

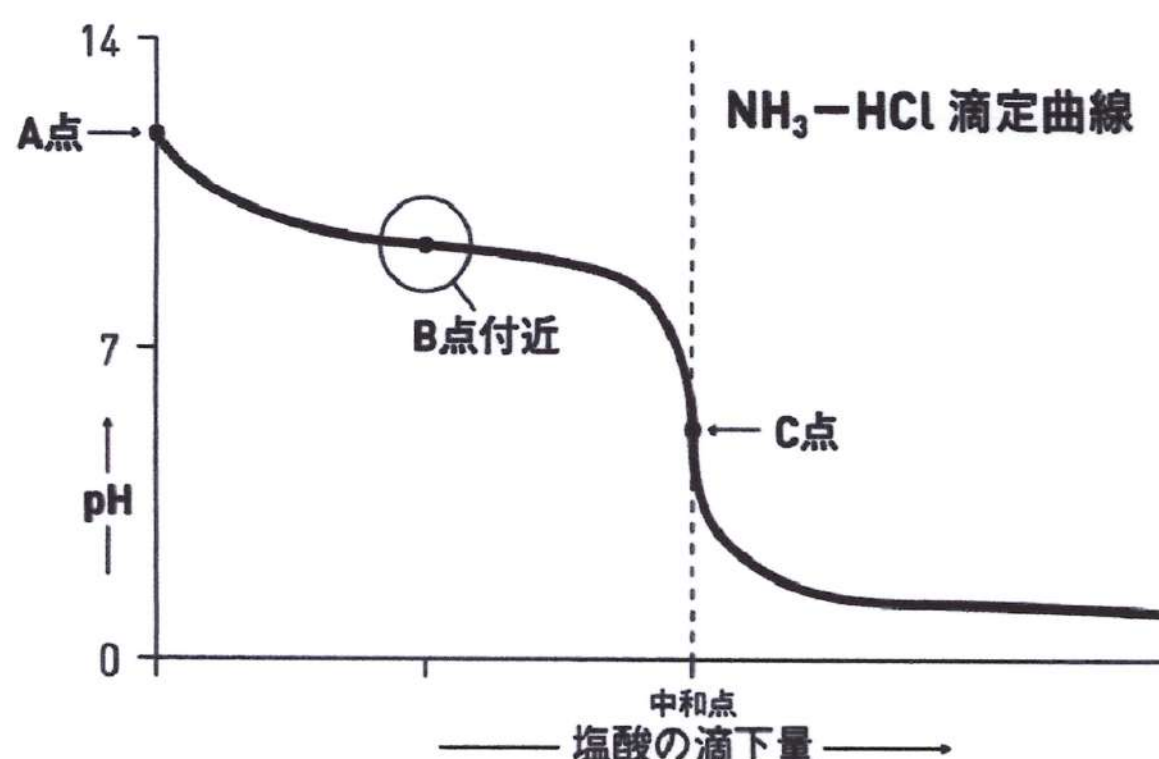
「アンモニアとその塩の水溶液」で必要な知識

—[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。

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

ただし、 K_b はアンモニアの電離定数である。



—[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。

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

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

ただし、 K_b はアンモニアの電離定数である。

—[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。

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

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

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。

注 pH の式は、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ のときの式。

【アンモニア-塩酸滴定曲線】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

(バランスシート)

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

『次に、平衡定数の式を書こう』

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots\dots(\text{I 式})$$

step2 式への代入

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

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、 $C-x \doteq C$ と近似できる。

II 式を $x(x > 0)$ について整理すると、

$$x = \sqrt{CK_b} \quad \text{よって、} [\text{OH}^-] = x = \sqrt{CK_b}$$

解答 $[\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b}$ ← 導けたら、記憶しておこう！

【アンモニア-塩酸滴定曲線 II】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

—(バランスシート(その1))—

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

—(バランスシート(その2))—

	NH_4Cl	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	Cl^-
電離前	C_s		0		0
電離	$-C_s$		$+C_s$		$+C_s$
電離後	0(mol/L)		$C_s(\text{mol/L})$		$C_s(\text{mol/L})$

『次に、平衡定数の式を書こう』

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \dots\dots(\text{I 式})$$

step2 式への代入

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。

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

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、 $C_b - x \doteq C_b$ 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、 $C_s + x \doteq C_s$ と近似できる。

II 式を x について整理すると、

$$x = \frac{C_b}{C_s} K_b \quad \text{よって、} [\text{OH}^-] = x = \frac{C_b}{C_s} K_b$$

解答 $[\text{OH}^-] = \frac{C_b}{C_s} K_b \leftarrow$ 導けたら、記憶しておこう！

【アンモニア-塩酸滴定曲線 Ⅲ】

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

—(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	$0(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$		$x(\text{mol/L})$

—(バランスシート(その2))—

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

『次に、平衡定数の式を書こう』

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots(\text{I 式})$$

step2 式への代入 I 式に、平衡時の値を代入し、整理しよう。

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

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、 $x-y \doteq x$ 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 $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{H}^+] = y = \sqrt{xK_h}$ となるので、水酸化物イオン濃度は、

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

step3 式の変形

しかし、題意では、 $[\text{OH}^-]$ 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、

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots\dots (\text{I 式})$$

であった。I 式の分母・分子に $[\text{OH}^-]$ を掛け、整理してみると、

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

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

上記のように、 $K_h = \frac{K_w}{K_b} \dots\dots (\text{IV 式})$ 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 $[\text{OH}^-]$ は、

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

解答 $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_b \cdot K_w}{x}}$ ← 導けたら、記憶しておこう！

【メチルアミンの水溶液】

step1 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、 $0 < \alpha \ll 1$ 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、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b}$$
$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ のとき } \text{pH} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-]$$

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、

$$\begin{aligned} \text{メチルアミンの濃度} & : C = \frac{\frac{3.1}{31}}{1} = 0.10 \text{ (mol/L)} \\ \text{メチルアミンの電離定数} & : K_b = 4.4 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

である。

step2 式への代入

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{CK_b} = \sqrt{0.10 \times 4.4 \times 10^{-4}} = \sqrt{4.4 \times 10^{-5}} \text{ (mol/L)}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \log_{10}[\text{OH}^-] = 14 + \log_{10}\sqrt{4.4 \times 10^{-5}} \\ &= 14 + \frac{1}{2} \log_{10}(4.4 \times 10^{-5}) = 11.82 \end{aligned}$$

解答 11.8

注

$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ のとき、

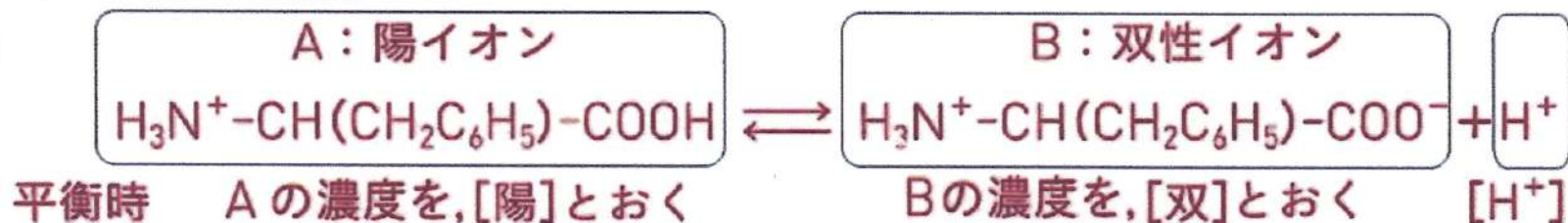
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-]$$

【アミノ酸の水溶液】

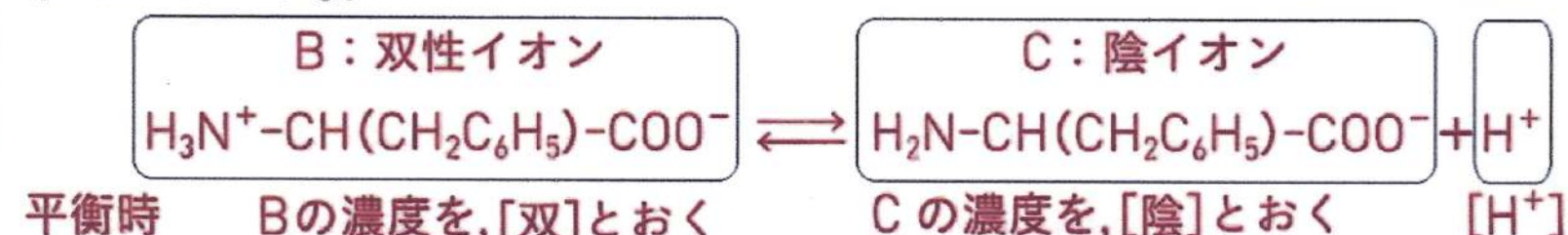
step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

(バランスシート①)



(バランスシート②)



『次に、平衡定数の式を書こう』

平衡定数の式①

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}]}$$

平衡定数の式②

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COO}^-]}$$

step2 式への代入

$$K_1 = \frac{[\text{双性イオン}][\text{H}^+]}{[\text{陽イオン}]} \dots\dots \text{I 式} \quad \text{ただし、} K_1 = 10^{-1.8} (\text{mol/L})$$

$$K_2 = \frac{[\text{陰イオン}][\text{H}^+]}{[\text{双性イオン}]} \dots\dots \text{II 式} \quad \text{ただし、} K_2 = 10^{-9.2} (\text{mol/L})$$

ここ以降は数学(式変形、数値計算)にすぎない。

step3 問1(等電点を求める)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(= -log₁₀[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、

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

となり、さらに $[\text{陽}] = [\text{陰}]$ を考慮すると、

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

と求まる。よって、求める pH(等電点)は、

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}10^{-5.5} = 5.5 \quad \leftarrow \text{問 1 の答}$$

等電点の計算式 $\Rightarrow -\log_{10} \sqrt{K_1 \times K_2}$ は必ず記憶しておこう!

step4 問2 (各イオンの比を求める) について

$[\text{H}^+]$ が分かれば、イオンの比が分かる! $\Rightarrow$ 必ず記憶しておこう!

$$K_1 = \frac{[\text{双性イオン}][\text{H}^+]}{[\text{陽イオン}]} \quad \dots\dots \text{I 式} \quad \text{ただし、} K_1 = 10^{-1.8} (\text{mol/L})$$

$$K_2 = \frac{[\text{陰イオン}][\text{H}^+]}{[\text{双性イオン}]} \quad \dots\dots \text{II 式} \quad \text{ただし、} K_2 = 10^{-9.2} (\text{mol/L})$$

題意の『pH が 4 のとき』は、『 $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ のとき』と言い換えることができる。

$$K_1 = \frac{[\text{双}][\text{H}^+]}{[\text{陽}]} \quad \text{より、} \quad \frac{[\text{双}]}{[\text{陽}]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-1.8}}{10^{-4}} = \frac{1}{10^{-2.2}}$$
$$K_2 = \frac{[\text{陰}][\text{H}^+]}{[\text{双}]} \quad \text{より、} \quad \frac{[\text{陰}]}{[\text{双}]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-4}} = \frac{10^{-5.2}}{1}$$

すなわち、pH が 4 のときの各イオンの濃度の比は、

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

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) $\leftarrow$ 問 2 の答 であると判定できる。

解答 問 1 5.5 問 2 B

【溶解度積】

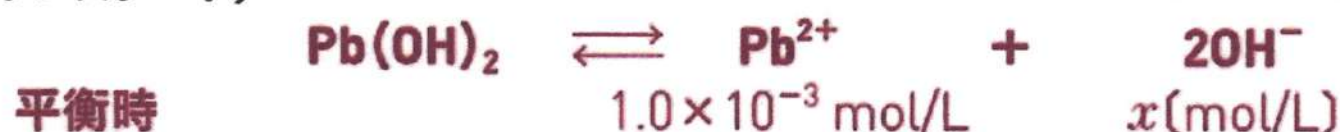
問1 (沈殿開始時のpHを求める) について

step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

『 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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、
『 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じはじめる』まで、 $[\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$ のまま。

—(バランスシート)—



『次に、^{ここでは溶解度積の式}平衡定数の式を書こう』

『 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じはじめる』ときはひとつの平衡状態である。

—溶解度積の式[平衡状態(溶解平衡)であるときに成立する式]—

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{ただし, } K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^3$$

step2 式への代入

$$1.6 \times 10^{-20} = 1.0 \times 10^{-3} \times x^2$$

よって、 $[\text{OH}^-] = x = 4.0 \times 10^{-9} (\text{mol/L})$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-9}} = 2^{-2} \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (2^{-2} \times 10^{-5}) = 5.6 \quad \leftarrow \text{問1の答}$$

問2(水溶液内に残存する Pb^{2+} の濃度を求める)について

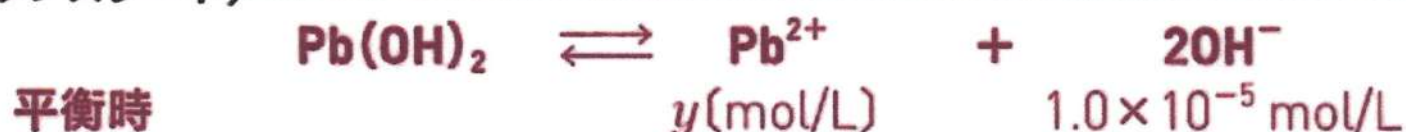
step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

題意より、『pH を 9.0 まで上昇させ』たので、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-9} (\text{mol/L})$,

すなわち、 $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-9}} = 1.0 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$ である。

(バランスシート)



『次に、^{ここでは溶解度積の式}平衡定数の式を書こう』

沈殿が存在しているときには、必ず溶解平衡が成立している。

溶解度積の式[平衡状態(溶解平衡)であるときに成立する式]

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{ただし, } K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^3$$

step2 式への代入

$$1.6 \times 10^{-20} = y \times (1.0 \times 10^{-5})^2$$

よって、 $[\text{Pb}^{2+}] = y = 1.6 \times 10^{-10} (\text{mol/L})$ ← 問2の答

解答 問1 5.6 問2 $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

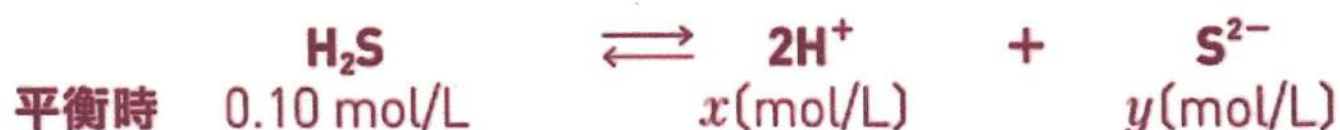
【硫化物沈殿の形成】

問1 (硫化水素の電離平衡の検討 & 溶解度積の検討) について

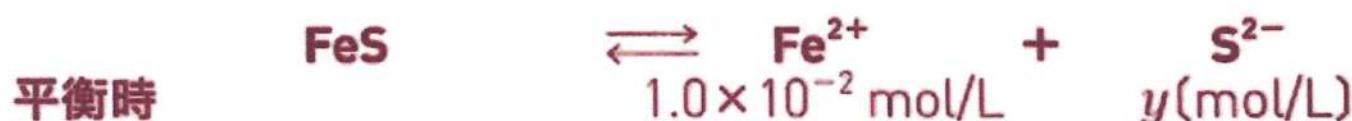
step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

『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 』



硫化鉄(Ⅱ)の沈殿が生成し始めるとき』まで、 $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$ 。



『次に、平衡定数の式を書こう』

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_1 \times K_2 = 1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$$

平衡定数の式

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{ただし, } K_3 = 1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$$

溶解度積の式

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \text{ただし, } K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

step2 式への代入

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{より, } 1.0 \times 10^{-22} = \frac{x^2 \times y}{0.10}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \text{より, } 1.0 \times 10^{-18} = 1.0 \times 10^{-2} y$$

$$[\text{H}^+] = x = 1.0 \times 10^{-3.5} (\text{mol/L}), [\text{S}^{2-}] = y = 1.0 \times 10^{-16} (\text{mol/L})$$

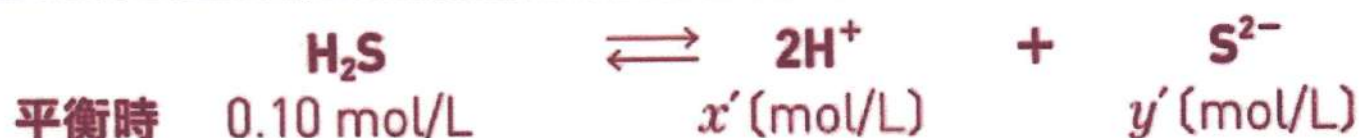
$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (1.0 \times 10^{-3.5}) = 3.5 \quad \leftarrow \text{問1の答}$$

問2(硫化水素の電離平衡の検討 & 溶解度積の検討)について

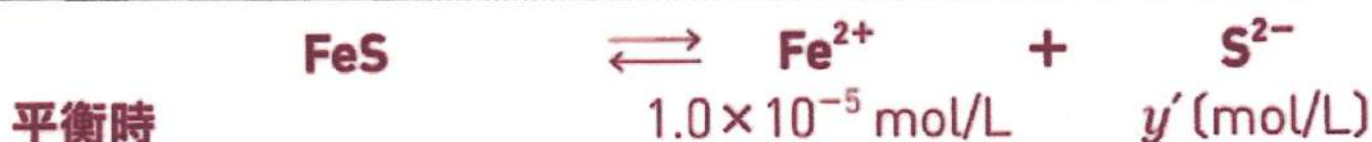
step1 情報の整理

『まず、バランスシートを書こう』

『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 』



『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
 $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1}{1000} = 1.0 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$ である。



『次に、平衡定数の式を書こう』

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_1 \times K_2 = 1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$$

平衡定数の式

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{ただし, } K_3 = 1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$$

溶解度積の式

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \text{ただし, } K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

step2 式への代入

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{より, } 1.0 \times 10^{-22} = \frac{x'^2 \times y'}{0.10}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \text{より, } 1.0 \times 10^{-18} = 1.0 \times 10^{-5} y'$$

$$[\text{H}^+] = x' = 1.0 \times 10^{-5} (\text{mol/L}), \quad [\text{S}^{2-}] = y' = 1.0 \times 10^{-13} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (1.0 \times 10^{-5}) = 5.0$$

上述のように、 $\text{pH}=5.0$ であるときに99.9%の鉄(Ⅱ)イオンが沈殿する。

塩基性が強くなるほど硫化物沈殿は形成しやすくなるので、

$\text{pH} \geq 5.0$ であれば、99.9%以上の鉄(Ⅱ)イオンが沈殿する。← 問2の答

解答 問1 3.5 問2 5.0