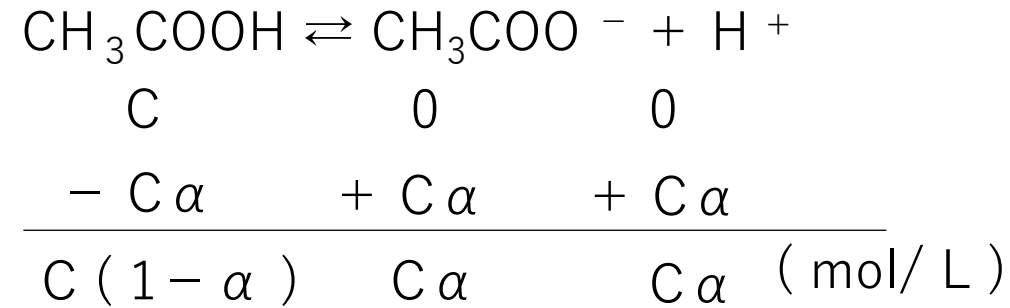


弱酸の電離平衡

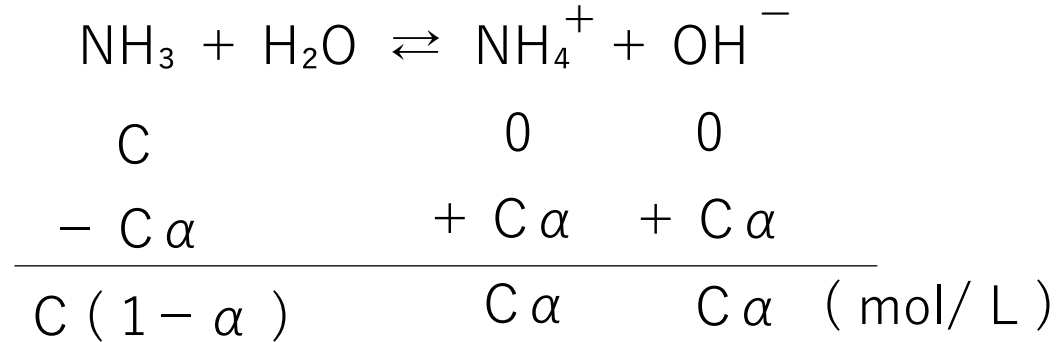


酢酸の電離定数 $Ka = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

$\alpha \ll 1$ ならば $1-\alpha \doteq 1$

$Ka = C\alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{Ka}{C}} \rightarrow [\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{CKa}$

弱塩基の電離平衡



アンモニアの電離定数 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

$\alpha \ll 1$ ならば $1-\alpha \doteq 1$

$K_b = C\alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \rightarrow [\text{OH}^-] = C\alpha = \sqrt{CK_b}$

緩衝液

少量の酸や塩基を加えてもpHをほぼ一定に保つ働き

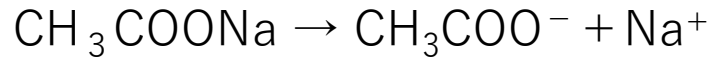


緩衝作用

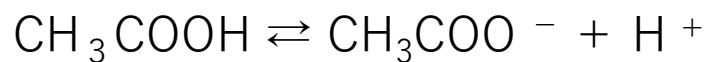
緩衝作用を示す水溶液

弱酸とその塩、弱塩基とその塩の混合水溶液

〈 酢酸と酢酸ナトリウムの緩衝液 〉



Cs	0	0	
$-\text{Cs}$	$+\text{Cs}$	$+\text{Cs}$	
0	Cs	Cs	(mol/ L)



Ca	Cs	0	
$-\text{Ca}\alpha$	$+\text{Ca}\alpha$	$+\text{Ca}\alpha$	
$\text{Ca}(1-\alpha)$	$\text{Cs}+\text{Ca}\alpha$	$\text{Ca}\alpha$	(mol/ L)



Ca



Cs

CH₃COO⁻がたくさんあるので
平衡が左へ移動するため
(共通イオン効果より)

$$\alpha \ll 1 \quad 1 - \alpha \doteq 1$$

酢酸の電離定数

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

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

弱酸とその塩の緩衝液

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

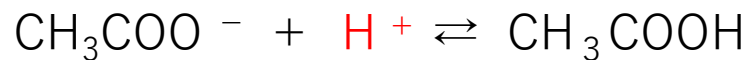
C_a : 弱酸のモル濃度
 C_s : 塩の水溶液のモル濃度
 K_a : 酸の電離定数

弱塩基とその塩の緩衝液

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b}{C_s} K_b$$

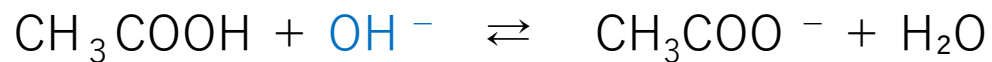
C_b : 弱塩基のモル濃度
 C_s : 塩の水溶液のモル濃度
 K_b : 塩基の電離定数

- ・ 緩衝液に少量の酸(H^+) を加えると・・・



$$[H^+] = \frac{C_a \uparrow}{C_s \downarrow} Ka$$

- ・ 緩衝液に少量の塩基(OH^-) を加えると・・・



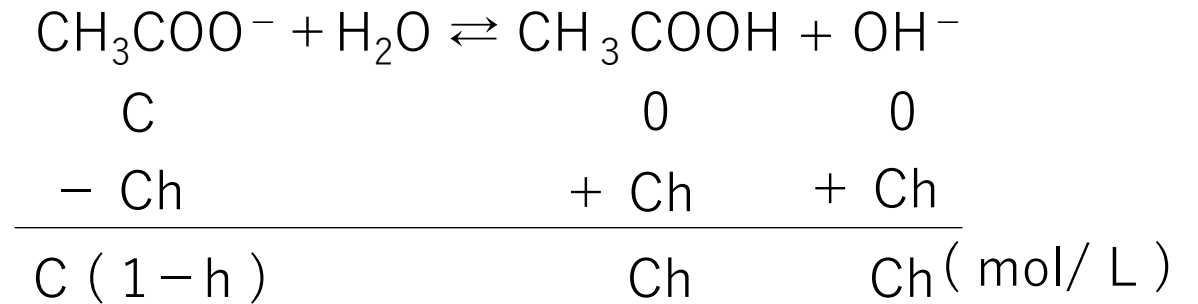
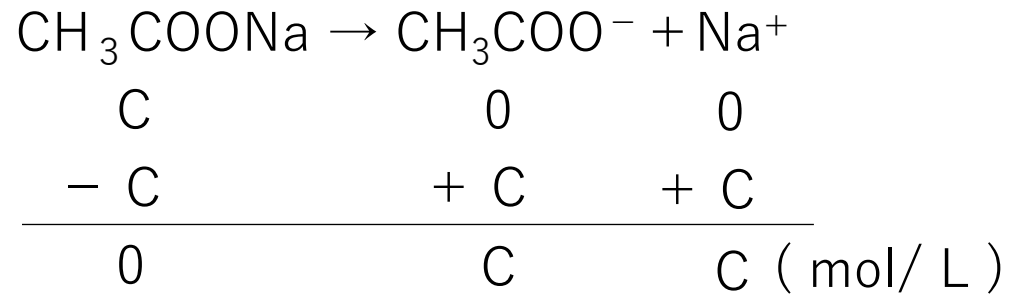
$$[H^+] = \frac{C_a \downarrow}{C_s \uparrow} Ka$$

どちらも直接 H^+ や OH^- が増えないので緩衝作用を示す

- ・ 最大の緩衝作用を示す条件

- ① $C_a : C_s = 1 : 1$
- ② C_a と C_s の濃度が大きい

CH₃COONaの加水分解



h : 加水分解度

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

加水分解定数 $K_h = K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

加水分解定数

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \dots \dots \textcircled{1}$$

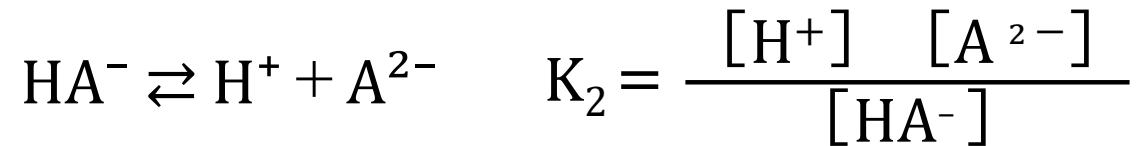
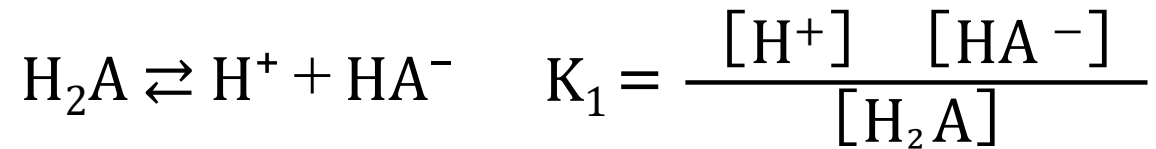
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(\text{ch})^2}{c(1-h)} = \frac{\text{ch}^2}{1-h}$$

加水分解度 $h \ll 1$ なので $1-h \doteq 1$

$$K_h = \text{ch}^2 \quad h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \quad \textcircled{1} \text{より} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{c K_a}}$$

$$[\text{OH}^-] = \text{ch} = \sqrt{\frac{c K_w}{K_a}} \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$$

2価の弱酸の電離平衡



① $K_1 \gg K_2$ より

1段階目の電離で生じた H^+ \gg 2段階目の電離で生じた H^+



水溶液中の H^+ は**全て** 1段階目の電離で生じた H^+ とみなせる！

(2段階目の電離で生じた H^+ は無視できる)

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}^+] = \sqrt{[\text{H}_2\text{A}] K_1}$$

② $[A^{2-}]$ を求めるとき  $K_1 \times K_2$

$$\begin{aligned} K_1 \times K_2 &= \frac{[H^+] [HA^-]}{[H_2A]} \times \frac{[H^+] [A^{2-}]}{[HA^-]} \\ &= \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]} \end{aligned}$$

$$[A^{2-}] = K_1 \times K_2 \times \frac{[H_2A]}{[H^+]^2}$$



化 学

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。
原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Sn = 119

化学 問題 I

次の〈1〉、〈2〉の文章を読み、問1～問12に答えよ。ただし、25℃における水のイオン積 K_w は 1.0×10^{-14} [mol²/L²] とする。また、25℃における酢酸の電離定数 K_a は 2.8×10^{-5} [mol/L] とする。なお、物質 X のモル濃度は [X] と表す。解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 7 = 0.85$

〈1〉酢酸は水溶液中でその一部だけが電離して、電離していない分子と、電離によって生じたイオンの間に、次の式①のような電離平衡が成り立っている。



いま、酢酸 x mol を水に溶解させて 1.0 L の酢酸水溶液を調製した。このとき、酢酸の電離度を α とし、電離平衡の状態において各成分のモル濃度を x および α を含む式で表すと、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{ア})$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (\text{イ})$ mol/L, $[\text{H}^+] = (\text{ウ})$ mol/L となる。したがって、酢酸の電離定数 K_a [mol/L] を x および α を含む式で表すと、次の式②のようになる。

$$K_a = \boxed{\text{A}} \dots \textcircled{2}$$

酢酸は弱酸であり、一般に電離度 α は 1 に比べて極めて小さく、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなされるので、電離度 α は、次の式③のように x および K_a を含む式で表すことができる。

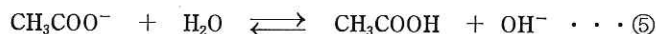
$$\alpha = \boxed{\text{B}} \dots \textcircled{3}$$

すなわち、式③から、一定温度では酢酸濃度が低くなるほど、酢酸の電離度は (エ) なることがわかる。

〈2〉酢酸と水酸化ナトリウムが反応して生成する塩である酢酸ナトリウムは水に溶解し、次の式④のように電離する。



しかし、電離で生じた CH_3COO^- の一部は水と反応して、次の式⑤のような平衡が成り立っている。



この結果、 OH^- が生じて水溶液は塩基性を呈する。これは塩の加水分解と呼ばれる。

式⑤の平衡定数を K' とすると、 $K' [\text{H}_2\text{O}]$ は次の式⑥のように表される。

$$K' [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \dots \textcircled{6}$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなせる。そこで、 $K' [\text{H}_2\text{O}] = K_h$ とすると、 K_h [mol/L] は一定温度では一定の値をとることがわかる。この K_h は加水分解定数とよばれる。

化

化学

いま、酢酸ナトリウム y mol を水に溶解させて 1.0 L の酢酸ナトリウム水溶液を調製した。平衡状態において、溶解させた酢酸ナトリウムに対して加水分解された酢酸ナトリウムの割合を β ($0 < \beta < 1$) とした場合、各成分のモル濃度を y および β を含む式で表すと、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (\text{オ}) \text{ mol/L}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{カ}) \text{ mol/L}$, $[\text{OH}^-] = (\text{キ}) \text{ mol/L}$ となる。したがって、加水分解定数 K_h [mol/L] を y および β を含む式で表すと、次の式⑦のようになる。

$$K_h = \boxed{\text{C}} \cdots \text{⑦}$$

一般に β は 1 に比べて極めて小さく、 $1 - \beta \approx 1$ とみなされるので、 β は式⑧のように、 y および K_h を含む式で表すことができる。

$$\beta = \boxed{\text{D}} \cdots \text{⑧}$$

濃度 y mol/L の酢酸ナトリウム水溶液中では、 $[\text{OH}^-] = (\text{キ}) \text{ mol/L}$ であるので、 $[\text{OH}^-]$ を y および K_h を含む式で表すと、次の式⑨のようになる。

$$[\text{OH}^-] = \boxed{\text{E}} \cdots \text{⑨}$$

ここで、式⑨の右辺の分母と分子にそれぞれ $[\text{H}^+]$ をかけることで、 K_h は式⑩のように、 K_a および K_w を含む式で表すことができる。

$$K_h = \boxed{\text{F}} \cdots \text{⑩}$$

ゆえに、 $[\text{OH}^-]$ を y , K_a および K_w を含む式で表すと、次の式⑪のようになる。

$$[\text{OH}^-] = \boxed{\text{G}} \cdots \text{⑪}$$

問 1. (ア) ~ (ウ) に入る式を、 x および α を含む式でそれぞれ表せ。

問 2. (エ) に入る適当な語句を記せ。

問 3. (オ) ~ (キ) に入る式を、 y および β を含む式でそれぞれ表せ。

問 4. $\boxed{\text{A}}$ に入る式を、 x および α を含む式で表せ。

問 5. $\boxed{\text{B}}$ に入る式を、 x および K_a を含む式で表せ。

問 6. $\boxed{\text{C}}$ に入る式を、 y および β を含む式で表せ。

問 7. $\boxed{\text{D}}$ に入る式を、 y および K_h を含む式で表せ。

問 8. $\boxed{\text{E}}$ に入る式を、 y および K_h を含む式で表せ。

問 9. $\boxed{\text{F}}$ に入る式を、 K_a および K_w を含む式で表せ。

問 10. $\boxed{\text{G}}$ に入る式を、 y , K_a および K_w を含む式で表せ。

問 11. 25°C における $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の酢酸水溶液の pH はいくらか。小数第 1 位まで記せ。

問 12. 25°C における $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の酢酸ナトリウム水溶液の pH はいくらか。小数第 1 位まで記せ。

化 学 (その1)

注 意 事 項

1. 解答は所定の解答用紙の解答欄に記入せよ。
2. 問題 1 ~ 6 を通じ、その必要があれば次の数値を用いよ。
 $\log_{10} 2 = 0.300$, $\log_{10} 3 = 0.480$, $\sqrt{3} = 1.73$ とする。
 原子量 H : 1.00, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, S : 32.0, Br : 80.0, Pb : 207
 水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$
 ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$
 アボガドロ数 6.02×10^{23}
 絶対零度 0 K : $-273 \text{ }^\circ\text{C}$, 気体定数 $R : 8.31 \times 10^3 [\text{L}\cdot\text{Pa}/(\text{K}\cdot\text{mol})]$
3. 設問での指示がないときは、計算問題の答えは四捨五入のうえ、有効数字3桁の数字で示しなさい。
4. この計算用紙および下書き用紙は解答用紙とともに机上に残すこと。

1 次の酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液に関する文を読んで各問に答えよ。

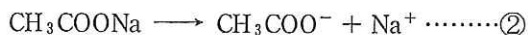
純水に少量の酸や塩基を加えると、その水溶液の pH は大きく変化する。しかし、弱酸とその塩や弱塩基とその塩の混合水溶液には、外部から酸や塩基が加わっても、水溶液の pH をほぼ一定に保つ働きがある。⁽¹⁾

1.00 L 中に酢酸 $C_a \text{ mol}$ と、酢酸ナトリウム $C_s \text{ mol}$ を含む混合水溶液がある。

酢酸は、水中でその一部が(ア)して、①式のような(ア)平衡状態にある。



ここへ、酢酸ナトリウムを加えると、ほぼ完全に(ア)する。



こうして、混合水溶液中に多量の酢酸イオンが供給されると、(イ)効果により①式の平衡は大きく左に片寄ることになり、酢酸の(ア)はかなり抑えられた状態となる。この混合水溶液に外部から酸を加えると、溶液中の酢酸イオンと反応するため、溶液中の(ウ)はそれほど増加しない。一方、外部から塩基を加えると、溶液中の(ウ)と反応して中和が起こり、(ウ)が減少するため、①式の平衡が右に片寄り(ウ)を補充する。

問 1 文中(ア)~(ウ)にあてはまる適当な語句を答えよ。

問 2 下線部(1)の作用を何というか。

問 3 ①式の(ア)定数 K_a 、酢酸 $C_a \text{ mol/L}$ 、酢酸ナトリウム $C_s \text{ mol/L}$ を用いて、水素イオン濃度と pH を答えよ。

問 4 外部から加えられる酸、塩基のいずれに対しても問 2 の最大の作用を示すには、この酢酸と酢酸ナトリウムの濃度比(酢酸：酢酸ナトリウム)はいくらか。

昭和2012

- 問 5 1.00 mol/L の酢酸の水溶液が 1.00 L ある。この水溶液をすべて用いて pH 5.00 の酢酸—酢酸ナトリウム混合水溶液をつくるには、酢酸ナトリウムの物質量 (mol) はいくら必要か。ただし、酢酸の $K_a = 2.00 \times 10^{-5}$ mol/L, 溶液の体積変化は無視しうるものとする。
- 問 6 問 5 の混合水溶液に、1.00 mol/L の塩酸を 10 mL 加えた時の水素イオン濃度 (mol/L) はいくらか。
- 問 7 0.300 mol/L 酢酸水溶液 50.0 mL と 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL と混合した時の pH はいくらか。ただし、酢酸の $K_a = 2.00 \times 10^{-5}$ mol/L とする。

昭和2017後期

化 学 (その1)

注 意 事 項

1. 解答は所定の解答用紙の解答欄に記入せよ。
2. 問題 **1** ~ **5** を通じ、その必要があれば、次の数値を用いよ。
3. 原子量 H : 1.00, C : 12.0, O : 16.0, N : 14.0, Na : 23.0, Cl : 35.5, Fe : 56.0,
Cu : 63.5

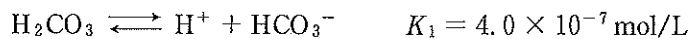
3 次の文を読み、問に答えよ。

溶解度の小さい気体では、一定量の液体に溶ける気体の質量は、温度が一定ならば液体に接している気体の圧力(分圧)に比例する。溶解度は、ある一定量の溶媒に対して溶解可能な溶質量で表す。二酸化炭素は 25 °C、 1.0×10^5 Pa のもとで純水 1.0 L に、標準状態の体積に換算して 0.75 L 溶ける。

空気中の二酸化炭素濃度を 0.035 % とする。

二酸化炭素を理想気体としてヘンリーの法則が成り立つものとし、さらに水に溶解した二酸化炭素はすべて水と反応して炭酸になるものとする。標準状態の気体 1.00 mol の体積を 22.4 L とする。

25 °C での電離定数を以下とする。



必要なら次の値を使え。

$$\log_{10} 2 = 0.30, \sqrt{2} = 1.41$$

問 1 純水 1.0 L を 25 °C、 1.0×10^5 Pa 大気圧の環境下で、大気と平衡状態にした。以下の

(1)~(4)に答えよ。答えは四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

(1) この溶液に溶けている二酸化炭素の物質量 [mol] を記せ。

(2) この溶液の炭酸の電離度を記せ。なお(1)の答えを引用する際には有効数字 2 桁で使用する。

(3) この溶液の水素イオン濃度 [mol/L] を記せ。

(4) この溶液の pH を記せ。

問 2 純水 1.0 L に、25 °C、 1.0×10^5 Pa 大気圧の環境下で、 3.2×10^{-2} mol の二酸化炭素を溶解させた。以下の(1)~(3)に答えよ。答えは四捨五入により有効数字 2 桁で記せ。

(1) この溶液の炭酸の電離度を記せ。

(2) この溶液の水素イオン濃度 [mol/L] を記せ。

(3) この溶液の炭酸イオン (CO_3^{2-}) 濃度 [mol/L] を記せ。

化 学 (その1)

注 意 事 項

1. 解答は所定の解答用紙の解答欄に記入せよ。
2. 問題 1 ~ 5 を通じ、その必要があれば、次の数値を用いよ。
3. 原子量 H : 1.00, C : 12.0, O : 16.0, Na : 23.0, S : 32.1, Cl : 35.5, Fe : 55.9

3 次の文を読み、問に答えよ。

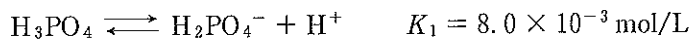
リンは単原子イオンにはなりにくく、共有結合で化合物をつくる元素である。脊椎動物ではリンは骨や歯の主要な構成成分 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ として存在する。

リンの単体には様々な同素体があり、黄リン(白リン)と赤リンが代表的である。

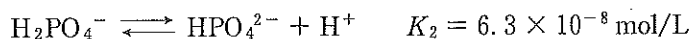
黄リン(白リン)はリン酸カルシウムを電気炉中でコークス(成分はCとする)とケイ砂(成分は SiO_2 とする)とともに強熱し、生じた気体のリンを水中で冷却することで得られる。黄リン(白リン)と赤リンはどちらも空気中で燃焼させると(1)が生成される。(1)を水溶液中で煮沸すると、リン酸(オルトリン酸)が生成される。

リン酸は3価の酸であるため、水溶液中で下記の3段階に電離する。それぞれの25℃での電離定数を示す。

第1段階



第2段階



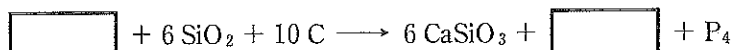
第3段階



必要なら次の値を使え。 $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{17} = 4.12$, $\log_{10} 2 = 0.30$, $10^{-6.8} = 1.6 \times 10^{-7}$

問1 下線部aの物質名を記せ。

問2 下線部bの反応式を完成させよ。



問3 (1)にあてはまる分子の化学式(分子式)を記せ。

問4 リン酸に含まれるリン原子の酸化数を記せ。

問5 下線部cの反応式を記せ。

問6 25℃での0.10 mol/Lリン酸水溶液の水素イオン濃度[mol/L]を求めよ。答えは四捨五入により有効数字2桁で記せ。

問7 25℃の0.10 mol/Lリン酸水溶液をpH 6.8に調整した。25℃で、この水溶液中で存在する H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} の総和のうち、 HPO_4^{2-} は何%存在するか求めよ。なお、このリン酸水溶液の濃度では、電離定数 K_1 , K_2 , K_3 が適用される。pHの調整は、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液で行った。答えは四捨五入により整数で記せ。

化 学

すべての設問にわたって、解答に際して必要ならば次の各値を使いなさい。

原子量 H : 1.0 C : 12 N : 14 O : 16 Na : 23

S : 32 K : 39 Cu : 63.5 Ag : 108 I : 127

ファラデー定数 9.65×10^4 C/mol

気体定数 8.3×10^3 Pa · L / (K · mol)

$\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$

2 次の文章を読み、下の問1～3に答えなさい。〔解答番号 ～ 〕

血液中の pH は、二酸化炭素と炭酸水素ナトリウムによる緩衝作用によって、ほぼ一定に保たれている。ここでは、炭酸の電離平衡と炭酸－炭酸水素ナトリウム緩衝液について考える。ただし、溶液中の CO_2 分子と H_2CO_3 分子の濃度の和を $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ とする。37℃における炭酸の電離定数として、次の値を用いなさい。また、炭酸水素イオンの電離は無視してよい。

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 8.0 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

問1 1.2×10^{-3} mol/L の炭酸水溶液の pH として最も適切なものを、次の①～⑥のうちから一つ選びなさい。

- ① 2.5 ② 3.5 ③ 4.5 ④ 5.5 ⑤ 6.5 ⑥ 7.0

問2 炭酸水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液を混合して、pH 7.4 の緩衝液を調製した。この溶液中の水素イオン濃度は mol/L であるから、この溶液中の炭酸と炭酸水素イオンの濃度比 $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ は になる。 , に入る数値として最も適切なものを、それぞれの選択肢のうちから一つずつ選びなさい。

の選択肢

- ① 1.0×10^{-9} ② 2.5×10^{-9} ③ 4.0×10^{-9}
 ④ 1.0×10^{-8} ⑤ 2.0×10^{-8} ⑥ 4.0×10^{-8}

の選択肢

- ① 0.0050 ② 0.050 ③ 0.10
 ④ 10 ⑤ 20 ⑥ 200

問3 問2の緩衝液を100 mLとった。この溶液中の $[H_2CO_3]$ が 1.2×10^{-3} mol/Lであるとき、 $[HCO_3^-]$ は $\times 1.2 \times 10^{-3}$ mol/Lになる。さて、この緩衝液100 mLに水酸化ナトリウムを1.2 mg加えると、 ので、溶液のpHは になる。一方、純水100 mLに水酸化ナトリウムを1.2 mg加えるとpHは になるので、問2の緩衝液ではpHの変化が抑えられていることがわかる。 に入る文および , に入る数値として最も適切なものを、それぞれの選択肢のうちから一つずつ選びなさい。ただし、緩衝液100 mLおよび純水100 mLに水酸化ナトリウムを1.2 mg加えたとき、それぞれの溶液の体積は変化しなかったものとする。

の選択肢

- ① $[H_2CO_3]$ が減少して $[HCO_3^-]$ が増加する
- ② $[H_2CO_3]$ が増加して $[HCO_3^-]$ が減少する
- ③ $[H_2CO_3]$ も $[HCO_3^-]$ も増加する
- ④ $[H_2CO_3]$ も $[HCO_3^-]$ も減少する
- ⑤ $[H_2CO_3]$ も $[HCO_3^-]$ も一定である

の選択肢

- ① 4.7
- ② 7.3
- ③ 7.4
- ④ 7.5
- ⑤ 8.0
- ⑥ 9.3

の選択肢

- ① 10.0
- ② 10.5
- ③ 11.0
- ④ 11.5
- ⑤ 12.5
- ⑥ 13.5

化 学

すべての設問にわたって、解答に際して必要ならば次の各値を使いなさい。

原子量 H : 1.0 C : 12 N : 14 O : 16 Na : 23

S : 32 Cl : 35.5 K : 39 I : 127 Pb : 207

ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

水のイオン積 (25°C) $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

$\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$, $\log_{10} 7 = 0.85$

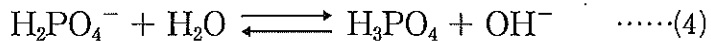
3 次の文章を読み、下の問1～5に答えなさい。〔解答番号 ～ 〕

生命活動において pH の調節は大変重要で、生体内における水素イオン濃度は極めて狭い範囲に保たなければならない。例えば、正常なヒトの血液の pH は 7.35～7.45 の間での変動しか許されない。血液のような細胞外液においては、炭酸水素塩による緩衝作用が重要であるが、細胞内液においてはリン酸塩が緩衝作用を担っている。ここではリン酸塩の平衡について考える。なお、pH を $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ と定義したように、平衡定数 K に対し、 $-\log_{10}K$ を $\text{p}K$ と定義する。

リン酸（オルトリン酸）は3段階で電離し、25℃におけるそれぞれの電離定数を次の値とする。



まず、0.10 mol/L の NaH_2PO_4 水溶液の液性について考える。この塩は水中で完全電離し、生じた H_2PO_4^- は加水分解して次のような平衡が生じる。

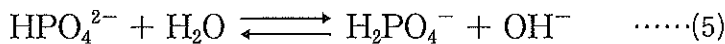


水の濃度は一定であるものとして、(4)の平衡定数の値を求めると次のようになる。

$$K_4 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \text{ mol/L}$$

また、同時に H_2PO_4^- は(2)の反応も起こす。しかし、 K_2 と K_4 の値を比較すると、 NaH_2PO_4 水溶液の液性は であることがわかる。

次に、0.10 mol/L の Na_2HPO_4 水溶液の液性について考える。同様にこの塩も水中で完全電離し、生じた HPO_4^{2-} は加水分解して次のような平衡が生じる。



先と同様に考えると、 Na_2HPO_4 水溶液の液性は となる。

NaH_2PO_4 水溶液と Na_2HPO_4 水溶液を混合すると、 $\text{pH} = 7.0$ 付近の緩衝液を調製することができる。ここでは、近似的に(2)の平衡の寄与のみを考えればよい。このとき、緩衝液の pH と $\text{p}K$ の関係は、次のような式で表される。

$$\text{pH} = \text{ }$$

この式を、Henderson-Hasselbalch の式という。

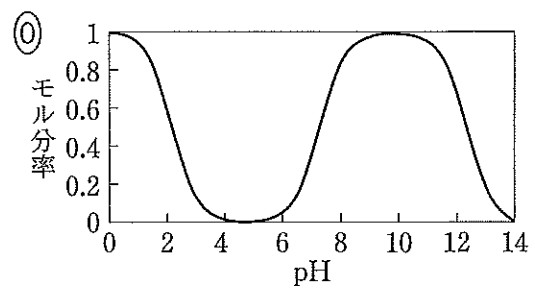
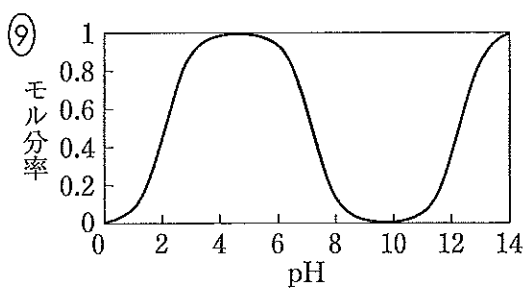
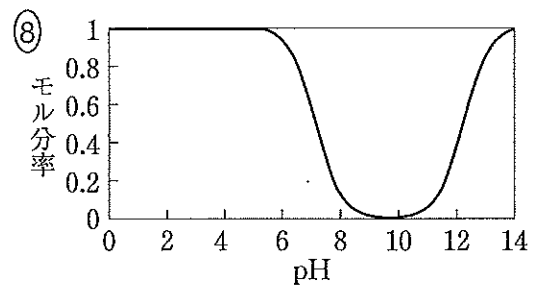
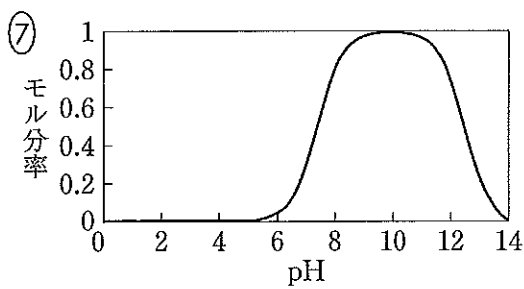
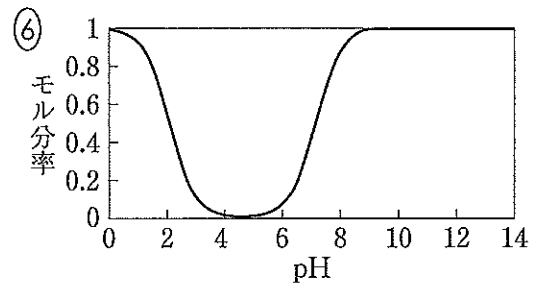
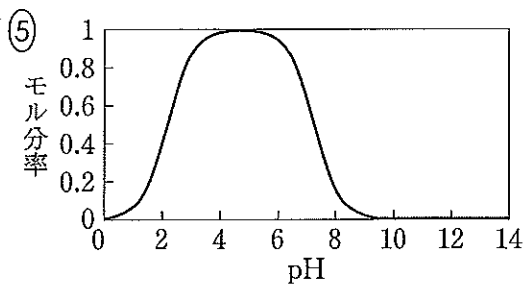
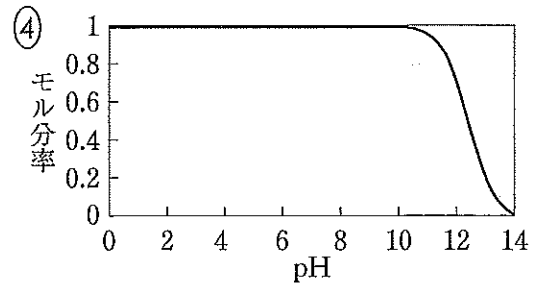
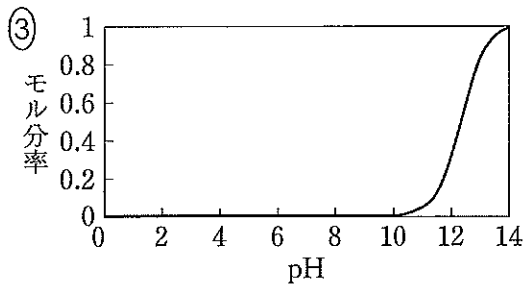
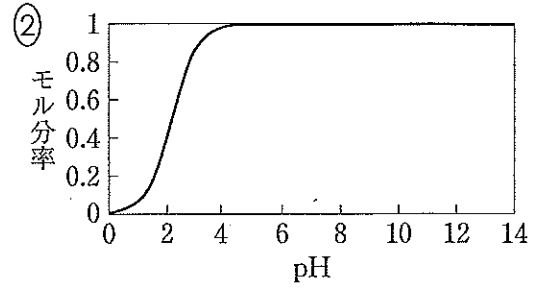
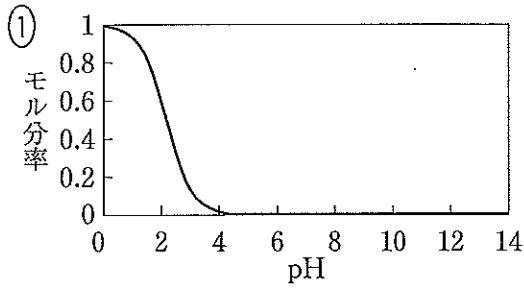
問1 文中の 1 に入る数値として最も適切なものを、次の①～⑩のうちから一つ選びなさい。

- ① 1.3×10^{-12} ② 5.9×10^{-11} ③ 1.6×10^{-7} ④ 7.1×10^{-6}
 ⑤ 8.3×10^{-6} ⑥ 2.2×10^{-2} ⑦ 1.2×10^5 ⑧ 6.3×10^6
 ⑨ 1.7×10^{10} ⑩ 7.6×10^{11}

問2 文中の ア ～ ウ に入る語句・数値の組合せとして最も適切なものを、次の①～⑩のうちから一つ選びなさい。 2

	ア	イ	ウ
①	酸性	酸性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$
②	酸性	酸性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$
③	酸性	塩基性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$
④	酸性	塩基性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$
⑤	酸性	塩基性	$-pK_2 - \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$
⑥	塩基性	酸性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$
⑦	塩基性	酸性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$
⑧	塩基性	酸性	$-pK_2 - \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$
⑨	塩基性	塩基性	$pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$
⑩	塩基性	塩基性	$-pK_2 - \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

問3 リン酸の水溶液に水酸化ナトリウムを少量ずつ加えていったとき、pHと全リン酸 (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} のすべての物質質量) に対する HPO_4^{2-} のモル分率の関係を表したグラフとして最も適切なものを、次の①~⑩のうちから一つ選びなさい。 3



問4 0.300 mol/L の Na_2HPO_4 の水溶液 200 mL に、0.600 mol/L の NaH_2PO_4 の水溶液 100 mL を加え、緩衝液を調製した。この緩衝液の 25℃ における pH の値として最も近い数値を、次の①～⑦のうちから一つ選びなさい。

- ① 1.3 ② 2.1 ③ 6.3 ④ 7.2
 ⑤ 7.8 ⑥ 8.3 ⑦ 12.3

問5 問4の緩衝液 500 mL に水酸化ナトリウムの固体を 800 mg 加える前後の pH 変化と、水 500 mL に水酸化ナトリウムの固体を 800 mg 加える前後の pH 変化を比較するとき、それぞれの pH 変化量の差の値として最も近い数値を、次の①～⑨のうちから一つ選びなさい。ただし、それぞれの pH の値は 25℃ におけるものとし、水酸化ナトリウムを加えることによる溶液の体積変化は無視できるものとする。

- ① 0.00 ② 0.18 ③ 0.30 ④ 0.78 ⑤ 5.30
 ⑥ 5.42 ⑦ 5.60 ⑧ 6.60 ⑨ 7.00