

直前東大無機化学特講



問題

■ 演習

【1】- I

解答・解説

問 1 Cu^{2+}

問 2 深青色

問 3 (1) $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^-$

(2) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$

問 4 $\text{Fe}(\text{OH})_3$

問 5 ろ液 C に希塩酸を加えて、白色沈殿が生じなければ、 Al^{3+} と Ba^{2+} が含まれる。白色沈殿が生じた場合、 Pb^{2+} が含まれる。生じた PbCl_2 の白色沈殿をろ別し、過剰にアンモニア水を加え、白色沈殿が溶解せずに生じれば、 Al^{3+} が含まれ、沈殿が生じなければ Ba^{2+} が含まれる。

問 6 $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Ag}$

問 7 Zn^{2+} , Al^{3+}

【1】－Ⅱ

解答・解説

(ア) PbCl_2 (イ) CuS (ウ) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (エ) ZnS

(オ) $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8.00 \times 10^{-36} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$ に, $[\text{S}^{2-}] = 4.00 \times 10^{-22} \text{ [mol/L]}$ を代入すると

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{8.00 \times 10^{-36}}{4.00 \times 10^{-22}} = 2.00 \times 10^{-14} \text{ [mol/L]}$$

(答) 2.00×10^{-14}

(カ), (キ) $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.90 \times 10^{-26} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$ に, $[\text{S}^{2-}] = 4.00 \times 10^{-22} \text{ [mol/L]}$ を代入すると

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{6.90 \times 10^{-26}}{4.00 \times 10^{-22}} = 1.725 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$[\text{Zn}^{2+}]$ が求めた濃度より小さければ, ZnS は沈殿を生じない。

(答) (カ) 1.73×10^{-4} (キ) 小さい

(慶應義塾大 理工)

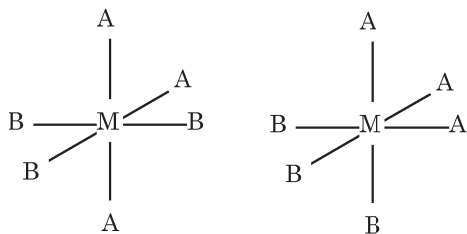
【2】

解答・解説

問1 非共有電子対

問2 $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$

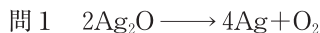
問3



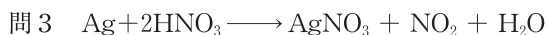
問4 エチレンジアミンは2つの $-\text{NH}_2$ が比較的近い距離に存在し, Co^{3+} に非共有電子対を供与したキレートが結合角に無理のない五員環となるため。

【3】- I

解答・解説



問 2 銀のイオン化傾向が、水素より小さいため。



問 4

(i) 1) 塩化銀： $[\text{Ag}^+] = \frac{1.68 \times 10^{-10}}{1.00 \times 10^{-2}} = 1.68 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$ (答) $1.68 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

クロム酸銀： $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{1.00 \times 10^{-3}}} = 3.346 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$

(答) $3.35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

理由：塩化銀が沈殿し始める銀イオンの濃度が、クロム酸銀の場合よりも小さな値であるため。

2) クロム酸銀が生成し始めるときの $[\text{Cl}^-]$ は

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.68 \times 10^{-10}}{3.346 \times 10^{-5}} = 5.020 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

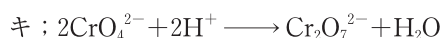
沈殿した Cl^- の割合は

$$\frac{1.00 \times 10^{-2} - 5.020 \times 10^{-6}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100 = 99.948 \text{ [%]}$$

(答) 99.95%

3) ア： Cl^- イ： CrO_4^{2-} ウ： Ag^+ エ： Ag_2CrO_4

オ： $K_{\text{sp,B}} < [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$ カ： $\sqrt{\frac{K_{\text{sp,B}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$



ク：黄

4) クロム酸銀の沈殿が生じ始めるときには、塩化物イオンはほぼ完全に沈殿しているので、赤褐色のクロム酸銀の沈殿が生じた時点を終点とする。

(ii) 食塩水のモル濃度を $x \text{ [mol/L]}$ とすると

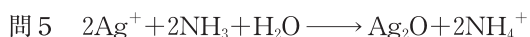
$$x \times \frac{10.00}{1000} = 0.100 \times \frac{13.51}{1000} \quad \therefore x = 0.1351 \text{ [mol/L]}$$

(答) 0.135mol/L

当量点では、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ となるので、 $K_{\text{sp,A}}$ より

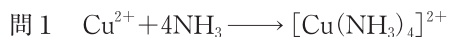
$$\begin{aligned} \text{pCl} &= -\log_{10} [\text{Cl}^-] = -\log_{10} \sqrt{1.68 \times 10^{-10}} = -\frac{1}{2} \log_{10} (2^3 \times 3 \times 7 \times 10^{-12}) \\ &= 4.8875 \end{aligned}$$

(答) 4.89



【3】－Ⅱ

解答・解説



問 2 飽和水溶液において、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ であるから、 $[\text{Ag}^+]$ は

$$\sqrt{1.80 \times 10^{-10}} = 1.344 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

したがって、0.500L に含まれる Ag^+ の質量は

$$108 \times 10^3 \times 1.344 \times 10^{-5} \times 0.500 = 0.7257 \text{ [mg]}$$

(答) 0.726mg

問 3 銀イオンの総濃度は、水溶液中に存在する塩化物イオンの濃度に等しい。

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

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \times 10^{-10} \quad \therefore [\text{Ag}^+] = \frac{1.80 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.60 \times 10^7$$

$$\therefore [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 1.60 \times 10^7 \times (1.18)^2 \times \frac{1.80 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$1.60 \times 10^7 \times (1.18)^2 \times \frac{1.80 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} + \frac{1.80 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = [\text{Cl}^-]$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 4 \times 10^3 \times 1.18 \times 1.344 \times 10^{-5} = 6.34 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

(答) $6.34 \times 10^{-2} \text{ mol}$



会員番号

氏 名