

4章-1 溶解度積

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 白色沈殿が存在するので、溶解平衡の状態であるから、溶解度積を適用できる。溶液に含まれる銀イオンと塩化物イオンの濃度は等しいから

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2 = 1.69 \times 10^{-10}$$
$$\therefore [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1.69 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

(答) $[\text{Ag}^+] ; 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}^-] ; 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

問2 飽和水溶液において $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1.69 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$ が成り立つので、1.0L 中に溶けている AgCl の質量は

$$143.5 \times 1.3 \times 10^{-5} = 1.86 \times 10^{-3} \text{ [g]}$$

(答) $1.9 \times 10^{-3} \text{ g}$

問3 塩酸は強酸であるため完全に電離していると考えられるから ($\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), 塩酸の濃度がそのまま Cl^- の濃度に等しい。したがって、 $[\text{Cl}^-] = 0.0100 \text{ [mol/L]}$ となる。ここに AgCl を飽和になるまで溶かしたとき、 Ag^+ のモル濃度は、溶解度積を使って、以下のように求めることができる。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \times 0.0100 = 1.69 \times 10^{-10}$$
$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.69 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

これが溶けている AgCl のモル濃度となるから、その質量を求めると

$$143.5 \times 1.69 \times 10^{-8} = 2.425 \times 10^{-6} \text{ [g]}$$

(答) $2.43 \times 10^{-6} \text{ g}$

問4 水1.0L に溶ける PbCl_2 の量は 4.5g であり、 $\text{PbCl}_2 \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ で表される式に従って電離しているから、飽和溶液中での $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Cl}^-]$ の値はそれぞれ以下のようなもの。

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{4.5}{278} = 1.61 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$
$$[\text{Cl}^-] = \frac{4.5}{278} \times 2 = 3.23 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

これを溶解度積の式に代入する。

$$K_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1.61 \times 10^{-2} \times (3.23 \times 10^{-2})^2 = 1.67 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}^3$$

(答) $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

問5 沈殿：AgCl

理由：AgCl の沈殿は次の条件で生じる。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{\text{AgCl}} = 1.69 \times 10^{-10}$$

したがって、AgCl の沈殿が生じ始めるとき

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.69 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.69 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

このとき

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 0.010 \times (1.69 \times 10^{-8})^2 = 2.85 \times 10^{-18}$$

であるが、これは、 K_{PbCl_2} より小さい。

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 < K_{\text{PbCl}_2} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}^3$$

したがって、 PbCl_2 の沈殿は生じていない。

問6 PbCl_2 の沈殿が生じない条件は

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \leq K_{\text{PbCl}_2} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}^3$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] \leq \sqrt{\frac{1.67 \times 10^{-5}}{0.010}}$$

ここで、 $4^2=16$ 、 $4.1^2=16.81$ であるから、次のように近似する。

$$[\text{Cl}^-] \leq 4.1 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

(答) $4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説

AgCl の水への溶解を考える。 AgCl は Ag 原子と Cl 原子との間の電気陰性度の差が比較的小さいために、共有結合性が強く、結合エネルギーが大きい。このため水が AgCl の結合間に割って入ることが難しく、水和によるエネルギー安定化の度合いが低い。すなわち、水に溶けにくい。しかしながら、少量は水に溶ける。水に溶けて水和された状態にある Ag^+ と Cl^- は再び結合し固体になる。したがって AgCl の水への溶解は下記のような平衡で表される。



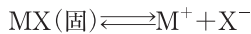
$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]} = K \quad (\text{s は solid ; 固体の頭文字})$$

$[\text{AgCl(s)}]$ は固体中での AgCl のモル濃度であるが、固体中で AgCl は規則正しく密に配列しているため $[\text{AgCl(s)}]$ は一定である。したがって上式は下記のように変形できる。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{AgCl(s)}]K = K_{\text{AgCl}}$$

K_{AgCl} は問題文において $1.69 \times 10^{-10} \text{ [mol/L]}^2$ と与えられている。溶解度積の問題では、この式を使ってほぼ機械的に問題を解いていくことになる。塩化鉛においても、塩化銀の考え方とまったく同じように溶解度積が導出でき、その使い方も塩化銀の場合と変わらない。

いま、 MX という難溶性の塩がある場合を考えよう。



$$[\text{M}^+][\text{X}^-] = K_{\text{sp}}$$

もし、 MX の量が少なく、完全に水に溶けている場合、 $[\text{M}^+]$ および $[\text{X}^-]$ の濃度はその飽和溶液の濃度以下である。すなわち

$$[\text{M}^+][\text{X}^-] \leq K_{\text{sp}}$$

となる。

一方、 MX の飽和溶液に M^+ あるいは X^- を加えた場合、 $[\text{M}^+]$ および $[\text{X}^-]$ の濃度が飽和溶液の濃度を上回るから

$$[M^+][X^-] > K_{sp}$$

となる。この状態の場合は限界を超えてMXが溶けているという意味なので、MXの沈殿が

$$[M^+][X^-] = K_{sp}$$

となるまで生じる。以上をまとめると

$[M^+][X^-] \leq K_{sp}$ のとき、沈殿を生じない。

$[M^+][X^-] > K_{sp}$ のとき、沈殿を生じる。

問5, 6 ここでは、 Ag^+ と Pb^{2+} の濃度は 0.010mol/L としている。加える塩酸の体積はごく少量であり、 1.0L に比べて十分小さいと考えてよい。

【2】

解答

問1 a…⑫ b…⑧ c…⑩ d…③

問2 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

問3 ルシャトリエの原理

問4 A…臭化物イオン B…塩化物イオン

問5 (あ) $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

(い) $5.00 \times 10^{-3} \%$

解説

問1 a～c, 問3 下線部(ロ)において, $\text{AgCl(固)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ の平衡が成り立っているとき, Ag^+ や Cl^- を加えると, 平衡が左に移動し, 塩化銀の溶解度が減少することが述べられている(共通イオン効果)。これは以下の文言で表される一般に拡張できる概念である。

「可逆反応が平衡状態にあるとき, 外部から平衡を支配する条件(温度・圧力・濃度)を変えると, その影響を緩和する方向へ平衡が移動し, 新しい平衡状態となる。」

これをルシャトリエの原理という。上記の塩化銀の平衡の場合は, 外部からイオンを加え, イオンの濃度を上げたので, その影響を緩和する方向, すなわちイオンの濃度を減らす方向に平衡が移動しており, この原理に従っていることがわかる。

問2 塩化銀の飽和溶液であるので, 溶液中で $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ である。したがって, 塩化銀の飽和溶液の濃度は, 溶解度積より

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2 = 1.00 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

問1 d 問題文より, $[\text{K}_2\text{CrO}_4] = 2.00 \times 10^{-1} \text{ [mol/L]}$ 程度のとき, AgCl がほぼ沈殿し終えた瞬間に Ag_2CrO_4 が沈殿したとすると, このとき

$$(\text{滴下した } \text{Ag}^+ \text{ の物質質量}) = (\text{もともと存在していた } \text{Cl}^- \text{ の物質質量})$$

となる。これを真の値とする。

$[\text{K}_2\text{CrO}_4] < 2.00 \times 10^{-1} \text{ [mol/L]}$ とすると, AgCl がほぼ沈殿し終えた後, 一旦沈殿生成が止み, すこしあってから Ag_2CrO_4 が沈殿することになる。このとき, 滴下した Ag^+ の量は Cl^- の沈殿に費やされる真の値よりも多くなる。

$[\text{K}_2\text{CrO}_4] > 2.00 \times 10^{-1} \text{ [mol/L]}$ とすると, AgCl がほぼ沈殿し終える前に Ag_2CrO_4 が沈殿することになる。このとき, 滴下した Ag^+ の量は Cl^- の沈殿に費やされる真の値よりも少なくなる。

以上より, クロム酸イオンの濃度を小さくした場合, 塩化物イオンの濃度を過大評価することになる。

問4 硝酸銀を加えていくと, $[\text{Ag}^+]$ の濃度が増え, $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ および $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ の値は大きくなっていく。つづいて各溶解度積の値に応じて AgBr および AgCl が沈殿する。グラフを見るとどちらの曲線も $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の硝酸銀水溶液を 100mL 加えたときに $-\log[\text{ハロゲン化物イオン}]$ (すなわち, pCl , pBr) が急激に変化している。

ここで, もとの溶液に存在していた Cl^- または Br^- の物質質量と, 滴下した Ag^+ の物質質量

は等しくなる ($1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$)。このとき、溶液中に存在するイオンは、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$ であり、溶解平衡が成り立つので、ハロゲン化物イオンの濃度はそれぞれ

$$[\text{Cl}^-]^2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-10} \quad \therefore [\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}[\text{Cl}^-] = 5$$

$$[\text{Br}^-]^2 = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 4.00 \times 10^{-13} \quad \therefore [\text{Br}^-] = 2.00 \times 10^{-6.5}$$

$$\text{p}[\text{Br}^-] = 6.5 - \log 2.00 (= 6.20)$$

となる。 $\text{p}[\text{Br}^-]$ については \log の値が与えられていなくても、 $\text{p}[\text{Cl}^-]$ との大小関係は比較できる。したがって、塩化物イオンの滴定曲線は B、臭化物イオンの滴定曲線は A となる。

問 5

(あ) クロム酸銀の溶解平衡は次のように表せる。



$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2.00 \times 10^{-12} [\text{mol/L}]^3$$

クロム酸イオンが $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の溶液に銀イオンを加えていくのだから、クロム酸銀が析出するときの銀イオンの濃度は

$$[\text{Ag}^+]^2 \times 2.00 \times 10^{-2} = 2.00 \times 10^{-12}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.00 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

(い) 最初の塩化物イオンの濃度が $2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、 Ag_2CrO_4 が沈殿し始めるときの銀イオンの濃度が (あ) より $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。このとき

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-5} \times 2.00 \times 10^{-1} = 2.00 \times 10^{-6} > K_{\text{AgCl}} (= 1.00 \times 10^{-10})$$

であり、塩化銀の溶解度積 1.00×10^{-10} より大きい。つまり $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-10}$ の濃度になるまで塩化銀が析出していると考えられる。銀イオンの濃度が (あ) より $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とわかっているから、このときの Cl^- の濃度は

$$1.00 \times 10^{-5} \times [\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

初めに存在した塩化物イオンの濃度が $2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ であるから、沈殿していないイオンの割合は次のように求められる。

$$\frac{1.00 \times 10^{-5}}{2.00 \times 10^{-1}} \times 100 = 5.00 \times 10^{-3} [\%]$$

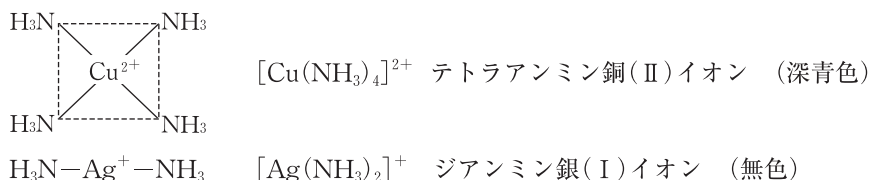
[3]

解答

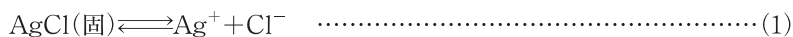
- 1 ; 非共有 2 ; 配位 3 ; 4 4 ; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 5 ; 1.1×10^{-5} 6 ; 2
 7 ; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 8 ; $\frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$ 9, 10 ; 銀, ジアンミン銀(I) (順不同)
 11 ; 4.2×10^{-2}

解説

3 ~ 5 Cu^{2+} は, 配位数 4 であり, 平面正方形の錯イオンをつくる。また, Ag^+ は, 配位数 2 である。



AgCl は水に難溶の化合物であるが, わずかに溶けた部分が電離して次のような平衡状態となる。

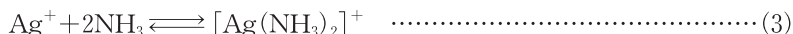


つまり, AgCl 水溶液中では, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ なので, (2)式より

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 1.2 \times 10^{-10} [\text{mol/L}]^2$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \sqrt{1.2} \times 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

6 ~ 8 塩化銀の飽和溶液にアンモニア水を加えると, 次の反応が起こる。



この反応により水溶液中の Ag^+ が減少すると, ルシャトリエの原理より, (1)式の平衡が右に移動する。

ここで, (3)式の平衡定数 K は

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.5 \times 10^7 [\text{L/mol}]^2 \quad \dots\dots\dots(4)$$

と非常に大きい。これより, NH_3 水を加えると Ag^+ はほとんどが錯イオンに変化し, その結果, (1)式の平衡はどんどん右に移動するので, 沈殿 AgCl は溶解する。

9, 10 AgCl 中の Cl は, 溶解した後すべて Cl^- となる。つまり, 溶解した AgCl の濃度を求めるには, $[\text{Cl}^-]$ を求めればよいことがわかる。

一方, AgCl 中の Ag は, 溶解した後 Ag^+ となるものと $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となるものの 2 種類がある。したがって, Cl^- の濃度は, Ag^+ の濃度と $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の濃度の和に等しい。よって, (5)式が成り立つ。

$$(\text{溶解した } \text{AgCl} \text{ の濃度}) = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \quad \dots\dots\dots(5)$$

11 (3)式の平衡定数が極めて大きいことから, $[\text{Ag}^+] \ll [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$ と考えられる。よって, (5)式より

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \doteq [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \quad \dots\dots\dots(6)$$

ここで、(2)式×(4)式より $[\text{Ag}^+]$ を消去すると

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 1.8 \times 10^{-3}$$

であり、 $[\text{NH}_3] = 1.0$ [mol/L] なので

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-3}$$

これと(6)式より

$$[\text{Cl}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}^2$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 4.2 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

【4】

解答

問1 5.6

問2 $K_{sp}=6.4 \times 10^{-13}-8.0 \times 10^{-7}C$

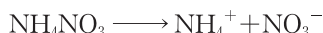
問3 $1.0 \times 10^{-2}a-2C$ [mol/L]

問4 $K_a = \frac{(1.0 \times 10^{-2}a-2C) \times 10^{-x}}{1.0 \times 10^{-2}(1-a)}$

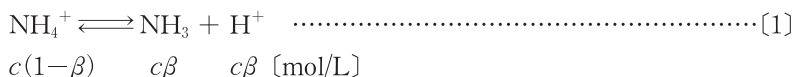
問5 7.2

解説

問1 NH_4NO_3 は HNO_3 (硝酸) が強酸であり NO_3^- の状態で存在しやすいことから想像できるように、以下のようにほぼ完全に電離する。



このうち NH_4^+ がさらに以下のように電離する。 NH_4^+ の濃度を c 、電離度を β とした場合の各化合物の濃度も示す。



NH_3 が塩基であり、 H^+ と結合しやすいことから β の値はごく小さいものと考えられる。したがって、 $1-\beta \doteq 1$ として、実際に平衡定数と濃度を関連づけると

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{c^2\beta^2}{c(1-\beta)} = \frac{c\beta^2}{1-\beta} \doteq c\beta^2 = K_a$$

$$\therefore 1.0 \times 10^{-2} \times \beta^2 = 5.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore \beta = \sqrt{5.8} \times 10^{-4}$$

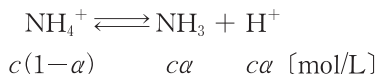
$[\text{H}^+] = c\beta$ より

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}c\beta = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-2} \times \sqrt{5.8} \times 10^{-4}) \\ &= 6 - \frac{1}{2} \log_{10}5.8 = 5.61 \end{aligned}$$

問2 $\text{pH}=x$ のとき、 AgBr がちょうど溶けきったとある。 $8.0 \times 10^{-7} \text{mol}$ の AgBr を 1.0L の溶液に溶かしたのであるから、 $[\text{Br}^-] = 8.0 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$ である。一方、銀イオンの一部はジアンミン銀(I)イオンとなり、その濃度は $C \text{ [mol/L]}$ と与えられているから、銀イオンの濃度は $[\text{Ag}^+] = 8.0 \times 10^{-7} - C \text{ [mol/L]}$ となる。以上が AgBr の飽和溶液における銀イオンと臭化物イオンの濃度であるから、その積が溶解度積となる。以上より

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (8.0 \times 10^{-7} - C) \times 8.0 \times 10^{-7} = 6.4 \times 10^{-13} - 8.0 \times 10^{-7}C$$

問3 $\text{pH}=x$ のとき、アンモニウムイオンの電離度が a と与えられているから、問1と同じく NH_4^+ の濃度を $c (= 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L})$ と表記すれば、その電離式と濃度は以下のようになる。



このアンモニアの一部はジアンミン銀(I)イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の生成に使われ、この銀の

錯イオンの濃度は C [mol/L] であるから、錯イオン形成に使われた NH_3 は $2C$ [mol/L] である。したがって、アンモニアの濃度は

$$[\text{NH}_3] = c\alpha - 2C = 1.0 \times 10^{-2}\alpha - 2C$$

問4 $\text{pH} = x$ のとき、定義にしたがって $x = -\log_{10}[\text{H}^+]$ すなわち $[\text{H}^+] = 10^{-x}$ [mol/L] だから

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(1.0 \times 10^{-2}\alpha - 2C) \times 10^{-x}}{1.0 \times 10^{-2}(1-\alpha)}$$

問5 $\alpha = 1.0 \times 10^{-2}$ であり、 K_a は問4のように表せるので、 C がわかれば x が求まる。 K_{sp} の値が与えられたので、問2より

$$K_{\text{sp}} = 6.4 \times 10^{-13} - 8.0 \times 10^{-7}C = 5.6 \times 10^{-13}$$

$$\therefore C = 1.0 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$$

これより

$$K_a = \frac{(1.0 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 10^{-2} - 2 \times 1.0 \times 10^{-7}) \times 10^{-x}}{1.0 \times 10^{-2}(1 - 1.0 \times 10^{-2})} = 5.8 \times 10^{-10}$$

$$(1.0 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-5}) 10^{-x} = 5.8 \times 10^{-10} \times 0.99$$

ここで、 $1.0 \times 10^{-2} \gg 2 \times 10^{-5}$ より $1.0 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-5} \doteq 1.0 \times 10^{-2}$ とすると

$$10^{-x} = 5.8 \times 10^{-10} \times 0.99 \times 1.0 \times 10^2 = 5.8 \times 9.9 \times 10^{-9}$$

両辺を \log_{10} で対数をとれば、 x は以下のように求めることができる。

$$\therefore x = 9 - \log_{10} 5.8 - \log_{10} 9.9 = 7.241$$

添削課題

解答

問1 ア； 0.10 イ； 2.0×10^{-3} ウ； $x \times 10^{-4}$ エ； $2.0 \times 10^{-3} - x \times 10^{-4}$

オ； $\frac{2.0 - 0.10x}{20 + x}$ カ； $x \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-3}$ キ； $\frac{0.10x - 2.0}{20 + x}$

問2 ク； $\text{AgCl(固)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ ケ； $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(固)}]}$

問3 求める塩化物イオンのモル濃度を c [mol/L] とすると、硝酸銀水溶液を 20mL 加えたところでは、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = c$ [mol/L] となっている。溶解度積の式 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ より

$$c^2 = 1.8 \times 10^{-10} \quad \therefore c = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

(答) 1.3×10^{-5} mol/L

問4 加えた硝酸銀水溶液を y [mL] とすると、 $[\text{Ag}^+] = \frac{0.10y - 2.0}{20 + y}$ [mol/L] と表せるので、

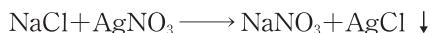
溶解度積の式 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ に代入すると

$$1.8 \times 10^{-10} = \frac{0.10y - 2.0}{20 + y} \times 1.6 \times 10^{-8} \quad \therefore y = 25.0 \text{ [mL]}$$

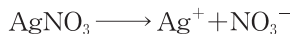
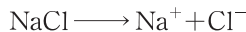
(答) 25mL

解説

問1 塩化ナトリウム水溶液に硝酸銀水溶液を加えると、以下の反応が起こり、白色の塩化銀が沈殿する。



この反応の中身は、次のイオン反応式で表されるものである。塩化ナトリウムと硝酸銀は、ともに水溶性の塩なので水溶液中でほぼ完全に電離し、水に難溶性の塩化銀だけが沈殿する。



問題では、このときの量的関係を追っている。

0.10mol/L の塩化ナトリウム水溶液は希薄溶液と考えることができるので、塩化ナトリウムの全量が上記の電離式のように電離しているとしてよい。したがって、0.10mol/L の塩化ナトリウム水溶液における塩化物イオンの濃度は、 $[\text{Cl}^-] = 0.10$ [mol/L] (アの解答) である。また、この水溶液の体積は 20mL なので、含まれる塩化物イオンの物質量は

$$0.10 \times \frac{20}{1000} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \text{ (イの解答)}$$

となる。

この水溶液に 0.10mol/L の硝酸銀水溶液を加えていく。0.10mol/L の硝酸銀水溶液も十分希薄であると考えられるので、水溶液中の硝酸銀の全量が電離しているとしてよい。した

がって、0.10mol/Lの硝酸銀水溶液における銀イオンの濃度は、 $[Ag^+] = 0.10$ [mol/L]である。この水溶液を x [mL] 加えるときの、銀イオンの物質量は

$$0.10 \times \frac{x}{1000} = x \times 10^{-4} \text{ [mol]} \text{ (ウの解答)}$$

となる。この硝酸銀の添加量の変化によって、残存するイオンを場合分けして議論する。

- 1) (塩化物イオンの物質量) > (加えた銀イオンの物質量) の場合、加えた銀イオンのほぼ全量が塩化銀として沈殿するので、未反応の塩化物イオンの物質量は、 $(2.0 \times 10^{-3} - x \times 10^{-4})$ [mol] (エの解答)となる。このとき、溶液の体積は $(20+x)$ [mL] になっているので、塩化物イオンのモル濃度は次のように求められる。

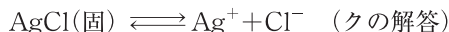
$$(2.0 \times 10^{-3} - x \times 10^{-4}) \times \frac{1000}{20+x} = \frac{2.0 - 0.10x}{20+x} \text{ [mol/L]} \text{ (オの解答)}$$

- 2) (塩化物イオンの物質量) = (加えた銀イオンの物質量) の場合、水溶液中のほとんどの塩化物イオンと銀イオンが塩化銀として沈殿する。

- 3) (塩化物イオンの物質量) < (加えた銀イオンの物質量) の場合、1)と同様に考えると、未反応の銀イオンの物質量は、 $(x \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-3})$ [mol] (カの解答)となる。このとき、溶液の体積は $(20+x)$ [mL] になっているので、銀イオンのモル濃度は次のように求められる。

$$(x \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-3}) \times \frac{1000}{20+x} = \frac{0.10x - 2.0}{20+x} \text{ [mol/L]} \text{ (キの解答)}$$

問2 「 $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ 」の沈殿生成において、 $AgCl$ はまったく水に溶けないのではなく、わずかに溶けている。このとき、溶けている量は非常に微量なので、水中では $AgCl$ はすべて電離して Ag^+ と Cl^- になっている。この固体の塩とイオンの間では溶解平衡が成立しており、次の式が書ける。



この関係は通常の化学平衡と同様に考えられ、化学平衡の法則(質量作用の法則)が成立し、平衡定数 K が次式のように書ける。

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(\text{固})]} \text{ (ケの解答)}$$

ここで、 $[AgCl(\text{固})]$ はほぼ一定値であり、上記の平衡定数 K も一定であるので、 $K_{sp} = K[AgCl(\text{固体})] = [Ag^+][Cl^-]$ とおくと、 K_{sp} も一定である。この定数 K_{sp} のことを溶解度積という。溶解度積は、化学平衡の法則(質量作用の法則)から導かれるので、 $AgCl$ の沈殿が共存する溶液では、温度が一定であれば K_{sp} はつねに一定である。

問3 0.10mol/Lの塩化ナトリウム水溶液 20mLには、塩化物イオンが 2.0×10^{-3} mol 含まれている。ここに0.10mol/Lの硝酸銀水溶液 20mL、すなわち銀イオン 2.0×10^{-3} mol を加えると、そのほとんどが $AgCl$ の沈殿となるが、問2で説明したように、ごく一部はイオンのまま溶液中に残る。溶液中に残った塩化物イオンのモル濃度を c [mol/L] とすると、硝酸銀水溶液を 20mL 加えたところでは、銀イオンと塩化物イオンが等量含まれているので、 $[Ag^+] = [Cl^-] = c$ [mol/L] となっている。このとき、塩化銀の沈殿が共存し、溶解平衡が成立しているので、溶解度積の式 $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ を用いて「解答」のように求めることができる。

問4 もととの塩化物イオンのモル濃度は0.10mol/Lであり、塩化物イオンのモル濃度が 1.6×10^{-8} mol/Lの水溶液になるためには、銀イオンを問3のような塩化物イオンと等量（このとき $[\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5}$ [mol/L]）より多く加えなければならない。このとき加えた硝酸銀水溶液を y [mL] とすると、溶解平衡が成立するので、溶解度積の式 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ を用いることができる。銀イオンを塩化物イオンより過剰に加えた場合に溶液に残存する銀イオンの濃度は、問1のキで求めた式で表されるので、 $[\text{Ag}^+] = \frac{0.10y - 2.0}{20 + y}$ [mol/L]となる。一方、塩化物イオンの濃度は、 $[\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-8}$ [mol/L]であるから、溶解度積の式に代入して「解答」のように求めることができる。

4章-2 総合演習 (4)

問題

■ 演習

【1】- I

解答

問1 アセトンがすべて蒸発しているとする。アセトンの分子量が58.0、ヘリウムの分子量が4.0であることから、それぞれの物質量は

$$\frac{0.58}{58.0} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]} \quad \frac{0.080}{4.0} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

と求められる。全圧が1atmなので、ヘリウム、アセトンの各分圧は

$$1 \times \frac{2.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2} + 2.0 \times 10^{-2}} = 0.666 \text{ [atm]}$$

$$1 \times \frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2} + 2.0 \times 10^{-2}} = 0.333 \text{ [atm]}$$

図2より、57℃でのアセトンの蒸気圧は1.0atmであるから、上記の値は正しいとわかる。

(答) ヘリウム；0.67 atm, アセトン；0.33 atm

問2 問1の条件での気体の体積をV[L]とすると

$$V = \frac{(1.0 + 2.0) \times 10^{-2} \times 0.082 \times (57 + 273)}{1} = 0.8118 \text{ [L]}$$

したがって気体の密度は

$$\frac{0.58 + 0.080}{0.8118} = 0.813 \text{ [g/L]}$$

(答) 0.81g/L

問3 アセトンの飽和蒸気圧が0.33atmであるのは、図2より27℃付近である。この温度に達するとアセトンの液体が生じ始める。
(答) 27℃

問4 (b)

問5 体積一定で温度を下げると、各気体の分圧が小さくなるので、圧力一定で温度を下げた場合に比べて、より低い温度にならないとアセトンは飽和蒸気圧に達しない。このため液化の温度は低くなる。(89字)

解説

問4 57℃から27℃までは、気体の物質量と圧力が一定でありシャルルの法則に従って比例関係を示すが、27℃から10℃まではアセトンが液化し、蒸気圧が温度低下とともに減少する。

問5 体積が一定の場合、 $P = \frac{nRT}{V}$ より、各分圧は絶対温度に比例する。したがって、温度を低くするとアセトンの分圧も低下し、飽和蒸気圧に達する温度が低下する。

【1】-Ⅱ

解答

問1 溶解度があまり大きくない気体では、一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の物質量は
その気体の圧力に比例する。

問2 $4.0 \times 10^5 \text{Pa}$

問3 1.2L

問4 $4.4 \times 10^4 \text{Pa}$

問5 $2.0 \times 10^5 \text{Pa}$

解説

問2 一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の物質量はその気体の圧力に比例する。7℃で二酸化炭素の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ のとき水 1.0L に溶ける「体積」が 1.12L (標準状態) であるので、物質量に換算すると、 $\frac{1.12}{22.4} \text{mol}$ となる。求める圧力を $x \times 10^5 [\text{Pa}]$ とすると、0.20mol の気体が溶解すればよいので

$$\frac{1.12}{22.4} \times 1.0 \times \frac{x \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 0.20 \text{ [mol]}$$

$$\therefore x = 4.0$$

したがって、圧力は $4.0 \times 10^5 \text{Pa}$ である。

問3 気体として存在する二酸化炭素と溶解する二酸化炭素の物質量の合計が 0.20mol であることと、気体の状態方程式、ヘンリーの法則を利用する。気体として存在する CO_2 の物質量を $n_{\text{気}}$ [mol] とすると、体積を V [L] として

$$2.0 \times 10^5 \times V = n_{\text{気}} \times 8.3 \times 10^3 \times 280$$

溶解する CO_2 の物質量を $n_{\text{液}}$ [mol] とすると

$$n_{\text{液}} = \frac{1.12}{22.4} \times 1.0 \times \frac{2.0 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 0.10 \text{ [mol]}$$

$$n_{\text{液}} + n_{\text{気}} = 0.20 \text{ [mol]}$$

$$\therefore V = \frac{0.10 \times 8.3 \times 10^3 \times 280}{2.0 \times 10^5} = 1.16 \text{ [L]}$$

問4 容器 B について、二酸化炭素の分圧を $y \times 10^5$ [Pa] として各気体の分圧を整理すると

$$\text{窒素} : 0.70 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$\text{酸素} : (2.1 - 0.70 - y) \times 10^5 = (1.4 - y) \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$\text{二酸化炭素} : y \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

混合気体の平均分子量を M とすると次の式が成り立つ。

$$28 \times \frac{0.70 \times 10^5}{2.1 \times 10^5} + 32 \times \frac{(1.4 - y) \times 10^5}{2.1 \times 10^5} + 44 \times \frac{y \times 10^5}{2.1 \times 10^5} = M$$

混合気体の気体の状態方程式を立てると

$$2.1 \times 10^5 \times 10 = \frac{30}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 280$$

$$\therefore M=33.2$$

以上より

$$28 \times 0.70 + 32(1.4 - y) + 44 \times y = 2.1 \times 33.2$$

$$\therefore y = 0.443$$

したがって、二酸化炭素の分圧は $4.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ となる。

問5 「窒素と酸素の水に対する溶解は無視できるものとする」とあるので、温度一定より、窒素と酸素についてボイルの法則を用いるとよいことがわかる。ピストンを固定した位置から (2.1L), コックを開いたのちの気体の体積は 12.1L である。

$$\text{窒素と酸素の分圧の合計} : (0.70 + 0.957) \times 10^5 \times \frac{10}{12.1} = 1.36 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

ここで、容器 B に入っていた二酸化炭素の物質量を求めると

$$\frac{4.43 \times 10^4 \times 10}{8.3 \times 10^3 \times 280} = 0.190 \text{ [mol]}$$

二酸化炭素については、問3と同様に考え、物質量を $n_{\text{気}}$ [mol], $n_{\text{液}}$ [mol], 分圧を $P \times 10^5$ [Pa] とおき

$$n_{\text{気}} = \frac{P \times 10^5 \times 12.1}{8.3 \times 10^3 \times 280}$$

$$n_{\text{液}} = \frac{1.12}{22.4} \times \frac{P \times 10^5}{1.0 \times 10^5}$$

$$n_{\text{液}} + n_{\text{気}} = 0.20 + 0.190 = 0.390 \text{ [mol]}$$

$$\therefore \frac{1.12}{22.4} \times \frac{P \times 10^5}{1.0 \times 10^5} + \frac{P \times 10^5 \times 12.1}{8.3 \times 10^3 \times 280} = 0.390$$

$$\therefore P = 0.684$$

したがって、容器内の圧力は、 $(1.36 + 0.684) \times 10^5 = 2.04 \times 10^5$ [Pa]

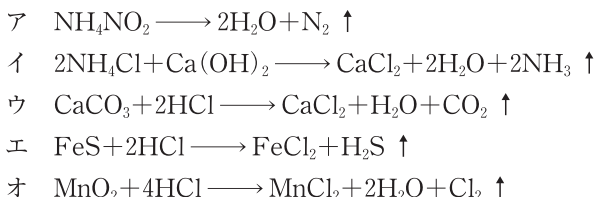
【2】

解答

- 問 i ① 4 種類 ② 3 種類
 問 ii 1
 問 iii 2, 5

解説

ア～オの気体発生の化学反応式は次のようになる。なお、↑は気体の発生を表す。



問 i

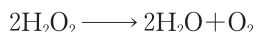
- ① 無色の気体は、 N_2 、 NH_3 、 CO_2 、 H_2S の 4 種類である。 Cl_2 は黄緑色の気体である。
 ② 特有の臭いを有する気体は、 NH_3 、 H_2S 、 Cl_2 の 3 種類である。

問 ii

- 酸化作用を示す気体は、 Cl_2 1 種類だけである (誤)。
- 単体の気体は、 N_2 と Cl_2 の 2 種類である (正)。
- 水溶液が酸性の気体は、 CO_2 、 H_2S 、 Cl_2 の 3 種類である (正)。
- 水溶液が塩基性の気体は、 NH_3 1 種類だけである (正)。
- 下方置換で捕集できる気体は、 CO_2 、 H_2S 、 Cl_2 の 3 種類である (正)。

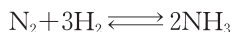
問 iii A はアで発生する N_2 、C はイで発生する NH_3 なので、B は H_2 とわかる。

1. 過酸化水素の分解の化学反応式は、次のようになる。



得られる気体は O_2 であり、 H_2 は得られない (誤)。

2. H_2 は還元性を示す気体である (正)。
 3. N_2 、 H_2 、 NH_3 に関する次の反応が化学平衡に達したときを考える。



平衡状態における N_2 、 H_2 、 NH_3 の濃度をそれぞれ $[\text{N}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{NH}_3]$ [mol/L] で表すと、この反応の平衡定数 K は次のようになる。

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \dots\dots\dots (i)$$

平衡状態における N_2 、 H_2 、 NH_3 の分圧をそれぞれ p_{N_2} 、 p_{H_2} 、 p_{NH_3} [Pa] で表すと、この反応の圧平衡定数 K_p は次のようになる。

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} \times (p_{\text{H}_2})^3}$$

$[\text{N}_2]$ と p_{N_2} の関係は、 N_2 に関する気体の状態方程式から

$$p_{\text{N}_2}V = n_{\text{N}_2}RT \quad \therefore [\text{N}_2] = \frac{n_{\text{N}_2}}{V} = \frac{p_{\text{N}_2}}{RT}$$

と求められる。 $[\text{H}_2]$ と p_{H_2} , $[\text{NH}_3]$ と p_{NH_3} についても同様に

$$p_{\text{H}_2}V = n_{\text{H}_2}RT \quad \therefore [\text{H}_2] = \frac{n_{\text{H}_2}}{V} = \frac{p_{\text{H}_2}}{RT}$$

$$p_{\text{NH}_3}V = n_{\text{NH}_3}RT \quad \therefore [\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}$$

となる。これらの関係を (i) 式に代入する。

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}}{RT} \times \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} \times (p_{\text{H}_2})^3} \times (RT)^2 \\ &= K_p \times (RT)^2 \\ \therefore \frac{K}{K_p} &= R^2 T^2 \end{aligned}$$

以上より、 $\frac{K}{K_p}$ は、温度の 2 乗 T^2 に正比例するが、温度 T には正比例しない (誤)。

4. 混合気体では (物質量の比) = (分圧の比) が成り立つので、反応前の N_2 と H_2 の分圧をそれぞれ $p \times 10^5$ [hPa], $2p \times 10^5$ [hPa] として、平衡状態に達したときの各気体の分圧を求めると、次のようになる。

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3
反応開始時の分圧 ;	p		$2p$		0
反応で変化した分圧 ;	-0.50		-1.5		$+1.0$
平衡状態での分圧 ;	$(p-0.50)$		$(2p-1.5)$		1.0 (単位 : $\times 10^5$ hPa)

平衡状態における全圧が 4.0×10^5 hPa であるので、次式が成り立つ。

$$(p-0.50) + (2p-1.5) + 1.0 = 4.0 \quad \therefore p = 1.66$$

したがって

$$\text{平衡状態での } \text{H}_2 \text{ の分圧 ; } (2p-1.5) \times 10^5 = 1.82 \times 10^5 \text{ [hPa]}$$

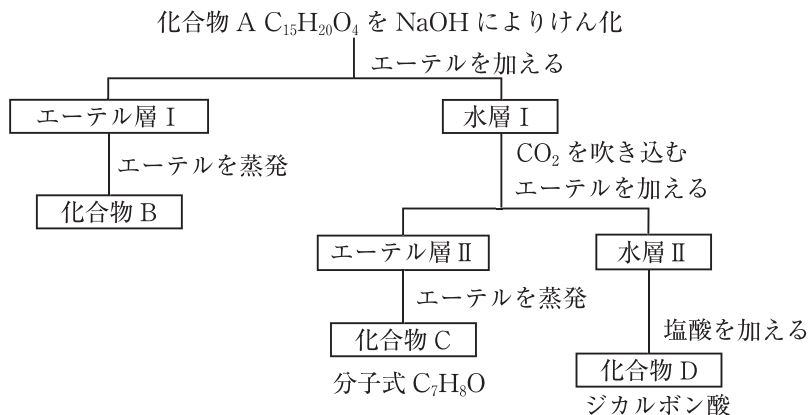
$$\text{反応開始時の } \text{H}_2 \text{ の分圧 ; } 2p \times 10^5 = 3.32 \times 10^5 \text{ [hPa]}$$

となり、(分圧の比) = (物質量の比) だから、 $\frac{1.82 \times 10^5}{3.32 \times 10^5} > \frac{1}{2}$ である (誤)。

5. 4 の結果より、反応開始時の N_2 と H_2 の混合気体の全圧は、 $3p \times 10^5$ [hPa] = 5.0×10^5 [hPa] である (正)。

解説

実験1をまとめると、次のようになる。

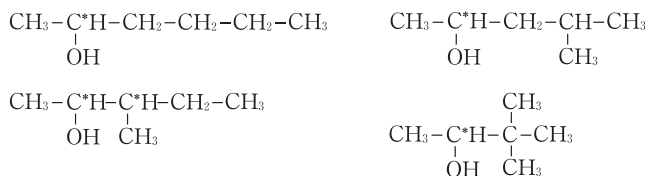


問1 元素分析の結果より、化合物 B における C, H, O の原子数比

$$C : H : O = \frac{70.6}{12.0} : \frac{13.7}{1.0} : \frac{15.7}{16.0} = 5.88 : 13.7 : 0.98 = 6 : 14 : 1$$

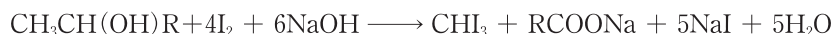
よって、分子式は $(C_6H_{14}O)_n$ となるが、化合物 A の分子式が $C_{15}H_{20}O_4$ 、化合物 C の分子式が C_7H_8O より $n \geq 2$ はあり得ないので $n=1$ となる。よって、化合物 B の分子式は $C_6H_{14}O$ である。

問2 実験2より、化合物 B はヨードホルム反応を示し、また、化合物 D の2価カルボン酸（ジカルボン酸）とエステルをつくるので、 $CH_3CH(OH)-$ の部分構造をもつ第二級アルコールである。よって、可能な構造異性体は次の4種類である（不斉炭素原子は C^* で示した）。

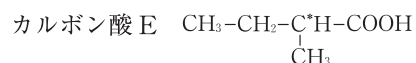
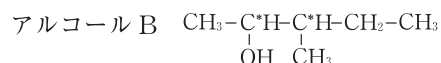


なお、ヨードホルム反応で生じる黄色の結晶はヨードホルム CHI_3 である。

問3 ヨードホルム反応の反応式は次のように表される。

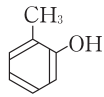


化合物 B のヨードホルム反応により不斉炭素原子をもつカルボン酸 E が生じることから

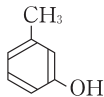


問4 実験4より、化合物 C はフェノール性ヒドロキシ基をもつことがわかる。よって、実験1では、弱酸の遊離反応により、フェノール類の Na 塩が CO_2 と反応して、フェノール類を遊離したことがわかる。

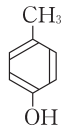
化合物 C は分子式 C_7H_8O であるので、可能な構造式は次の3種類である。



o-クレゾール

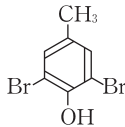
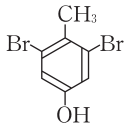


m-クレゾール

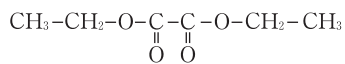


p-クレゾール

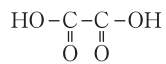
問5 問4の化合物CのH原子2個とBr原子2個を置換してできる化合物Fが対称な構造をもつことより、化合物Cは*p*-クレゾールである。また、対称な分子構造をもつ化合物Fは、次のいずれかである。



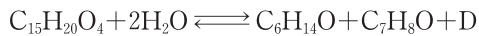
問6 化合物Dはジカルボン酸であり、エタノールとの反応で生じたエステルである化合物Gの分子式は $C_6H_{10}O_4$ であることから、化合物Gは



となるので、化合物Dはシュウ酸になる。

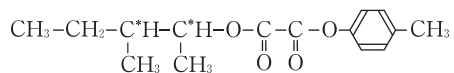


このことは、化合物A($C_{15}H_{20}O_4$)の加水分解により、B($C_6H_{14}O$)とC(C_7H_8O)とDが生じることに一致する。



これより、Dは $C_2H_2O_4$ となる。

問7 化合物Aは、化合物B, C, Dからなるので、下記の構造となる。



【4】

解答

問1 アンモニアや塩化水素が水によく溶け、フラスコ内の圧力が低下するので、水が吸い上げられる。(44字)

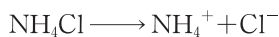
問2 a:赤 b:弱酸 c:無

問3 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

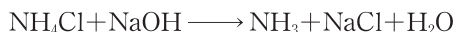
解説

問1 アンモニアや塩化水素は水に非常によく溶ける(常温・常圧で1体積の水は約700体積のアンモニアを溶かす。塩化水素の場合は約450体積である)。よって、スポイトに入れた少量の水がフラスコ内に入ることによって、アンモニア(あるいは塩化水素)が水にすべて溶解する。この結果フラスコ内は非常に低圧になり、フラスコの外の大気圧と差ができる。この差をなくそうとして、フラスコ内にはガラス管を通して水が流入してくる。これが「噴水」が起こる理由である。ちなみに、コーヒーを入れるときのサイフォンもこの原理に基づいている。

問2 ビーカー中の希塩酸はフラスコ内のアンモニア全体と反応したときに中和点に達する濃度であるから、噴水が始まった時点でのフラスコ内の溶液にはアンモニアが過剰に存在する。したがって、溶液の液性は塩基性であり、フェノールフタレインは赤色を示す。また、噴水が終わった時点では、フラスコ内で塩化水素(強酸)とアンモニア(弱塩基)の中和が完了したことになるので、中和点は弱酸性になり、フェノールフタレインは無色を示す。中和点で弱酸性を示す理由は、中和で生成した NH_4Cl が加水分解(加水解離)することによる。



問3 塩化アンモニウムからアンモニアが生成するときの反応は次のようになる。



NH_4Cl (式量 53.5) 2.14g より発生するアンモニアの物質質量 [mol] は

$$\frac{2.14}{53.5} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

で、その体積は、 27°C 、 $1.0 \times 10^3 \text{ hPa}$ では

$$\frac{4.00 \times 10^{-2} \times 83 \times 300}{1.0 \times 10^3} = 0.996 \text{ [L]}$$

フラスコ内には、アンモニアのほかに空気も入っていたので、噴水が終わったときのフラスコ内の溶液の体積は、上で求めたアンモニアの体積としてよい。求める希塩酸の濃度を n [mol/L] とすると、次式が成り立つ。

$$n = \frac{4.00 \times 10^{-2}}{0.996} = 4.01 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$