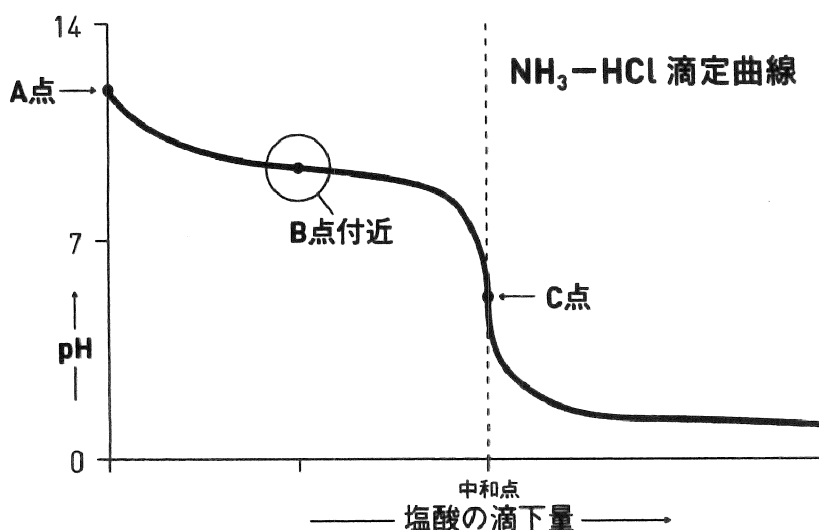


「アンモニアとその塩の水溶液」で必要な知識

〔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。

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。

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。

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)

『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

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

← 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))—

—(バランスシート(その2))—

『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

Ⅱ 式を x について整理すると、

$$x = \frac{C_b}{C_s} K_b \quad \text{よって,}$$

解答

← 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))—

—(バランスシート(その2))—

『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。

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。

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

←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、

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

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、

メチルアミンの濃度 :

メチルアミンの電離定数 :

である。

step2 式への代入

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

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】

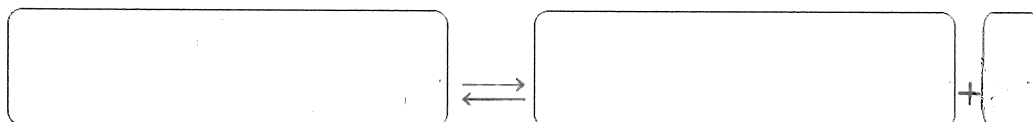
step1 情報の整理

『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

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

平衡定数の式②

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

step2 式への代入

……Ⅰ式 ただし、

……Ⅱ式 ただし、

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

から、題意の『A(陽イオン)からC(陰イオン)の
pH(= $-\log_{10}[\text{H}^+]$)～求めよ』は、『

ときの $[\text{H}^+]$ 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。 $[\text{陽}] = [\text{陰}]$ であるときの $[\text{H}^+]$ 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、

となり、さらに $[陽] = [陰]$ を考慮すると、

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 $\Rightarrow$

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!

…… I 式 ただし、

…… II 式 ただし、

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。

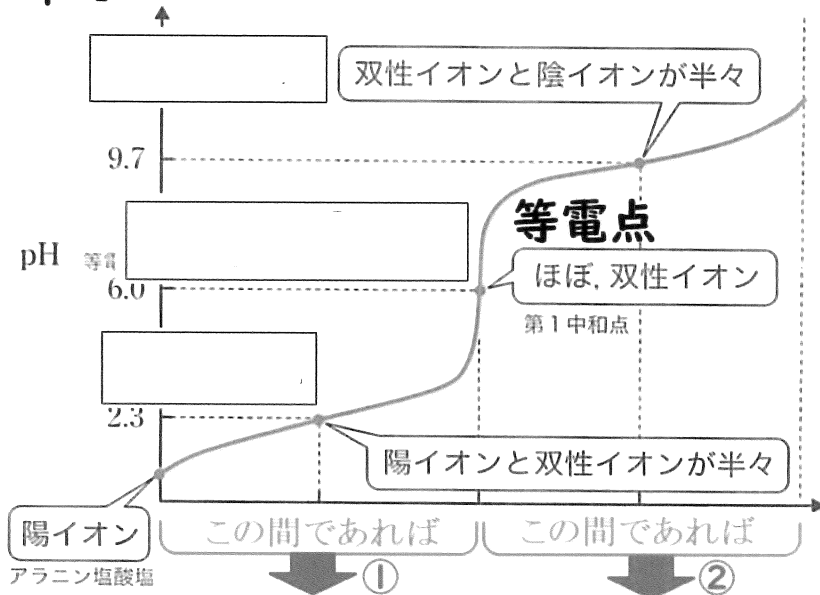
すなわち、pH が 4 のときの各イオンの濃度の比は、

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

中性アミノ酸の塩酸塩-NaOH 滴定曲線

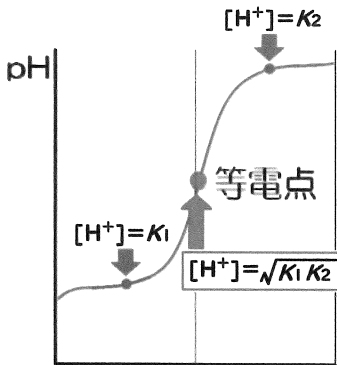
【step2】



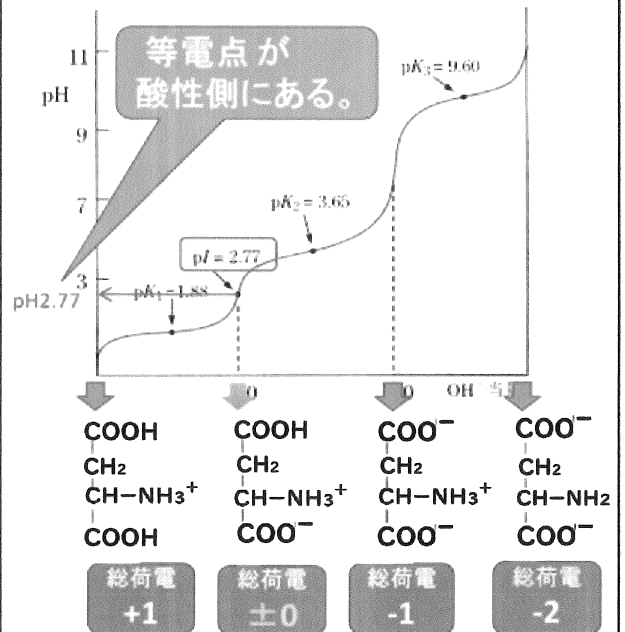
【step1】

アミノ酸の塩酸塩の滴定曲線

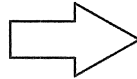
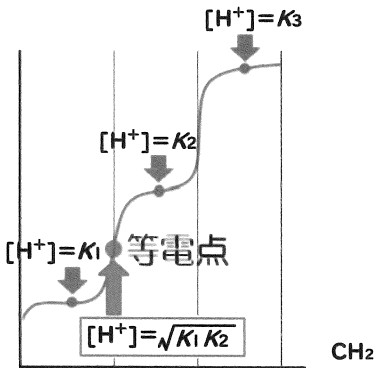
中性アミノ酸の塩酸塩の滴定曲線



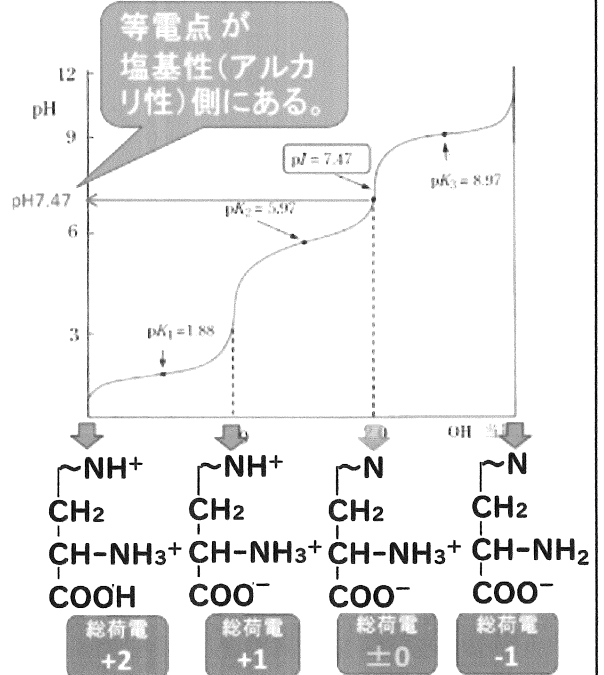
例; アスパラギン酸の場合



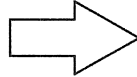
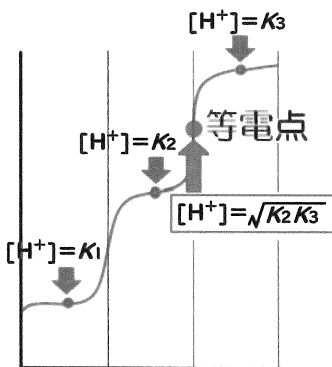
酸性アミノ酸の塩酸塩の滴定曲線



例; ヒスチジンの場合



塩基性アミノ酸の塩酸塩の滴定曲線



【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]

step2 式への代入

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

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

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

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)

ここでは溶解度積の式
『次に、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]

step2 式への代入

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、水素イオン濃度に関係なく、 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』

平衡定数の式

溶解度積の式

step2 式への代入

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

$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (1.0 \times 10^{-3.5}) = 3.5$ ← 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
 $[\text{Fe}^{2+}] =$ (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

$$\text{ただし, } K_3 = 1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$$

溶解度積の式

$$\text{ただし, } K_{sp} = 1.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

step2 式への代入

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

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

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

硫化水素の電離平衡に関する 典型的出題パターン例

① 硫化水素水溶液のpHを求める。

$$\text{定数 } K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{ほぼ定数}$$

このとき、 $[\text{HS}^-] = [\text{H}^+]$ 、 $\therefore [\text{S}^{2-}] = K_2$

② H_2S aq中の $[\text{H}^+]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の関係を求める。

⇒ある $[\text{H}^+]$ (pH)のもとでの $[\text{S}^{2-}]$ を求める。

⇒ $[\text{S}^{2-}]$ がある値となる $[\text{H}^+]$ (pH)を求める。

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{定数} \quad \text{定数} \quad \text{ほぼ定数}$$

③ 硫化物沈殿(CuS など)の形成について問う。

⇒ある $[\text{H}^+]$ (pH)のもとでの沈殿形成の有無を求める。

⇒沈殿の量がある値となる $[\text{H}^+]$ を求める。

$K_{\text{sp}}(\text{CuS}) > [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ のとき
沈殿は生じない。

沈殿があるとき、必ず
 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ が成立する!

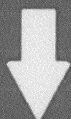
$K_{\text{sp}}(\text{CuS}) < [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ のとき
沈殿が生じる。

炭酸の電離平衡に関する典型的出題パターン例

一般的な解法

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$



第1電離の考察において
第2電離を無視すると、
[H⁺] = [HCO₃⁻]

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_1[H_2CO_3]}$$

本題の場合

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

物質収支、電荷バランス
水のイオン積など...

近似

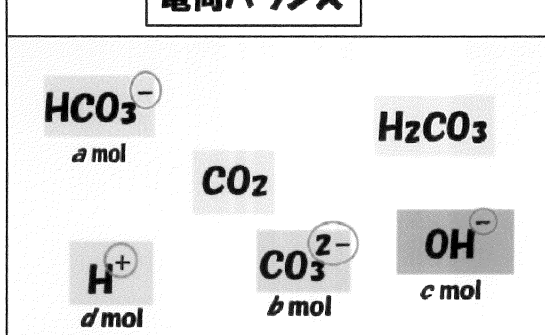
物質収支

CO ₂ X mol			
↓ 水中に溶かす。			
CO ₂ a mol	H ₂ CO ₃ b mol	HCO ₃ ⁻ c mol	CO ₃ ²⁻ d mol

化合物やイオンの形がどのように変わっても
炭素原子Cの数(物質質量)に変わりはない!

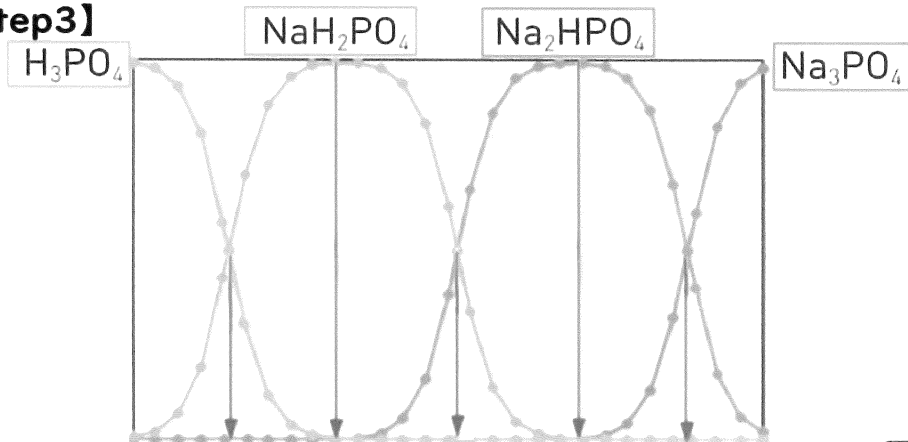
$$X = a + b + c + d$$

電荷バランス

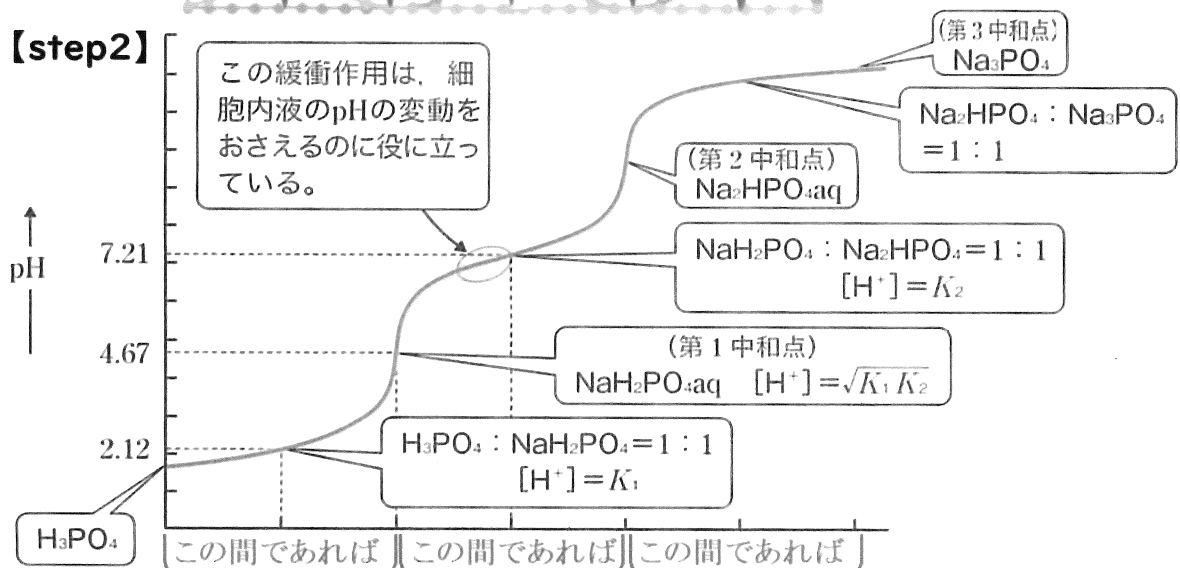


$\text{H}_3\text{PO}_4\text{--NaOH}$ 滴定曲線

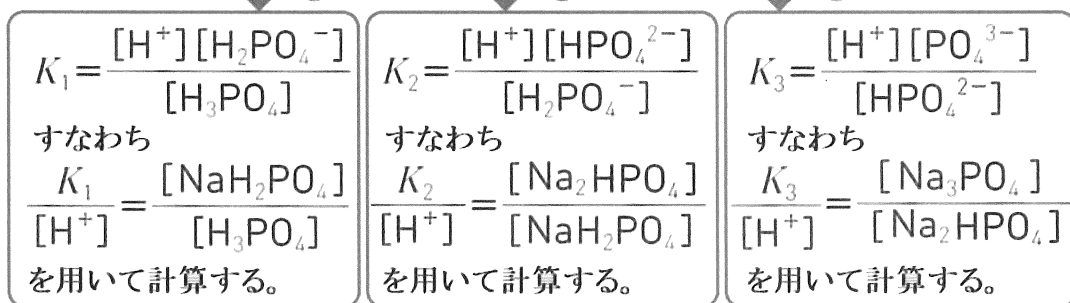
【step3】



【step2】



【step1】



●比が分かれば $[\text{H}^+]$ が分かる。● $[\text{H}^+]$ が分かれば比が分かる。

- ① 第1中和点まで； $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ② 第2中和点まで； $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ③ 第3中和点まで； $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$