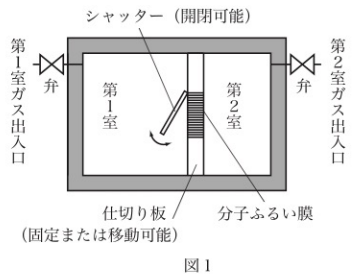


発展例題 10-1

【問題文】

次の文を読んで、(1)、(2)に答えよ。気体はすべて理想気体とする。必要があれば  $\sqrt{2} = 1.414$ ,  $\sqrt{3} = 1.732$ ,  $\sqrt{5} = 2.236$ ,  $\sqrt{7} = 2.646$  を用いよ。(1)は、有効数字2桁で答えよ。

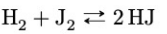
図1に示すように、全体の内容積が  $2V_0$  で、仕切り板を介して左に第1室、右に第2室に分けられた装置がある。①装置全体は所定の温度で一定に保たれている。仕切り板には、分子と同程度のサイズの微小な穴が貫通した「分子ふるい膜」が装着されており、シャッターにより開閉できる。②シャッターを開いた状態では、分子ふるい膜の穴のサイズより小さい分子だけが膜部分を透過できる。シャッターを閉めた状態では気体分子の漏れはない。また、仕切り板は、任意の場所で固定することができるほか、抵抗なく左右に自由に移動させることも可能となっている。仕切り板と分子ふるい膜の体積は装置容器に比べて無視できる。さらに、以下の操作では、分子ふるい膜の内部に存在する分子の量は、全体の分子の量に比べて無視できるとする。③



(A) 両室の容積が等しくなるように、仕切り板を中央に固定した状態で以下の操作を行った。まず両室をいったん真空中に排気したのち、シャッターを閉め、第1室にネオンガスを  $1.00 \text{ mol/L}$  の濃度になるように充てんした。このときの圧力を  $P_0$  とする。④シャッターを開くと、各室の圧力は等しくなり、第1室のネオンガスの濃度は  $\text{ア}$   $\text{mol/L}$  となった。⑤この状態で、いったんシャッターを閉め、アルゴンガスを、第1室に  $1.00 \text{ mol/L}$  の濃度になるように、また第2室には  $2.00 \text{ mol/L}$  の濃度になるように、それぞれ充てんした。このときの第1室の圧力は  $P_0$  の  $\text{イ}$  倍、第2室の圧力は  $P_0$  の  $\text{ウ}$  倍となった。⑥このあとシャッターを開けたが、両室の圧力は変化しなかった。この状態では、両室の全圧は異なるが、 $\text{a}$  ガスの分圧は両室で等しく、その値は  $P_0$  の  $\text{エ}$  倍である。⑦

この状態でシャッターを閉めてから仕切り板の固定をはずすと、仕切り板は  $\text{b}$  方向にある距離だけ移動し、第1室の容積は  $V_0$  の  $\text{オ}$  倍となった。⑧その後シャッターを開いて放置すると、仕切り板は  $\text{c}$  方向に移動し、最終的に第1室の容積が  $V_0$  の  $\text{カ}$  倍となる位置で静止した。⑨

(B) 水素分子  $\text{H}_2$  と、ある架空の元素 J の2原子分子  $\text{J}_2$  とが、以下のような可逆反応を起こすとする。



ある温度  $T_0$  において、 $\text{H}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{HJ}$  はすべて気体であり、また、この反応の平衡定数  $K$  は、 $K = 2.00$  である。以下の操作はすべて温度を一定の  $T_0$  に保って行われるものとする。ただしシャッターを開けたときに分子ふるい膜を透過できるのは  $\text{H}_2$  のみである。

両室の容積が等しくなるように、仕切り板を中央に固定した状態で、まず両室をいったん真空中に排気したのち、シャッターを閉め、第1室に純粋の  $\text{HJ}$  ガスを  $1.00 \text{ mol/L}$  の濃度になるように充てんした。このときの圧力を  $P_0$  とする。ただし充てんは迅速に行われ、その間の反応量は無視できるものとする。これを初期状態とし、以下の2種の操作を行った。①②

(B-1) シャッターを閉めたまま化学平衡の状態にしたとき、第1室の  $\text{H}_2$  と  $\text{J}_2$  の濃度は  $\text{キ}$   $\text{mol/L}$ ,  $\text{HJ}$  の濃度は  $\text{ク}$   $\text{mol/L}$  となった。③④

(B-2) シャッターを開けて十分長い時間放置すると、最終的に第1室の  $\text{H}_2$  の濃度は  $\text{ケ}$   $\text{mol/L}$ ,  $\text{J}_2$  の濃度は  $\text{コ}$   $\text{mol/L}$ ,  $\text{HJ}$  の濃度は  $\text{サ}$   $\text{mol/L}$  となった。⑤その後、シャッターを開いたまま、第1室の容積が  $V_0$  の  $\frac{4}{3}$  倍になる位置まですみやかに仕切り板を強制移動させて固定したのち、十分長い時間放置すると、最終的に第1室の  $\text{H}_2$  の濃度は  $\text{シ}$   $\text{mol/L}$ ,  $\text{J}_2$  の濃度は  $\text{ス}$   $\text{mol/L}$ ,  $\text{HJ}$  の濃度は  $\text{セ}$   $\text{mol/L}$  となった。⑥⑦⑧⑨

(1) 文中の  $\text{ア}$  ~  $\text{セ}$  に適切な数値を記入せよ。

(2) 文中の  $\text{a}$  ~  $\text{c}$  に適切な語句を以下から選び、記入せよ。

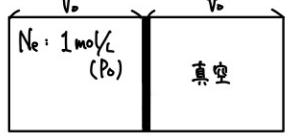
ネオン, アルゴン, 左, 右

☆分子ふるい膜

- ・気体 ver. の半透膜: 「何を通し何を通さないか」 check
- ・体積変化あるなら  $\text{mol}$ , ないなら  $\text{mol/L}$  で反応表

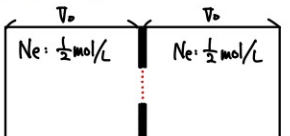
(A): 分子ふるい膜が「何を通し何を通さないか」明記なし  
⇒ 解きながら判断。

④:  $\text{Ne}$  封入



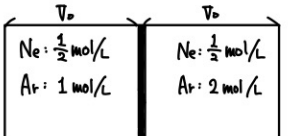
1 mol/L ⇒  $P_0$   
「膜は  $\text{Ne}$  を通す」と分かる

⑤: シャッター開



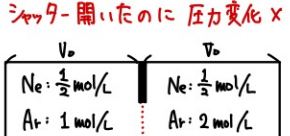
$5.0 \times 10^{-1} \dots \text{ア}$

⑥: シャッター開,  $\text{Ar}$  封入



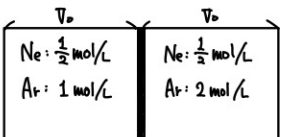
④:  $\frac{3}{2} \text{ mol/L}$  ゆえ  $1.5$   
⑤:  $\frac{5}{2} \text{ mol/L}$  ゆえ  $2.5$

⑦: シャッター開

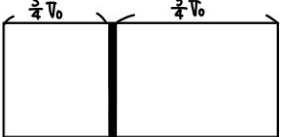


④: 等しいのは、ネオン  
⑤:  $\frac{1}{2} \text{ mol/L}$  ゆえ  $5.0 \times 10^{-1}$

⑧: シャッター開

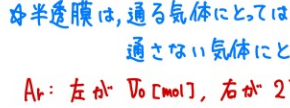


⇒ 固定解除: 濃度が等しくなるように!  
左:  $\frac{3}{2} V_0 [\text{mol}]$ , 右:  $\frac{5}{2} V_0 [\text{mol}]$  より体積比も 3:5

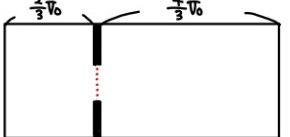


④ ... 左  
⑤ ...  $7.5 \times 10^{-1}$

⑨: シャッター開



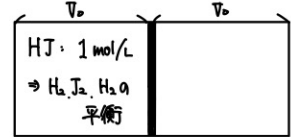
☆半透膜は、通る気体にとては無、  
通さない気体にとてはカバ  
 $\text{Ar}$ : 左が  $V_0 [\text{mol}]$ , 右が  $2 V_0 [\text{mol}]$



④ ... 左  
⑤ ...  $6.7 \times 10^{-1}$

(B): 分子ふるい膜が「 $\text{H}_2$ のみ通す」と明記

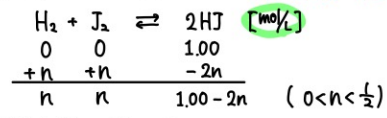
①:  $\text{HJ}$  を左に封入 → ②: 平衡



☆反応表

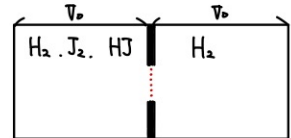
体積不変:  $\text{mol/L}$  で反応表, 体積可変:  $\text{mol}$  で反応表

反応表は以下の通り。体積不変:  $\text{mol/L}$  で反応表

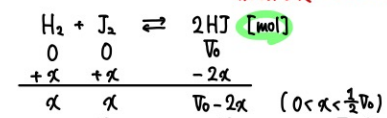


平衡定数に代入して,  
 $2.00 = \frac{(1.00 - 2n)^2}{n^2} \therefore n = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2}$   
④:  $n = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \approx 2.9 \times 10^{-1}$   
⑤:  $1 - 2n = \sqrt{2} - 1 \approx 4.1 \times 10^{-1}$

③: シャッター開, 平衡に

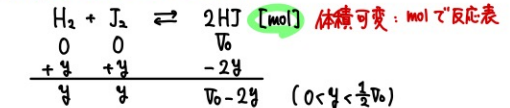


反応表は以下の通り。体積可変:  $\text{mol}$  で反応表



よて  $[\text{H}_2] = \frac{\alpha}{2V_0}$ ,  $[\text{J}_2] = \frac{\alpha}{V_0}$ ,  $[\text{HJ}] = \frac{V_0 - 2\alpha}{V_0}$   
平衡定数に代入して,  
 $2.00 = \frac{(\frac{V_0 - 2\alpha}{V_0})^2}{(\frac{\alpha}{2V_0}) \cdot (\frac{\alpha}{V_0})} \therefore \alpha = \frac{1}{3} V_0$   
よて, ④:  $[\text{H}_2] = \frac{1}{6} \approx 1.7 \times 10^{-1}$   
⑤:  $[\text{J}_2] = \frac{1}{3} \approx 3.3 \times 10^{-1}$   
⑥:  $[\text{HJ}] = 1 - \frac{2}{3} \approx 3.3 \times 10^{-1}$

④: 体積を変えて再度平衡に



よて  $[\text{H}_2] = \frac{y}{4V_0}$ ,  $[\text{J}_2] = \frac{y}{4V_0}$ ,  $[\text{HJ}] = \frac{V_0 - y/2}{V_0}$   
平衡定数に代入して,  
 $2.00 = \frac{(\frac{V_0 - y/2}{V_0})^2}{(\frac{y}{4V_0}) \cdot (\frac{y}{4V_0})} \therefore y = \frac{1}{4} (3 - \sqrt{3}) V_0$   
④ ...  $\frac{1}{8} (3 - \sqrt{3}) \approx 1.6 \times 10^{-1}$   
⑤ ...  $\frac{3}{16} (3 - \sqrt{3}) \approx 2.4 \times 10^{-1}$   
⑥ ...  $\frac{3}{8} (\sqrt{3} - 1) \approx 2.7 \times 10^{-1}$

## 発展例題 10-2

【問題文】

2つの解法(考え方)の違いをcheck!

硫化水素の第1電離定数を  $K_1 = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , 第2電離定数を  $K_2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ , FeS の溶解度積を  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  として, 以下の問いに答えよ。ただし, pH の値は小数点以下1位まで記せ。

- (1)  $\text{Fe}^{2+}$  を  $0.10 \text{ mol/L}$  で含む水溶液を一定圧力の  $\text{H}_2\text{S}$  (気) と接させ, 溶液中の  $[\text{H}_2\text{S}]$  を  $0.10 \text{ mol/L}$  に保った。pH 調整剤を加えて溶液の pH を調整したとき, FeS が沈殿するような pH の範囲を求めよ。ただし溶液の体積変化は無視できるものとする。
- (2)  $\text{Fe}^{2+}$  を  $0.10 \text{ mol/L}$  で含む水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を  $0.10 \text{ mol/L}$  溶解させた。pH 調整剤を加えて溶液の pH を調整したとき, FeS が沈殿するような pH の範囲を求めよ。ただし溶液の体積変化は無視できるものとする。

## ☆電離する気体とヘンリー

以下の2パターンを区別!

$$\textcircled{1} [\text{H}_2\text{S}] \propto P_{\text{H}_2\text{S}} \quad \textcircled{2} [\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} (= [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]) \propto P_{\text{H}_2\text{S}}$$

今回は(1)が①, (2)はヘンリー-テは無い

## ☆化学における不等式の扱い

- ① (オスズ) 等号成立の点を求め。  
不等号の向きは化学的に考察
- ② 数式的にゴリゴリやる

今回は,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ mol/L}$  なので,

$$\text{沈殿開始点} [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.0 \times 10^{-18}$$

$$(1): \begin{cases} [\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol/L} \text{ に固定されている} \\ [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-18} \text{ mol/L} \text{ になる点を知りたい} \end{cases}$$

↑これをつなぐのは,  $K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$

## ・等号成立条件

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \text{ に } [\text{H}_2\text{S}] = 0.10, [\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-18}$$

$$\text{を代入すると, } [\text{H}^+] = 10^{-2}$$

## ・等号の向き

塩基性条件下 (pH: ②) で沈殿しやすい

$$\text{以上より, } \text{pH} \geq 2.0$$

## (2) ・等号成立条件

$$\text{今回は } [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0.10$$

$$K_1 K_2 [\text{S}^{2-}] \text{ に } K_2 [\text{S}^{2-}] \text{ に}$$

 $K_1, K_2$  を用いて変形すると,

$$\left( \frac{[\text{H}^+]}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) [\text{S}^{2-}] = 0.10$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{0.10 K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

 $K_1, K_2, [\text{S}^{2-}]$  を代入して,

$$[\text{H}^+]^2 + 10^{-7} [\text{H}^+] - 10^{-21} (10^{-18} - 1) = 0$$

$$\textcircled{1} \pm \textcircled{2} \approx \textcircled{2}$$

$$\therefore [\text{H}^+]^2 + 10^{-7} [\text{H}^+] - 10^{-21} \cdot 10^{18} = 0$$

$$\text{よて, 境界, } [\text{H}^+] = \frac{-10^{-7} + \sqrt{10^{-14} + 4 \cdot 10^{-4}}}{2}$$

$$\approx \frac{-10^{-7} + \sqrt{4 \cdot 10^{-4}}}{2}$$

$$\approx \frac{-10^{-7} + 2 \cdot 10^{-2}}{2}$$

$$\approx 10^{-2}$$

## ・等号の向き

塩基性条件下 (pH: ②) で沈殿しやすい

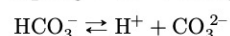
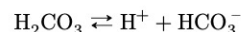
$$\text{以上より, } \text{pH} \geq 2.0$$



## 発展例題 10-3

## 【問題文】

水に溶けた二酸化炭素は、水溶液中で炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  を形成する。さらに、炭酸は次のように二段階に電離し、 $\text{HCO}_3^-$  および  $\text{CO}_3^{2-}$  を生成する。



炭酸の第1電離定数  $K_1$ 、第2電離定数  $K_2$ 、および水のイオン積  $K_W$  は次式で与えられる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ (mol/L)}$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol}^2/\text{L}^2\text{)}$$

次の(1)~(6)の水溶液の pH を、それぞれ(小数第2位を四捨五入することによって)小数第1位まで求めよ。また、必要なら次の値を用いよ。

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

- (1) 100 mL の 0.10 mol/L 炭酸水
- (2) (1)に  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加えて得られる水溶液
- (3) (2)に  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加えて得られる水溶液
- (4) (3)に  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加えて得られる水溶液
- (5) (4)に  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加えて得られる水溶液
- (6) (5)に  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 100 mL 加えて得られる水溶液

## ☆滴定における pH 計算 4つのスローガン

- ① まずやるべきこと: 「小間ごとの体積変化を即 Xモ、Step ④ 「実験状況のイメージ: 何モ何に滴定?」  
「中和点までの滴下量は、ささっと暗算!」
- ② 強酸/強塩基イオンは液性に関与しないので、無視
- ③ メインの反応だけ起こした後の溶液が何か、日本語化
- ④ メインの反応(→)は体積変化する: mol で反応表  
サブの反応(⇌)は体積が変化しない: mol/L で反応表

矢印図を使用せずとも済むような程度までスラスラ解けるように!

☆  $[\text{H}^+]$  や pH の計算法

Step ①: 「100% 起こる反応を起こし切る。」

- ・100% 起こる反応(強酸/塩基、イオン結晶の電離)
- ・ほぼ100% 起こると考える反応(中和、弱酸/塩基遊離)

滴定における、メインの反応

Step ② 日本語化

- ・②-1: 「緩衝溶液」になった場合:

緩衝近似

- ・②-2:  $[\text{H}^+]$  や  $[\text{OH}^-]$  が微量にある場合:

pH, pOH に直接変換

- ・②-3: 「99%弱酸が途中で中和された形」:

不均化近似

- ・②-4: それ以外: わずかな反応を考慮

電離・加水分解の反応表

滴定におけるサブの反応: 最も起こるもののみ考える近似

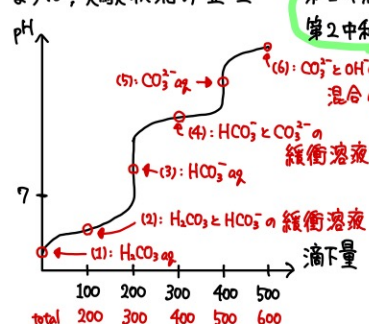
※矢印図では、②-1、②-2 が「横並び」、③④が「縦並び」

②-3 ②-4 が「サブ」

まずは、実験状況の整理

第1中和点: 200 mL

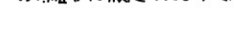
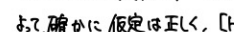
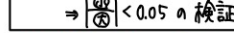
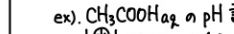
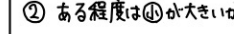
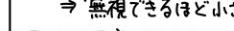
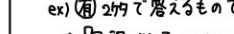
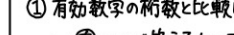
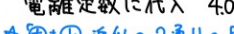
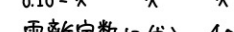
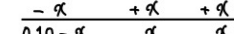
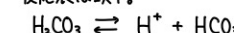
第2中和点: 400 mL



(1) ☆99%の弱酸 → 第1段階のみ考える

Step ②-4: 電離

反応表は以下の通り。



☆ 弱酸の近似は①ではなく②: 検証が必要。

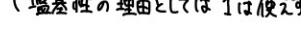
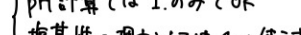
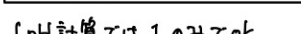
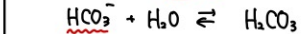
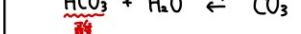
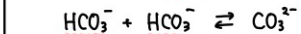
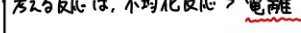
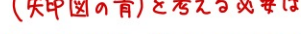
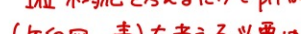
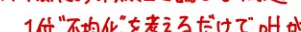
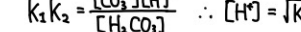
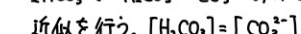
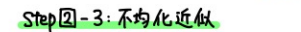
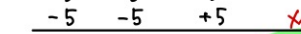
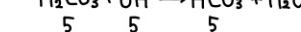
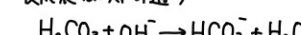
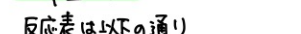
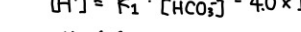
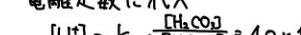
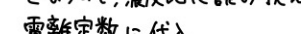
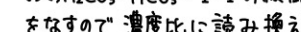
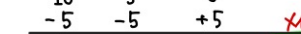
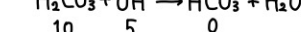
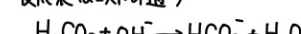
$\alpha \ll 0.10$  と仮定すると、 $4.0 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0.10} \therefore x = 2.0 \times 10^{-4}$

よって、確かに仮定は正しく、 $[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-4}$ 、 $\text{pH} = 3.7$

(2) ※強塩基イオンは液性に関与しない:  $\text{Na}^+$  は無視

Step ②: 中和

反応表は以下の通り

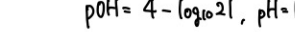
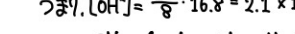
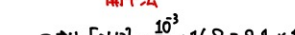
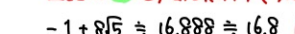
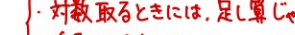
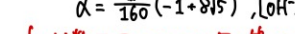
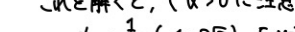
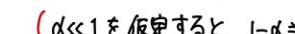
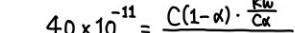
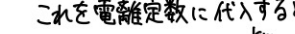
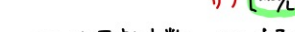
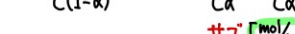
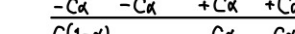
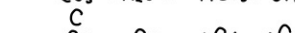
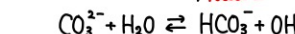
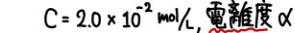
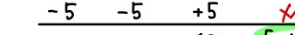
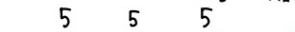
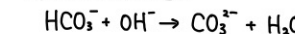
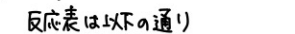
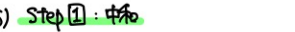
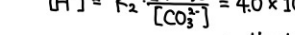
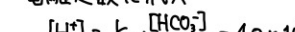
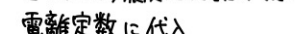
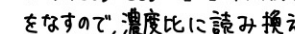
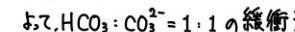
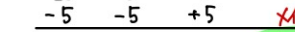
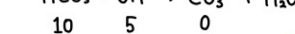
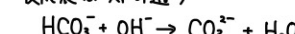


{ pH 計算では 1. のみで OK

{ 塩基性の理由としては 1 は使えず → 3 > 2 を使う

(4) Step ②: 中和

反応表は以下の通り





## 発展例題 10-4

## 【問題文】

AgClの溶解度積を  $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積を  $2.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$  として、以下の問いに答えよ。計算問題の答は有効数字2桁で記せ。また、 $\sqrt{2} = 1.41$  とする。

全体に指示があるパターン

- (1) 濃度未知の NaCl 水溶液 50 mL に、少量の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  水溶液を加えた後、0.10 mol/L の  $\text{AgNO}_3$  水溶液を滴下していったところ、100 mL 滴下した時点で赤褐色の沈殿が生じ始めた。元の NaCl 水溶液の濃度を求めよ。
- (2) (1)のような計算で NaCl 水溶液の濃度が求められる理由を述べよ。
- (3) 0.20 mol/L の NaCl 水溶液 10 mL に、少量の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を溶解させ、 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.020 \text{ mol/L}$  とした。この水溶液に濃い硝酸銀水溶液を滴下していった。赤褐色の沈殿が生じ始める瞬間における  $\text{Ag}^+$  の濃度を求めよ。ただし、硝酸銀水溶液の滴下に伴う溶液の体積変化は無視できるものとする。
- (4) (3)の瞬間において、全  $\text{Cl}^-$  の中に占める、沈殿していない  $\text{Cl}^-$  の割合は何 % か。
- (5) (3)の瞬間は、この滴定の真の当量点（加えた  $\text{Ag}^+$  の物質量が初めの  $\text{Cl}^-$  の物質量と厳密に等しくなる点）よりも前か、後か。また、真の当量点に対する相対誤差は何 % か。ただし、真の当量点までの  $\text{Ag}^+$  の滴下量を  $x \text{ [mol]}$ 、(3)の瞬間までの滴下量を  $y \text{ [mol]}$  としたとき、真の当量点に対する相対誤差は  $\left| \frac{y-x}{x} \right| \times 100 \text{ [%]}$  で与えられる。
- (6) 0.20 mol/L の NaCl 水溶液に、少量の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を溶解させ、濃い硝酸銀水溶液を滴下していった。この滴定の真の当量点においてちょうど赤褐色沈殿が生じ始めるようにするためには、最初の  $\text{CrO}_4^{2-}$  の濃度をどのように設定すればよいか。ただし、硝酸銀水溶液の滴下に伴う溶液の体積変化は無視できるものとする。
- (7) (6)の瞬間において、全  $\text{Cl}^-$  の中に占める、沈殿していない  $\text{Cl}^-$  の割合は何 % か。

## ☆ 滴定実験で心がけること

- ・まず実験の目的把握(求めたいものは何? それを何で滴定する?)
- ・終点(≒当量点)の求め方、指示薬の把握

知識としてモル法は知っているべきだが...

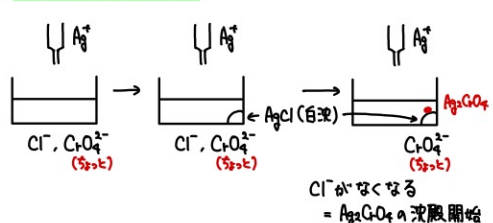
## 思考手順

- ・NaCl が未知: 滴定の対象だろう
- ・ $\text{AgNO}_3$  を加えているか、いわゆる“メイン反応”はあるか?  
→  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$  だ!
- ・指示薬は“少量加えた”  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  であり、  
“ $\text{Ag}^+$  の増加”か“ $\text{Cl}^-$  の減少”を検出  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の赤褐(Ⓢ): これだ!!

## ☆ モル法の考え方

目的: 未知の  $\text{Cl}^-$  を知りたい

実験(大ざっぱに見る):



## ☆ 溶液の体積変化にご用心

希釈・一部取り出し・混合・滴定

## ☆ 沈殿生成反応も“メイン”“サブ”と反応区別

メイン… 沈殿生成 (無機はここだけ), サブ… 一部溶解

## ☆ 平衡の問題における“メイン”“サブ”の区別 (大切)

・メイン(100% 起こる)反応のみ考慮

滴定 (未知の物質量を求める)

ex). 中和滴定「HCl の濃度は?」

・サブの反応も含めて考慮

平衡(最終)状態

ex). pH 計算「 $\text{CH}_3\text{COONa}$  の pH は?」

(1): 今回は未知濃度(Ⓢ) = 滴定, メイン反応のみ(Ⓢ)

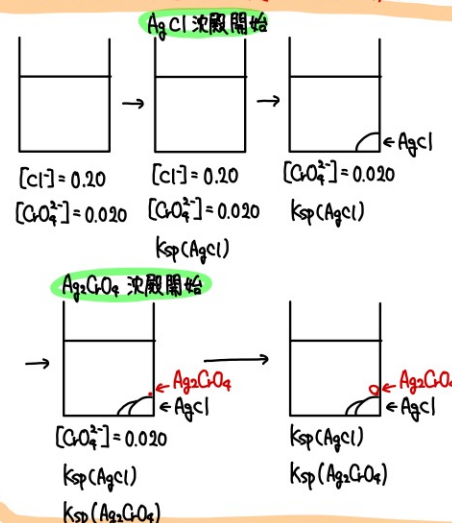
求める濃度を  $C \text{ [mol/L]}$  とする。

$$C \text{ [mol/L]} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}$$

$$\therefore C = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

(2): 大まかには、 $\text{Ag}^+$  の滴下においてまずはじめに  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$  の反応が進行し、 $\text{Cl}^-$  が使い尽くされた後に  $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の反応が起こっていると見なせるから。

- (3),(4) ・思考実験: 本来なら  $[\text{Cl}^-]$  未知だけど、既知にして「ホントに(1)のやり方でok?」かを check!  
・今回は、平衡状態に注目: サブの反応(Ⓢ)  
平衡定数で連立 (式不足なら物質収支, 電気の中性)



↑今回はここに注目!

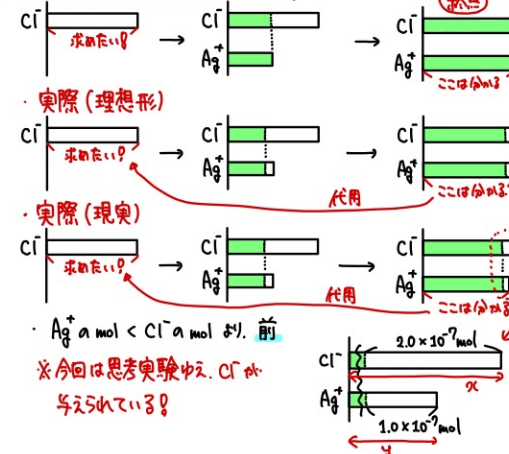
$$\begin{cases} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl}) \\ [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.020 \end{cases}$$

$$\text{これを解いて, } [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L,} \\ [\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{参考: (10mL 取) } \text{Ag}^+: 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \\ \text{Cl}^-: 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\text{よて } \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]_{\text{初}} \times 100} \approx 1.0 \times 10^{-2} \text{ [%]}$$

(5) ・大ざっぱに見ると...? (●… AgCl 沈殿)



$$\alpha: \text{真の当量点までの } \text{Ag}^+ \text{ ははじめの } \text{Cl}^-: \\ 0.20 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ |y-x|: \text{図より, } 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \\ \text{よて } \left| \frac{y-x}{x} \right| \times 100 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ [%]}$$

## 【考察】

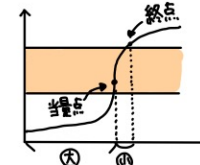
$$\text{Cl}^- \cdots 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \text{Ag}^+ \cdots (2.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-7}) \text{ mol} \approx 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2種の近似のうち、常に使え方↑

## ☆ ④⑤, 近似の2通りの用法

- ① 有効数字の桁数と比較して④が無視できる大きさのとき  
ex) ④ 2桁で捨てるもので  $10^6 + 1 \approx 10^6$   
⇒「無視できるほど小さい」として近似可
- ② ある程度は④が大きい、2次方程式を回避したいとき  
ex)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の pH 計算  
⇒ ④ < 0.05 の検証が必要

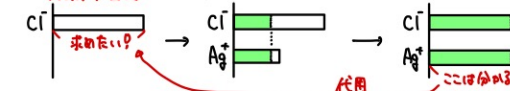
確かに「誤差無視可」は分かった! でも(Ⓢ+Ⓢ)の④に注目するには...? ⇒ (Ⓢ+Ⓢ) - Ⓢ とすればよい。  
滴定では、「開始」から「終点」だと(Ⓢ+Ⓢ)で④が見えない。  
⇒ (真の)当量点と終点、だと④のみになる ⇒ 見える!



(6) ・今回は、平衡状態に注目: サブの反応(Ⓢ)

平衡定数で連立 (式不足なら物質収支, 電気の中性)

・実際(理想形) ← 今回はこうしたい



(3),(4) ④の  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沈殿開始 に注目

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl}) \\ [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \\ [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \leftarrow \text{上の図に注目} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = \text{初期濃度のまま} \end{cases}$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = \sqrt{2} \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{よて } \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]_{\text{初}} \times 100} \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ [%]}$$

(体積不変) 中、mol/L で代用

## 【考察】

(6) では NaCl の初期濃度は考えず、 $K_{sp}$  から  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  を決定  
⇒  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の濃度を工夫すれば、誤差 0 にできる  
(体積変化はないのなら...)