

【アンモニア-塩酸滴定曲線】

I 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。

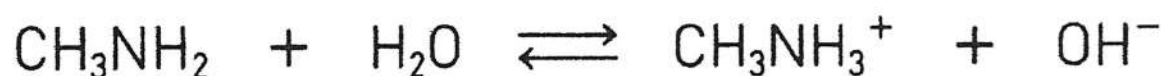
II ある温度において、アンモニアと塩化アンモニウムとの混合水溶液がある。アンモニアの濃度は C_b (mol/L)、塩化アンモニウムの濃度は C_s (mol/L)であり、両濃度はあまり大きくは離れていない。また、同温度におけるアンモニアの電離定数を K_b とおく。このとき、同混合水溶液の水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ を、 C_b および C_s と K_b とを用いて表せ。

III 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。

【メチルアミンの水溶液】

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 $K_w=1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、 $\log_{10} 4.4=0.643$ 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。



このときの平衡定数を求めると、

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}]} \dots\dots (\text{式 A})$$

となる。 $[\text{H}_2\text{O}]$ 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。

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = K_b (\text{mol/L})$$

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°C では $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ である。

問 3.1 g/L のメチルアミン水溶液の 25°C 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、 $0 < \alpha \ll 1$ であるとみなしてよいものとする。

【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 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$ を示す。



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, $K_1 = 10^{-1.8}(\text{mol/L})$, その第二段階の電離平衡の電離定数 K_2 は, $K_2 = 10^{-9.2}(\text{mol/L})$ 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。

【溶解度積】

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 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 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 $K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.6 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^3$ とし、 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 $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、水のモル濃度は一定とみなしてよい。

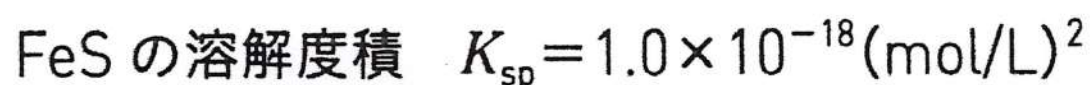
問 2 廃水に Ca(OH)_2 水溶液を加えて、pH を 9.0 まで上昇させて平衡に達したとき、沈殿せずに廃液中に残る Pb^{2+} のモル濃度を有効数字 2 桁で答えよ。

【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。



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。



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、水素イオン濃度に関係に、 0.10 mol/L である。

問 1 鉄(Ⅱ)イオン濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 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。