

第1問

【問題文】

アンモニア水溶液に関する以下の設問に答えよ。ただし、アンモニアの電離定数を $K_b = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とし、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$ を利用してよい。答に至る途中過程も記し、結果は有効数字2桁で表せ。

問1 0.10 mol/L のアンモニア水が 100 mL ある。この水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

問2 問1の水溶液に、 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の塩酸を 100 mL 加えた。この水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

問3 問1の水溶液に、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の塩酸を 200 mL 加えた。この水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

問4 問1の水溶液に、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の塩酸を 250 mL 加えた。この水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

☆滴定における pH 計算 4つのスローガン

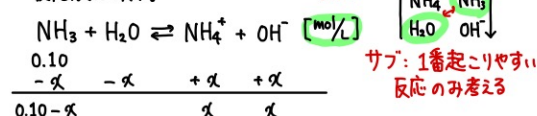
- ① まずやるべきこと: 「小間ごとの体積変化を即×モ」
Step ① 「実験状況のイメージ: 『何を何に滴定?』」
「中和点までの滴下量は、さ、こと暗算!」
- ② 強酸/強塩基イオンは液性に関与しないので、無視
- ③ メインの反応だけ起こした後の溶液が何か、日本語化
- ④ メインの反応(→)は体積変化する: mol で反応表
サブの反応(⇌)は体積が変化しない: mol/L で反応表。

☆ [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: (H⁺) や (OH⁻) が微量にある場合:
pH, pOH に直接変換
 - ・ ②-3: 「弱酸/弱塩基が途中まで中和された形」:
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」、↑ ↓ が「縦並び」
- ②-3 ②-4 が「サブ」

問1: Step ②-4: 電離

反応表は以下の通り



電離定数に代入, $2.0 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.10-x}$

$x \ll 0.10$ と仮定すると, $0.10-x \approx 0.10$

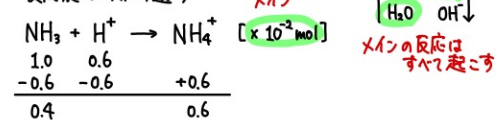
$\therefore x = \sqrt{2} \times 10^{-5}$ で確かに仮定をみたす。

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{x} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{2} \times 10^{-5}} \approx 7.1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

問2: ※強酸イオンは液性に関与しない: Cl⁻は無視

Step ①: 中和

反応表は以下の通り



Step ②-1: 緩衝溶液

よて, $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+ = 2:3$ の緩衝溶液をなすので、濃度比に読み換えて

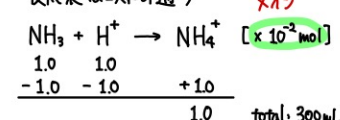
電離定数に代入

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot K_b = \frac{4}{3} \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 7.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

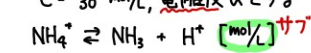
問3: Step ①: 中和

反応表は以下の通り



Step ②-4: 加水分解

$C = \frac{1}{30} \text{ mol/L}$, 電離度 α とする



$$\frac{C}{-C\alpha} + \frac{C\alpha}{C\alpha} = \frac{C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

電離定数に代入して, $2.0 \times 10^{-5} = \frac{C(1-\alpha) \cdot K_w}{C\alpha}$

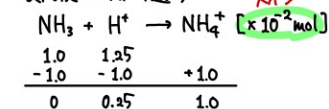
ここで, $\alpha \ll 1$ を仮定すると, $1-\alpha \approx 1$, $\alpha = 5\sqrt{6} \times 10^{-5}$

で、確かに仮定は正しい。

$$[\text{H}^+] = C\alpha = \frac{\sqrt{6}}{6} \times 10^{-5} \approx 4.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

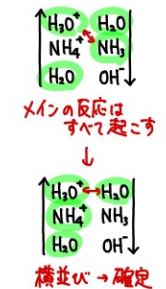
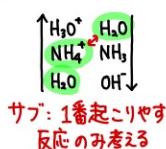
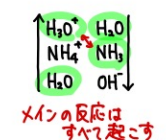
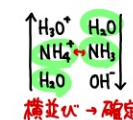
問4: Step ①: 中和

反応表は以下の通り



Step ②-2: 直接変換

$$\text{よて, } [\text{H}^+] = \frac{0.25 \times 10^{-2} \text{ mol}}{350 \times 10^{-3} \text{ L}} \approx 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$



第2問

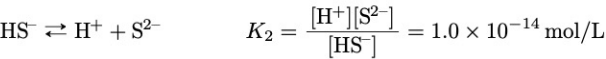
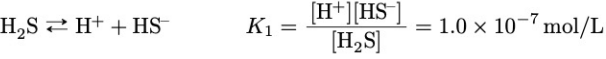
【問題文】

以下の文章を読み、後の問いに答えよ。ただし、温度は実験中常に 25℃ に保たれていたものとする。答に至る途中過程も記せ。また必要ならば次の値を用いよ。

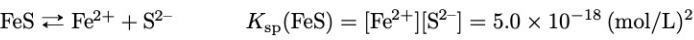
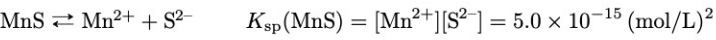
log₁₀ 2 = 0.30, log₁₀ 3 = 0.48

金属イオンを含む水溶液に硫化水素 (H₂S) を吹き込んでいくと、硫化物沈殿が生成することが多い。硫化物沈殿の溶解度は金属によって異なり、この違いを利用すると金属イオンを分離することができる。これを利用して、Mn²⁺ と Fe²⁺ の2つのイオンを分離することを考えてみよう。

H₂S は水に溶解し、次式のように電離する。ただし、K₁, K₂ はそれぞれの電離定数である。



この反応によって生成した S²⁻ は、溶液中の金属イオンと沈殿をつくる。MnS と FeS の溶解度積は次式で表される。



圧力が 1.0 × 10⁵ Pa に保たれた硫化水素を飽和するまで吹き込んだ水溶液においては、硫化水素の濃度 [H₂S] は一定値 0.10 mol/L に保たれることが知られている。このとき、沈殿生成に関与する溶液中の硫化物イオン濃度 [S²⁻] は溶液中の水素イオン濃度 [H⁺] のみによって決定される。したがって、緩衝溶液を用いて水溶液の pH を調整すれば、硫化物沈殿の生成を制御することができる。

問1 0.10 mol/L の硫化水素水溶液の pH を、小数第2位を四捨五入することにより小数第1位まで求めよ。ただし、この水溶液に関しては、硫化水素が気相から新たに溶け込んだり、溶液中の硫化水素が気相に出て行ったりすることはないものとする。

問2 pH = 3.0 に保たれ、圧力が 1.0 × 10⁵ Pa に保たれた硫化水素を飽和するまで吹き込んだ水溶液における S²⁻ のモル濃度を有効数字2桁で求めよ。

問3 Mn²⁺ と Fe²⁺ をそれぞれ 0.10 mol/L 含む水溶液を pH = 3.0 に保ち、圧力が 1.0 × 10⁵ Pa に保たれた硫化水素を飽和するまで吹き込んだ。生じる沈殿の化学式を全て記せ。また、平衡に達した際の溶液内の Mn²⁺, Fe²⁺ のモル濃度をそれぞれ有効数字2桁で記せ。

問4 Mn²⁺ と Fe²⁺ をそれぞれ 0.10 mol/L 含む水溶液の pH を一定値に保ち、圧力が 1.0 × 10⁵ Pa に保たれた硫化水素を飽和するまで吹き込んだ。このとき、金属イオンのうち Fe²⁺ のみを選択的に沈殿させることができる pH の範囲を、下の解答例のように不等式を用いて表せ。ただし、pH の値は小数第2位を四捨五入することにより小数第1位まで記せ。

〔解答例〕 1.0 < pH < 2.0

☆電離する気体とヘンリー

以下の2パターンを区別!

① [H₂S] ∝ P_{H₂S} ② [H₂S]_{total} (= [H₂S] + [HS⁻] + [S²⁻]) ∝ P_{H₂S}

問1: ☆多価の弱酸 → 第1段階のみ考える

Step ②-4: 電離

$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ [mol/L]

0.10 -α +α +α

電離定数に代入 $1.0 \times 10^{-7} = \frac{\alpha^2}{0.10 - \alpha}$

α ≪ 0.10 と仮定すると, $1.0 \times 10^{-7} = \frac{\alpha^2}{0.10} \therefore \alpha = 1.0 \times 10^{-4}$

よて、確かに仮定は正しく, [H⁺] = 1.0 × 10⁻⁴, pH = 4.0

問2: ☆変化量をおくか否か?

A → B 平衡定数使用可

平衡成立していない (初期状態) 平衡成立している

基本的には、

- ・ Aのみ or Bのみ考える: 変化量をおかない, 連立法 (ex. 先 pH は Bのみ)
- ・ AとBと双方考える: 変化量をおいて AとBを~~つなぐ~~

今回は、Bのみ: 平衡状態に注目, 連立する

☆連立法の解法

- ・ 未知数の数をカウント
- ・ 平衡定数を用いて連立
- ・ 式不足なら物質収支 → 電気的中性条件, の順

・ 未知数: [H₂S], [HS⁻], [H⁺], [S²⁻]

・ 式: [H⁺] = 10⁻³, [H₂S] = 0.10, K₁, K₂ OK.

連立して, [S²⁻] = 1.0 × 10⁻¹⁶ mol/L

(K₁K₂ = $\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$ に代入した) ← 外から補給され一定の値

問3: 問2より, [S²⁻] = 1.0 × 10⁻¹⁶ mol/L

・ MnS: 沈殿しなかつたと仮定

$[Mn^{2+}]_{\text{仮}}[S^{2-}] = 0.10 \times (1.0 \times 10^{-16})$

$= 1.0 \times 10^{-17} < K_{sp}(MnS)$

仮定は正しく, [Mn²⁺] = [Mn²⁺]_仮 = 1.0 × 10⁻¹ mol/L

・ FeS: 沈殿しなかつたと仮定

$[Fe^{2+}]_{\text{仮}}[S^{2-}] = 0.10 \times (1.0 \times 10^{-16})$

$= 1.0 \times 10^{-17} > K_{sp}(FeS)$

仮定は誤り, $[Fe^{2+}] = \frac{K_{sp}(FeS)}{[S^{2-}]} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

↑ ここは固定ですよ! 反応量書かないで!

以上より、沈殿: FeS

$\begin{cases} [Mn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \\ [Fe^{2+}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{cases}$

問4: ☆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、沈殿開始点をそれぞれ求める

“酸性条件だと沈殿しにくい” ← 平衡定数④

“K_{sp}(FeS) < K_{sp}(MnS) より、MnSが沈殿しにくい”

これをふまえると、

→ pH

FeS④ x : o

MnS④ x : o

・ FeS の沈殿開始点

$[Fe^{2+}][S^{2-}] = K_{sp}(FeS)$ から [Fe²⁺] = 0.10

$\therefore [S^{2-}] = 5.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$

$K_1K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} \Leftrightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[H_2S]}{[S^{2-}]}}$

に代入して, [H⁺] = √2 × 10⁻³, pH = 2.85 ≒ 2.9

・ MnS の沈殿開始点

$[Mn^{2+}][S^{2-}] = K_{sp}(MnS)$ から [Mn²⁺] = 0.10

$\therefore [S^{2-}] = 5.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$

$K_1K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} \Leftrightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[H_2S]}{[S^{2-}]}}$

に代入して, [H⁺] = √2 × 10^{-4.5}, pH = 4.35 ≒ 4.4

以上より、 2.9 < pH ≦ 4.4