



2020. 10. 23

化学の肝

「化学基礎」編

酢酸の中和反応（電離平衡）、緩衝溶液、塩の加水分解と pH 計算 東大の化学⑦

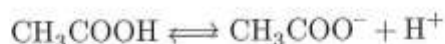
今回は、2015 年度の東京大学「化学」の第 1 問Ⅱの問題を扱いながら、電離平衡の基礎を復習しましょう。今回の問題は、教科書が終わって二次対策をしている人ならば一度は解いたことがあるであろう内容です。

Ⅱ 次の文章を読み、問カ～コに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.30, \quad \log_{10} 2.7 = 0.43, \quad \log_{10} 3 = 0.48$$

弱酸とその塩、または弱塩基とその塩を含む溶液は、少量の強酸や強塩基を加えても pH がごくわずかしか変化しない。このような作用を緩衝作用と言ひ、私たちの血液や細胞内の pH を一定に保つという重要な役割を果たしている。ここでは、酢酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの pH を求めることにより、緩衝作用を検証しよう。ただし、全ての実験は 25°C で行ひ、溶液の混合による体積変化は無視できるものとする。

酢酸は水溶液中でその一部だけが電離しており、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、以下に示す電離平衡が成り立っている。



酢酸の電離定数を K_a とする。また、酢酸水溶液のモル濃度を c 、電離度を α とすると、 c と α を用いて、 $K_a = \boxed{e}$ と表される。酢酸の電離度は 1 に比べて十分小さいので、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似すると、 c と K_a を用いて、 H^+ のモル濃度は $[\text{H}^+] = \boxed{f}$ と表される。

まず、① 溶液 A (0.10 mol · L⁻¹ の酢酸水溶液) をビーカーにとり、pH を測定した。次に、1000 mL の溶液 A に、500 mL の溶液 B (0.10 mol · L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液) を加えた。② この混合溶液を C とし、pH を測定した。このとき、酢酸ナトリウムは、以下のように、ほぼ完全に電離している。



次に、③ 1500 mL の溶液 C に、10 mL の溶液 D (1.0 mol · L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液) を加え、pH を測定した。その結果、pH に大きな変動はなく、緩衝作用が確認された。

一方、④ 1000 mL の溶液 A に、1000 mL の溶液 B を加えて中和反応を行った。このとき、溶液は中性にはならず、塩基性を示した。これは、以下に示すように、酢酸イオンの一部と水が反応して OH^- が生じるためである。



〔問〕

カ 空欄 e , f に入る適切な式を記せ。

キ 下線部①に関して、溶液 A の pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ただし、25℃における酢酸の電離定数を $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とする。

ク 下線部②に関して、溶液 C の pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ケ 下線部③に関して、このときの pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

コ 下線部④に関して、このときの pH を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ただし、水と反応して生成する酢酸の量は、酢酸イオンの量と比べて、きわめて少ないものとする。また、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ とする。

【正答例及び解説】

酸の電離平衡と pH 計算、緩衝溶液の pH 計算、塩の加水分解に関する pH 計算の標準的な問題です。平衡定数を活用する問題は二次試験ではどの大学でも頻出分野ですので、完璧に使いこなせるようにしておきましょう。しかし、教科書の配列では、かなり後半に出てくる分野です。したがって、1、2年生で*余力のある人は先取りして学習しておき、酸・塩基等の領域の過去問で平衡定数に関する設問があった際には、併せて問題演習に取り組んでおくことをお勧めします。

今回の大問は、内容的には決してやさしいとは言いません。が、教科書に書かれている内容がそのまま出題されている、つまり、定番の問題であるが故に、難易度で言うと「易」に分類されています。したがって、完答を目指しましょう。難関大対策というよりも、平衡定数の基本の確認としてしっかり身に付けておきたい内容です。見方を変えれば、この問題をマスターすれば、電離定数の基礎はできたといいでしょう。

*「余力のある人」とは？：既習内容において、「セミナー」などの教科書傍用問題集の発展を含めた問題をほぼ完璧にマスターしている人

カ 【基本】 (e)、(f) の式を導き出す過程は授業でも必ず扱う超重要なプロセスなので、ここで改めて確認をしておきます。最終的に導かれる 3 つの式を活用する力は必須です。

《弱酸の電離平衡について ~基本の確認~ 》

酢酸の初濃度を $C[\text{mol/L}]$ 、電離度を α とすると、電離平衡時の各成分の濃度は次のようになります。

	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$			
電離前	C	0	0	[mol/L]
反応量	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$	[mol/L]
平衡時	$C-C\alpha$	C α	C α	[mol/L]

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \doteq C\alpha^2 \quad \therefore \underline{K_a = C\alpha^2} \quad \dots \text{答 (e)}$$

(酢酸は弱酸のため、一般に α は 1 に比べて著しく小さい ($1 \gg \alpha$) ので、 $1 - \alpha \doteq 1$ と近似できる)

$$\text{(e) より } \underline{\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}} \quad \text{また、} \quad \text{[H}^+] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{C \cdot K_a} \quad \therefore \underline{[\text{H}^+] = \sqrt{C \cdot K_a}} \quad \dots \text{答 (f)}$$

↑
上の表を参照

下線を施した3つの式は必須！ たとえ忘れたとしても、いつでも誘導できるようにしておきましょう

キ 【基本】力の (f) の式に問題文にある数値を代入して求めます。

$$(f) \text{ より, } [H^+] = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{0.10 \times 2.7 \times 10^{-5}} = \sqrt{2.7 \times 10^{-3}} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}(\sqrt{2.7 \times 10^{-3}}) = 3 - 1/2 \log_{10} 2.7 = 3 - 1/2 \times 0.43 = 2.785 \approx \underline{2.8} \dots (\text{答})$$

ク 【基本】緩衝溶液は苦手なされやすい内容かもしれませんが。一つ一つの内容をしっかりと納得しながら理解していきましょう。ここでは、緩衝溶液とは何か？から振り返ってみます。

《緩衝溶液について ~基本の確認~ 》

1 緩衝作用

水に酸や塩基を少量加えると、pH は大きく変化します。しかし、弱酸とその塩 (例: 酢酸 CH_3COOH と酢酸ナトリウム CH_3COONa) の混合水溶液、あるいは弱塩基とその塩 (例: アンモニア NH_3 と塩化アンモニウム NH_4Cl) の混合水溶液は、少量の酸や塩基を加えても pH があまり変化しません。このように水溶液の pH をほぼ一定に保つ作用を緩衝作用といいます。また、緩衝作用を示す溶液を緩衝溶液 (緩衝液) といいます。

緩衝溶液の身近な例は血液です。例えば、ヒトの血液は、炭酸と炭酸水素イオンによる緩衝溶液で、その pH は緩衝作用によってほぼ 7.4 に保たれています。

2 緩衝溶液 (緩衝液)

酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液は緩衝溶液です。ここでは、緩衝溶液はなぜ、少量の酸ないしは塩基を加えても pH があまり変化しないのかを考えていきましょう。

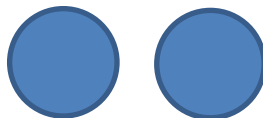
まず、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液中での電離状態については、次のイオン反応式で表すことができます。



ここで、(p)式と(q)式を比較したときに押さえておいてほしいのは、酢酸は弱酸であるため、(p)式の平衡は圧倒的に左に偏っているということ、つまり、電離して生じるイオンは極わずかであり、ほとんどが酢酸の分子の状態で存在しているということです。(これは、25°Cでは 0.1[mol/L]の酢酸の電離度が 0.016 であることからわかります。)

逆に、(q)式では、 CH_3COONa は水に可溶性の塩であるため、 CH_3COONa は、ほぼ完全に電離しているということです。

この量の関係を視覚的にわかりやすくするために、それぞれの物質 (mol) を円の大小関係で表すと次のようになります。



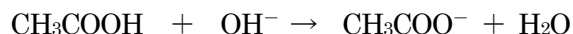
ここで大事なのは、 CH_3COOH と CH_3COO^- が共に多量に存在しているという点です。

それでは、いよいよ緩衝溶液はなぜ、少量の酸ないしは塩基を加えても pH があまり変化しないのかの結論です。

この混合水溶液に少量の酸を加えると、多量に存在する CH_3COO^- と加えた酸の H^+ が中和するため、 $[\text{H}^+]$ はほとんど増加しない、つまり、pH は急激に変化することはありません。



また、少量の塩基を加えると、多量に存在する CH_3COOH と加えた塩基の OH^- との中和反応が起こるので、 $[\text{OH}^-]$ はほとんど増加しません。



繰り返します。弱酸とその塩の混合水溶液において緩衝作用が生じる仕組みの肝は、弱酸である CH_3COOH と弱酸由来の CH_3COO^- が共に多量に存在していること。そして、それにより、加えた H^+ や OH^- が中和されるので、pH があまり変化しないという点です。単に内容を覚えるということではなく、仕組みが腑に落ちるまでしっかりと理解してください。

3 緩衝溶液の pH

酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液の pH を考えてみます。この溶液中では、次の電離平衡が存在していますので、この平衡状態について平衡定数を考えると下のとおりとなります。



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

ここで、(s) 式の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ について考えてみます。

まず、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ については、前ページの物質質量 (mol) を円の大小関係で表した図からわかるように、(p) 式の電離平衡は、酢酸が弱酸であるため、著しく左に偏っていることから、(s) 式の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は、最初の酢酸の濃度と等しいとみなしてよいこととなります。

同様に、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ については、(q) 式において、 CH_3COONa がほぼ完全に電離していることから、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は溶かした酢酸ナトリウムの濃度とみなしてよいこととなります。

以上のことから、(s) 式について次のようにまとめることができます。

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= \text{最初の酢酸のモル濃度 (弱酸のモル濃度)} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= \text{酢酸ナトリウムのモル濃度 (塩のモル濃度)} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{\text{弱酸のモル濃度}}{\text{塩のモル濃度}} \quad \dots \quad (\text{s})$$

※ 計算を楽にするために・・・

ここで、実際に計算する際に、いちいち弱酸やその塩のモル濃度を式に代入しなければいけないのかを考えてみると、次の2点から $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ の比の関係がわかっているならば、具体的な $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ の値 (モル濃度) を代入する必要はないことがわかります。

- ・ CH_3COOH と CH_3COO^- は同じ溶液中に存在している、つまり同体積の溶液である。
- ・ (s) 式より、最終的には、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ を $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ で割る、つまり、比を計算するだけである。

以上のことから、実際の計算では、 CH_3COOH の物質質量 (仮に x [mol] とします) と CH_3COONa の物質質量 (仮に y [mol] とします) を (s) 式の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ に代入するだけでよいこととなります。

したがって、緩衝溶液においては、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x : y$ (モル比) の関係を考えることを意識しましょう。

《解法》基本の確認をしたところで、問題にあたってみます。

まず、中和点に達する前の溶液 C は緩衝溶液であることを、問題文を読んだ際に気づかなければなりません。

その上で、酢酸と水酸化ナトリウムの物質質量 (mol) をそれぞれ求めていくと、次のように、過不足なく中和する量の半分の OH^- を加えた溶液であることがわかります。

$$\text{酢酸の mol} : 0.10[\text{mol/L}] \times 1[\text{L}] = 0.10[\text{mol}]$$

$$\text{OH}^- \text{の mol} : 0.10[\text{mol/L}] \times 0.5[\text{L}] = 0.050[\text{mol}]$$

これらを用いて中和前後の量関係を、イオン反応式をもとに考えます。(もちろん化学反応式をもとに考えても構いませんが、溶液中の状態をよりリアルに表すためにイオン反応式にしています。)

	CH_3COOH	$+$	OH^-	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_2O	
反応前	0.10		0.050		0			[mol]
反応量	-0.050		-0.050		+0.050			[mol]
反応後	0.050		0		0.050			[mol]

ここで、反応後の CH_3COOH と CH_3COO^- の物質質量 (mol) がともに $0.050[\text{mol}]$ であることから、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 : 1$ 。

したがって、次の関係が得られます。

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

よって、求める pH は、

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log_{10}(2.7 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10} 2.7 = 5 - 0.43 = 4.57 \doteq \underline{4.6} \cdots (\text{答})$$

※ 過不足なく中和する量の半分の塩基 (または酸) を加えた場合の緩衝溶液 (今回の問題の内容の振り返りです。)

過不足なく中和する量の半分の NaOH 水溶液を加えた緩衝溶液を考えてみます。

このとき、混合水溶液に溶けている CH_3COOH と CH_3COONa の物質質量 (mol) は等しい、つまり、 $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$ (モル比) の状態があることを確認してください。

さらに考えを進めると、混合水溶液に溶かした CH_3COOH と CH_3COONa の物質質量 (mol) が等しいことから、(s) 式において、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 : 1$ になります。よって、次の式が成立することがわかります。

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

つまり、過不足なく中和するために必要な OH^- (NaOH) の半分だけを加えた溶液の $[\text{H}^+]$ は、電離定数 K_a に等しいということが出来ます。

ケ 【基本】 考え方は、クと同様です。与えられた数値を見ると、未だ中和点に達していないことから、溶液 C は緩衝溶液であることがわかります。

そこで、酢酸に NaOH (OH^-) を加えた際のイオン反応式を用いて、反応の前後の量関係を考えます。まず、混合溶液 C 中のそれぞれの物質質量 (mol) を求めます。

$$\text{酢酸の mol} : \text{ク} \text{の中和反応後、酢酸は } 0.050[\text{mol}] \text{ になっています。}$$

$$\text{OH}^- \text{の mol} : 1.0[\text{mol/L}] \times 0.01[\text{L}] = 0.010[\text{mol}]$$

$$\text{酢酸イオンの mol} : \text{ク} \text{の中和反応後、酢酸イオンは } 0.050[\text{mol}] \text{ になっています。}$$

これらを用いて中和前後の量関係を、イオン反応式をもとに考えます。

	CH_3COOH	$+$	OH^-	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_2O	
反応前	0.050		0.010		0.050			[mol]
反応量	-0.010		-0.010		+0.010			[mol]
反応後	0.040		0		0.060			[mol]

ここで、反応後の CH_3COOH と CH_3COO^- の物質質量 (mol) がそれぞれ $0.040[\text{mol}]$ と $0.060[\text{mol}]$ であることから、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.04 : 0.06 = 2 : 3$ になります。

したがって、

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{2}{3} K_a$$

よって、求める pH は、

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{2}{3} + \text{p}K_a = \log_{10} 3 - \log_{10} 2 + 4.57 \quad (\text{クより})$$

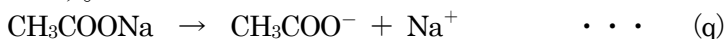
$$= 0.48 - 0.30 + 4.57 = 4.75 \doteq \underline{4.8} \cdots (\text{答})$$

コ 【基本】加水分解定数について確認した上で、設問に答えていきましょう。

《加水分解定数について ～基本の確認～ 》

1 塩の加水分解とは

水に酸や酢酸ナトリウム CH_3COONa は、水に可溶性の塩であるため、水中では次のようにほぼ完全に電離します。



ここで、 CH_3COO^- は、もともと電離度の小さい弱酸の酢酸 CH_3COOH から生じたイオンなので、イオンの状態であることをよしとしません。そこで、もとの酢酸分子 CH_3COOH に戻ろうとして次のような反応が起こります。



その結果、水溶液中に水酸化物イオンが増加するため塩基性を示すこととなります。このように、弱酸から生じたイオン (CH_3COO^-) の一部が、水の電離で生じた H^+ と結合してもとの弱酸に戻る反応を塩の加水分解といいます。

2 加水分解定数について

酢酸ナトリウム水溶液の初濃度 $C[\text{mol/L}]$ の水溶液中で、 CH_3COO^- が加水分解する割合を加水分解度 h で表すと、平衡時の各成分の濃度は次のようになります。

	CH_3COO^-	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	$+$	OH^-	
反応前	C				0		0	$[\text{mol/L}]$
反応量	$-Ch$				$+Ch$		$+Ch$	$[\text{mol/L}]$
平衡時	$C(1-h)$				Ch		Ch	$[\text{mol/L}]$

この平衡状態について、平衡定数を K とすると次のようになります。

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

ここで、水溶液中の水の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ は十分に大きく一定であるとみなせるので、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を K にまとめて、 $K[\text{H}_2\text{O}]$ を K_h とすると、次式が得られます。

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

この K_h は加水分解反応の平衡定数で加水分解定数といいます。 K_h が大きいほど、そのイオンは加水分解を受けやすいことを示します。

ここで、この式の分母と分子に $[\text{H}^+]$ をかけ、さらに水のイオン積を K_w 、酢酸の電離定数を K_a とすると、次のように整理することができます。

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

$$\therefore K_w = K_h K_a \quad \dots \quad (\text{u})$$

この式から、加水分解定数 K_h は弱酸の電離定数 K_a に反比例していることがわかります。つまり、もとの酸が弱い (K_a が小さい) ほど、塩の加水分解は起こりやすいといえることができます。

(t) 式に $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C(1-h) [\text{mol/L}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = Ch [\text{mol/L}]$ を代入すると、

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h}$$

加水分解度 h の値は、酸が極めて弱い場合を除いて十分小さい ($1 \gg h$) ので、 $1-h \doteq 1$ と近似できます。

$$\therefore K_h = Ch^2 \quad \text{より、} \quad h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \quad [\text{OH}^-] = Ch = \sqrt{C \cdot K_h}$$

《解法》基本の確認をしたところで、実際の問題にあたってみます。

今回の問題は、基本的な考え方は同じでも、計算の過程は様々なプロセスが考えられます。その際のポイントは、どの時点で具体的な数値を式に代入するかです。計算を楽にするには、当面、記号で式を整理していき、頃合いをみて具体的な数値を代入すること。自分にあった頃合いの感覚を演習を通じて会得しましょう。

まず、酢酸と水酸化ナトリウムの物質量 (mol) をそれぞれ求めます。

$$\text{酢酸の mol} : 0.10[\text{mol/L}] \times 1[\text{L}] = 0.10[\text{mol}]$$

$$\text{NaOH の mol} : 0.10[\text{mol/L}] \times 1[\text{L}] = 0.10[\text{mol}]$$

また、酢酸と NaOH は共に 1 価であることから、これらは過不足なく中和し (中和点である)、酢酸ナトリウムが 0.10mol 生成することがわかります。

以上のことから、この溶液は、酢酸ナトリウムの水溶液であることがわかりますので、ここで pH を求める際に考えるべきは、塩の加水分解であるということになります。(弱酸と強塩基の中和ですから、間違っても、“中和しているから溶液は中性である”などと考えるはいけません。)

ここで、下線④の中和によって生じる酢酸ナトリウム水溶液のモル濃度を求めると、

$$\frac{0.10 [\text{mol}]}{(1000+1000)/1000[\text{L}]} = 0.050 [\text{mol/L}]$$

このうち、x [mol/L] が加水分解したとすると、

	CH_3COO^-	$+\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	CH_3COOH	$+\text{OH}^-$	
反応前	0.050			0	0	[mol/L]
反応量	-x			+x	+x	[mol/L]
平衡時	0.050-x			x	x	[mol/L]

ここで、 CH_3COO^- の初期濃度 0.050 [mol/L] は x に比べて十分大きい ($0.050 \gg x$) ので、 $0.050 - x \doteq 0.050$ と近似することができます。したがって、この平衡の平衡定数を K_h とすると、

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.050 - x} = \frac{x^2}{0.050} [\text{mol/L}] \quad \therefore x = \sqrt{\frac{K_h}{20}}$$

この式に、前のページの (u) 式から $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ を代入すると、

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{20K_a}} [\text{mol/L}]$$

ここで、($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ の関係を用いて) 次のように $[\text{H}^+]$ を K_w と $[\text{OH}^-]$ で表し、求めた式に酢酸の電離定数 $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$ [mol/L]、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)² を代入します。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{20K_a}}} = \sqrt{20K_a K_w} = \sqrt{20 \times 2.7 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}} \\ &= \sqrt{2 \times 2.7 \times 10^{-9}} [\text{mol/L}] \end{aligned}$$

よって、求める pH は、

$$\text{pH} = 9 - \frac{1}{2}(\log_{10} 2 + \log_{10} 2.7) = 9 - \frac{1}{2}(0.30 + 0.43) = 8.635 \doteq \underline{8.6} \quad \dots (\text{答})$$

【この解答用紙記入例】

④の中和によって生じる酢酸ナトリウム水溶液のモル濃度は、

$$\frac{0.10 \text{ [mol]}}{(1000+1000)/1000 \text{ [L]}} = 0.050 \text{ [mol/L]}$$

このうち、 $x \text{ [mol/L]}$ が加水分解したとすると、

	CH_3COO^-	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	$+$	OH^-	
反応前	0.050				0		0	[mol/L]
反応量	-x				+x		+x	[mol/L]
平衡時	0.050-x				x		x	[mol/L]

CH_3COO^- の初期濃度 0.050 [mol/L] について、 $0.050-x \doteq 0.050$ と近似できる。 ($\because 0.050 \gg x$)
ここで、この平衡の平衡定数を K_h とすると、

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.050-x} = \frac{x^2}{0.050} \text{ [mol/L]} \quad \therefore x = \sqrt{\frac{K_h}{20}}$$

また、

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{より} \quad x = [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{20K_a}} \text{ [mol/L]}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{20K_a}}} = \sqrt{20K_aK_w} = \sqrt{20 \times 2.7 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}} \\ &= \sqrt{2 \times 2.7 \times 10^{-9}} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

よって、求める pH は、

$$\text{pH} = 9 - \frac{1}{2}(\log_{10} 2 + \log_{10} 2.7) = 9 - \frac{1}{2}(0.30 + 0.43) = 8.635 \doteq \underline{8.6} \quad \dots \text{ (答)}$$

最後に、東大化学を攻略する際に大切な点を確認しておきます。

- ① 高校化学の内容がほぼ完璧に身に付いている。
- ② 設問で与えられた文章を読み解く力（読解力）が身に付いている。
※初見でみる説明を論理的に読み解く力、実験操作による条件の変化を的確に処理する力など
- ③ 計算力を含め、問題を処理するスピードが身に付いている。

以上のことは、ほかの難関大学と呼ばれる大学でも同様ですが、東大理科の場合には、次の点も大切です。

- ④ 途中過程をどの程度記すかなどを含め、論理的な表現力を踏まえた答案のつくり方が身に付いている。
(解答用紙がレポート用紙のような様式なので。(設問毎の解答欄がない。))