べ。

- ① 0.010mol/l の硫酸の pH は、同じ濃度の硝酸の pH よりも大きい。
- ② 0.10mol/l の酢酸の pH は、同じ濃度の塩酸の pH よりも小さい。
- ③ pH3 の塩酸を 10^5 倍にうすめると、水溶液の pH は 8 になる。
- ④ 0.10mol/l のアンモニア水の pH は、同じ濃度の水酸化ナトリウム水溶液の pH よりも小さい。
- ⑤ pH12 の水酸化ナトリウム水溶液を 10 倍にうすめると、水溶液の pH は 13 になる。

(1996 年 センター追試験)

【4】次の問いに答えよ。

0.10mol/l の塩酸 25ml を 0.10mol/l 水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合について、

- (1) 水酸化ナトリウム水溶液を 24.95ml 加えた中和点直前の pH はいくらか。
- (2) 水酸化ナトリウム水溶液を 25.05ml 加えた中和点直後の pH はいくらか。

○塩の分類

正塩	酸性塩	塩基性塩
化学式中に酸の H や塩基の OH が全く残っていない塩	化学式中に酸の H が残っている塩	化学式中に塩基の OH が残っている塩
MgCl ₂ 塩化マグネシウム CH ₃ COONa 酢酸ナトリウム Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム (NH ₄) ₂ SO ₄ 硫酸アンモニウム	NaHCO ₃ 炭酸水素ナトリウム NaHSO ₄ 硫酸水素ナトリウム NaH ₂ PO ₄ リン酸二水素ナトリウム Na ₂ HPO ₄ リン酸一水素ナトリウム	MgCl(OH) 塩化水酸化マグネシウム Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ 炭酸二水酸化二銅(II)

※形式的な分類法であって、水溶液の液性とは無関係である。

・複塩… 2種類以上の塩が一定の割合で組み合わさった塩

例：ミョウバン Al・K(SO₄)₂・12H₂O

○正塩の加水分解

塩を水に溶かした際、塩を構成するイオンの一部が水と反応して、もとの酸や塩基に戻ってしまうという現象。

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例1> 酢酸ナトリウム CH₃COONa (弱酸+強塩基)

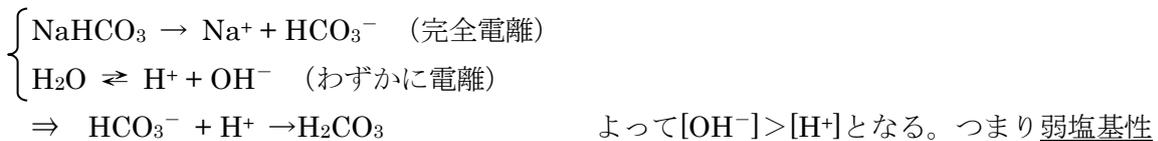


<例2> 塩化アンモニウム NH₄Cl (強酸+弱塩基)

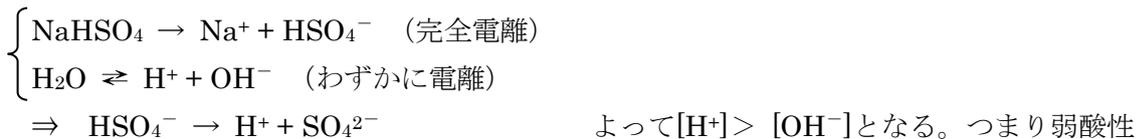


○酸性塩の水溶液の液性

<例1> 炭酸水素ナトリウム NaHCO₃



<例2> 硫酸水素ナトリウム NaHSO₄



・塩基性塩はほとんど水に溶けない。

<例題>

次の塩を水に溶かしたとき，その水溶液の液性を示し，そのような液性を示す理由を化学式を用いて説明せよ。

(1) 酢酸ナトリウム

(2) 塩化アンモニウム

【5】次に示した(ア)～(コ)の物質を水に溶かしたとき，その水溶液が酸性を示す物質，アルカリ性を示す物質，中性を示す物質に分類し，それぞれ化学式で答えよ。

(ア) 塩化アンモニウム (イ) 塩化ナトリウム (ウ) 硫酸水素ナトリウム

(エ) 硫酸ナトリウム (オ) 炭酸水素ナトリウム (カ) 硫酸銅(Ⅱ)

(キ) 硝酸ナトリウム (ク) 酢酸ナトリウム (ケ) 塩化カリウム

(コ) 亜硫酸ナトリウム

【6】 次の(a)~(d)の溶液を pH の小さいものから順に並べるとどうなるか。

- (a) 0.10mol/l の塩酸と 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の等量混合溶液
- (b) 0.10mol/l の酢酸と 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の等量混合溶液
- (c) 0.10mol/l の硫酸と 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の等量混合溶液
- (d) 0.10mol/l の塩酸と 0.10mol/l のアンモニア水の等量混合溶液

【7】 次の(a)~(e)の化合物を同じ濃度のうすい水溶液にしたとき、pH の値が最も小さいものはどれか。(a)~(e)の記号で示せ。また、その理由を簡単に説明せよ。

- (a) CH_3COONa (b) NaHCO_3 (c) Na_2SO_4 (d) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (e) Na_2CO_3

■ 電離平衡と電離定数 ■

○酸の電離定数

例えば、 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ について

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \leftrightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

上式中で $[\text{H}_2\text{O}]$ は、他の化学種に比べると、溶液中に圧倒的に多量に存在し、電離や平衡移動によって消費、生成される水の量は、全体量に比べると無視できる。

よって $K[\text{H}_2\text{O}]$ を改めて K_a とおくと、 $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$ (酸の電離定数)

ここで、

C mol/L の酢酸があり、その電離度を α とする。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (\text{オストワルトの希釈律}) \quad \text{※強電解質では不適}$$

$$\alpha \text{ について解くと, } \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C}$$

また、 $C \gg K_a$ のとき $\alpha \ll 1$ となり $1-\alpha \doteq 1$ と近似できるため、 $K_a = C\alpha^2$ つまり $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$

よって、 $[\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{C \cdot K_a}$

cf. 酸・塩基の強弱は、同一の濃度での電離度の大小で決めることができる。

しかし、電離定数の大小で比較するのが、最も合理的である。

○塩基の電離定数

例えば、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ について

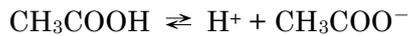
$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad (\text{塩基の電離定数})$$

- <例題 1> 酢酸の電離平衡について、次の問いに答えよ。ただし、25℃における酢酸の電離定数は $2.7 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ 、 $\sqrt{115.29} \doteq 10.7$ とする。
- (1) 0.10mol/L の酢酸水溶液の pH を求めよ。
 - (2) $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の酢酸水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

【1】次の文中の（ ）に式を，〔 〕に数値をそれぞれ入れよ。

ただし， $\sqrt{1.8} = 1.3$ ， $\log 2 = 0.30$ ， $\log 3 = 0.48$ とする。

酢酸は，水溶液中で次式のように電離平衡の状態に達している。



酢酸の濃度を c [mol/L]，電離度を α とすると，水溶液中の酢酸分子の濃度は（ア）mol/L，水素イオン濃度および酢酸イオン濃度は（イ）mol/L となる。したがって，酢酸の電離定数 K_a は次のように表される。

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

ここで，電離度 α は 1 に比べて非常に小さいので， $1-\alpha=1$ とすると， $K_a = (\text{ウ})$ となり， $\alpha = (\text{エ})$ と表される。また，水素イオン濃度は $[\text{H}^+] = (\text{オ})$ となり， $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(\text{オ})$ となる。

したがって，酢酸の電離定数を $1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ とすると， 0.10mol/L の酢酸水溶液中の酢酸の電離度は〔カ〕，水溶液の pH は〔キ〕となる。

【2】アンモニア水中では，次式のように電離平衡が成立している。



この反応の 25℃での電離定数は，次のように与えられる。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

- (1) c [mol/L]のアンモニア水中のアンモニアの電離度を， c と K_b を用いて表せ。
($c \gg K_b$ とする。)
- (2) 2.0mol/Lのアンモニア水中のアンモニアの電離度と，水溶液の pH を求めよ。
ただし， $\log 2 = 0.30$ ， $\log 3 = 0.48$ とする。

<例題3> 次の問いに答えよ。

(1) 0.10mol/L の希硫酸の水素イオン濃度を求めよ。

(2) pH2.0 の希硫酸を作るには硫酸の濃度を何 mol/L に調整すればよいか。

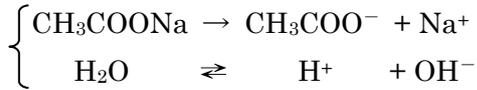
ただし、硫酸の第1段の電離は完全に行われるものとし、第2段の電離定数は $K_2 = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ とする。

■正塩の加水分解■

塩を水に溶かした際、塩を構成するイオンの一部が水と反応して、もとの酸や塩基に戻ってしまうという現象。

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例1> 酢酸ナトリウム CH_3COONa (弱酸+強塩基)



$\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ よって $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ となる。つまり 弱塩基性

$\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ここで、加水分解度 h とする。

平衡時 $C(1-h)$ 一定 Ch Ch

$$\text{加水分解定数 } K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

…もとの酸が弱い ($K_a \rightarrow$ 小) ほど、塩の加水分解はおこりやすい ($K_h \rightarrow$ 大)

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} \quad \text{平衡は、酸が極めて弱い場合を除いて、大きく左に片寄っている。}$$

したがって、 h は小さく、 $1-h \doteq 1$ で近似できる。 $\therefore K_h = Ch^2$ より $h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$

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

<例題>

0.1mol/L の酢酸水溶液 10mL に、0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10mL を加えて、ちょうど中和させた。この中和点における pH を求めよ。

ただし、酢酸の電離定数 $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$,
また、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

【5】塩化アンモニウムを水に溶かすと、次式で示されるアンモニウムイオンの加水分解がおり、水溶液は酸性を示す。



この反応の平衡定数は、 $K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ で表される。

アンモニアの電離定数を K_b 、水のイオン積を K_w として、次の各問いに答えよ。

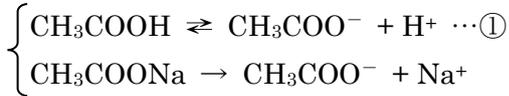
- (1) アンモニウムイオンの加水分解の平衡定数 K_h を、 K_b と K_w を用いて表せ。
- (2) c [mol/L] の塩化アンモニウム水溶液中の水素イオン（オキソニウムイオン）濃度 x を、 c 、 K_b と K_w を用いて表せ。ただし、 $c \gg x$ とみなし、 $c - x = c$ とする。

■緩衝溶液■

緩衝作用：外部から酸や塩基が加わっても、水溶液の pH をほぼ一定に保つ働き。

緩衝溶液：弱酸とその塩または弱塩基とその塩の混合水溶液で、一般に、
弱酸性～弱塩基性の範囲で緩衝作用をもっている溶液。

○酢酸とその塩である酢酸ナトリウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

よって、混合水溶液の $[\text{H}^+]$ はもとの酢酸に比べて減少し、その分だけ pH は上昇する。

(i)混合溶液に外部から酸を加える。

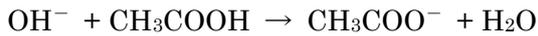
増加した H^+ は、溶液中に多量に存在する CH_3COO^- と反応して CH_3COOH に変化



⇒溶液中の H^+ はそれほど増加しない。

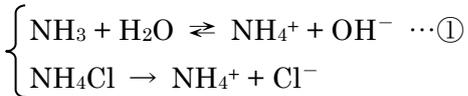
(ii)混合溶液に外部から塩基を加える。

溶液中の H^+ と加わった OH^- が直ちに中和し、 H^+ が減少すると、①の平衡が右へ移動



⇒溶液中の H^+ はそれほど減少しない。

○アンモニアとその塩である塩化アンモニウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

(i)混合溶液に外部から酸を加える。

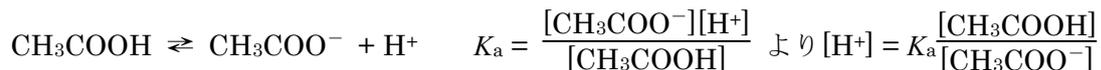


(ii)混合溶液に外部から塩基を加える。



○緩衝溶液の pH

例えば酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液の pH を求める。



$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は最初の酢酸の濃度と等しいとみなしてよい。

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は溶かした酢酸ナトリウムの濃度と等しいとみなせる。

よって、 $[\text{H}^+] = K_a \frac{(\text{弱酸の濃度})}{(\text{塩の濃度})}$ が成立

【3】 次の文中の () に、適当な化学式または語句を入れよ。

酢酸の水溶液中では、次式のように電離平衡が成立している。



ここへ酢酸ナトリウムを加えると、この平衡が (ウ) へ移動し、水溶液の pH は酢酸だけのときよりも (エ) くなる。

この混合水溶液に塩酸を加えると、次の反応がおこって、加えられた水素イオンが消費される。



また、この混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、次の反応がおこって、加えられた水酸化物イオンが消費される。



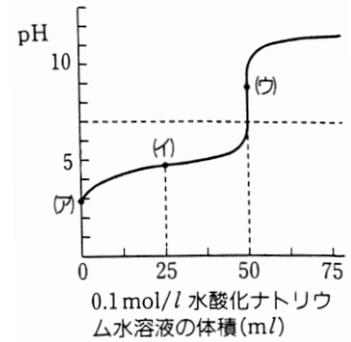
このように、少量の酸や塩基を加えても、その影響が緩和され、水溶液の pH がほぼ一定に保たれる溶液を (ケ) 溶液という。

<例題>

0.30mol/L 酢酸水溶液 50mL と 0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50mL を混合した溶液について、次の問いに答えよ。ただし、25°Cの酢酸の電離定数を 2.7×10^{-5} mol/L, $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$ とする。

- (1) この混合水溶液の pH を求めよ。
- (2) (1) の混合水溶液 100mL に、1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5mL を加えた溶液の pH を求めよ。
- (3) (1) の混合水溶液 100mL に、1.0mol/L の塩酸 2mL を加えた溶液の pH を求めよ。

【6】0.10mol/Lの酢酸水溶液 50mL をビーカーにとり、
 0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、
 右図に示されるような中和滴定曲線が得られた。酢酸の
 電離定数を $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, $\log 2 = 0.30$,
 $\log 3 = 0.48$ として、次の問いに答えよ。



- (1) 滴定前の点(ア)の pH はいくらか。
- (2) 点(イ)では、未反応の酢酸と中和で生じた酢酸ナトリウムが等量ずつ混合した緩衝溶液になっている。この点の pH はいくらか。
- (3) 点(ウ)は中和点であり、酢酸ナトリウムの水溶液になっている。この点の pH はいくらか。

○難溶性の溶解度積

$AB(\text{固}) \rightleftharpoons A^+ + B^-$ が成立するとき、

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB(\text{固})]} = K \text{ が成立}$$

$[AB(\text{固})]$ は、固体のモル濃度を表し、一定とみなせるから、これを K にまとめると、

$$[A^+][B^-] = [AB(\text{固})]K = K_{sp} \text{ (溶解度積 solubility product)}$$

例えば、純水に $AgCl$ の飽和溶液では、 $AgCl(\text{固}) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ より、

$[Ag^+] = [Cl^-]$ かつ $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ が成立している。

この $AgCl$ の飽和水溶液に塩化水素ガスを通じると、新たに $AgCl$ の沈殿が生成してくる。これは、共通イオン効果により、平衡が左へ移動したためである。

このため、 $AgCl$ の溶解度は減少し、 $[Ag^+] = [Cl^-]$ ではなくなり、 $[Ag^+] < [Cl^-]$ となる。しかし、 $AgCl$ の沈殿が存在する限り、その上澄み液は $AgCl$ に関する飽和溶液であって、常に $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ の関係は成立している。

(i) $[A^+][B^-] > K_{sp}$ のとき…沈殿を生成する。

(ii) $[A^+][B^-] \leq K_{sp}$ のとき…沈殿を生じない。

<例題 4 >

塩化銀 $AgCl$ の溶解度積を $8.1 \times 10^{-11}(\text{mol/L})^2$ として、次の各問いに答えよ。

(1) 塩化銀は、水 1L に何 g 溶けるか。

(2) 0.10mol/L の硝酸銀水溶液 100mL に 0.10mol/L の塩化ナトリウム水溶液を 0.20mL 加えたとき、塩化銀 $AgCl$ の沈殿が生じるか、判断せよ。

- 【12】 難溶性の塩である硫化銅(II)CuS と硫化亜鉛 ZnS の溶解度積は、それぞれ $6.3 \times 10^{-30}(\text{mol/L})^2$ および $2.1 \times 10^{-18}(\text{mol/L})^2$ である。Cu²⁺ および Zn²⁺ の濃度がいずれも 0.10mol/L である混合水溶液について、次の問いに答えよ。
- (1) 硫化水素を通じて、S²⁻の濃度を $1.0 \times 10^{-19}\text{mol/L}$ に保つ場合、水溶液中に存在する Cu²⁺ および Zn²⁺ のモル濃度は、それぞれ何 mol/L か。記号で示せ。
- (ア) 6.3×10^{-49} (イ) 6.3×10^{-11} (ウ) 2.1×10^{-2} (エ) 0.10 (オ) 0.21
- (2) 硫化水素を通じて CuS だけを沈殿させるための S²⁻のモル濃度の範囲は、次式のように与えられる。式中の①と②に入る値を、有効数字 2 桁で示せ。
- (①) mol/L < [S²⁻] < (②) mol/L

(2008 年 東海大)