THEME 33 酢酸と酢酸の塩の水溶液

先生　「濃度が未知である酢酸 CH_3COOH の水溶液を，濃度が既知である水酸化ナトリウム NaOH の水溶液で滴定する実験は，中和滴定（酸塩基滴定）の基本だ。ほぼすべての教科書で取り上げられていて，大学の入学試験においても頻出だね。さて，その代表的な中和滴定の，滴定曲線（横軸は NaOH 水溶液の滴下量，縦軸は試料水溶液の pH）を描けるかな」

生徒　「はい，概略なら。CH_3COOH－NaOH 滴定曲線は，滴定の開始直後には比較的急に立ち上がるものの，やがてなだらなカーブを描くようになり，中和点に近づくと再び急に立ち上がります」

先生　「そうだね。では，その滴定曲線上の何点かを定量的に，例えば，『○○ mL の NaOH 水溶液を加えた時点での試料溶液の pH はいくらか』といったことを，自在に処理できるかい」

生徒　「いいえ。滴定曲線の開始点は“酢酸水溶液”ですし，中和点は“酢酸ナトリウム水溶液”です。その間の点は“酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液”ですが，点の位置によって混合比は異なります。よって，各点ごとで異なった溶液を扱うわけですから，各点を定量的に処理することは，とても難しそうです」

先生　「ところが，“酢酸水溶液”，“酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液”，“酢酸ナトリウム水溶液”のいずれについても，基本的には，酢酸の電離平衡について吟味しさえすれば，量的な関係を把握できる。得られる関係式はそれぞれに異なるけれど，吟味の仕方は同様だ。例題 69（酢酸水溶液），例題 70（酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液），例題 71（酢酸ナトリウム水溶液）を通して，これらの溶液について吟味し，それぞれの水溶液（滴定曲線上の各点）についての量的な関係を把握しておこう。その結果は，次頁に示しておいたよ。次頁の滴定曲線上の A 点，B 点付近，C 点の pH を計算できれば，滴定曲線をより正確に描くこともできるようになるよ」

「酢酸と酢酸の塩の水溶液」で必要な知識

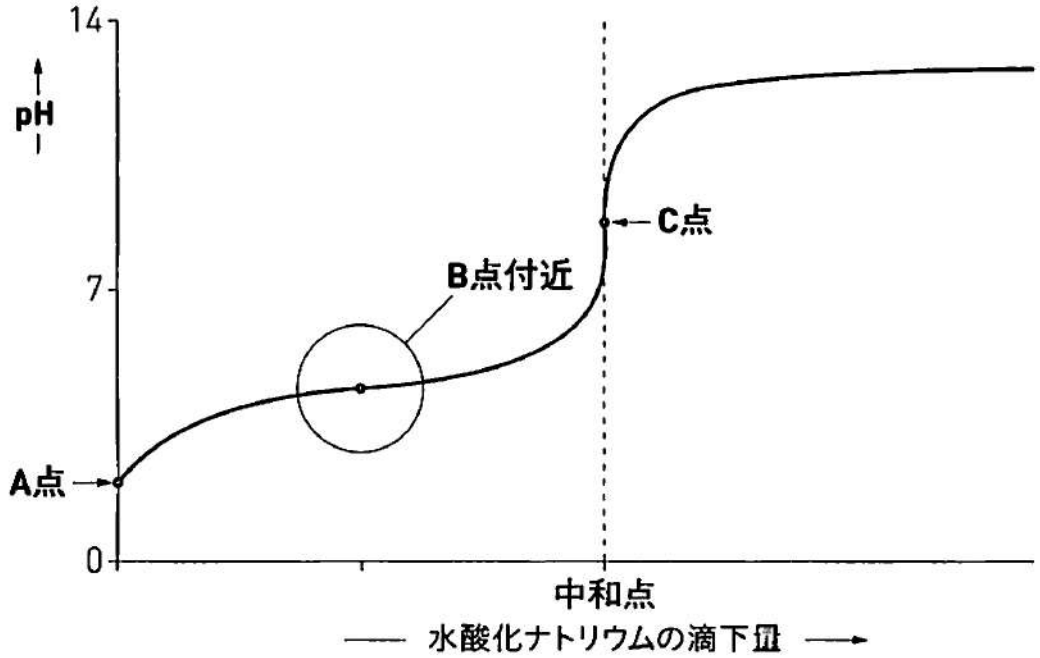
[B点付近：酢酸ー酢酸ナトリウム混合水溶液]

酢酸の濃度を C_a(mol/L)とし，酢酸ナトリウムの濃度を C_s(mol/L)とすると，この混合水溶液の水素イオン濃度は次のように表される。

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

ただし，K_a は酢酸の電離定数である。

例題70を参照



[A点：酢酸水溶液]

濃度を C(mol/L)とすると，この酢酸水溶液の水素イオン濃度は次のように表される。

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

ただし，K_a は酢酸の電離定数である。

ちなみに，酢酸の電離度は，次のように表される。

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

例題69を参照

[C点：酢酸ナトリウム水溶液]

濃度を x(mol/L)とすると，この酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度は次のように表される。

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{x}}$$

ただし，K_a は酢酸の電離定数，K_w は水のイオン積である。

例題71 を参照

例題 6.1 酢酸水溶液の[H^+](式の誘導)

ある温度において，C(mol/L)の酢酸水溶液がある。同温度における酢酸の電離定数をK_aとおく。このとき，同酢酸水溶液の水素イオン濃度[H^+]を，CとK_aとを用いて表せ。ただし，電離度は1に比べて極めて小さいとする。

ADVICE このような場合には，$[H^+]=\sqrt{CK_a}$を覚えておくと役に立つのですが，丸暗記ではどうしようもありません。ここでは，きちんと，考えてみることにしましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

酢酸の電離平衡の式は，$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$ である。最初C(mol/L)であった酢酸がx(mol/L)分だけ電離したと考えてみよう。

(バランスシート)

	CH_3COOH	$\rightleftarrows$	CH_3COO^-	+	H^+
電離前	C		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
平衡時	$C-x$(mol/L)		x(mol/L)		x(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

酢酸の電離について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

平衡定数の式

$$K_a=\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

STEP 2 式への代入

I式に，バランスシートの結果(平衡時の値)を代入し，整理しよう。

I式に平衡時の文字式を当てはめると，

$$K_a=\frac{x\times x}{C-x}=\frac{x^2}{C-x}\fallingdotseq\frac{x^2}{C} \quad \cdots\cdots(\text{II 式})$$

濃度が極めて薄い場合を除けば，酢酸水溶液では一般に酢酸の電離度は小さく，ふつうxはCに比べて極めて小さい($C \gg x$)ため，$C-x \fallingdotseq C$と近似できる。

Ⅱ式を $x(x>0)$ について整理すると，

$$x=\sqrt{CK_a}$$

よって，求める水素イオン濃度 $[H^+]$ は，

$$[H^+]=x=\sqrt{CK_a}$$ ⟵ 導けたら，記憶しておこう！

となる。

解答 $[H^+]=\sqrt{CK_a}$

例題 70 酸ー酸ナトリウム混合水溶液の $[H^+]$（式の誘導）

ある温度において，酸と酸ナトリウムとの混合水溶液がある。酸の濃度は C_a(mol/L)，酸ナトリウムの濃度は C_s(mol/L)であり，両濃度はあまり大きくは離れていない。また，同温度における酸の電離定数を K_a とおく。このとき，同混合水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ を，C_a および C_s と K_a とを用いて表せ。

ADVICE このような場合には，$[H^+]=\frac{C_a}{C_s}K_a$ を覚えておくと役に立つのですが，これも，丸暗記ではどうしようもありませんね。さて，きちんと，考えてみることにしましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

酸の電離平衡の式は，$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$ である。最初 C_a(mol/L)であった酸が x(mol/L)分だけ電離したと考えてみよう。

（バランスシート（その1））

	CH_3COOH	$\rightleftarrows$	CH_3COO^-	+	H^+
電離前	C_a		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
平衡時	C_a-x(mol/L)		x(mol/L)		x(mol/L)

酸ナトリウムの電離を示す式は，$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$ である。この反応は不可逆であり，酸ナトリウムは完全に電離する。

(バランスシート(その2))

	CH_3COONa	$\rightleftarrows$	CH_3COO^-	+	Na^+
電離前	C_s		0		0
電離	$-C_s$		$+C_s$		$+C_s$
電離後	0(mol/L)		C_s(mol/L)		C_s(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

酢酸の電離について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

化学平衡の法則は平衡反応に関する法則である。よって，完全電離して平衡状態とはならない酢酸ナトリウムの電離そのものに関しては，化学平衡の法則は成立しない。

平衡定数の式

$$K_a=\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

STEP 2 式への代入

I 式に，バランスシートの結果(平衡時および電離後の値)を代入し，整理しよう。I 式に平衡時および電離後の文字式を当てはめると，

酢酸イオン CH_3COO^- については，酢酸の電離によって生じた分(x)だけではなく，酢酸ナトリウムの電離によって生じた分(C_s)を合計した上で代入する。この場合の「化学平衡の法則」は，この混合水溶液について成立しているので，合計を代入するのは当然のことである。

$$K_a=\frac{(C_s+x)\times x}{C_a-x}\fallingdotseq\frac{C_s}{C_a}x \quad \cdots\cdots\cdots(\text{II 式})$$

濃度が極めて薄い場合を除けば，酢酸水溶液では一般に酢酸の電離度は小さく，ふつうは x は C_a に比べて極めて小さい($C_a \gg x$)ため，$C_a-x \fallingdotseq C_a$ と近似できる(ちなみに，この混合水溶液中では，酢酸の電離度はさらに小さい)。また，題意に C_a と C_s とはあまり大きくは離れていないとあるので，$C_s \gg x$ でもあり，$C_s+x \fallingdotseq C_s$ と近似できる。

II 式を x について整理すると，$x=\frac{C_a}{C_s}K_a$

よって，$[H^+]=x=\frac{C_a}{C_s}K_a$ ⟵ 導けたら，記憶しておこう！

解答 $[H^+]=\frac{C_a}{C_s}K_a$

例題71 酢酸ナトリウム水溶液の[H^+](式の誘導)

ある温度において，x(mol/L)の酢酸ナトリウム水溶液がある。同温度における酢酸の電離定数をK_a，水のイオン積をK_wとおく。このとき，同酢酸ナトリウム水溶液の水素イオン濃度[H^+]を，xとK_a，K_wを用いて表せ。

ADVICE このような場合には，$[H^+]=\sqrt{\dfrac{K_a \cdot K_w}{x}}$を覚えておくと役に立つのですが，ここでは，きちんと考えてみることにしましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

酢酸ナトリウムの電離を示す式は，$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$ である。**この反応は不可逆であり，酢酸ナトリウムは完全に電離する。**

(バランスシート(その1))

	CH_3COONa	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	Na^+
電離前	x		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
電離後	0(mol/L)		x(mol/L)		x(mol/L)

酢酸ー酢酸ナトリウム混合水溶液の場合には，酢酸が多量に存在するので，酢酸イオンの加水分解は起こりにくい。

しかしここでは，**酢酸ー酢酸ナトリウム混合水溶液の場合とは異なり，生成した酢酸イオンCH_3COO^-について，さらにその加水分解を考える。**酢酸イオンの加水分解の反応式は，$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ である。最初x(mol/L)であった酢酸イオンがy(mol/L)分だけ加水分解したと考えてみよう。

(バランスシート(その2))

	CH_3COO^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	+	OH^-
最初	x				0		0
変化量	$-y$				$+y$		$+y$
平衡時	$x-y$(mol/L)				y(mol/L)		y(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

前述の酢酸イオンの加水分解(平衡定数を K_h とおく)について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

平衡定数の式

$$K_h=\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

水溶液内の電離平衡に関しては，一般に，$[H_2O]$ は平衡定数内に含まれていると考えてよい。

STEP 2 式への代入

I 式に，バランスシートの結果(平衡時の値)を代入し，整理しよう。

I 式に平衡時の文字式を当てはめると，

$$K_h=\frac{y\times y}{x-y}=\frac{y^2}{x-y}\fallingdotseq\frac{y^2}{x} \quad \cdots\cdots(\text{II 式})$$

酢酸イオンの水溶液では一般に加水分解の程度は小さく，ふつう y は x に比べて極めて小さい($x \gg y$)ため，$x-y \fallingdotseq x$ と近似できる。

II 式を $y(y>0)$ について整理すると，　$y=\sqrt{xK_h}$

よって，水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は，$[OH^-]=y=\sqrt{xK_h}$ となるので，水素イオン濃度は，$K_w=[H^+][OH^-]$ であるから，

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{K_w}{\sqrt{xK_h}}=\sqrt{\frac{K_w^{\,2}}{xK_h}} \quad \cdots\cdots(\text{III 式})$$

となる。しかし，題意では，$[H^+]$ を，x と K_a，K_w を用いて表すことを求めている。そこで，K_h を K_a と K_w とで表す必要がある。

ここで，K_h を K_a と K_w とで表してみよう。

酢酸イオンの加水分解について，化学平衡の法則を式で表すと，

$$K_h=\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

であった。I 式の分母・分子に $[H^+]$ を掛け，整理してみると，

$$K_h=\frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]}=\frac{[OH^-][H^+]}{\dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}}=\frac{K_w}{K_a}$$

上記のように，$K_h=\dfrac{K_w}{K_a}$ ……(IV 式)という関係が得られる。

Ⅲ式にⅣ式を代入すると，求める水素イオン濃度[H^+]は，

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_w^2}{xK_h}}=\sqrt{\frac{K_w^2}{x\times\frac{K_w}{K_a}}}=\sqrt{\frac{K_w^2}{x}\times\frac{K_a}{K_w}}=\sqrt{\frac{K_a\cdot K_w}{x}}$$

← 導けたら，記憶しておこう！

となる。

解答 $[H^+]=\sqrt{\frac{K_a\cdot K_w}{x}}$

例題 7-2 電離度が小さい1価の弱酸

25℃で0.100 mol/Lの酢酸水溶液の電離定数は2.80×10^{-5} mol/Lである。このとき，酢酸の水素イオン濃度[H^+]と電離度αを求めよ。ただし，ここでは，電離度αは1に比べて極めて小さいとする。数値は四捨五入して有効数字2桁で答えよ。必要であれば，$\sqrt{2.8}=1.67$，$\sqrt{28}=5.29$を用いよ。

防衛大／改

ADVICE 典型的な問題ですね。ここでは，ちょっとずるをして，すでに導かれている式を使って解いてしまいましょう。

STEP 1 情報の整理

典型的な「酢酸水溶液」に関する問題である。よって，

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

$$[H^+]=C\alpha\text{より，}\ \alpha=\frac{[H^+]}{C}=\frac{\sqrt{CK_a}}{C}=\sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

を用いればよい。題意より，

酢酸の濃度：$C=0.100$(mol/L)

酢酸の電離定数：$K_a=2.80\times10^{-5}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[H^+]=\sqrt{CK_a}=\sqrt{0.100\times2.80\times10^{-5}}$$
$$=\sqrt{2.8}\times10^{-3}=1.67\times10^{-3}\text{(mol/L)}$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_a}{C}}=\sqrt{\frac{2.80\times10^{-5}}{0.100}}=\sqrt{2.8}\times10^{-2}$$

$$=1.67\times10^{-2}$$

解答 **水素イオン濃度**：1.7×10^{-3} mol/L

電離度：1.7×10^{-2}

例題 73 電離度が大きく近似できない1価の弱酸

酢酸のように電離してプロトンを1分子あたり1個放出することのできる酸を一塩基酸という。ある一塩基酸(以下AHと記す)の0.0100 mol/L 水溶液中での電離度は，25℃において30%に近い値であるとして，次の問いに答えよ。

問 この水溶液中の水素イオン濃度はいくらか。有効数字2桁で解答せよ。ただし，この一塩基酸の電離平衡 $AH \rightleftarrows A^- + H^+$ の電離定数 K_a の値は，25℃において 1.36×10^{-3} mol/L であるとする。

また，$\sqrt{56.2}=7.49$ とせよ。 **慶大(医)／改**

ADVICE 『酢酸のように』とは書いてありますが，電離度が小さい(数%程度と考えてよい)通常濃度の酢酸に対して，AHの電離度は『30%に近い値である』ことに注意しましょう。ここでは，ちょっとずるをして，前頁の会話で説明されている式を使って解いてしまいましょう。

STEP 1 情報の整理

「電離度が大きく近似できない1価の弱酸の場合」に関する問題である。よって，

$$[H^+]=\frac{-K_a+\sqrt{K_a^2+4CK_a}}{2}$$

を用いればよい(この式については，前頁を参照)。題意より，

AHの濃度：$C=0.0100$(mol/L)

AHの電離定数：$K_a=1.36\times10^{-3}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[H^+]=\frac{-1.36\times10^{-3}+\sqrt{(1.36\times10^{-3})^2+4\times0.0100\times1.36\times10^{-3}}}{2}$$

$$=\frac{-1.36\times10^{-3}+\sqrt{56.2}\times10^{-3}}{2}$$

$$=3.06\times10^{-3}\text{(mol/L)}$$

解答 **水素イオン濃度**：3.1×10^{-3} mol/L

例題7/4 緩衝液(緩衝作用)

次の文章を読み，下記の各問いに答えよ。

0.40 mol/L の酢酸水溶液 50.0 mL に 0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH の変化を調べた。なお，必要であれば次の数値を用い，計算値は小数点以下第 1 位まで求めよ。

酢酸の電離定数 $K_a=2.8\times10^{-5}$(mol/L)

$\log_{10}1.9=0.28$，$\log_{10}2.0=0.30$，$\log_{10}2.8=0.45$，$\log_{10}3.0=0.48$

〔実験 a〕 まず，50.0 mL を滴下したところで pH を測定した。

〔実験 b〕 さらに，10.0 mL を滴下したところで pH の変化を調べた。

問 1 実験 a の水溶液の pH を計算せよ。

問 2 実験 b の水溶液の pH に該当するものを次の(ア)〜(ウ)の中から選び，記号で答えよ。

(ア) 実験 a の水溶液の pH に比べ，わずかしか減少しない。

(イ) 実験 a の水溶液の pH に比べ，わずかしか増加しない。

(ウ) pH＝7 付近になる。

島根大

ADVICE じつはこの問題，きちんと検討してみると分かるのですが，酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液に関する問題なのです。つまり，典型的な問題のひとつですね。ここでは，またまたちょっとずるをして，すでに導かれている式を使って解いてしまいましょう。

〔実験 a〕について

先生 「酢酸の水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を加えていくと，中和反応が起こる。実験 a では，0.40 mol/L の酢酸水溶液 50.0 mL，すなわち $0.40\times\frac{50.0}{1000}=0.020$(mol)の酢酸に，0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL，すなわち $0.20\times\frac{50.0}{1000}=0.010$(mol)の水酸化ナトリウムを加えている」

生徒 「つまり，

	CH_3COOH +	$NaOH$	$\longrightarrow$	CH_3COONa +	H_2O
反応前	0.020	0.010		0	
反応量	−0.010	−0.010		+0.010	
反応後	0.010 mol	0 mol		0.010 mol	

という量的な関係の結果，0.010 mol の酢酸と 0.010 mol の酢酸ナトリウムが，ほぼ 50.0+50.0=100.0(mL)の溶液中に溶解していることになります」

先生　「濃度に換算すると，酢酸は $\dfrac{0.010}{\dfrac{100.0}{1000}}=0.10$(mol/L)だね。酢酸ナトリウムも，ここでは，同じ濃度だ」

STEP 1 情報の整理

典型的な「酢酸ー酢酸ナトリウム混合水溶液」に関する問題である。

よって，

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

を用いればよい。また，題意と前述の会話の内容より，

酢酸の濃度：$C_a=0.10$(mol/L)

酢酸ナトリウムの濃度：$C_s=0.10$(mol/L)

酢酸の電離定数：$K_a=2.8\times10^{-5}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[H^+]=\frac{C_a}{C_s}K_a=\frac{0.10}{0.10}\times2.8\times10^{-5}$$

$$=2.8\times10^{-5}(\text{mol/L})$$

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}(2.8\times10^{-5})$$

$$=5-\log_{10}2.8=5-0.45=4.55$$ ⟵ **問 1 の答**

〔実験 b〕について

先生　「酢酸の水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を加えていくと，中和反応が起こる。実験 b では，0.40 mol/L の酢酸水溶液 50.0 mL，すなわち $0.40\times\frac{50.0}{1000}=0.020$(mol)の酢酸に，0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50.0＋10.0＝60.0(mL)，すなわち $0.20\times\frac{60.0}{1000}=0.012$(mol)の水酸化ナトリウムを加えている」

生徒　「つまり，

	CH_3COOH	＋ $NaOH$	⟶	CH_3COONa	＋ H_2O
反応前	0.020	0.012		0	
反応量	−0.012	−0.012		+0.012	
反応後	0.008 mol	0 mol		0.012 mol	

という量的な関係の結果，0.008 mol の酢酸と 0.012 mol の酢酸ナトリウムが，ほぼ 50.0＋60.0＝110.0(mL)の溶液中に溶解していることになります」

先生　「濃度に換算すると，酢酸は $\frac{0.008}{\frac{110.0}{1000}}=\frac{8}{110.0}$(mol/L)だね。酢酸ナトリウムは $\frac{0.012}{\frac{110.0}{1000}}=\frac{12}{110.0}$(mol/L)だ」

STEP 1 情報の整理

典型的な「酢酸－酢酸ナトリウム混合水溶液」に関する問題である。よって，

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

を用いればよい。また，題意と上記の会話の内容より，次の通り。

酢酸の濃度：$C_a=\frac{8}{110.0}$(mol/L)

酢酸ナトリウムの濃度：$C_s=\frac{12}{110.0}$(mol/L)

酢酸の電離定数：$K_a=2.8\times10^{-5}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[H^+]=\frac{C_a}{C_s}K_a=\frac{\frac{8}{110.0}}{\frac{12}{110.0}}\times 2.8\times 10^{-5}(\text{mol/L})$$

$$=1.86\times 10^{-5}\fallingdotseq 1.9\times 10^{-5}$$

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}(1.9\times 10^{-5})$$

$$=5-\log_{10}1.9=5-0.28=4.72$$

生徒　「実験 a の結果(酢酸ー酢酸ナトリウム混合水溶液)に対して，ずいぶんと水酸化ナトリウム(塩基)を加えたので，pH の値はかなり大きくなるだろうと思いました(実験 b と同一内容の実験を純水に対して行うと，pH の値は 12 を超える)。しかし，実際には，あまり大きく変化しないのですね」

先生　「緩衝(かんしょう)作用だよ。**酢酸ー酢酸ナトリウム混合水溶液は，代表的な緩衝液(緩衝溶液)のひとつ**なんだ」

解答　**問 1**　4.6　　**問 2**　(イ)

THEME 34 アンモニアとその塩の水溶液

「アンモニアとその塩の水溶液」で必要な知識

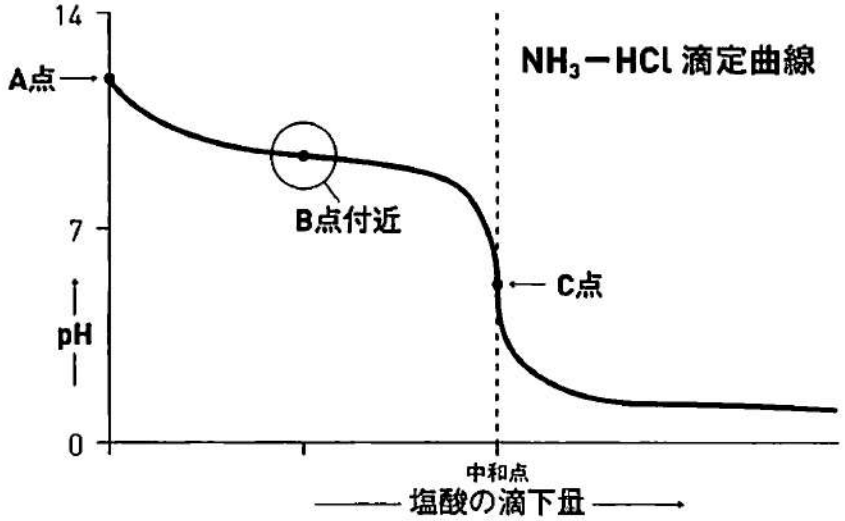
[B点付近：アンモニア－塩化アンモニウム混合水溶液]

アンモニアの濃度を C_b(mol/L)とし，塩化アンモニウムの濃度を C_s(mol/L)とすると，この混合水溶液の水酸化物イオン濃度および pH は次のように表される。

$$[OH^-]=\frac{C_b}{C_s}K_b,\quad pH=14+\log_{10}\left(\frac{C_b}{C_s}K_b\right)$$

ただし，K_b はアンモニアの電離定数である。

例題76参照



[A点：アンモニア水]

濃度を C(mol/L)とすると，このアンモニア水の水酸化物イオン濃度および pH は次のように表される。

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

$$pH=14+\log_{10}\sqrt{CK_b}$$

ただし，K_b はアンモニアの電離定数である。

例題75 参照

[C点：塩化アンモニウム水溶液]

濃度を x(mol/L)とすると，この塩化アンモニウム水溶液の水酸化物イオン濃度および pH は次のように表される。

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{K_b\cdot K_w}{x}}$$

$$pH=14+\log_{10}\sqrt{\frac{K_b\cdot K_w}{x}}$$

ただし，K_b はアンモニアの電離定数，K_w は水のイオン積である。

例題77 参照

注　pH の式は，$K_w=1.0\times10^{-14}(mol/L)^2$ のときの式。

例題 75 アンモニア水の[OH^-](式の導入)

ある温度において，C(mol/L)のアンモニア水がある。同温度におけるアンモニアの電離定数を K_b とおく。このとき，同アンモニア水の水酸化物イオン濃度[OH^-]を，C と K_b とを用いて表せ。ただし，電離度は1に比べて極めて小さいとする。

ADVICE このような場合には，$[OH^-]=\sqrt{CK_b}$ を覚えておくと役に立つのですが，丸暗記ではどうしようもありません。ここでは，きちんと，考えてみることにしましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

アンモニアの電離平衡の式は，$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ である。最初 C(mol/L)であったアンモニアが x(mol/L)分だけ電離したと考えてみよう。

(バランスシート)

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	OH^-
電離前	C				0		0
電離	$-x$				$+x$		$+x$
平衡時	$C-x$(mol/L)				x(mol/L)		x(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

アンモニアの電離について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

平衡定数の式

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

STEP 2 式への代入

I 式に，バランスシートの結果(平衡時の値)を代入し，整理しよう。

I 式に平衡時の文字式を当てはめると，

$$K_b=\frac{x\times x}{C-x}=\frac{x^2}{C-x}\fallingdotseq\frac{x^2}{C} \quad \cdots\cdots(\text{II 式})$$

濃度が極めて薄い場合を除けば，アンモニア水では一般にアンモニアの電離度は小さく，ふつう x は C に比べて極めて小さい($C \gg x$)ため，$C-x \fallingdotseq C$ と近似できる。

Ⅱ式を $x(x>0)$ について整理すると，

$$x=\sqrt{CK_b}$$

よって，求める水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は，

$$[OH^-]=x=\sqrt{CK_b}$$ ⟵ 導けたら，記憶しておこう！

となる。

解答 $[OH^-]=\sqrt{CK_b}$

例題 7.6 アンモニアー塩化アンモニウム混合水溶液の $[OH^-]$

ある温度において，アンモニアと塩化アンモニウムとの混合水溶液がある。アンモニアの濃度は C_b(mol/L)，塩化アンモニウムの濃度は C_s(mol/L)であり，両濃度はあまり大きくは離れていない。また，同温度におけるアンモニアの電離定数を K_b とおく。このとき，同混合水溶液の水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ を，C_b および C_s と K_b とを用いて表せ。

ADVICE このような場合には，$[OH^-]=\dfrac{C_b}{C_s}K_b$ を覚えておくと役に立つのですが，これも，丸暗記ではどうしようもありませんね。さて，きちんと，考えてみることにしましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

アンモニアの電離平衡の式は，$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ である。最初 C_b(mol/L)であったアンモニアが x(mol/L)分だけ電離したと考えてみよう。

(バランスシート(その1))

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	OH^-
電離前	C_b				0		0
電離	$-x$				$+x$		$+x$
平衡時	C_b-x(mol/L)				x(mol/L)		x(mol/L)

塩化アンモニウムの電離を示す式は，$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ である。この反応は不可逆であり，塩化アンモニウムは完全に電離する。

(バランスシート(その2))

	NH_4Cl	$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	Cl^-
電離前	C_s		0		0
電離	$-C_s$		$+C_s$		$+C_s$
電離後	0(mol/L)		C_s(mol/L)		C_s(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

アンモニアの電離について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

化学平衡の法則は平衡反応に関する法則である。よって，完全電離して平衡状態とはならない塩化アンモニウムの電離そのものに関しては，化学平衡の法則は成立しない。

平衡定数の式

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

STEP 2 式への代入

I 式に，バランスシートの結果(平衡時および電離後の値)を代入し，整理しよう。I 式に平衡時および電離後の文字式を当てはめると，

アンモニウムイオン NH_4^+ については，アンモニアの電離によって生じた分(x)だけではなく，塩化アンモニウムの電離によって生じた分(C_s)を合計した上で代入する。この場合の「化学平衡の法則」は，この混合水溶液について成立しているので，合計を代入するのは当然のことである。

$$K_b=\frac{(C_s+x)\times x}{C_b-x}\fallingdotseq\frac{C_s}{C_b}x \quad \cdots\cdots(\text{II 式})$$

濃度が極めて薄い場合を除けば，アンモニア水溶液では一般にアンモニアの電離度は小さく，ふつうは x は C_b に比べて極めて小さい($C_b \gg x$)ため，$C_b-x \fallingdotseq C_b$ と近似できる(ちなみに，この混合水溶液中では，アンモニアの電離度はさらに小さい)。また，題意に C_b と C_s とはあまり大きくは離れていないとあるので，$C_s \gg x$ でもあり，$C_s+x \fallingdotseq C_s$ と近似できる。

II 式を x について整理すると，$x=\frac{C_b}{C_s}K_b$

よって，$[OH^-]=x=\frac{C_b}{C_s}K_b$ ⟵ 導けたら，記憶しておこう！

解答 $[OH^-]=\frac{C_b}{C_s}K_b$

例題 77 塩化アンモニウム水溶液の[OH^-](式の導入)

ある温度において，x(mol/L)の塩化アンモニウム水溶液がある。同温度におけるアンモニアの電離定数をK_b，水のイオン積をK_wとおく。このとき，同塩化アンモニウム水溶液の水酸化物イオン濃度[OH^-]を，xとK_b，K_wを用いて表せ。

ADVICE このような場合には，$[OH^-]=\sqrt{\dfrac{K_b \cdot K_w}{x}}$を覚えておくと役に立つのでしたね。では，これをきちんと考えてみましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

塩化アンモニウムの電離を示す式は，$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ である。この反応では，塩化アンモニウムは完全に電離する。

(バランスシート(その1))

	NH_4Cl	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	Cl^-
電離前	x		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
電離後	0(mol/L)		x(mol/L)		x(mol/L)

アンモニアー塩化アンモニウム混合水溶液の場合には，アンモニアが多量に存在するので，アンモニウムイオンの加水分解は起こりにくい。

しかしここでは，アンモニアー塩化アンモニウム混合水溶液の場合とは異なり，生成したアンモニウムイオンNH_4^+について，さらにその加水分解を考える。アンモニウムイオンの加水分解の反応式は，$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ である。最初x(mol/L)であったアンモニウムイオンがy(mol/L)分だけ加水分解したと考えてみよう。

(バランスシート(その2))

	NH_4^+	+	H_2O	$\rightleftarrows$	NH_3	+	H_3O^+
最初	x				0		0
変化量	$-y$				$+y$		$+y$
平衡時	$x-y$(mol/L)				y(mol/L)		y(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

上記のアンモニウムイオンの加水分解(平衡定数を K_h とおく)について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

平衡定数の式

$$K_h=\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

水溶液内の電離平衡に関しては，$[H_2O]$は平衡定数内に含まれていると考えてよい。

STEP 2 式への代入

I 式に，バランスシートの結果(平衡時の値)を代入し，整理しよう。

I 式に平衡時の文字式を当てはめると，

$$K_h=\frac{y\times y}{x-y}=\frac{y^2}{x-y}\fallingdotseq\frac{y^2}{x} \quad \cdots\cdots(\text{II 式})$$

アンモニウムイオンの水溶液では一般に加水分解の程度は小さく，ふつうは y は x に比べて極めて小さい($x \gg y$)ため，$x-y \fallingdotseq x$ と近似できる。

II 式を $y(y>0)$ について整理すると，

$$y=\sqrt{xK_h}$$

よって，水素イオン濃度$[H^+]$は，

$$[H^+]=y=\sqrt{xK_h}$$

となるので，水酸化物イオン濃度は，

$$[OH^-]=\frac{K_w}{[H^+]}=\frac{K_w}{\sqrt{xK_h}}=\sqrt{\frac{K_w^2}{xK_h}} \quad \cdots\cdots(\text{III 式})$$

となる。しかし，題意では，$[OH^-]$を，x と K_b，K_w を用いて表すことを求めている。そこで，K_h を K_b と K_w とで表す必要がある。

ここで，K_h を K_b と K_w とで表してみよう。

アンモニウムイオンの加水分解について，化学平衡の法則を式で表すと，

$$K_h=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

であった。I 式の分母・分子に $[OH^-]$ を掛け，整理してみると，

$$K_h=\frac{[NH_3][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]}$$

$$=\frac{[H^+][OH^-]}{\dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}}=\frac{K_w}{K_b}$$

上記のように，$K_h=\dfrac{K_w}{K_b}$ ……(Ⅳ式)という関係が得られる。

Ⅲ式にⅣ式を代入すると，求める水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は，

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{K_w^2}{xK_h}}=\sqrt{\frac{K_w^2}{x\times\dfrac{K_w}{K_b}}}=\sqrt{\frac{K_w^2}{x}\times\frac{K_b}{K_w}}=\sqrt{\frac{K_b\cdot K_w}{x}}$$

となる。

↑ 導けたら，記憶しておこう！

解答 $[OH^-]=\sqrt{\dfrac{K_b\cdot K_w}{x}}$

例題 7-8 1価の弱塩基の水溶液

次の文章を読み，以下の問いに答えよ。必要な場合には次の値を用いよ。原子量は，H＝1.0，C＝12，N＝14とする。また，水のイオン積 $K_w = 1.0\times10^{-14}(\mathrm{mol/L})^2$，$\log_{10}4.4=0.643$ とする。

アンモニアやメチルアミンのような弱塩基は，水溶液中では弱酸と同じように，電離していない分子と電離して生じたイオンとの間に電離平衡が成立している。例えば，メチルアミンの水溶液中では次のような電離平衡が成立する。

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$$

このときの平衡定数を求めると，

$$K=\frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2][H_2O]} \quad \cdots\cdots(\text{式 A})$$

となる。$[H_2O]$ は低濃度のメチルアミン水溶液では一定と考えてよいので，式Aは次のようになる。

$$K[H_2O]=\frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}=K_b(\mathrm{mol/L})$$

メチルアミン水溶液の場合には，この K_b をメチルアミンの電離定数といい，25℃では 4.4×10^{-4} mol/L である。

問 3.1 g/L のメチルアミン水溶液の25℃での pH を計算せよ。小数点以下第1位まで答えよ。ただし，電離度 α は，$0<\alpha\ll1$ であるとみなしてよいものとする。 鳥取大／改

ADVICE 耳慣れない化合物名の登場にまどわされず，この問題におけるメチルアミンの正体に気が付いて下さい。1価の塩基という点でアンモニアと共通であり，さらに『電離度 α は，$0<\alpha\ll1$ であるとみなしてよいものとする』という但し書きがありますから，アンモニアと同様にあつかってもよいでしょう。とすれば，典型的な問題ですね。ここでは，ちょっとずるをして，すでに導かれている式を使って解いてしまいましょう。

STEP 1 情報の整理

メチルアミンという1価の弱塩基が題材となっており，しかも，『電離度αは，$0<\alpha\ll1$であるとみなしてよいものとする』とあるので，内容的には，典型的な「アンモニア水」に関する問題と同一である。よって，

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

$K_w=1.0\times10^{-14}$のとき　$pH=14+\log_{10}[OH^-]$（下記の注を参照）

を用いればよい。メチルアミンCH_3NH_2の分子量は31であるから，題意より，

メチルアミンの濃度　：$C=\dfrac{\frac{3.1}{31}}{1}=0.10$(mol/L)

メチルアミンの電離定数：$K_b=4.4\times10^{-4}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[OH^-]=\sqrt{CK_b}=\sqrt{0.10\times4.4\times10^{-4}}$$
$$=\sqrt{4.4\times10^{-5}}\text{(mol/L)}$$

$$pH=14+\log_{10}[OH^-]$$
$$=14+\log_{10}\sqrt{4.4\times10^{-5}}=14+\frac{1}{2}\log_{10}(4.4\times10^{-5})$$
$$=14+\frac{1}{2}\times(-5+\log_{10}4.4)=14+\frac{1}{2}\times(-5+0.643)$$
$$=11.82$$

解答 11.8

注　$K_w=1.0\times10^{-14}$のとき，

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}\frac{K_w}{[OH^-]}$$
$$=-\log_{10}\frac{1.0\times10^{-14}}{[OH^-]}=14+\log_{10}[OH^-]$$

例題 7.9 弱塩基とその塩の混合水溶液

次の文を読んで，[　イ　]，[　ロ　]に適した数値を記入せよ。

ただし，$\log_{10}2=0.301$，$\log_{10}3=0.477$，$\log_{10}7=0.845$，$\log_{10}11=1.041$，$\log_{10}13=1.114$ とし，数値は有効数字 2 桁で解答せよ。また，溶液をつくるときの体積変化は無視せよ。

〔段落 1〕 アンモニアを水に溶かすと，(式 I)で表される反応で水酸化物イオン OH^- が生じる。

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \cdots\cdots(式\ I)$$

純水 1 L に 0.10 mol のアンモニアを溶かし込み，この溶液を平衡状態にすると，そのうちの 1.3% が NH_4^+ として存在するようになる。したがって，水酸化物イオンの濃度は 1.3×10^{-3} mol/L になる。水のイオン積を $1.0\times10^{-14}(mol/L)^2$ とすると，この溶液の pH は約 11 である。

〔段落 2〕 これに 0.20 mol の NH_4Cl を加えると，(式 I)の平衡は左に移動し，アンモニアの濃度 $[NH_3]$ は 0.10 mol/L とみなせるようになるので，水酸化物イオンの濃度は[　イ　]mol/L となる。このような弱塩基とその塩の混合水溶液は緩衝溶液と呼ばれ，少量の酸または塩基を加えてもその pH はあまり変化しない。

〔段落 3〕 たとえば，この溶液に 1.0×10^{-2} mol の HCl を加えた場合，この HCl は NH_4Cl の増加分として使われることになるので，水酸化物イオンの濃度は[　ロ　]mol/L となる。

〔段落 4〕 これは，純水 1 L に同量の HCl を加えた場合の水酸化物イオンの濃度と大きく異なる。

ADVICE 問題文中における各〔段落〕は，もともとの問題にはありませんが，本問題集においてつけ加えたものです。どうでしょう？　段落を付けると，内容の流れが理解しやすくなりませんか？　長文の場合には，流れをつかみきれないまま，ついつい読み流してしまうことがありがちです。長文をいくつかの段落に区切って読む習慣をつけておくことは，決して無駄にはならないと思いますよ。

〔段落1〕について

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

アンモニアの電離平衡の式は，$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ である。題意にあるように，最初 0.10 mol/L であったアンモニアが 1.3％(1.3×10^{-3} mol)だけ電離したことを考えてみよう。

(バランスシート)

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	OH^-
最初	0.10				0		0
変化量	-1.3×10^{-3}				$+1.3\times10^{-3}$		$+1.3\times10^{-3}$
平衡時	9.87×10^{-2} mol/L				1.3×10^{-3} mol/L		1.3×10^{-3} mol/L

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

アンモニアの電離について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

平衡定数の式

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

水溶液内の電離平衡においては，$[H_2O]$ は電離定数内に含まれている。

STEP 2 式への代入

I 式に，バランスシートの結果(平衡時の値)を代入し，整理しよう。

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\frac{1.3\times10^{-3}\times1.3\times10^{-3}}{9.87\times10^{-2}}$$

$$=1.71\times10^{-5}(\text{mol/L})$$

〔段落 1〕の検討でアンモニアの電離定数 K_b が明らかになった。

〔段落2〕について

STEP 1 情報の整理

典型的な「アンモニア－塩化アンモニウム混合水溶液」に関する内容である。よって，

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

を用いればよい。題意と段落 1 の結果より，

アンモニアの濃度　　：$C_b=0.10$(mol/L)

塩化アンモニウムの濃度：$C_s=0.20$(mol/L)

アンモニアの電離定数　：$K_b=1.71\times10^{-5}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[OH^-]=\frac{C_b}{C_s}K_b=\frac{0.10}{0.20}\times1.71\times10^{-5}$$

$$=8.55\times10^{-6}\text{(mol/L)}$$ ⟵[　イ　]の答

〔段落3〕について

先生　「1 L の水溶液中には，0.10 mol の NH_3 と 0.20 mol の NH_4Cl がある。そこに，1.0×10^{-2} mol の HCl を加えると，

	NH_3	+	HCl	⟶	NH_4Cl
反応前	0.10		0.010		0.20
反応量	−0.010		−0.010		+0.010
反応後	0.090 mol		0 mol		0.210 mol

のような量的関係の化学反応が起こる」

生徒　「つまり，$[NH_3]=0.090$(mol/L)，$[NH_4Cl]=0.210$(mol/L) の混合水溶液になるわけですね」

STEP 1 情報の整理

この段落もまた，典型的な「アンモニアー塩化アンモニウム混合水溶液」に関する内容である。よって，

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

を用いればよい。上述の会話と[段落 1]の結果より，

アンモニアの濃度　　：$C_b=0.090$(mol/L)

塩化アンモニウムの濃度：$C_s=0.210$(mol/L)

アンモニアの電離定数　：$K_b=1.71\times10^{-5}$(mol/L)

である。

STEP 2 式への代入

よって，

$$[OH^-]=\frac{C_b}{C_s}K_b=\frac{0.090}{0.210}\times1.71\times10^{-5}$$

$$=7.32\times10^{-6}(mol/L)$$ ⟵[ロ]の答

〔段落4〕について

生徒 「1Lの“アンモニアー塩化アンモニウム混合水溶液(題意の混合水溶液)”に 1.0×10^{-2} mol の塩酸を加えても，水酸化物イオン濃度は $8.55\times10^{-6}-7.32\times10^{-6}=1.23\times10^{-6}$(mol/L) しか変化しませんでした」

先生 「ところが，1Lの“純水”に 1.0×10^{-2} mol の塩酸を加えると，$[H^+]$ は 1.0×10^{-7} mol/L から 1.0×10^{-2} mol/L に変化する。つまり，水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は，$K_w=[H^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}(mol/L)^2$ より，1.0×10^{-7} mol/L から 1.0×10^{-12} mol/L に変化する。ずいぶんと大きな変化だ」

生徒 「こんな計算をしてみると，“アンモニアー塩化アンモニウム混合水溶液”に緩衝作用があることが納得できますね」

解答 [イ]8.6×10^{-6} [ロ]7.3×10^{-6}

THEME 35 2種類の弱酸の混合水溶液

例題 80 1価の弱酸(ギ酸と酢酸)の混合水溶液

濃度 $2C$(mol/L)のギ酸水溶液に，同じ体積の 2.20×10^{-4} mol/L の酢酸水溶液を混合した。この混合水溶液の水素イオン濃度は 2.80×10^{-4} mol/L であった。下の各問に答えよ。

ただし，すべての水溶液の温度は 25℃であり，ギ酸と酢酸の電離定数はそれぞれ 2.80×10^{-4} mol/L，2.80×10^{-5} mol/L とする。また，混合後の水溶液のギ酸イオンと酢酸イオンの濃度の和は水素イオン濃度に等しいものとする。

問 1 混合後の酢酸イオンの濃度はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 2 C はいくらか。有効数字 2 桁で答よ。 東工大

ADVICE 水溶液中に 2 種類の弱酸が含まれているからといって慌てる必要はありません。それぞれの弱酸について化学平衡の法則が成立しますから，共通部分に注意しながら，2 つの平衡定数の式について整理していけばよいのです。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

ギ酸と酢酸について，それぞれ，バランスシートを書いてみよう。ギ酸と酢酸の濃度は，混合前には $2C$(mol/L)と 2.20×10^{-4} mol/L であったが，等体積混合によって，それぞれ半分になる。よって，ギ酸と酢酸の混合後の濃度は，C(mol/L)と 1.10×10^{-4} mol/L であることに注意しよう。ここでは，ギ酸は x(mol/L)分だけ，酢酸は y(mol/L)分だけ電離したとおいた。また，混合水溶液の水素イオン濃度は 2.80×10^{-4} mol/L であるが，これはどちら(ギ酸と酢酸)のバランスシートにおいても共通である。

(ギ酸のバランスシート)

	$HCOOH$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	+	H^+
最初	C		0		0
電離	$-x$		$+x$		$+x$
平衡時	$C-x$		x		2.80×10^{-4} mol/L

(酢酸のバランスシート)

	CH_3COOH	$\rightleftarrows$ CH_3COO^-	+ H^+
最初	1.10×10^{-4}	0	0
電離	$-y$	$+y$	$+y$
平衡時	$1.10\times10^{-4}-y$	y	2.80×10^{-4} mol/L

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

ギ酸と酢酸について，それぞれ化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

ギ酸についての平衡定数の式

$$K_{ギ酸}=\frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]}$$

酢酸についての平衡定数の式

$$K_{酢酸}=\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

STEP 2 式への代入

平衡定数の式に，バランスシートの結果(平衡時の値)を代入する。

ギ酸について　$2.80\times10^{-4}=\dfrac{x\times2.80\times10^{-4}}{C-x}$ ……Ⅰ式

酢酸について　$2.80\times10^{-5}=\dfrac{y\times2.80\times10^{-4}}{1.10\times10^{-4}-y}$ ……Ⅱ式

ただし，題意(『混合後の水溶液のギ酸イオンと酢酸イオンの濃度の和は水素イオン濃度に等しい』)より，

$$x+y=2.80\times10^{-4} \quad \cdots\cdots Ⅲ式$$

Ⅰ式～Ⅲ式を連立して解くと，

Ⅱ式より，$y=1.0\times10^{-5}$ mol/L ⟵ **問1の答**

さらに，Ⅲ式より，$x=2.7\times10^{-4}$ mol/L

さらに，Ⅰ式より，$C=5.4\times10^{-4}$ mol/L ⟵ **問2の答**

解答 **問1**　1.0×10^{-5} mol/L　**問2**　5.4×10^{-4} mol/L

THEME 36 アミノ酸の水溶液

例題 81 アミノ酸の水溶液

下の式中のA，B，Cは，それぞれpHによってイオン化(電離)状態の異なるフェニルアラニン $H_2N-CH(CH_2C_6H_5)-COOH$ を示す。

$$A \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} B \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} C$$

ここでは，Aを2価の酸とみなしたとき，その第一段階の電離平衡の電離定数 K_1 は，$K_1=10^{-1.8}$(mol/L)，その第二段階の電離平衡の電離定数 K_2 は，$K_2=10^{-9.2}$(mol/L)であるものとする。

問1 AからCの平衡混合物の総電荷(A，B，Cがもつ電荷を足し合わせたもの)がゼロとなるpHを等電点という。フェニルアラニンの等電点を小数第1位まで求めよ。

問2 水溶液のpHが4のときに最も多く存在するイオン化状態のフェニルアラニンはAからCのどれか。

芝浦工大

ADVICE 等電点の問題(問1)も，任意のpHにおけるイオン比の問題(問2)も，アミノ酸の電離平衡の計算問題としては，極めて典型的なものです。手順通りに解き終えて納得した後は，後述の先生と生徒の会話を参考に，要領よく解く方法を検討しておきましょう。

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

本問題では，A，B間の電離平衡(電離定数：K_1)とB，C間の電離平衡(電離定数：K_2)の両方について整理する必要がある。ちなみに，Aは陽イオン，Bは双性イオン，Cは陰イオンであるので，平衡時におけるA，B，Cの濃度を，それぞれ，[陽]，[双]，[陰]とおくことにする。

(バランスシート①)

	A：陽イオン		B：双性イオン		
	$H_3N^+-CH(CH_2C_6H_5)-COOH$	$\rightleftarrows$	$H_3N^+-CH(CH_2C_6H_5)-COO^-$	$+$	H^+
平衡時	[陽]		[双]		$[H^+]$

(バランスシート②)

B：双性イオン　　C：陰イオン

$H_3N^+\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COO^- \rightleftharpoons H_2N\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COO^- + H^+$

平衡時　[双]　　[陰]　[H^+]

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

題意の化学平衡について，化学平衡の法則を式で表すと，次式となる。

平衡定数の式①

B：双性イオン

$$K_1=\frac{[H_3N^+\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COO^-][H^+]}{[H_3N^+\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COOH]}$$

A：陽イオン

平衡定数の式②

C：陰イオン

$$K_2=\frac{[H_2N\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COO^-][H^+]}{[H_3N^+\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COO^-]}$$

B：双性イオン

STEP 2 式への代入

① 『平衡定数の式に代入する』

平衡定数の式に，バランスシートの平衡時の様子を代入する。

$$K_1=\frac{[双][H^+]}{[陽]} \quad \cdots\cdots \text{I 式} \quad ただし，K_1=10^{-1.8}(mol/L)$$

$$K_2=\frac{[陰][H^+]}{[双]} \quad \cdots\cdots \text{II 式} \quad ただし，K_2=10^{-9.2}(mol/L)$$

② 『設問に解答する』

問 1 について

B(双性イオン)の電荷は±0 であるから，題意の『A(陽イオン)から C(陰イオン)の平衡混合物の総電荷がゼロとなる pH(＝$-\log_{10}[H^+]$)～求めよ』は，『[陽]＝[陰]であるときの[H^+]を求め，pH を計算せよ』と言い換えることができる。では，考えてみよう。[陽]＝[陰]であるときの[H^+]は，I 式，II 式より，次のように求められる。

Ⅰ式とⅡ式の左辺と右辺をそれぞれ掛け合わせると，

$$K_1 \times K_2 = \frac{\cancel{[双]}[H^+]}{[陽]} \times \frac{[陰][H^+]}{\cancel{[双]}} = \frac{[陰]}{[陽]} \times [H^+]^2$$

となり，さらに[陽]＝[陰]を考慮すると，

$$K_1 \times K_2 = [H^+]^2 \quad より，[H^+] = \sqrt{K_1 \times K_2}$$
$$= \sqrt{10^{-1.8} \times 10^{-9.2}} = 10^{-5.5}$$

と求まる。よって，求めるpH(等電点)は，

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}10^{-5.5} = 5.5$$ ⟵ **問1の答**

と計算される。

問2について

題意の『pHが4のとき』は，『$[H^+]=10^{-4}$のとき』と言い換えることができる。また，『最も多く存在するイオン化状態のフェニルアラニンはAからCのどれか』は，『"A(陽イオン)とB(双性イオン)の比"および"B(双性イオン)とC(陰イオン)の比"を求め，最も多く存在するイオンを判定せよ』と言い換えることができる。では，考えてみよう。まず，$[H^+]=10^{-4}$のときの"A(陽イオン)とB(双性イオン)の比"は，Ⅰ式より，次のように求められる。

$$K_1 = \frac{[双][H^+]}{[陽]} \quad より，\quad \frac{[双]}{[陽]} = \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{10^{-1.8}}{10^{-4}} = \frac{1}{10^{-2.2}}$$

さらに，$[H^+]=10^{-4}$のときの"B(双性イオン)とC(陰イオン)の比"は，Ⅱ式より，次のように求められる。

$$K_2 = \frac{[陰][H^+]}{[双]} \quad より，\quad \frac{[陰]}{[双]} = \frac{K_2}{[H^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-4}} = \frac{10^{-5.2}}{1}$$

すなわち，pHが4のときの各イオンの濃度の比は，

$$[陽]:[双]:[陰] = 10^{-2.2} : 1 : 10^{-5.2}$$

であり，pHが4のときに最も多く存在するイオン化状態のフェニルアラニンは，B(双性イオン)⟵ **問2の答**　であると判定できる。

解答　**問1**　5.5　　**問2**　B

先生　「では，学習したことを振り返って，整理しておこう」

生徒　「まずは，『(中性アミノ酸の)等電点を求めよ』という設問に対しては，

$$求める等電点 = -\log_{10}\sqrt{K_1 \times K_2}$$

のように計算すればよいことが分かりました」

先生　「そうだね。では,『(中性アミノ酸の水溶液において)陽イオンの濃度と双性イオンの濃度が等しいとき([陽]=[双])の pH を求めよ』という設問に対してはどのように計算すればよいかな」

生徒　「え〜と, Ⅰ式より,

$$K_1=\frac{\cancel{[双]}[H^+]}{\cancel{[陽]}}=[H^+]\qquad すなわち,\ [H^+]=K_1\quad だから,$$

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}K_1=-\log_{10}10^{-1.8}=1.8\quad ですね」$$

先生　「そういうことだ。『(中性アミノ酸の水溶液において)陰イオンの濃度と双性イオンの濃度が等しいとき([陰]=[双])の pH を求めよ』という設問に対しては,

$$K_2=\frac{\cancel{[陰]}[H^+]}{\cancel{[双]}}=[H^+]\qquad すなわち,\ [H^+]=K_2\quad だから,$$

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}K_2=\log_{10}10^{-9.2}=9.2$$

のように計算すればいいわけだね」

生徒　「ということは, 題意のフェニルアラニンでは, pH1.8 〜 pH9.2 もの範囲で, 双性イオンが最も多く存在するイオンであるってことですね！
ほぼ同じ内容ですが, 任意の pH での各イオンの比は, Ⅰ式, Ⅱ式より,

$$\frac{[双]}{[陽]}=\frac{K_1}{[H^+]}\quad,\quad \frac{[陰]}{[双]}=\frac{K_2}{[H^+]}\quad ですから,$$

$$[陽]:[双]:[陰]=\frac{[H^+]}{K_1}:1:\frac{K_2}{[H^+]}$$

で求められることも分かりました」

題意のA(中性アミノ酸の陽イオン)も2価の弱酸とみなせる

先生　「そうだね, これは 2 価の弱酸の水溶液についても活用できる。例えば,

K_1	K_2
$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$
$K_1=\dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	$K_2=\dfrac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$
より, $\dfrac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}=\dfrac{[H^+]}{K_1}$	より, $\dfrac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=\dfrac{K_2}{[H^+]}$

だから,

$$[H_2CO_3]:[HCO_3^-]:[CO_3^{2-}]=\frac{[H^+]}{K_1}:1:\frac{K_2}{[H^+]}\quad ということだね」$$

THEME 37 溶解度積

「溶解度積」で必要な知識

溶解度積K_{sp}

塩化銀 AgCl は水に難溶の塩ですが，水に入れてよくかき混ぜるとごくわずかに溶けて，飽和水溶液ができます。すなわち，AgCl(固)が飽和水溶液と接し，水溶液中で次の溶解平衡が成立します。

$$AgCl(固) \rightleftarrows Ag^{+}aq + Cl^{-}aq$$

AgCl(固)に関する溶解平衡に化学平衡の法則を適用すると，

$$K=\frac{[Ag^{+}][Cl^{-}]}{[AgCl(固)]} \quad \cdots\cdots①$$

と表せますが，**固体の濃度[AgCl(固)]は溶解平衡には影響を与えません。**
よって，[AgCl(固)]を一定であるとみなし，つまりは，$K\cdot$[AgCl(固)]を一定であると考えて，

$$K\cdot[AgCl(固)]=K_{sp} \quad \cdots\cdots②$$

とおくと，①，②式より，

$$K_{sp}=[Ag^{+}][Cl^{-}]$$

が得られます。ここで，K_{sp} は AgCl の溶解度積と呼ばれ，温度が変わらなければ常に一定の値に保たれる定数です。難溶性の塩は，それぞれが固有の溶解度積をもっています。

溶解度積K_{sp}の式

難溶性の塩 A_aB_b について，

$$A_aB_b(沈殿) \rightleftarrows aA^{b+} + bB^{a-}$$

のような溶解平衡が成り立っているとき，すなわち，A_aB_b の沈殿(沈殿と飽和水溶液が共存して)が存在している(いるとき)とき，常に

$$K_{sp}=[A^{b+}]^{a}[B^{a-}]^{b}$$

の関係が成立する。

例題 8-2 水酸化物沈殿の形成

溶解性の2価の鉛イオン Pb^{2+} は神経毒性や腎毒性が高く，環境への放出は大きな問題となる。ある工場の廃水には，金属の陽イオンとして Pb^{2+} のみが濃度 1.0×10^{-3} mol/L で溶解しているものとする。この廃水中の Pb^{2+} を水酸化物として沈殿させ，工場外へ Pb^{2+} ができる限り流出しないようにしたい。温度は常に一定とし，以下の問いに答えよ。なお，水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ 水溶液を加えることによる体積増加分は無視してよい。また，必要であれば，$\log_{10}2=0.30$，$\log_{10}3=0.48$，$\log_{10}5=0.70$，$\log_{10}7=0.85$ を用いよ。

問1 $Ca(OH)_2$ 水溶液を加えて鉛の水酸化物の沈殿をつくる。生じた水酸化鉛(Ⅱ) $Pb(OH)_2$ は水に溶けにくい塩であり，水中で極めて少量が溶けて飽和水溶液になる。溶けた塩は完全に電離してイオンになっているとみなすことができる。また，イオンと水酸化物の沈殿との間には固体の量に関わらず溶解平衡が成り立つ。よって，一定の温度ではイオンのモル濃度の積(溶解度積)は一定になる。$Pb(OH)_2$ の溶解度積を $K_{sp}=[Pb^{2+}][OH^-]^2=1.6\times10^{-20}(mol/L)^3$ として，$Pb(OH)_2$ の沈殿が生じはじめる pH を小数第1位まで求めよ。水のイオン積は $K_w=[H^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}(mol/L)^2$ とし，水のモル濃度は一定とみなしてよい。

問2 廃水に $Ca(OH)_2$ 水溶液を加えて，pH を 9.0 まで上昇させて平衡に達したとき，沈殿せずに廃液中に残る Pb^{2+} のモル濃度を有効数字2桁で答えよ。

東京農工大

ADVICE 文章が長く，そのために難解さを感じてしまいそうですが，溶解度積とその周辺について詳しく説明してくれているだけです。内容は至って単純ですから，自信をもって取り組みましょう。

問1について

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

題意にも示されている通り，『固体の量に関わらず溶解平衡(固体(沈殿)が存在していれば)が成り立つ』ので，『$Pb(OH)_2$ の沈殿が生じはじめる』ときはひとつの平衡状態であり，そのバランスシートについては，溶液中のイオンの濃度のみについて整理すればよい。題

意より，廃水中には『2価の鉛イオン Pb^{2+} のみが濃度 1.0×10^{-3} mol/L で溶解している』が，『水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ 水溶液を加えることによる体積増加分は無視してよい』ので，『$Pb(OH)_2$ の沈殿が生じはじめる』まで，$[Pb^{2+}]=1.0\times10^{-3}$(mol/L)のままである。

(バランスシート)

	$Pb(OH)_2$	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	+	$2OH^-$
平衡時			1.0×10^{-3} mol/L		x(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

ここでは，溶解度積の式

前述したように，『$Pb(OH)_2$ の沈殿が生じはじめる』ときはひとつの平衡状態(溶解平衡が成り立っている状態)であり，次式が成立する。

溶解度積の式

$$K_{sp}=[Pb^{2+}][OH^-]^2 \quad ただし，K_{sp}=1.6\times10^{-20}(mol/L)^3$$

STEP 2 式への代入

① 溶解度積の式に平衡時の値を代入しよう。

平衡定数の式(ここでは，溶解度積の式)にバランスシートの結果(平衡時の値)を代入しよう。

$$1.6\times10^{-20}=1.0\times10^{-3}\times x^2$$

よって，$[OH^-]=x=4.0\times10^{-9}$(mol/L)

② 計算結果を，要求されている解答の形式に整える。

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{4.0\times10^{-9}}=2^{-2}\times10^{-5}(mol/L)$$

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}(2^{-2}\times10^{-5})=5.6$$ ⟵ **問1の答**

問2について

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

『平衡に達したとき』とあるが，題意にも示されている通り，『固体の量に関わらず溶解平衡が成り立つ』ので，そのバランスシートについては，溶液中のイオンの濃度のみについて整理すればよい。題意より，『pH を 9.0 まで上昇させ』たので，$[H^+]=1.0\times10^{-9}$(mol/L)，すなわち，

固体(沈殿)が存在していれば

$$[OH^-]=\frac{K_w}{[H^+]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-9}}=1.0\times10^{-5}(mol/L)$$ である。

(バランスシート)

	$Pb(OH)_2$	$\rightleftharpoons$	Pb^{2+}	+	$2OH^-$
平衡時			y(mol/L)		1.0×10^{-5} mol/L

② 『次に，平衡定数(ここでは，溶解度積の式)の式を書こう』

平衡状態(溶解平衡が成り立っている状態)であり，次式が成立する。

溶解度積の式

$K_{sp}=[Pb^{2+}][OH^-]^2$　ただし，$K_{sp}=1.6\times10^{-20}(mol/L)^3$

STEP 2 式への代入

① 溶解度積の式に平衡時の値を代入しよう。

平衡定数の式(ここでは，溶解度積の式)にバランスシートの結果(平衡時の値)を代入しよう。

$$1.6\times10^{-20}=y\times(1.0\times10^{-5})^2$$

よって，$[Pb^{2+}]=y=1.6\times10^{-10}$(mol/L)　⟵ **問2の答**

解答 **問1**　5.6　　**問2**　1.6×10^{-10} mol/L

例題 83 硫化物沈殿の形成

硫化水素は①式や②式のように電離し，その電離定数 K_1 と K_2 は次の通りである。

$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$　……①　　$K_1=1.0\times10^{-7}$(mol/L)

$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$　……②　　$K_2=1.0\times10^{-15}$(mol/L)

また，硫化鉄(Ⅱ)FeS の溶解平衡の平衡定数(溶解度積 K_{sp})は，次のように非常に小さい。

FeS の溶解度積　$K_{sp}=1.0\times10^{-18}(mol/L)^2$

以下の設問に答えよ。ただし，硫化水素を飽和させたときの溶液の硫化水素濃度は，水素イオン濃度に無関係に，0.10 mol/L である。

問1　鉄(Ⅱ)イオン濃度が 1.0×10^{-2} mol/L の溶液 100 mL を硫化水素で飽和した場合，硫化鉄(Ⅱ)の沈殿が生成し始めるときの溶液の pH を小数点以下第1位まで求めよ。

問2　問1の場合，鉄(Ⅱ)イオンの 99.9% 以上が硫化鉄(Ⅱ)として沈殿しているためには，溶液の pH をいくら以上にすべきか。小数点以下第1位まで求めよ。　**日本医大**

ADVICE 無機化学で学習するように，複数の金属イオンを含む混合溶液に水素イオン濃度を変えて硫化水素を飽和させると，複数のイオン*どうしを分離することができます。本題の理解は，その分離法の基本を理解することにつながります。

＊　その硫化物の溶解平衡の平衡定数(溶解度積)が互いに相当異なっている金属のイオン。

問1について

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

本題には，“硫化水素の電離平衡”と“硫化鉄(Ⅱ)の溶解平衡”が含まれているので，それぞれについてのバランスシートを書く。

硫化水素の電離平衡については，第一電離(①式)と第二電離(②式)をあわせた式

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$\left(\begin{array}{lll} & H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- & \cdots\cdots①式 \\ +) & HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} & \cdots\cdots②式 \\ \hline & H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} & \cdots\cdots③式 \end{array}\right)$$

について考えてみる。題意に『硫化水素を飽和させたときの溶液の硫化水素濃度は，水素イオン濃度に無関係に，0.10 mol/L』とあるので，$[H_2S]=0.10$(mol/L)である。

(バランスシート①)

	H_2S	$\rightleftharpoons$	$2H^+$	+	S^{2-}
平衡時	0.10 mol/L		x(mol/L)		y(mol/L)

『硫化鉄(Ⅱ)の沈殿が生成し始める』ときはひとつの平衡状態(硫化鉄(Ⅱ)の溶解平衡)にある。また，溶解平衡のバランスシートについては，溶液中のイオンの濃度のみについて整理すればよい。題意より，『鉄(Ⅱ)イオン濃度が 1.0×10^{-2}mol/L の溶液』とあるので，『硫化鉄(Ⅱ)の沈殿が生成し始めるとき』まで，$[Fe^{2+}]=1.0\times10^{-2}$(mol/L)のままである。

同じ

(バランスシート②)

	FeS	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	+	S^{2-}
平衡時			1.0×10^{-2} mol/L		y(mol/L)

② 『次に，平衡定数の式を書こう』

本題には，“硫化水素の電離平衡”と“硫化鉄(Ⅱ)の溶解平衡”が含まれるので，それぞれについての平衡定数の式(溶解度積の式)が成立する。ただし，③式の電離定数 K_3 は，以下に説明する通り，$K_3=K_1\times K_2=1.0\times10^{-7}\times1.0\times10^{-15}=1.0\times10^{-22}(\mathrm{mol/L})^2$ である。

$$K_3=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}\times\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}=K_1\times K_2$$

平衡定数の式

$$K_3=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}\quad ただし，K_3=1.0\times10^{-22}(\mathrm{mol/L})^2$$

溶解度積の式

$$K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}]\quad ただし，K_{sp}=1.0\times10^{-18}(\mathrm{mol/L})^2$$

STEP 2 式への代入

① 平衡定数の式に平衡時の値を代入しよう。

上記の平衡定数の式(溶解度積の式)にバランスシートの結果(平衡時の値)を代入しよう。

$$K_3=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}\quad より，1.0\times10^{-22}=\frac{x^2\times y}{0.10}$$

$$K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}]\quad より，1.0\times10^{-18}=1.0\times10^{-2}y$$

これら二式より，$[S^{2-}]=y=1.0\times10^{-16}(\mathrm{mol/L})$

$[H^+]=x=1.0\times10^{-3.5}(\mathrm{mol/L})$

② 計算結果を，要求されている解答の形式に整える。

$$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}(1.0\times10^{-3.5})=3.5$$ ⟵ **問1の答**

問2について

STEP 1 情報の整理

① 『まず，バランスシートを書こう』

“硫化水素の電離平衡”と“硫化鉄(Ⅱ)の溶解平衡”について，それぞれのバランスシートを書く。硫化水素の電離平衡については，第一電離(①式)と第二電離(②式)をあわせた式 $H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$ について考えてみる。題意に『硫化水素を飽和させたときの溶液の硫化水素濃度は，水素イオン濃度に無関係に，0.10 mol/L』とあるので，$[H_2S]=0.10(\mathrm{mol/L})$ である。

(バランスシート①)

	H_2S	$\rightleftarrows$	$2H^+$	+	S^{2-}
平衡時	0.10 mol/L		x'(mol/L)		y'(mol/L)

『99.9% 以上が硫化鉄(Ⅱ)として沈殿している』ときはひとつの平衡状態(硫化鉄(Ⅱ)の溶解平衡)にある。また，溶解平衡のバランスシートについては，溶液中のイオンの濃度のみについて整理すればよい。題意より，『鉄(Ⅱ)イオン濃度が 1.0×10^{-2} mol/L の溶液』であったが，『99.9% 以上が硫化鉄(Ⅱ)として沈殿している』とあるので，残る鉄(Ⅱ)イオンは 0.1%，すなわち，

$[Fe^{2+}]=1.0\times10^{-2}\times\dfrac{1}{1000}=1.0\times10^{-5}$(mol/L)である。 同じ

(バランスシート②)

	FeS	$\rightleftarrows$	Fe^{2+}	+	S^{2-}
平衡時			1.0×10^{-5} mol/L		y'(mol/L)

⑦『次に，平衡定数の式を書こう』

本題には，"硫化水素の電離平衡"と"硫化鉄(Ⅱ)の溶解平衡"が含まれるので，それぞれについての平衡定数の式(溶解度積の式)が成立する。ただし，③式の電離定数 K_3 は，$K_3=1.0\times10^{-22}(\text{mol/L})^2$ である。

平衡定数の式

$$K_3=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}\quad ただし，K_3=1.0\times10^{-22}(\text{mol/L})^2$$

溶解度積の式

$$K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}]\quad ただし，K_{sp}=1.0\times10^{-18}(\text{mol/L})^2$$

STEP 2 式への代入

⑧ 平衡定数の式に平衡時の値を代入しよう。

上記の平衡定数の式(溶解度積の式)にバランスシートの結果(平衡時の値)を代入しよう。

$$K_3=\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}\quad より，1.0\times10^{-22}=\frac{x'^2\times y'}{0.10}$$

$$K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}]\quad より，1.0\times10^{-18}=1.0\times10^{-5}y'$$

これら二式より，$[S^{2-}]=y'=1.0\times10^{-13}$(mol/L)

$[H^+]=x'=1.0\times10^{-5}$(mol/L)

② 計算結果を，要求されている解答の形式に整える。

$pH=-\log_{10}[H^+]=-\log_{10}(1.0\times10^{-5})=5.0$ ⟵ **問 2 の答**

解答 **問 1** 3.5　**問 2** 5.0

生徒「水溶液中でのイオン反応において沈殿が析出するかしないかも，溶解度積から判断することができるのですよね」

先生「その通りだね。たとえば，水溶液中で，ある陽イオン M^+ とある陰イオン X^- を反応させたとき，塩 MX の沈殿が析出するかしないかは，次のように判断できるよ」

【沈殿が生じないとき】

陽イオン M^+ と陰イオン X^- の濃度の積(イオン積) $[M^+][X^-]$ が，塩 MX の溶解度積 K_{sp}(MX) より小さければ，沈殿は析出しません。

$[M^+][X^-]<K_{sp}$(MX) の場合：塩 MX の沈殿は生じない。

沈殿が生じるということは，溶解平衡が成立する，言い換えれば

$K_{sp}(MX)=[M^+][X^-]$ ……ⓐ

という関係式が成立するということですね。「$[M^+][X^-]<K_{sp}$(MX) の場合」には，ⓐ式は成立できません。すなわち，沈殿は生じませんよね。

【沈殿が生じるとき】

陽イオン M^+ と陰イオン X^- の濃度の積(イオン積) $[M^+][X^-]$ が，塩 MX の溶解度積 K_{sp}(MX) より大きければ，沈殿は析出します。

$[M^+][X^-]>K_{sp}$(MX) の場合：塩 MX の沈殿が生じる。

沈殿が生じるということは，溶解平衡が成立する，言い換えれば

$K_{sp}(MX)=[M^+][X^-]$ ……ⓐ

という関係式が成立するということですね。「$[M^+][X^-]>K_{sp}$(MX) の場合」には，もちろん，ⓐ式が成立できます。すなわち，ⓐ式が成立するまで，つまり過剰である分だけ，M^+ と X^- が沈殿を形成するというわけです。