

7.15 学習相談報告

来室者

5 回生 男子 1 名

2 回生 男子 2 名

計 3 名

質問内容

学生 A、B

- (1) 半径 R 、質量 M 、の球の中心軸の周りの慣性能率はどのようにしたら求められるのか。
- (2) 前回質問した沈殿平衡の問題で、答が間違っていた。正しく計算するには試薬を加えたことによる溶液の体積変化を考慮しないとイケない。その計算をしてもまだ答が合わない。
- (3) 濃度既知の NaCl 、 NaBr の混合溶液に AgNO_3 を一定量加えて沈殿平衡に達したときの Ag^+ の濃度を求める問題もまだ解けていない。
- (4) 緩衝溶液の pH を求める問題のうちいくつかはまだ解けていない。

学生 C

酸・塩基の定義はよくわかるようになった。弱酸・弱塩基の pH も計算できる。後は緩衝溶液の pH と溶解度積の問題です。今日は緩衝溶液の pH を求めるところを教えて欲しい。

回答内容

学生 A,B

- (1) 慣性能率の定義はわかっていた。円板の慣性能率が $\frac{1}{2}MR^2$ となることはわかるか、と訊ねたが求め方を知らなかったなので、図を描いて説明。実際の計算は以下のようになる。
半径 R 、質量 M 、の円板の中心軸の周りの慣性能率

$$I = \int_0^R \int_0^{2\pi} l \times d \times r^2 \times r d\vartheta dr = l \times d \int_0^{2\pi} r^2 \times r d\vartheta dr = 2\pi l d \frac{R^4}{4}$$

$$\pi R^2 l d = M \quad d \text{ は円板の密度, } l \text{ は厚さ}$$

$$I = 2\pi l d \frac{R^4}{4} = 2M \times \frac{R^2}{4} = \frac{1}{2} MR^2$$

この結果を使えば球の慣性能率は簡単に求められることを、図で説明。具体的な方法は下記の(a)の通り。より一般的には下記(b)のように極座標を用いて求める。

半径 R 、質量 M 、の球の中心軸の周りの慣性能率

(a) 上の結果を用いて円板の慣性能率から求める方法

$$2\pi dx \times \frac{(R^2 - x^2)}{4}$$

$$I = 2\rho \times \int_0^R 2\pi dx \times \frac{(R^2 - x^2)}{4} \times (R^2 - x^2) = \frac{4\pi\rho}{4} \times \int_0^R (R^2 - x^2)^2 dx = \pi\rho \times \int_0^R (R^4 - 2R^2x^2 + x^4) dx$$

$$\int_0^R (R^4 - 2R^2x^2 + x^4) dx = R^5 - \frac{2}{3}R^5 + \frac{1}{5}R^5 = \frac{(15 - 10 + 3)}{15}R^5 = \frac{8}{15}R^5$$

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \times \rho = M$$

$$I = \pi\rho \times \frac{8}{15}R^5 = \frac{3}{4} \frac{M}{R^3} \times \frac{8}{15}R^5 = \frac{2}{5}MR^2$$

(b) 球の体積積分から求める方法 (一般的な方法)

$$I = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^R (r \sin \vartheta)^2 \times \rho \times r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr = \rho \times 2\pi \int_0^\pi \int_0^R r^4 \sin^3 \vartheta d\vartheta dr = \rho \times \frac{8\pi}{3} \int_0^R r^4 dr = \rho \times \frac{8\pi}{3} \times \frac{R^5}{5}$$

$$\int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta = [-\sin^2 \vartheta \cos \vartheta]_0^\pi + 2 \int \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta = \frac{2}{3} [-\cos^3 \vartheta]_0^\pi = \frac{4}{3}$$

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \times \rho = M$$

$$I = \frac{3M}{4\pi R^3} \times \frac{8\pi}{3} \times \frac{R^5}{5} = \frac{2}{5}MR^2$$

当然ながら(a)、(b)で同じ結果が得られた。

なお、学生には導き方の方向を教え、自分で計算するように言った。できなければ17日に来ても良いと伝えた。

(2)沈殿平衡で試薬を加えたことによる体積変化を考慮した式を、学生と共に検討。加えるべき AgNO_3 溶液の体積が求められ、其の値は答と一致したようだ。求め方の概要を以下に示す。

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \times 10^{-9}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{10^{-12}}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{NaCl}]_0 = \frac{5}{58.45} = 0.08554 = 8.55 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad [\text{NaBr}]_0 = \frac{5}{102.9} = 0.04859 = 4.86 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{[\text{NaBr}]_0 - 0.05 \times x}{0.5 + x} = [\text{Br}^-]$$

$$\frac{[\text{NaCl}]_0}{0.5 + x} = [\text{Cl}^-]$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{K_{sp}(\text{AgCl})} = \frac{1 \times 10^{-12}}{10^{-9}} = \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\frac{[\text{NaBr}]_0 - 0.05 \times x}{0.5 + x}}{\frac{[\text{NaCl}]_0}{0.5 + x}} = \frac{[\text{NaBr}]_0 - 0.05 \times x}{[\text{NaCl}]_0} = 10^{-3}$$

$$4.86 \times 10^{-2} - 0.05x = 10^{-3} \times 8.55 \times 10^{-2}$$

$$x = \frac{1}{0.05} (4860 - 8.55) \times 10^{-5} = 0.97029\text{L}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{4.86 \times 10^{-2} - 0.05 \times 0.97029}{0.5 + 0.97029} = 5.815 \times 10^{-5} \text{M}$$

「注意」 $x = 0.970\text{L}$ として計算すると、

$$[\text{Br}^-] = \frac{4.86 \times 10^{-2} - 0.05 \times 0.970}{0.5 + 0.970} = 6.80 \times 10^{-5} \text{M}$$

が得られ、僅か 0.03% の体積の誤差で結果には 15% の誤差が生じる。図 3 参照。

一方、近似として NaBr がすべて反応してしまうとすると、加えるべき AgNO₃ の量は

$$[\text{NaBr}]_0 - 0.05 \times x = 0$$

$$x = 0.972\text{L}$$

これから塩素イオンの濃度を求め、それから銀イオンの濃度を計算して [Br⁻] の値を計算すると、

$$[\text{Cl}^-] = \frac{8.55 \times 10^{-2}}{0.5 + 0.972} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{1 \times 10^{-9}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1 \times 10^{-9} (0.5 + 0.972)}{8.55 \times 10^{-2}} = 1.72 \times 10^{-8} \text{M}$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{10^{-12}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-12} \times 8.55 \times 10^{-2}}{(0.5 + 0.972) \times 10^{-9}} = \frac{8.55}{1.472} \times 10^{-5} = 5.81 \times 10^{-5} \text{M}$$

が得られ、体積を正確（5桁の有効数字）に計算して求めた値と十分満足に一致する結果が得られた。ちなみに最初に求めた体積の近似値 $x = 0.970\text{L}$ を用いても結果は殆ど変わらない（誤差は 970/972 程度）。

第一の方法では結果が余りにも鋭敏に加えた試薬の体積に依存するので、沈殿平衡についてオーソドックスに以下のように連立方程式をたて、それを解くことにした。それは質問(3)に答えることにもなる。

(3) オーソドックスな方法

$$[\text{AgCl}] + [\text{AgBr}] + [\text{Ag}^+] = \frac{0.05x}{0.5 + x} \quad \text{物質均衡式}$$

$$[\text{AgCl}] + [\text{Cl}^-] = \frac{[\text{NaCl}]_0}{0.5 + x} \quad \text{物質均衡式}$$

$$[\text{AgBr}] + [\text{Br}^-] = \frac{[\text{NaBr}]_0}{0.5 + x} \quad \text{物質均衡式}$$

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{NO}_3^-] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] + \frac{0.05x}{0.5 + x} \quad \text{電荷均衡式}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-9} \quad \text{溶解度積}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 1 \times 10^{-12} \quad \text{溶解度積}$$

$$\begin{aligned}
[\text{NaCl}]_0 &= \frac{5}{58.45} = 8.55 \times 10^{-2} \text{ mol}, & [\text{NaBr}]_0 &= \frac{5}{102.9} = 4.86 \times 10^{-2} \text{ mol} && \text{初濃度} \\
[\text{Na}^+] &= \frac{(8.55 \times 10^{-2} + 4.86 \times 10^{-2})}{0.5 + x} = \frac{13.41 \times 10^{-2}}{0.5 + x} \\
[\text{Ag}^+] &= y \\
y + \frac{13.41 \times 10^{-2}}{0.5 + x} - \frac{10^{-9}}{y} - \frac{10^{-12}}{y} - \frac{0.05x}{0.5 + x} &= 0 && \text{解くべき方程式} \\
y^2 + \left(\frac{13.41 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x} \right) y - (10^{-9} + 10^{-12}) &= 0 \\
y = \frac{-\left(\frac{13.41 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x} \right) + \sqrt{\left(\frac{13.41 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x} \right)^2 + 4(10^{-9} + 10^{-12})}}{2}
\end{aligned}$$

最後の式は硝酸銀を x L 加えたときの Ag^+ の濃度を与える。

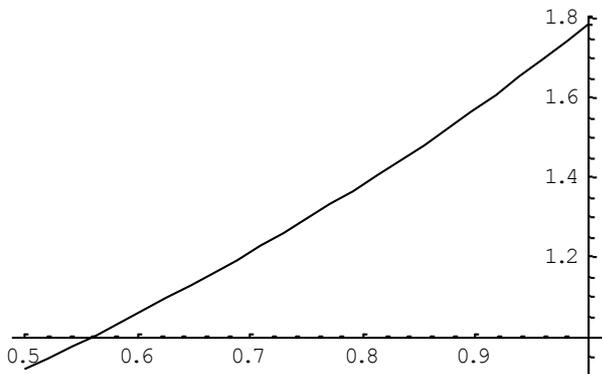


図 1 y を x に対してプロットした図

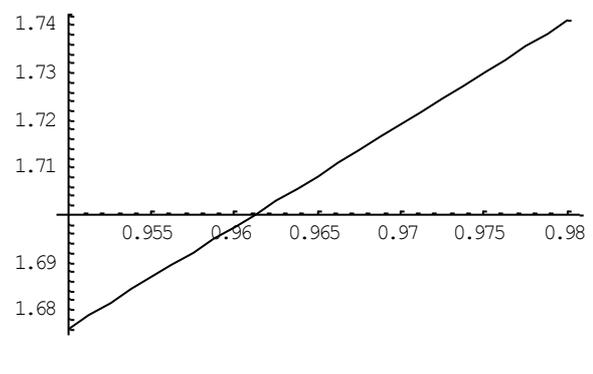


図 2 左図の拡大図

$x = 0.970$ L として Ag^+ の濃度を求めると、 $[\text{Ag}^+] = 1.72 \times 10^{-8} \text{ M}$ となり、それから Br^- の濃度を求めると、 $[\text{Br}^-] = 0.581 \times 10^{-4} \text{ M}$ が得られる。また、このとき Cl^- の濃度は溶解度積から $5.85 \times 10^{-2} \text{ M}$ となり、この値は NaCl の初濃度が試薬を加えることで希釈されたとして計算した濃度 $8.55 \times 10^{-2} / (0.5 + 0.97) = 5.82 \times 10^{-2} \text{ M}$ とよく一致する。

このようにして解いた結果は、図 1、2 からわかるように当量点付近で各イオン濃度が試薬の添加量に大きく左右されず、整合性のあるものになるので、学生にはオーソドックスに解く方法を説明することにする。

なお、図 3 に両者の比較を示す。

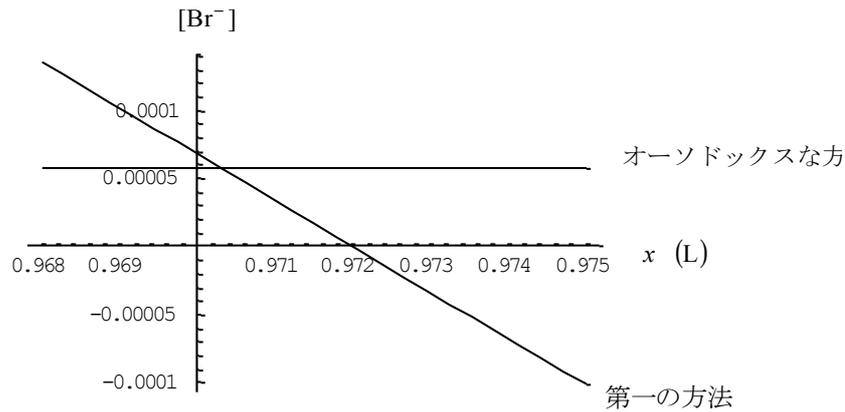


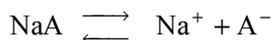
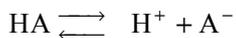
図3 第一の方法とオーソドックスな方法との比較

第一の方法は Br^- の濃度が体積に大きく依存する。

- (4) 緩衝溶液 pH の計算についても、全く同じで、連立方程式を解いて H^+ の濃度を求めることを練習することにした。その結果いろいろなケースで近似計算が出来ることがわかる。

学生 C

シアノ酸の pH の計算を解離定数を用いて計算した。実際の計算はもう一度自分でやって置くようにいい、次の質問者が長い時間待っているので、緩衝溶液の pH の計算のところは 17 日にもう一度説明と以下の計算をすることにした。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{Na}^+] = C_b$$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_a + C_b$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C_a + C_b - [\text{A}^-]} \Rightarrow K_a(C_a + C_b - [\text{A}^-]) = [\text{H}^+][\text{A}^-] \Rightarrow (K_a + [\text{H}^+])[\text{A}^-] = K_a(C_a + C_b)$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a(C_a + C_b)}{(K_a + [\text{H}^+])}$$

$$[\text{H}^+] + C_b = \frac{K_a(C_a + C_b)}{(K_a + [\text{H}^+])} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \approx \frac{K_a(C_a + C_b)}{(K_a + [\text{H}^+])}$$

$$x^2 + C_b x + K_a x + K_a C_b = K_a C_a + K_a C_b \Rightarrow x^2 + C_b x + K_a x - K_a C_a = 0$$

$$x = \frac{-(C_b + K_a) + \sqrt{(C_b + K_a)^2 + 4K_a C_a}}{2} = \frac{-(C_b + K_a) + (C_b + K_a) \sqrt{1 + 4K_a \frac{C_a}{(C_b + K_a)^2}}}{2} \approx K_a \frac{C_a}{(C_b + K_a)}$$

K_w の項を含めると三次方程式になる。

二次式で止め、式の上ではどのような条件下で 近似式 $pH = -\text{Log}K_a - \text{Log} \frac{C_a}{C_b}$ が得られるかを示した上で、

この近似式を覚えるように薦める。

山田雅博 先生

メール有難うございました。大変重要なお指摘を頂き、早速滴定曲線を描いてみました。導いた式は学習相談の報告の中で示したオーソドックスな方法によるもので、新たに、NaCl および NaBr の単独溶液を AgNO₃ の溶液で滴定したのも描いてみました。溶解度積はプリントの問題のものとは違って、オーダーだけが一致する概数を用いています。図はマテマティカを用いて描いています。

結果を図 1-3 に示します。用いた式 y vs. x を最後に示しておきます。

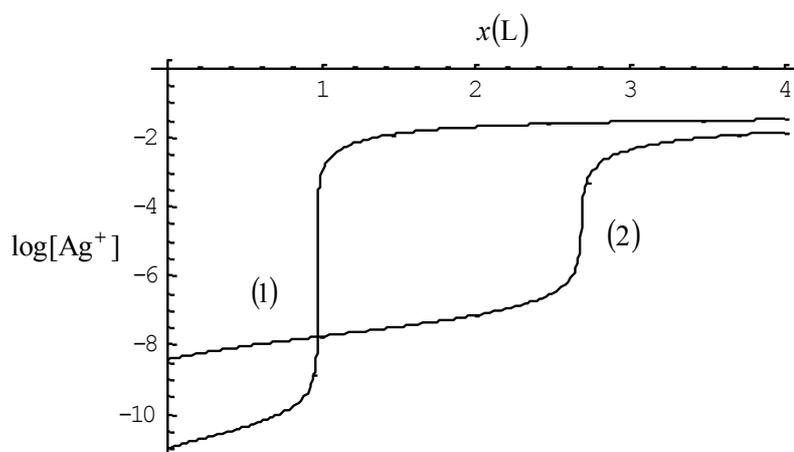


図 1 (1)NaBr 水溶液及び(2)NaBr+NaCl 混合溶液の AgNO₃ 水溶液による滴定曲線

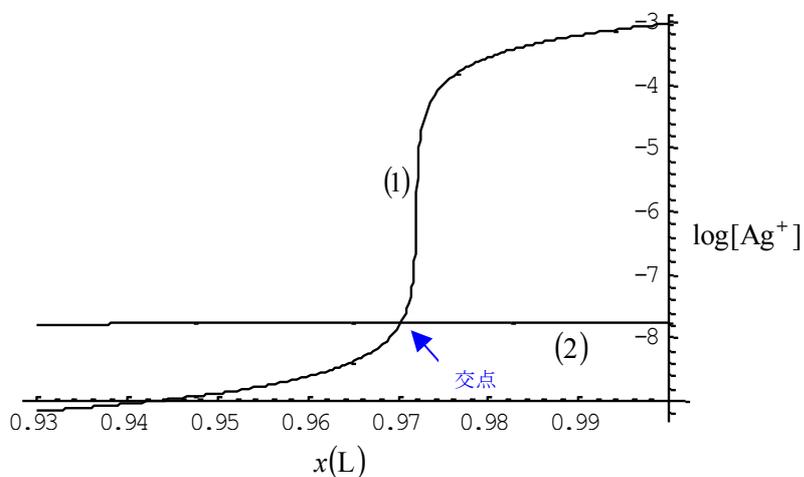


図2 図1の交点付近の拡大図

NaBrの当量点付近でもAg⁺の濃度は大きく変化しない。
交点のxの値は0.9703 (L)と求められる。

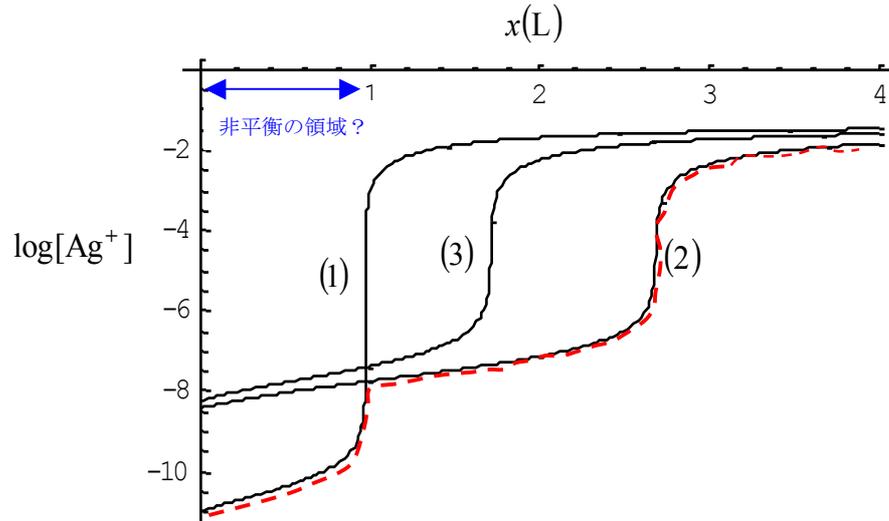


図3 (1)NaBr、(3)NaCl、(2)NaBr+NaCl 混合溶液の滴定曲線の比較

塩の濃度は混合溶液と同じ。赤太破線で描いたのが実験で得られる滴定曲線？

どこかで勘違いをしているのかも知れませんが、式の上で考えると結果は図1-3に示したものが妥当だと思うのですが如何でしょうか。

ここまで検討してきて更に以下のような疑問がわいてまいりました。

- (a) 赤太破線で示したのが、お送りいただいた資料にある滴定曲線、あるいはそれに近いものと考えてよろしいでしょうか。もしそうであるなら、臭素イオンが殆ど沈殿してしまうまでは、溶液は一種の非平衡状態にあると考えるのでしょうか。確かに滴定曲線(2)では初期のAg⁺の濃度がCl⁻によって支配されていることになり疑問が残ります。
- (b) Cl⁻が沈殿を始めるときのAg⁺の濃度を求める問題ではNaBrの滴定曲線(1)と混合溶液の滴定曲線(2)の交点(あるいはそれに近い点)の値を答えるのが良いように考えますが如何でしょうか。

もちろん、学習相談では授業の理解を助けることが最も重要な任務であると考えておりますので、先生のご指示に従って学生達に説明をするのが最もよいと考えます。前期の学習相談は終了いたしました。後期は10月後半から始まります。私自身が勉強しながらの相談になっていますので、至らぬところが多々ありますが、いろいろとご教示いただければ幸いです。今後ともどうかよろしくお願いいたします。

用いた式

$$y = \frac{-\left(\frac{4.86 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x}\right) + \sqrt{\left(\frac{4.86 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x}\right)^2 + 4 \times 10^{-12}}}{2} \quad \text{NaBr に対して}$$

$$y = \frac{-\left(\frac{8.55 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x}\right) + \sqrt{\left(\frac{8.55 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x}\right)^2 + 4 \times 10^{-9}}}{2} \quad \text{NaCl に対して}$$

$$y = \frac{-\left(\frac{13.41 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x}\right) + \sqrt{\left(\frac{13.41 \times 10^{-2} - 0.05x}{0.5 + x}\right)^2 + 4(10^{-9} + 10^{-12})}}{2} \quad \text{NaCl + NaBr 混合溶液に対して}$$