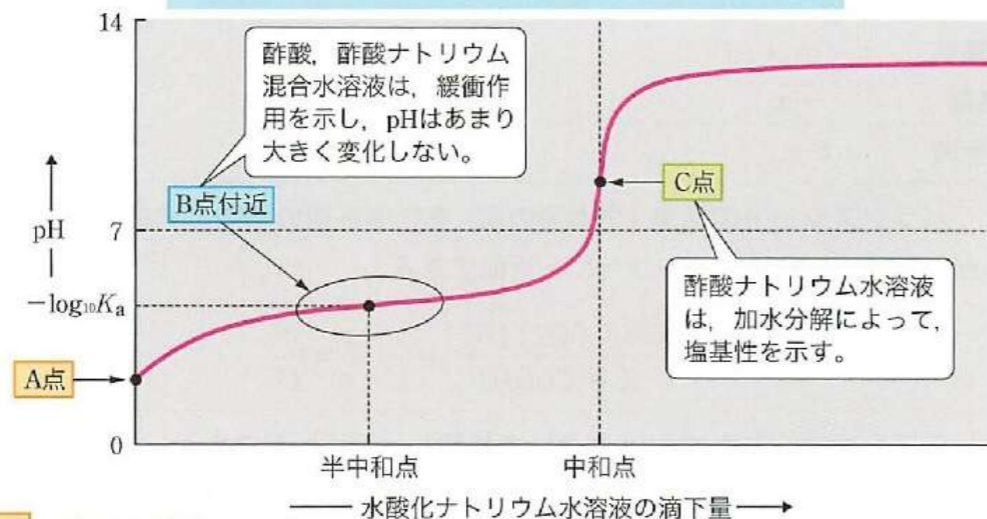


### 【酢酸-水酸化ナトリウム滴定曲線】

B点付近：酢酸，酢酸ナトリウム混合水溶液

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



A点：酢酸水溶液

$$[H^+] = \sqrt{CK_a}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

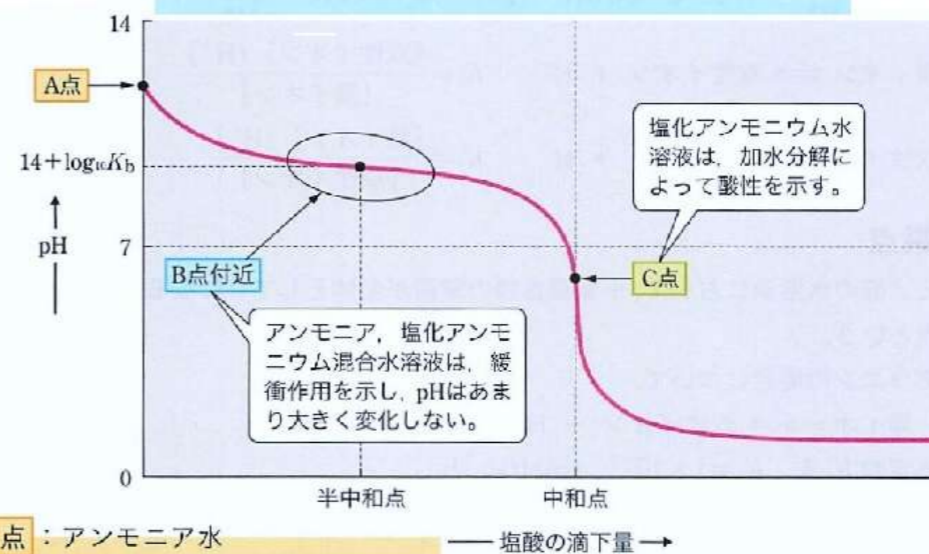
C点：酢酸ナトリウム水溶液

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s'}}$$

### 【アンモニア-塩酸滴定曲線】

B点付近：アンモニア，塩化アンモニウム混合水溶液

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



A点：アンモニア水

$$[OH^-] = \sqrt{CK_b}$$

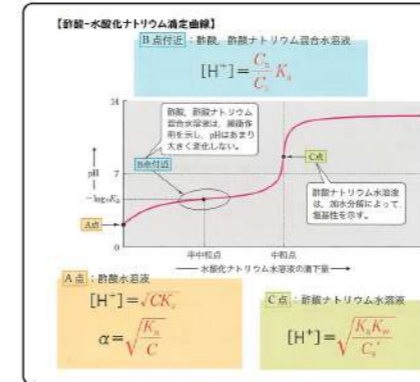
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

C点：塩化アンモニウム水溶液

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_b K_w}{C_s'}}$$

1. 次の記述を読み、以下の問いに答えよ。

**【即答できる部分】**



問1 空欄(ア)~(キ)に適切な数字、文字または文字式を記入せよ。

①したがって濃度  $C_A$  の酢酸水溶液における水素イオン濃度  $[H^+]$  は、濃度  $C_A$  と電離定数  $K_a$  を用いて(4)式の(エ)のように表せる。

$[H^+] = ( \text{エ} ) \dots\dots(4) \text{式}$

$[H^+] = \sqrt{C_A K_a}$

一方、全濃度  $C_A$  の酢酸水溶液に、酢酸ナトリウムの濃度が  $C_B(\text{mol/L})$  になるように酢酸ナトリウムの結晶を加えた混合溶液中の水素イオン濃度は、酢酸ナトリウムの添加にともなう溶液の体積変化を無視すれば、以下のようにして求めることができる。酢酸の電離平衡は、酢酸ナトリウムが加わったときでも成り立つから、混合溶液中の水素イオン濃度は  $K_a$ 、 $C_A$  および  $C_B$  を用いて(5)式の(キ)のように表せる。

$[H^+] = ( \text{キ} ) \dots\dots(5) \text{式}$

$[H^+] = \frac{C_A}{C_B} K_a$

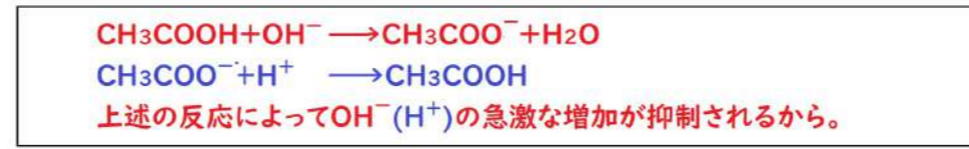
**【電離平衡とは無関係に即答できる部分】**

問2 下線部①において  $C_A=0.20\text{mol/L}$  のとき、その酢酸水溶液の pH を求めよ。ただし、この溶液の電離度は 0.010 とする。必要ならば  $\log 2=0.3$  を用いよ。

$[H^+] = \text{初濃度} \times \text{電離度} = 0.20 \times 0.010 = 2.0 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$   
 $\text{pH} = -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} (2.0 \times 10^{-3}) = 2.70$

**【覚えてさえいれば即答できる部分】**

問3 酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液に少量の強塩基を加えたときのイオン反応式を用いて、下線部②について説明せよ。



【のんびりと構えれば解答できる部分】

step 1 バランスシートを作成する。

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad K_a$$

電離前	$C$	$0$	$0$
電 離	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$
平衡時	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

(mol/L)

step 2 バランスシートの結果(平衡時の値)を化学平衡の法則に代入する。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

さらに、酢酸の電離度は1に比べて十分に小さい ( $1 \gg \alpha$ ) と考えて、  
 $1-\alpha \doteq 1$  とみなす。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \doteq C\alpha^2$$

酢酸の全濃度を、酢酸の25℃における電離定数を  $K_a$ 、酢酸の電離度を  $\alpha$  とすると、25℃における(1)式の電離定数  $K_a$  は濃度  $C_A$ (mol/L)と電離度  $\alpha$  を用いて(2)式の(ア)のように表せる。  
 $K_a = (\text{ア}) \cdots \cdots (2)$ 式

$$K_a = \frac{C_A \alpha^2}{1-\alpha}$$

ここで、濃度  $C_A$  が大きいときは、 $\alpha$  は(イ)に比べて無視できるほど小さいので、電離度  $\alpha$  は濃度  $C_A$  と電離定数  $K_a$  を用いて(3)式の(ウ)のように表せる。

$$\alpha = (\text{ウ}) \cdots \cdots (3)$$

(イ) 1      (ウ)  $K_a = C_A \alpha^2$  より、 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_A}}$

【残り】

電離度  $\alpha$  は著しく小さくなる。したがって、この混合溶液中における電離していない酢酸の濃度(mol/L)は(オ)に、酢酸イオン濃度(mol/L)は(カ)にほぼ等しくなる。

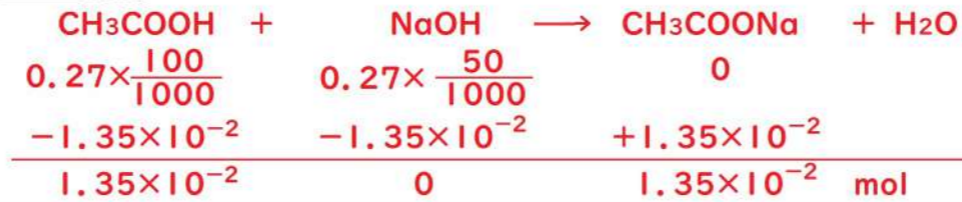
(オ)  $C_A$       (カ)  $C_B$

2. つぎの文を読み、以下の各問に答えよ。ただし、酢酸の電離定数  $K_a$  を  $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  とする。

【まずは、中和滴定の量的関係の問題ととらえて状況を整理する】

①  $0.27 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液  $100 \text{ mL}$  に  $0.27 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $50 \text{ mL}$  を加えて、② 全量  $150 \text{ mL}$  の混合溶液を調製した。得られた混合液に、③ さらに蒸留水を加えて  $1.5 \text{ L}$  の溶液とした。

生じた反応



②の溶液

$$\left. \begin{array}{l}
 [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a = \frac{1.35 \times 10^{-2}}{0.150} = 9.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)} \\
 [\text{CH}_3\text{COONa}] = C_s = \frac{1.35 \times 10^{-2}}{0.150} = 9.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}
 \end{array} \right\} \text{混合溶液}$$

③の溶液

$$\left. \begin{array}{l}
 [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a = \frac{1.35 \times 10^{-2}}{1.5} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} \\
 [\text{CH}_3\text{COONa}] = C_s = \frac{1.35 \times 10^{-2}}{1.5} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}
 \end{array} \right\} \text{混合溶液}$$

つぎに、④ この  $1.5 \text{ L}$  の溶液から  $100 \text{ mL}$  をコニカルビーカーにはかり取り、 $0.10 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液をビュレットから滴下して中和滴定を行った。

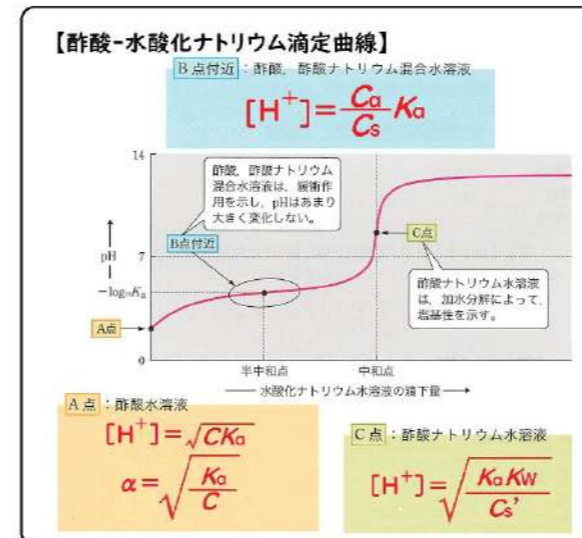
$$\begin{array}{l}
 9.0 \times 10^{-3} \times \frac{100}{1000} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ (mol)} \text{ の } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ を中和するには、} \\
 9.0 \times 10^{-4} \text{ (mol)} \text{ の } \text{NaOH} \text{ が必要である。すなわち} \\
 0.10 \times \frac{V}{1000} = 9.0 \times 10^{-4} \therefore V = 9.0 \text{ (mL)} \text{ の } \text{NaOH} \text{ aq を加えればよい。}
 \end{array}$$



この段階で問4の解答は導かれた。

問4 下線部④の中和滴定で中和点に達するまでに加えた  $0.10 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液の体積  $[\text{mL}]$  を求め、有効数字2桁で答えよ。

【ここまでくれば残りは即答できる】



問1 下線部①の酢酸水溶液の水素イオン濃度 [mol/L] を求め、有効数字2桁で答えよ。

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_a} = \sqrt{0.27 \times 2.7 \times 10^{-5}} = 2.7 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

問2 下線部②の混合液の水素イオン濃度 [mol/L] を求め、有効数字2桁で答えよ。

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a = \frac{9.0 \times 10^{-2}}{9.0 \times 10^{-2}} \times 2.7 \times 10^{-5} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

問3 下線部③で得られた溶液の水素イオン濃度 [mol/L] を求め、有効数字2桁で答えよ。

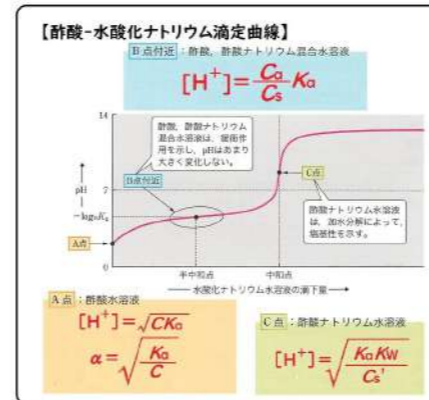
$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a = \frac{9.0 \times 10^{-3}}{9.0 \times 10^{-3}} \times 2.7 \times 10^{-5} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

【最後の考察】

下線部②の水溶液と下線部③の水溶液で  $[H^+]$  が変わらないのは何故？

1つの解答例; 水溶液②が強い緩衝作用を示すから。

3. 次の塩の加水分解に関する文を読んで、設問に答えなさい。  
【即答できる部分】



問5 0.10mol/Lの酢酸水溶液 10.0mLに 0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 10.0mLを加えて中和した。この中和点における pH を求めよ。  
ただし、水溶液の温度は 25℃とし、酢酸の電離定数  $K_a=2.00 \times 10^{-5}(\text{mol/L})$ 、水のイオン積  $K_w=1.00 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$  とする。

題意の水溶液は 0.050mol/L の酢酸ナトリウム水溶液である。

よって、 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s'}}$  に代入すればよい。

$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{NaOH}$	→	$\text{CH}_3\text{COONa}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
$0.10 \times \frac{10.0}{1000}$		$0.10 \times \frac{10.0}{1000}$		0		
$-1.0 \times 10^{-3}$		$-1.0 \times 10^{-3}$		$+1.0 \times 10^{-3}$		
0		0		$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$		

よって、 $[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{10.0 + 10.0} = 0.050(\text{mol/L})$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s'}} = \sqrt{\frac{2.00 \times 10^{-5} \times 1.00 \times 10^{-14}}{0.050}} = 2.0 \times 10^{-9} (\text{mol/L})$$

【覚えてさえいれば即答できる部分】

問4 加水分解定数( $K_h$ )を、水のイオン積( $K_w$ )と酢酸の電離定数( $K_a$ )を用いて表せ。

$K_h = \frac{K_w}{K_a}$

または

$K_w = K_a \times K_h$

は重要な知見！

## 【のんびりと構えれば解答できる部分】

問2 下線部の平衡式を示せ。

問3 下線部の加水分解の平衡定数( $K_h$ )を示せ。



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

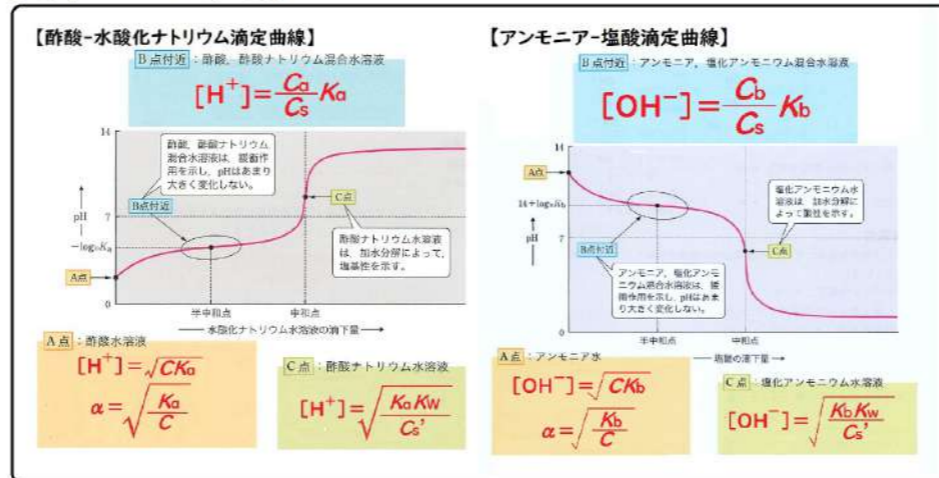
## 【残り】

問1 文中の( )内に最も適切な語句を答えよ。

酢酸ナトリウムは(☑ **正**)塩であるが、水溶液は(Ⓐ **塩基**)性を示す。これは、酢酸ナトリウムは水溶液中でほとんど完全に(Ⓐ **ナトリウム**)イオンと(Ⓐ **酢酸**)イオンに電離する。一方、(Ⓐ **酢酸**)は(Ⓐ **弱**)酸なので(Ⓐ **電離度**)は小さく、生じた(Ⓐ **酢酸**)イオンの一部は水と反応して(Ⓐ **酢酸**)になる。その結果、水溶液中の(Ⓐ **酢酸**)イオンが減り、このとき生じた(Ⓐ **水酸化物**)イオンにより(Ⓐ **塩基**)性を示す。

4 次の化学平衡反応に関する文章を読み、以下の間に答えなさい。

【即答できる部分】



問4 1.00mol/Lのアンモニア水 500mLがある。このアンモニア水の pH はいくらか。ただし、このアンモニア水の電離定数は  $2.00 \times 10^{-5}(\text{mol/L})$  とする。必要があれば  $\log 2 = 0.30$  を用いよ。

$$[OH^-] = \sqrt{CK_b} = \sqrt{1.00 \times 2.00 \times 10^{-5}}$$

$$pH = 14 + \log_{10} [OH^-] = 14 + \log_{10} \sqrt{1.00 \times 2.00 \times 10^{-5}} = 11.65$$

1.00L中にアンモニア(a) mol/Lと塩化アンモニウム(b) mol/Lを含む混合溶液がある。

問3 下線部の電離定数  $K_b$  としたとき、水酸化物イオン濃度  $[OH^-]$  を  $K_b$ , a, b を用いて近似式で示しなさい。

$$[OH^-] = \frac{a}{b} K_b$$

【のんびりと構えれば解答できる部分】

問5 問4のアンモニア水 500mL に塩化アンモニウムを溶かして pH9.00 にしたい。塩化アンモニウムは何 g 必要か。ただし、このアンモニア水に塩化アンモニウムを溶解したときの体積の増加は無視できるものとする。

アンモニア、塩化アンモニウム混合水溶液なので  $[OH^-] = \frac{a}{b} K_b$  を用いればよい。



pH=9.00より、 $[\text{OH}^-]=1 \times 10^{-5}$  (mol/L)、 $a=1.00$  (mol/L)、 $K_b=2.00 \times 10^{-5}$  (mol/L) は既知である。  
ここに塩化アンモニウムを  $x$  [mol] 投入する。

$$[\text{OH}^-] = \frac{a}{b} K_b \text{ より、} 1 \times 10^{-5} = \frac{1.00}{\frac{500}{1000} x} \times 2.00 \times 10^{-5} \quad \therefore x = 0.100 \text{ (mol)}$$

$\downarrow \times 53.5$   
5.35 g

### 【残り】

問1 ( ① ) ~ ( ⑤ ) にあてはまる適当な語句を答えなさい。

弱酸とその(① **弱酸**)の塩や弱塩基とその(② **弱塩基**)の塩の混合溶液では、少量の酸や塩基を加えても pH はほとんど変化しない。この現象を(③ **緩衝**)作用という。

1.00L 中にアンモニア( a ) mol/L と塩化アンモニウム( b ) mol/L を含む混合溶液がある。塩化アンモニウム(電離度 1.00 とする)の溶解によって生じた大量の(④ **アンモニウムイオン**)によって(⑤ **アンモニア**)分子はほとんど電離できず、この混合溶液では大量の(④ **アンモニウムイオン**)と大量の(⑤ **アンモニア**)分子は平衡を保っている。

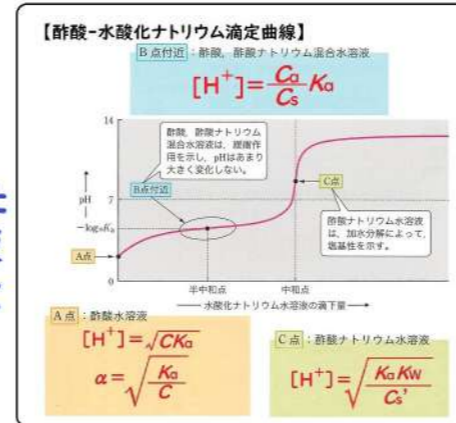
問2 下線部の化学平衡式を示しなさい。



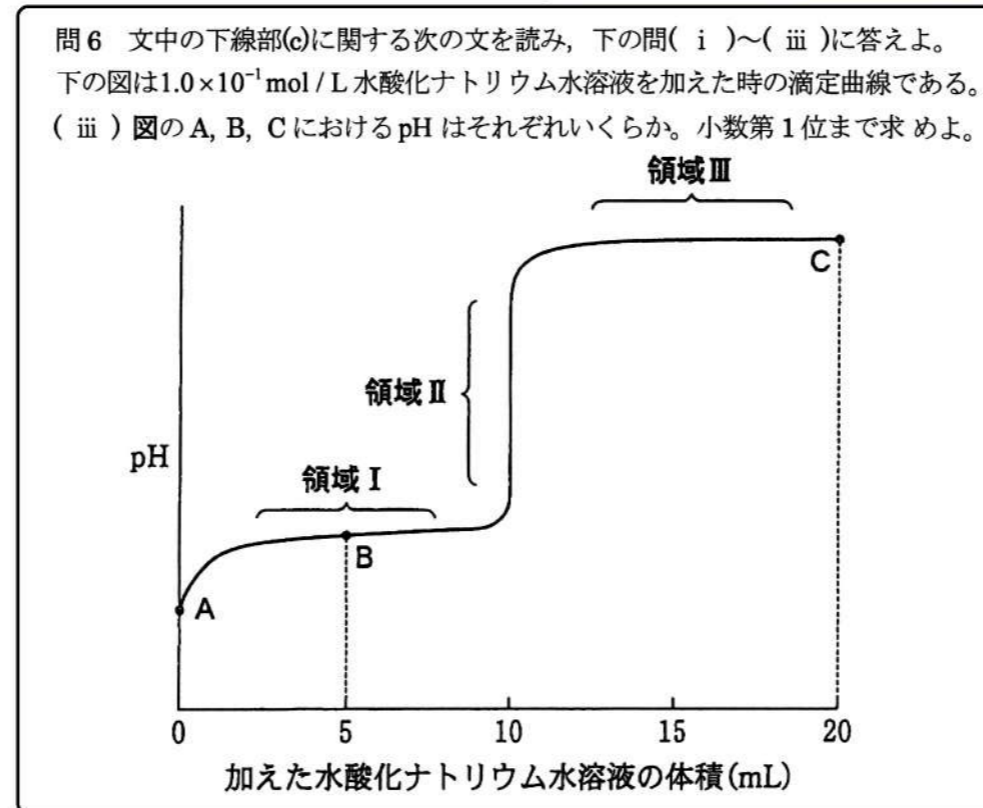
5. 次の文を読み、下の問1～問6に答えよ。

【即答できる部分】

注; 次の問6を解答するにあたって最初にあった酢酸水溶液の体積を10.0mLであったとする。



問6 文中の下線部(c)に関する次の文を読み、下の問(i)～(iii)に答えよ。  
 下の図は $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 水酸化ナトリウム水溶液を加えた時の滴定曲線である。  
 (iii) 図のA, B, CにおけるpHはそれぞれいくらか。小数第1位まで求めよ。



【まずは、中和滴定の量的関係の問題ととらえて状況を整理する】

A点の水溶液

10.0mLの酢酸水溶液を中和するのに $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ のNaOHaqを10.0mL必要としたので、

A点は、 $[CH_3COOH] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の酢酸水溶液である。

**B点の水溶液**

中和がちょうど半分終了した点である。すなわち、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] \quad (C_a = C_s) \text{ の}$$

**酢酸-酢酸ナトリウム混合水溶液(緩衝液)** である。

**C点の水溶液**

$(1.0 \times 10^{-1} \times \frac{10.0}{1000} =) 1.0 \times 10^{-3}$  molの酢酸と同物質量のNaOH  
が中和し、 $1.0 \times 10^{-3}$  molの酢酸ナトリウムが生成した。よって、C点は、

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{\frac{10.0 + 10}{1000}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L の}$$

**酢酸ナトリウム水溶液** である。

【ここまでくれば即答あるのみ】

**A点の水溶液**

$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_a K_a} = \sqrt{1.0 \times 10^{-1} \times 2.7 \times 10^{-5}} = \sqrt{3^3 \times 10^{-7}} \rightarrow \text{pH} = 2.78$$

**B点の水溶液**

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

$$\therefore [\text{H}^+] = K_a = 2.7 \times 10^{-5} = 3^3 \times 10^{-6} \rightarrow \text{pH} = 4.56$$

**C点の水溶液**

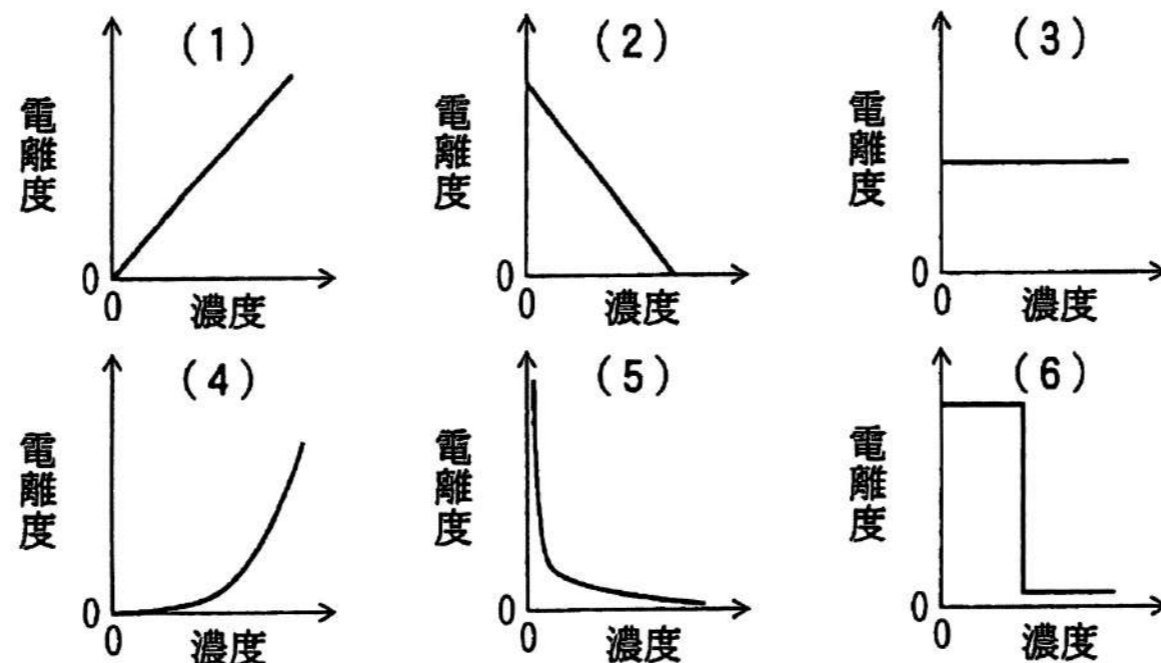
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_s'}} = \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-2}}} = \sqrt{2 \times 3^3 \times 10^{-19}} \rightarrow \text{pH} = 4.56$$

【上記の検討に関連して解答できる設問】

問6(i) (ウ)、(オ) 問6(ii) (I)

### 【のんびりと構えれば解答できる部分】

問3 次のグラフは酢酸水溶液における酢酸の濃度と電離度の関係を模式的に示したものである。正しいものを(1)~(6)から選び、番号で答えよ。



酢酸水溶液では濃度  $C$  と電離度  $\alpha$  の関係は、 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$  である。  
すなわち、グラフは(5)

### 【残り】

問1 溶液の液性・・・中性の物質は水の電離平衡を移動させない。解答；(5)

問2 水のイオン積の温度依存性・・・水の電離は(逆の中和が発熱であることから明らかのように)吸熱反応である。よって、温度が高くなると、平衡は電離する側に移動し、水素イオン濃度  $[H^+]$  も水酸化物イオン濃度  $[OH^-]$  も増大する。すなわち、 $K_w (= [H^+][OH^-])$  の値も増大する。解答；(4)

問5 塩の液性・・・強塩基と弱酸とからなる正塩は塩基性を示す。解答；(3)

6. 次の文章を読み問1～問4に答えよ。なお、物質Xのモル濃度[mol/L]は[X]と表す。また、いずれの水溶液においても温度25℃とし、水のイオン積(25℃)は、 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} [\text{mol}^2 / \text{L}^2]$ とする。  
アンモニア水は弱い塩基性を示す水溶液で、水溶液中では、次の式①のような電離平衡が成立している。 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \dots\dots ①$

**【基本的知識問題】**

問1 (ア), (イ)に入る最も適当な用語をそれぞれ記せ。

式①におけるアンモニウムイオン $\text{NH}_4^+$ は、アンモニア分子 $\text{NH}_3$ の(ア **非共有電子対**)が、水素イオンに提供され共有されることによってできる。このような共有結合は、特に(イ **配位**)結合と呼ばれる。

**【単なる式の変形問題】**

問2 **あ**を、 $K_b, K_w, [\text{NH}_3], [\text{NH}_4^+]$ を含む式で表せ。

いま、式①に対して、化学平衡の法則(質量作用の法則)を適用し、この平衡定数をKとしたとき、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は事実上一定とみなすことができるため、 $K[\text{H}_2\text{O}]$ を $K_b$ とおくと、次の式②が得られる。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+] \times \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{[\text{NH}_3]} \dots\dots ②$$

この $K_b$ をアンモニアの電離定数といい、温度が一定ならば、常に一定の値をとる。また、アンモニア水中における水素イオンのモル濃度 $[\text{H}^+]$ は式③のように、 $K_b, K_w, [\text{NH}_3], [\text{NH}_4^+]$ を含む式で表すことができる。

$$[\text{H}^+] = \text{あ} \dots\dots ③ \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{NH}_4^+] K_w}{[\text{NH}_3] K_b}$$

**【のんびりと構えれば(定番の方法を実行すれば)解ける問題】**

定番の方法  $\Rightarrow$  ①バランシート、②化学平衡の法則への代入

問3  $6.62 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のアンモニア水のpHは10.00であった。この水溶液について、次の(1)、(2)に答えよ。ただし、電離平衡が成立しているとき、水酸化物イオンとアンモニウムイオンのモル濃度は、近位的に等しいものとする。また、電離度 $\alpha$ が0.05を超える場合には、 $1 - \alpha \approx 1$ の近位は使えないものとする。

バランシート	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
	$\begin{array}{ccc} C & 0 & 0 \\ -C\alpha & +C\alpha & +C\alpha \\ \hline C(1-\alpha) & C\alpha & C\alpha \end{array}$

化学平衡の法則	$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$
---------	--

(1) アンモニアの電離度を有効数字2桁で答えよ。

$$\left. \begin{array}{l} \text{初濃度 } C = 6.62 \times 10^{-4} \\ [\text{OH}^-] = C\alpha = 1 \times 10^{-4} \end{array} \right\} \text{なので、} \alpha = \frac{1 \times 10^{-4}}{6.62 \times 10^{-4}} = 0.151$$

(2) アンモニアの電離定数  $K_b$  を有効数字2桁で答えよ。

$$K_b = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{6.62 \times 10^{-4} \times (0.151)^2}{1-0.151} = 1.77 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

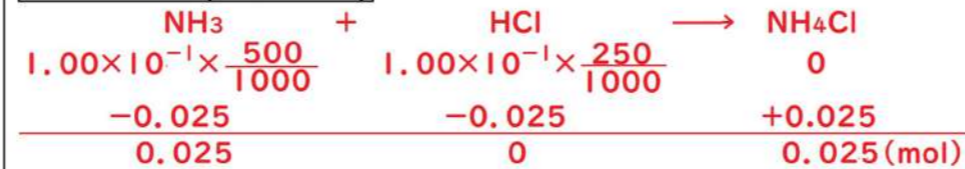
【のんびりと構えれば(定番の方法を実行すれば)解ける問題 **やや上級**】

定番の方法 ⇒ ① バランスシート(状況の把握)

② 化学平衡の法則(公式化してある式)への代入。

問4  $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  のアンモニア水 500mL と  $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  の塩酸 250mL を混合した。この混合液を水溶液Aとして、次の(1)~(3)に答えよ。ただし、混合した、塩酸は完全に電離して塩化物イオンを生じ、それと同量のアンモニウムイオンが水溶液中で生じるものとする。また、水溶液Aおよび以下の(3)で調整する水溶液においては、アンモニウムイオンが多量に存在するため、式①で示すアンモニアの電離は無視できるものとする。さらに、アンモニウムイオンの加水分解の寄与は無視でき、異なる種類の水溶液の混合による体積変化はないものとする。アンモニア電離定数  $K_b$  は、問3の解答の値(有効数字2桁)を用いよ。

バランスシート(状況の把握)



状況の把握;  $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の(等濃度の)混合水溶液[⇒緩衝液]

(1) 水溶液Aは、少量の酸や塩基を加えても、pHが大きくは変化しない。このようなはたらきをする水溶液は何と呼ばれるか。最も適当な用語を記せ。

緩衝液(緩衝溶液)

(2) 水溶液Aの水素イオンのモル濃度は何mol/Lか。有効数字2桁で答えよ。

化学平衡の法則(公式化してある式)への代入

$C_b$  [mol/L] の  $\text{NH}_3$  と  $C_s$  [mol/L] の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合水溶液においては、

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b}{C_s} K_b \text{ [mol/L]} \quad \text{本題の場合} \quad [\text{OH}^-] = K_b = 1.77 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.77 \times 10^{-5}} = 5.64 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}$$

【のんびりと構えれば(定番の方法を実行すれば)解ける問題 **やや上級**】

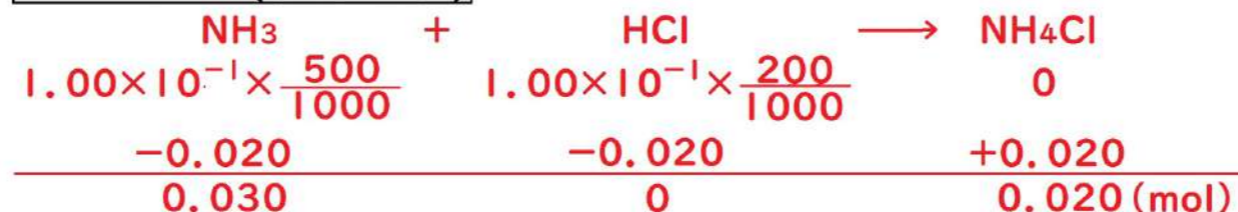
定番の方法 ⇒ ① バランスシート(状況の把握)

② 化学平衡の法則(公式化してある式)への代入。

(3) 水溶液 A に,  $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液を 50.0mL 加えて混合した。この水溶液中の水素イオンのモル濃度は何 mol/L か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし, 加えた水酸化ナトリウムは完全に電離して水酸化物イオンを生じ, それと同量のアンモニウムイオンと反応するものとする。

1.00 × 10<sup>-1</sup> mol/L のアンモニア水 500mL と 1.00 × 10<sup>-1</sup> mol/L の塩酸 250mL を混合  
 +  
 さらに, 1.00 × 10<sup>-1</sup> mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 50.0mL  
 は  
 1.00 × 10<sup>-1</sup> mol/L のアンモニア水 500mL と 1.00 × 10<sup>-1</sup> mol/L の塩酸 200 mL を混合  
 と物質量的には同等である。

**バランスシート(状況の把握)**



状況の把握;  $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の (3:2) の混合水溶液 [⇒ 緩衝液]

**化学平衡の法則(公式化してある式)への代入**

$C_b$  [mol/L] の  $\text{NH}_3$  と  $C_s$  [mol/L] の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合水溶液においては、

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

本題の場合  $[\text{OH}^-] = \frac{3}{2} \times 1.77 \times 10^{-5} = 2.655 \times 10^{-5}$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.655 \times 10^{-5}} = 3.76 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}$$





【定番の方法を実行すれば解けるはずの問題 まさに定番！】

①イオン積と溶解度積を比較する。	①イオン積と溶解度積を比較する。
②イオン積が溶解度積を越えた場合 $K_{sp}(\text{CuS}) < [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ 沈殿が存在する。	②イオン積が溶解度積を越えない場合 $K_{sp}(\text{CuS}) > [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ 沈殿は存在しない。
③一部が沈殿してしまっているので [Cu <sup>2+</sup> ]を未知数として $K_{sp}(\text{CuS}) = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ を解く。	③沈殿していないので [Zn <sup>2+</sup> ]はそのままである。

問4 難溶性の塩であるCuSとZnSの(ア)は、それぞれ $6.3 \times 10^{-30}(\text{mol/L})^2$ および $2.1 \times 10^{-18}(\text{mol/L})^2$ である。Cu<sup>2+</sup>イオンとZn<sup>2+</sup>イオンの濃度がいずれも0.10mol/Lである混合水溶液に関するつぎの各問いに答えよ。

I 硫化水素を通じてS<sup>2-</sup>の濃度を $1.0 \times 10^{-19}\text{mol/L}$ に保つ場合、水溶液中に存在するCu<sup>2+</sup>イオンおよびZn<sup>2+</sup>イオンのモル濃度[mol/L]として最も適切な値をa~fの中からそれぞれ一つずつ選べ。なお、同じ記号をくり返し用いてもよい。

- a.  $6.3 \times 10^{-49}$       b.  $6.3 \times 10^{-11}$       c.  $2.1 \times 10^{-2}$   
d. 0.10                e. 0.21                f. 21

**Cu<sup>2+</sup>について**

$K_{sp}(=6.3 \times 10^{-30}) < [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.10 \times 1.0 \times 10^{-19}$   
であり、沈殿が形成される。よって、  
 $K_{sp}(=6.3 \times 10^{-30}) = [\text{Cu}^{2+}] \times 1.0 \times 10^{-19}$  を解く。  
 $\therefore [\text{Cu}^{2+}] = 6.3 \times 10^{-11} (\text{mol/L})$

**Zn<sup>2+</sup>について**

$K_{sp}(=2.1 \times 10^{-18}) > [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.10 \times 1.0 \times 10^{-19}$   
であり、沈殿は形成されない。よって、[Zn<sup>2+</sup>] = 0.10 のまま。

【残り】

II 硫化水素を通じてCuSだけを沈殿させるための[S<sup>2-</sup>]の濃度[mol/L]の範囲は、つぎの式のように与えられる。式中の①と②に入る値を、有効数字2桁で答えよ。

( ① )mol/L < [S<sup>2-</sup>] < ( ② )mol/L

CuSの沈殿が開始するとき、

[Cu<sup>2+</sup>] = 0.10 で  $K_{sp}(\text{CuS}) = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  が成立する。

よって、 $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{6.3 \times 10^{-30}}{0.10} = 6.3 \times 10^{-29} (\text{mol/L})$

ZnSの沈殿が開始するとき、

[Zn<sup>2+</sup>] = 0.10 で  $K_{sp}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  が成立する。

よって、 $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{ZnS})}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{2.1 \times 10^{-18}}{0.10} = 2.1 \times 10^{-17} (\text{mol/L})$

結論(題意の条件;CuSのみが沈殿する)

$6.3 \times 10^{-29} < [\text{S}^{2-}] < 2.1 \times 10^{-17}$