

# 15

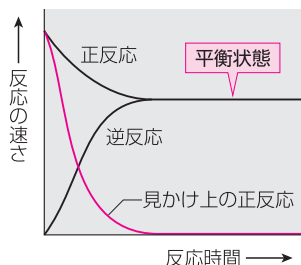
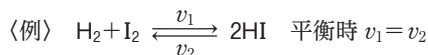
## 化学平衡と平衡移動

### 1 可逆変化と平衡移動

①可逆反応 正・逆いずれの方向にも進む反応。

②化学平衡の状態(平衡状態)

化学反応において、正反応の速さと逆反応の速さが等しくなった状態。見かけ上、反応の進行が停止し、反応物と生成物が共存。

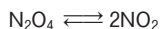


### 2 平衡の量的関係と平衡移動

①平衡の量的関係

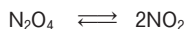
反応の前後で次の量的関係が成立。

(a) 反応量  $x$



はじめ	$n$	$0$	[mol]
変化量	$-x$	$+2x$	[mol] 合計
平衡時	$n-x$	$2x$	[mol] ( $n+x$ )

(b) 解離度  $\alpha^*$



はじめ	$n$	$0$	[mol]
変化量	$-n\alpha$	$+2n\alpha$	[mol] 合計
平衡時	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	[mol] ( $n(1+\alpha)$ )

\* 解離度  $\alpha = \frac{\text{解離した物質の物質質量}}{\text{はじめの物質の物質質量}}$

②化学平衡の法則(質量作用の法則)

平衡状態では、次の関係式が成立。



(a) 平衡定数  $K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \text{一定 (温度一定)}$  [ ]…各物質の平衡時のモル濃度

平衡定数  $K$  は  $K_c$  とも表され、濃度平衡定数ともよばれる。

(b) 圧平衡定数  $K_p = \frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b} = \text{一定 (温度一定)}$   $p$ …各物質(気体)の平衡時の分圧

・  $K_p$  と  $K$  の関係…  $K_p = K \times (RT)^{(c+d)-(a+b)}$

・ 発熱反応では高温ほど  $K$  は小さくなり、吸熱反応では高温ほど  $K$  は大きくなる。

(c) 固体が関与する反応 固体が関与する反応では、固体の量は平衡に影響を与えないので、平衡定数は気体や液体の濃度だけで表される。



⑤ **平衡移動** 平衡状態において、濃度、圧力、温度などを変化させると、その影響をよわらげる向きに反応が進み、新しい平衡状態に達する(**ルシャトリエの原理**)。

可逆反応 $\text{N}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{気}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}^*$			
条件変化		平衡移動の向き	
濃度	$\text{NH}_3$ を加える	$\text{NH}_3$ 濃度が減少する向き = $\text{NH}_3$ が分解する向き	←
	$\text{NH}_3$ を取り除く	$\text{NH}_3$ 濃度が増加する向き = $\text{NH}_3$ が生成する向き	→
圧力 (体積)	圧力増加(体積減少)	圧力が減少する向き = 気体分子が減少する向き	→
	圧力減少(体積増加)	圧力が増加する向き = 気体分子が増加する向き	←
温度	加熱する	温度が低下する向き = 吸熱反応の向き	←
	冷却する	温度が上昇する向き = 発熱反応の向き	→

**注** 触媒は反応の速さ(平衡に達するまでの時間)を変えただけで、平衡移動には関係しない。

\* 右向きの変化の  $\Delta H$  を示している。左向きの変化の  $\Delta H$  は +92 kJ となる。

### 3 電離平衡

① **水のイオン積  $K_w$  と pH** 一定温度では、水溶液中の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  と水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  の積は、水溶液の性質に関係なく常に一定。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

$$[\text{H}^+] = b \times 10^{-a} \text{ mol/L のとき,}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = a - \log_{10} b$$

② **電離平衡** 電解質の電離で生じたイオンと、電離していない電解質との間に成立する平衡。この反応の平衡定数を**電離定数**という。

〈例〉  $c$  [mol/L] の弱酸・弱塩基の電離平衡

電離平衡 はじめ 平衡時	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ $c \quad 0 \quad 0$ [mol/L] $c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$ [mol/L]	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $c \quad 0 \quad 0$ [mol/L] $c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$ [mol/L]
電離定数	$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = c\alpha^2$ [mol/L]	$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = c\alpha^2$ [mol/L]
電離度と イオン濃度	$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}, [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$ [mol/L]	$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}, [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b}$ [mol/L]

$$* K_a(K_b) = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = c\alpha^2 \quad (\alpha \ll 1 \text{ のとき, } 1-\alpha=1 \text{ とみなせる})$$

③ **塩の加水分解** 弱酸と強塩基または弱塩基と強酸からなる塩の水溶液は、電離で生じた弱酸のイオンまたは弱塩基のイオンが水と反応(**加水分解**)して、それぞれ塩基性または酸性を示す。この反応の平衡定数を**加水分解定数  $K_h$** という。

〈例〉 弱酸と強塩基、弱塩基と強酸からなる塩の水溶液 ( $c$  [mol/L]) の加水分解

塩(液性)	酢酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{COONa}$ (塩基性)	塩化アンモニウム $\text{NH}_4\text{Cl}$ (酸性)
加水分解	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
加水分解定数	$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$ [mol/L]	$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$ [mol/L]
イオン濃度	$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_h}$ [mol/L]	$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_h}$ [mol/L]

$$* K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a} \times K_w = \frac{K_w}{K_a}$$

#### ④緩衝液

(a) **緩衝作用** 少量の酸や塩基を加えたとき、その影響を緩和し、pH がほぼ一定に保たれる水溶液を**緩衝液**といい、その働きを**緩衝作用**という。一般に、弱酸とその塩、または、弱塩基とその塩の水溶液は緩衝液になる。

〈例〉酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液… $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が多量に存在。

酸を加える  $\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \quad \Rightarrow [\text{H}^+]$ が増加しない  
 塩基を加える  $\Rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow [\text{OH}^-]$ が増加しない

(b) 緩衝液の  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$

〈例〉  $c$  [mol/L] の弱酸 (弱塩基) と  $c'$  [mol/L] の塩を含む緩衝液

緩衝液	$\text{CH}_3\text{COOH}$ と $\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{NH}_3$ と $\text{NH}_4\text{Cl}$
電離平衡	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
はじめ	$c$ $c'$ 0 [mol/L]	$c$ $c'$ 0 [mol/L]
平衡時	$c-x$ $c'+x$ $x$ [mol/L]	$c-x$ $c'+x$ $x$ [mol/L]
イオン濃度	$[\text{H}^+] = \frac{c}{c'} K_a^*$ [mol/L]	$[\text{OH}^-] = \frac{c}{c'} K_b$ [mol/L]

\*  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c'+x) \times [\text{H}^+]}{c-x} = \frac{c'}{c} [\text{H}^+]$  ( $x \ll c, c'$  であり,  $c-x=c, c'+x=c'$  とみなす)

#### 4 溶解平衡

① **共通イオン効果** 溶解平衡の状態に、溶解平衡に関連するイオンと同じイオン (共通イオン) を加えると平衡移動が起こる現象。

② **溶解度積** 難溶性の塩  $A_mB_n$  が溶解平衡の状態にあるとき、次の関係式が成立。



〈例〉  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{固}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \Rightarrow K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$  (mol/L)<sup>3</sup>

③ **溶解度積と沈殿生成** 難溶性の塩  $A_mB_n$  の溶解平衡において、 $A^{n+}$  を含む水溶液と  $B^{m-}$  を含む水溶液を混合した直後の  $[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$  が  $K_{sp}$  よりも大きいときは沈殿を生じ、最終的に  $K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$  は常に一定に保たれる。

▶ **プロセス** ▶ 次の文中の ( ) に適当な語句を入れよ。

1 可逆反応において、正反応の速さと逆反応の速さが ( ア ) くなったとき、( イ ) に達したという。

2 可逆反応  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$   $\Delta H = -92 \text{ kJ}$  が平衡状態にあるとき、 $\text{NH}_3$  を取り除くと ( ウ ) 向きに平衡が移動し、加熱すると ( エ ) 向きに平衡が移動する。

3 少量の酸や塩基を加えても、pH があまり変化しない溶液を ( オ ) という。

4 難溶性の物質が溶解平衡の状態にあるとき、一定温度のもとでは、飽和水溶液中の各イオンの濃度の積は一定であり、これを ( カ ) という。

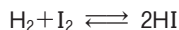
プロセスの解答 ▶

(ア) 等し (イ) 平衡状態 (ウ) 右 (エ) 左 (オ) 緩衝液 (カ) 溶解度積

## 基本例題32 平衡定数

→問題 323・324・325

水素 5.50 mol とヨウ素 4.00 mol を 100 L の容器に入れ、ある温度に保つと、次式のような反応が起こり、平衡状態に達した。このとき、ヨウ化水素が 7.00 mol 生じていた。



- (1) この反応の平衡定数を求めよ。
- (2) 同じ容器に水素 5.00 mol とヨウ素 5.00 mol を入れ、同じ温度に保つと、ヨウ化水素は何 mol 生じるか。

### 考え方

- (1) HI が 7.00 mol 生じているので、 $\text{H}_2$  および  $\text{I}_2$  がそれぞれ 3.50 mol ずつ反応したことがわかる。平衡状態での各物質のモル濃度を求め、平衡定数の式に代入する。
- (2) 温度が一定ならば、平衡定数は一定の値をとる。(1) で求めた平衡定数  $K$  の値を用い、HI の生成量を  $x$  [mol] として平衡定数の式に代入すればよい。

### 解答

- (1)

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}$	
はじめ	5.50		4.00		0	[mol]
変化量	-3.50		-3.50		+7.00	[mol]
平衡時	5.50-3.50		4.00-3.50		7.00	[mol]

容器の体積が 100 L なので、平衡定数  $K$  は、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(7.00/100)^2 (\text{mol/L})^2}{(2.00/100) \text{mol/L} \times (0.50/100) \text{mol/L}} = 49$$
- (2) HI が  $x$  [mol] 生成したとすると、 $\text{H}_2$  および  $\text{I}_2$  はいずれも  $5.00 \text{ mol} - x/2$  なので、次式が成立する。
$$K = \frac{(x/100 \text{ L})^2}{\frac{5.00 \text{ mol} - x/2}{100 \text{ L}} \times \frac{5.00 \text{ mol} - x/2}{100 \text{ L}}} = 49$$

$$\left( \frac{x}{5.00 \text{ mol} - x/2} \right)^2 = 7.0^2 \quad x = 7.77 \text{ mol} = 7.8 \text{ mol}$$

## 基本例題33 平衡の移動

→問題 326・327・328

次の(1)、(2)の反応が平衡状態にあるとき、下の(ア)～(イ)の操作を行うと、平衡はそれぞれどのように移動するか。左向き、右向き、移動しない、からそれぞれ選べ。

- (1)  $\text{N}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{気}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ}$ 
  - (ア) 圧力を上げる。
  - (イ) 温度を上げる。
- (2)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 
  - (ア)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  を加える。
  - (イ)  $\text{NaOH}$  を加える。

### 考え方

平衡状態にある可逆反応の条件を変化させると、その影響をよわらげる向きに反応が進み、新しい平衡状態に到達する(ルシャトリエの原理)。

### 解答

- (1) (ア) 圧力増加をよわらげる向き、すなわち体積あたりの気体分子の数が減少する向きに移動。反応式の係数から、気体分子の数は左辺が 4、右辺が 2 である。 **右向き**  
 (イ) 温度上昇をよわらげる吸熱反応の向きに移動。 **左向き**
- (2) (ア) 電離して溶液中に  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が増加するので、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が減少する向きに移動。 **左向き**  
 (イ) 電離で生じた  $\text{OH}^-$  によって  $\text{H}_3\text{O}^+$  が中和されて減少するので、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が増加する向きに移動。 **右向き**



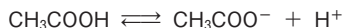
例題  
解説動画

0.030 mol/L の酢酸水溶液の酢酸の電離度  $\alpha$  および水素イオン濃度を求めよ。ただし、酢酸の電離定数を  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\alpha$  は 1 に比べて非常に小さいものとする。

■ 考え方

$c$  [mol/L] の酢酸水溶液において、酢酸の電離度が  $\alpha$  のとき、電離する酢酸分子は  $c\alpha$  [mol/L] なので、生じる酢酸イオン、水素イオンも  $c\alpha$  [mol/L] となる。電離平衡時の量的関係を調べ、電離定数  $K_a$  の式に代入して  $c$ ,  $\alpha$  と  $K_a$  の関係式をつくり、 $\alpha$  を求める。このとき、実際に  $\alpha$  が 1 に比べて非常に小さいことを確認する。目安は  $\alpha < 0.05$  程度である。

■ 解答



はじめ  $c$  0 0 [mol/L]  
 平衡時  $c(1-\alpha)$   $c\alpha$   $c\alpha$  [mol/L]  
 $\alpha \ll 1$  であり、 $1-\alpha \approx 1$  とみなされるので、電離定数は次のように表される。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5}}{0.030}} = 0.030$$

したがって、

$$[\text{H}^+] = c\alpha = 0.030 \text{ mol/L} \times 0.030 = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

基本問題

知識

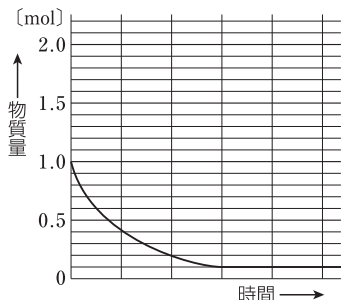
322. 平衡状態 ● 四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  をある温度、圧力に保つと、 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の反応がおり、平衡状態に達した。平衡状態に関する次の記述のうちから、正しいものを 2 つ選べ。

- (ア)  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の濃度の比は 1 : 2 である。
- (イ)  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の圧力(分圧)の比は 1 : 2 である。
- (ウ)  $\text{N}_2\text{O}_4$  の濃度は一定となっている。
- (エ) 正反応と逆反応の速さは等しい。
- (オ) 正反応も逆反応もおこらず、反応が停止している。

知識 グラフ

323. 平衡状態と平衡定数 ● 水素 1.00 mol とヨウ素 1.40 mol を 100L の容器に入れ、ある温度に保った。このときの水素の物質量的変化は、図のようであった。

- (1) 平衡状態における水素、ヨウ素およびヨウ化水素のモル濃度を求めよ。
- (2) 減少するヨウ素および生成するヨウ化水素の物質量的変化を図示せよ。
- (3) この反応の平衡定数を求めよ。



知識

324. 平衡の量的関係 ● 酢酸 1.00 mol とエタノール 1.00 mol の混合物を反応させ、ある一定温度で平衡状態に達したとき、酢酸が 0.25 mol に減少していた。

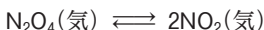


酢酸                      エタノール                      酢酸エチル                      水

- (1) この温度における反応の平衡定数はいくらか。
- (2) 酢酸 1.00 mol, エタノール 1.00 mol, 水 4.00 mol の混合物を反応させ、同じ温度で平衡状態に達したとき、酢酸エチルは何 mol 生成するか。

知識

325. 反応量と解離度 ● ある温度で、 $n$  [mol] の四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  を体積  $V$  [L] の容器に入れると、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  を生じて次式のような平衡状態に達した。このときの全圧を  $P$  [Pa], 四酸化二窒素の解離度を  $\alpha$  として、下の各問いに文字式で答えよ。



- (1) 平衡状態における二酸化窒素の物質量は何 mol か。
- (2) 平衡時の四酸化二窒素の分圧は何 Pa か。
- (3) この反応における平衡定数  $K$  はいくらか、単位もつけて示せ。

知識

326. 条件変化と平衡移動 ● 次の各反応が平衡状態にあるとき、( ) に示す条件変化によって、平衡はどちらに移動するか。(ア)左、(イ)右、(ウ)移動しない、で答えよ。

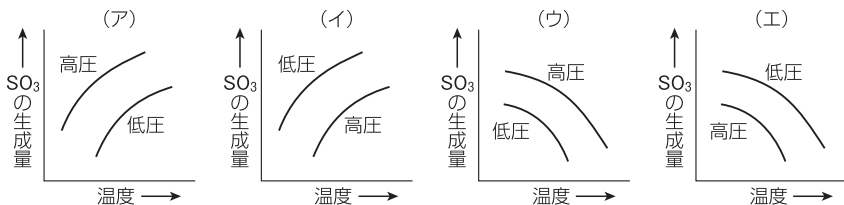
- (1)  $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$  (酸素を加える)
- (2)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  (圧力を小さくする)
- (3)  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$   $\Delta H = +9 \text{ kJ}$  (加熱する)
- (4)  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  (触媒を加える)
- (5)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  (塩化アンモニウムを加える)

思考 グラフ

327. 平衡移動の原理 ● 次の可逆反応について、下の各問いに答えよ。



- (1) 温度・圧力と三酸化硫黄  $\text{SO}_3$  の生成量との関係を表したグラフはどれか。

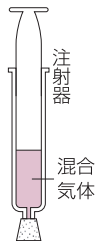


- (2) この反応が全圧  $a$  [Pa] で平衡状態にあるとき、温度一定のまま、容器の体積を半分にすると、全圧は  $b$  [Pa] となった。 $a$  と  $b$  の関係を正しく表した式はどれか。  
 (ア)  $b < a$     (イ)  $b = a$     (ウ)  $a < b < 2a$     (エ)  $b = 2a$     (オ)  $b > 2a$

知識

328. 平衡移動 ● 無色の四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  と赤褐色の二酸化窒素  $\text{NO}_2$  が平衡状態にある混合気体を注射器に入れて圧縮した。この変化の記述として正しいものを1つ選べ。ただし、この平衡は  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  で表される。

- (ア) 圧縮した直後から赤褐色が濃くなる。  
 (イ) 圧縮した直後から赤褐色が薄くなる。  
 (ウ) 圧縮した直後は赤褐色が濃くなり、その後、赤褐色は薄くなる。  
 (エ) 圧縮した直後は赤褐色が薄くなり、その後、赤褐色は濃くなる。



知識

329. 弱酸・弱塩基の pH ● 下の各問いに答えよ。

- (1)  $c$  [mol/L] の酢酸水溶液における酢酸の電離度を  $\alpha$  としたとき、酢酸水溶液の pH を  $c$  と  $\alpha$  を用いて表せ。  
 (2) 0.10 mol/L 酢酸水溶液の pH を小数第2位まで求めよ。酢酸の電離度は  $1.7 \times 10^{-2}$  とし、 $\log_{10} 1.7 = 0.23$  とする。  
 (3)  $c$  [mol/L] のアンモニア水におけるアンモニアの電離度を  $\alpha$  としたとき、水のイオン積を  $K_w$  として、アンモニア水の pH を  $c$ 、 $\alpha$ 、 $K_w$  を用いて表せ。  
 (4) 0.10 mol/L アンモニア水の pH を小数第2位まで求めよ。アンモニアの電離度を  $1.3 \times 10^{-2}$ 、水のイオン積  $K_w$  を  $1.0 \times 10^{-14}$  (mol/L)<sup>2</sup>、 $\log_{10} 1.3 = 0.11$  とする。

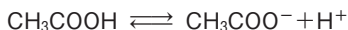
知識

330. 混合溶液の pH ● 次の各水溶液の pH を整数値で答えよ。ただし、強酸・強塩基は完全に電離しているものとする。

- (1) 0.10 mol/L の塩酸 1.0 mL を水でうすめて 1000 mL にした水溶液の pH を求めよ。  
 (2) 0.010 mol/L の塩酸 100 mL に 36 mg の水酸化ナトリウムを加えた水溶液の pH を求めよ。ただし、体積変化はないものとする。  
 (3) 0.020 mol/L の塩酸 75 mL に 0.020 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 25 mL を加えた水溶液の pH を求めよ。  
 (4) 0.010 mol/L の硫酸水溶液 25 mL に 0.020 mol/L の水酸化カリウム水溶液 75 mL を加えた水溶液の pH を求めよ。水のイオン積  $K_w$  を  $1.0 \times 10^{-14}$  (mol/L)<sup>2</sup> とする。

知識

331. 弱酸の電離定数 ● 酢酸水溶液中では、次式のような電離平衡が成立している。



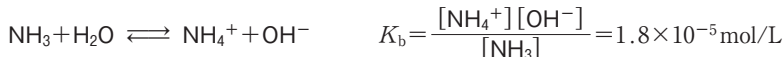
酢酸の電離度は1よりも非常に小さいものとして、次の各問いに答えよ。

- (1) 電離定数  $K_a$  を表す式を、各成分のモル濃度を用いて記せ。  
 (2) 電離定数  $K_a$  を  $2.8 \times 10^{-5}$  mol/L として、 $7.0 \times 10^{-2}$  mol/L の酢酸水溶液中の酢酸の電離度  $\alpha$  を求めよ。  
 (3) (2) の酢酸水溶液中の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を求めよ。  
 (4) (2) の酢酸水溶液の pH を小数第2位まで求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 7 = 0.85$  とする。



知識

332. 弱塩基の電離定数 ● アンモニア水中では、次のような電離平衡が成立している。



水のイオン積  $K_W$  を  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、アンモニアの電離度は1よりも非常に小さいものとして、次の各問いに答えよ。

- (1)  $c$  [mol/L] のアンモニア水中のアンモニアの電離度  $\alpha$  を  $c$  と  $K_b$  を用いて表せ。
- (2) 2.0 mol/L のアンモニア水中の水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  を求めよ。
- (3) (2) のアンモニア水の pH を小数第 2 位まで求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$  とする。

知識

333. 塩の加水分解 ● 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

① 酢酸ナトリウムを水に溶かすと、酢酸イオンとナトリウムイオンに電離する。② このとき生じた酢酸イオンの一部が水分子と反応し、水酸化物イオンを生じるため、水溶液は弱い(ア)性を示す。これを塩の(イ)という。

- (1) 文中の( ) に適する語句を入れ、下線部①、②の反応をイオン反応式で表せ。
- (2) 次の水溶液は酸性・塩基性・中性のいずれを示すか。
  - (a) 0.10 mol/L の塩酸と 0.10 mol/L の水酸化カリウム水溶液の等量混合水溶液
  - (b) 0.10 mol/L の酢酸水溶液と 0.10 mol/L の水酸化カリウム水溶液の等量混合水溶液
  - (c) 0.10 mol/L の塩酸と 0.10 mol/L のアンモニア水の等量混合水溶液

知識

334. 緩衝液 ● 次の文中の[ア]、[イ]に適するイオン反応式、(ウ)に適する語句を入れよ。また、{エ}、{オ}に適するものを下の①～⑤から選べ。

等しい物質量の酢酸と酢酸ナトリウムを含む混合水溶液に、少量の塩酸を加えると[ア]の反応がおこり、水素イオン濃度はほぼ一定に保たれる。また、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると[イ]の反応がおこり、水酸化物イオン濃度はほぼ一定に保たれる。このような水溶液を(ウ)といい、同物質量の{エ}と{オ}を含む混合水溶液でも同じような現象がおこる。

- ①  $\text{NH}_3$     ②  $\text{HCl}$     ③  $\text{NaCl}$     ④  $\text{NH}_4\text{Cl}$     ⑤  $\text{CH}_3\text{COOH}$

知識

335. 溶解平衡と溶解度積 ● 次の文中の( ) には適する語句または数値、[ ] には適する式を記せ。

塩化銀は水に溶けにくい塩であるが、ごくわずかに溶けて飽和水溶液になり、溶解平衡  $\text{AgCl}(\text{固}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  が成立する。

この飽和水溶液に塩化水素を通じると、(ア)の増加を緩和する方向へ平衡が移動し、沈殿の量は(イ)する。このような現象を(ウ)効果という。塩化銀の溶解度積は  $K_{sp} = [ \text{エ} ]$  と表され、その値は  $25^\circ\text{C}$  では  $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  である。したがって、 $[\text{Ag}^+]$  が  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  の塩化銀の飽和水溶液では、 $[\text{Cl}^-]$  は(オ) mol/L となる。



## 発展例題25 圧平衡定数

→問題 337

ある物質の四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  を密閉容器に入れて  $70^\circ\text{C}$  に保つと、 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の反応が起こり、平衡状態に達した。このとき、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の解離度はいくらか。ただし、平衡状態における圧力を  $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $70^\circ\text{C}$  における圧平衡定数を  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  とする。

### 考え方

解離度  $\alpha$

$$= \frac{\text{解離した物質の物質質量}}{\text{はじめの物質の物質質量}}$$

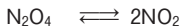
解離した  $\text{N}_2\text{O}_4$  は、 $n\alpha$  [mol] である。平衡時の物質量を求め、(分圧) = (全圧) × (モル分率) の式から分圧を計算する。

この反応の圧平衡定数は、次のように表される。

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

### 解答

反応前の  $\text{N}_2\text{O}_4$  を  $n$  [mol]、解離度を  $\alpha$  とすると、



はじめ  $n$                       0                      [mol]

平衡時  $n(1-\alpha)$                $2n\alpha$               [mol]              合計  $n(1+\alpha)$  [mol]

全圧を  $P$  [Pa] とすると、各気体の分圧は、

$$p_{\text{NO}_2} = P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha} \text{ [Pa]}, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \text{ [Pa]}$$

圧平衡定数  $K_p$  は、

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{P \times (1-\alpha)/(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^5}{4 \times 1.5 \times 10^5 + 2.0 \times 10^5}} = 0.50$$

## 発展例題26 炭酸の電離定数

→問題 342

炭酸水中の炭酸の濃度を  $2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  とする。炭酸は式①のように電離し、生じた炭酸水素イオンはさらに式②のように電離する。ただし、式①および式②の電離定数を  $K_1 = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、 $K_2 = 5.6 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$  とし、有効数字は2桁とする。



(1) この炭酸水の水素イオン濃度 [mol/L] を求めよ。

(2) この炭酸水を希釈して pH を 5.0 とした。 $[\text{CO}_3^{2-}]$  は  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  の何倍か。

### 考え方

(1)  $K_1 \gg K_2$  なので、炭酸の2段階目の電離を無視して1段階目だけを考える。1段階目の電離度を  $\alpha \ll 1$  と仮定すると、1価の弱酸の電離定数と同様に  $1-\alpha = 1$  と近似できる。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_1}{c}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{cK_1}$$

(2)  $K_1$ 、 $K_2$  をかけ合わせて  $[\text{HCO}_3^-]$  を消去し、 $[\text{CO}_3^{2-}]$  と  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  の関係式をつくる。

### 解答

(1)  $K_1 \gg K_2$  から、2段階目の電離を無視する。炭酸の1段階目の電離度を  $\alpha$  とし、 $\alpha \ll 1$  と仮定すると、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_1}{c}} = \sqrt{\frac{4.4 \times 10^{-7}}{2.75 \times 10^{-2}}} = 4.0 \times 10^{-3}$$

これは1よりも十分に小さく仮定は正しい。したがって、 $[\text{H}^+] = c\alpha = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$(2) K_1 \times K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

ここに  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  の値を代入する。

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2.46 \times 10^{-7} \quad 2.5 \times 10^{-7} \text{ 倍}$$



## 発展例題27 緩衝液

→問題 343

0.10 mol/L の酢酸水溶液 10.0 mL に 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を加えて、緩衝液をつくった。この溶液の pH を小数第 2 位まで求めよ。ただし、酢酸の電離定数を  $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\log_{10} 2.7 = 0.43$  とする。

## 考え方

緩衝液中でも、酢酸の電離平衡が成り立つ。混合水溶液中の酢酸分子と酢酸イオンの濃度を求め、電離平衡の量的関係を調べればよい。このとき、酢酸イオンのモル濃度は、中和で生じたものと酢酸の電離で生じたものとの合計になる。これらの濃度を次式へ代入して水素イオン濃度を求め、pH を算出する。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \textcircled{1}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times K_a \quad \textcircled{2}$$

## 解答

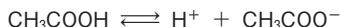
残った  $\text{CH}_3\text{COOH}$  のモル濃度は、

$$\frac{0.10 \times \frac{10.0}{1000} \text{ mol} - 0.10 \times \frac{5.0}{1000} \text{ mol}}{(15.0/1000) \text{ L}} = 0.0333 \text{ mol/L}$$

また、生じた  $\text{CH}_3\text{COONa}$  のモル濃度は、

$$\frac{0.10 \times \frac{5.0}{1000} \text{ mol}}{(15.0/1000) \text{ L}} = 0.0333 \text{ mol/L}$$

混合溶液中の  $[\text{H}^+]$  を  $x$  [mol/L] とすると、



はじめ 0.0333 0 0.0333 [mol/L]

平衡時 0.0333 -  $x$   $x$  0.0333 +  $x$  [mol/L]

$x$  の値は小さいので、 $0.0333 - x = 0.0333$ ,  $0.0333 + x = 0.0333$  とみなすと、②式から  $[\text{H}^+] = K_a$  となるため、

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$$

## 発展例題28 溶解度積

→問題 346・347

塩化銀  $\text{AgCl}$  の溶解度積を  $8.1 \times 10^{-11}$  (mol/L)<sup>2</sup> とし、次の各問いに答えよ。

- (1) 塩化銀の飽和水溶液 1 L には、何 g の塩化銀が溶けているか。
- (2) 0.10 mol/L の硝酸銀水溶液 100 mL に、0.10 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を 0.20 mL 加えたとき、塩化銀  $\text{AgCl}$  の沈殿が生じるかどうかを判断せよ。

## 考え方

- (1) 塩化銀は、次のように電離する。



溶解度積は  $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  である。飽和水溶液では、イオン濃度の積が溶解度積に等しい。

- (2) 混合直後の  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{Cl}^-]$  を考え、その積  $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$  が  $K_{sp}$  よりも大きいときは沈殿を生じる。0.20 mL は 100 mL に対して十分に小さいので、100.2 mL = 100 mL として計算してよい。

## 解答

- (1) 飽和水溶液 1 L 中の塩化銀  $\text{AgCl}$  (式量 143.5) を  $x$

[mol] とすると、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$  [mol/L] となる。

溶解度積が  $8.1 \times 10^{-11}$  (mol/L)<sup>2</sup> なので、

$$x^2 = 8.1 \times 10^{-11} \quad x = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$143.5 \text{ g/mol} \times 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ g}$$

- (2)  $[\text{Ag}^+] = \frac{0.10 \times (100/1000) \text{ mol}}{(100.2/1000) \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.10 \times (0.20/1000) \text{ mol}}{(100.2/1000) \text{ L}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

イオン濃度の積を溶解度積と比較すると、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-5} > K_{sp} = 8.1 \times 10^{-11}$$

したがって、 $\text{AgCl}$  の沈殿が生じる。



## 発展問題

**思考**

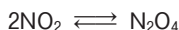
**336. 平衡定数** ■  $0.70 \text{ mol}$  の二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  と  $0.30 \text{ mol}$  の酸素の混合気体を、 $300 \text{ K}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で体積一定の密閉容器に入れて  $600 \text{ K}$  に加熱したところ、三酸化硫黄  $\text{SO}_3$  が生成して次式のような平衡状態となった。下の各問いに答えよ。



- (1) 平衡状態になったとき、三酸化硫黄が  $0.20 \text{ mol}$  生じていた。この容器の体積は何 L か。また、このときの容器内の圧力は何 Pa か。
- (2) この反応の平衡定数  $K$  は何  $\text{L/mol}$  か。
- (3) 容器の体積と温度を変えずに、容器内に酸素を加えたところ、三酸化硫黄の量が  $0.40 \text{ mol}$  で再び平衡状態になった。加えた酸素の物質量は何 mol か。(09 上智大 改)

**思考**

**337. 圧平衡定数** ■ 一定温度の密閉容器において、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  が常温・常圧で次式のような平衡状態にある。

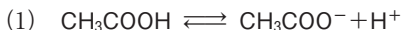


- (1)  $\text{NO}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}_4$  のそれぞれの分圧を  $p_{\text{NO}_2}$ 、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  とし、この反応の圧平衡定数  $K_p$  を  $p_{\text{NO}_2}$ 、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  を用いて表せ。
- (2)  $\text{NO}_2$  および  $\text{N}_2\text{O}_4$  のそれぞれのモル濃度を  $[\text{NO}_2]$ 、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$  とし、濃度平衡定数を  $K_c$  とする。圧平衡定数  $K_p$  を、 $K_c$ 、気体定数  $R$ 、および絶対温度  $T$  を用いて表せ。
- (3)  $20^\circ\text{C}$  で、 $\text{NO}_2$  の分圧が  $0.40 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の分圧が  $0.050 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、圧平衡定数を求めよ。
- (4)  $20^\circ\text{C}$  で全圧を  $9.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  としたとき、 $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の物質比を求めよ。

(お茶の水女子大 改)

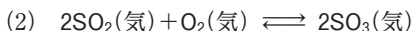
**思考**

**338. 平衡移動** ■ 次の(1)～(5)の化学平衡が成立しているとき、(ア)および(イ)の操作によって、各平衡はどちらに移動するか。「右」、「左」、「移動しない」で答えよ。



(ア) 水酸化ナトリウムを加える

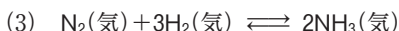
(イ) 酢酸ナトリウムを加える



$\Delta H = -188 \text{ kJ}$

(ア) 圧力を高くする

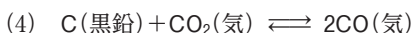
(イ) 触媒を加える



$\Delta H = -92 \text{ kJ}$

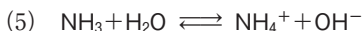
(ア) 体積一定でアルゴンを加える

(イ) 圧力一定でアルゴンを加える



(ア) 少量の黒鉛を加える

(イ) 圧力を高くする



(ア) 加熱する

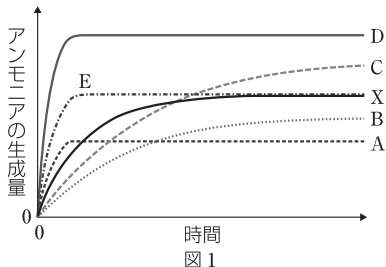
(イ) 純水で希釈する

(埼玉工業大 改)

**思考**

**339. 反応の速さと平衡** 次式①は窒素と水素からアンモニアを合成する反応の熱化学方程式である。 
$$\text{N}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{気}) \quad \Delta H = -92 \text{ kJ} \quad \cdots \text{①}$$

(1) 図1の太い実線Xは、ある一定の温度と圧力において得られたアンモニアの生成量の時間変化を表したものである。次の(i)から(iii)のように反応条件を変えたとき、予想される曲線を図1のAからEより1つずつ選び、記号で答えよ。



- (i) 圧力は同じまま、温度を下げる。
- (ii) 温度は同じまま、圧力を上げる。
- (iii) 圧力と温度は同じまま、触媒を加える。

(2) 窒素と水素の物質量の比が25 : 75の混合気体を、全圧が $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ となるように体積一定の密閉容器に入れた。その後、式①の反応を開始してある温度に保つと、全圧が $1.8 \times 10^7 \text{ Pa}$ に減少して平衡状態に達した。このとき、反応前の窒素のうちの何%がアンモニアに変換されたか、有効数字2桁で答えよ。 (21 九州大)

**思考**

**340. 非常に希薄な塩酸の pH** 室温下に濃度  $c [\text{mol/L}]$  の塩酸がおかれている。室温における水のイオン積を  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  として、次の各問いに答えよ。

- (1) 水の電離が無視できる程度に  $c$  が大きいとき、この塩酸の pH を  $c$  を用いて表せ。
- (2)  $c < 10^{-6} \text{ mol/L}$  のとき、溶液中のイオン濃度を求めるには、水の電離を考慮する必要がある。水の電離の結果生じる  $\text{OH}^-$  の濃度を  $x [\text{mol/L}]$  として、 $K_w$  を  $c$  と  $x$  を用いて表せ。
- (3)  $c = 10^{-7} \text{ mol/L}$  のとき、この塩酸の pH を小数第1位まで求めよ。ただし、

$$\log_{10} \frac{\sqrt{5} + 1}{2} = 0.21 \text{ とする。} \quad (19 \text{ 学習院大})$$

**思考**

**341. 加水分解定数** 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

塩酸とアンモニア水を中和すると塩化アンモニウムが得られる。塩化アンモニウムは水溶液中で完全に電離して、 $\text{NH}_4^+$  と  $\text{Cl}^-$  を生成する。この  $\text{NH}_4^+$  は、次の化学反応式のように加水分解する。



この反応の平衡定数である加水分解定数  $K_h$  は、アンモニアの電離定数  $K_b$  と水のイオン積  $K_w$  から、 $K_h = (\text{ A } )$  と表すことができる。

- (1) ( x ) および ( y ) にあてはまる化学式を記せ。
- (2) ( A ) にあてはまる数式を  $K_b$ 、 $K_w$  を用いて記せ。
- (3)  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の塩化アンモニウム水溶液の pH を小数第1位まで求めよ。ただし、 $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、 $\log_{10} 5 = 0.70$  とする。 (21 福岡大)

**思考**

**342. 炭酸の電離** 二酸化炭素は水に溶解し、炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  となって電離する。この電離では、次の2段階の電離平衡が成立している。水の電離による水素イオン濃度は無視できるものとして、下の各問いに答えよ。



- (1) この電離平衡において、水溶液中の炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  のモル濃度  $[\text{CO}_3^{2-}]$  を、電離定数  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ , 炭酸のモル濃度  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ , 水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を用いて表せ。
- (2) ある温度において、炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の濃度が  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の水溶液を調製した。この水溶液の pH を小数第1位まで求めよ。ただし、上式①における炭酸の電離度は1よりも非常に小さいものとする。また、 $K_{a2}$  は  $K_{a1}$  に比べて非常に小さく、上式②で表される電離は無視できる。必要ならば、 $\log_{10} 3 = 0.48$  を用いよ。
- (3) (2)と同じ温度で、炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の濃度が  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  の水溶液を調製した。この水溶液の水素イオン濃度を有効数字2桁で求めよ。ただし、この場合は、上式①における炭酸の電離度が1よりも非常に小さいとは仮定できない。 (岡山大 改)

**思考**

**343. 緩衝液** 次の実験1～5について、下の問いに答えよ。

実験1 濃度  $0.20 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液  $500 \text{ mL}$  を水酸化ナトリウムで中和した。

実験2 実験1で中和した水溶液に  $0.40 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液  $300 \text{ mL}$  を混合して緩衝液  $800 \text{ mL}$  を調製した。

実験3 濃度  $0.20 \text{ mol/L}$  の塩酸  $200 \text{ mL}$  を、水  $800 \text{ mL}$  で希釈した。

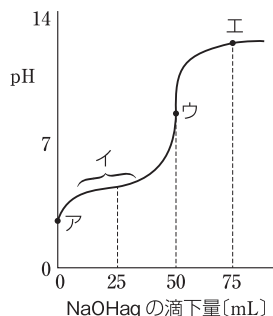
実験4 濃度  $0.20 \text{ mol/L}$  の塩酸  $200 \text{ mL}$  を、実験2の緩衝液  $800 \text{ mL}$  と混合した。

実験5 濃度  $0.20 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $200 \text{ mL}$  を、実験2の緩衝液  $800 \text{ mL}$  と混合した。

- (問) 実験2～実験5で得られた水溶液の pH を、それぞれ小数第2位まで求めよ。ただし、水のイオン積  $K_w$  を  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ , 酢酸の電離定数  $K_a$  を  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  とする。また、酢酸の電離度は1よりも十分小さく、溶解や混合による体積の変化は無視する。必要に応じて、 $\log_{10} 2 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3 = 0.48$ ,  $\log_{10} 7 = 0.85$  を用いよ。

**思考 論述 グラフ**

**344. 中和滴定曲線**  $0.40 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液  $50 \text{ mL}$  に同濃度の水酸化ナトリウム水溶液  $\text{NaOHaq}$  を滴下して混合液の pH を測定したところ、図のような滴定曲線が得られた。酢酸の電離定数  $K_a$  を  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 水のイオン積  $K_w$  を  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ,  $\sqrt{2} = 1.4$ ,  $\log_{10} 2 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3 = 0.48$  として、次の各問いに答えよ。



(20 首都大学東京)

- (1) 滴定前の点アの pH を小数第1位まで求めよ。
- (2) 領域イで pH の変化がわずかである理由を記せ。
- (3) 点ウおよび点エの pH を小数第1位まで求めよ。

(10 大阪薬科大 改)

**思考**

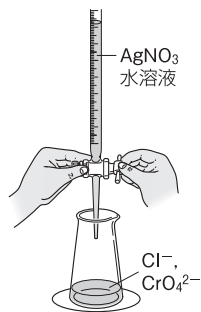
- 345. 指示薬の変色域** 一般に、指示薬は、それ自体が弱酸または弱塩基である。1価の弱酸である指示薬 HA の電離平衡は、 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  と表され、HA が黄色、 $A^-$  が青色を示すとする。 $[HA]$  が  $[A^-]$  の10倍以上となる pH では水溶液が黄色に見え、 $[A^-]$  が  $[HA]$  の10倍以上となる pH では水溶液が青色に見え、それらの間の pH の範囲を変色域とよぶ。この指示薬の電離定数を  $K_a = 8.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $\log_{10} 2 = 0.30$  とする。
- (1) 水溶液中で、この指示薬が黄色に見えるとき、 $[H^+]$  と  $K_a$  の関係を式で表せ。
  - (2) 水溶液中で、この指示薬が青色に見えるとき、 $[H^+]$  と  $K_a$  の関係を式で表せ。
  - (3) この指示薬 HA の変色域の pH は、( A ) ~ ( B ) の範囲となる。( A )、( B ) にはあてはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ。 (21 名古屋市立大)

**思考**

- 346. 溶解度積** 一般に、 $Cu^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  が溶けた溶液の水素イオン濃度  $[H^+]$  を調製し、 $H_2S$  を通じると  $CuS$  のみを沈殿させることができる。次に示す実験条件、および数値を用いて、下の各問いに答えよ。ただし、 $[H_2S]$  は常に一定とし、有効数字は 2 桁とする。 $[H_2S] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、 $[Cu^{2+}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $[Zn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$   
 $CuS$  の  $K_{sp}(CuS) = 6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$        $ZnS$  の  $K_{sp}(ZnS) = 3.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$   
 $H_2S$  の電離定数  $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$        $K_1 = 8.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$   
 $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$        $K_2 = 1.5 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$
- (1)  $ZnS$  の沈殿が生じない  $[S^{2-}]$  の範囲を示せ。
  - (2) 硫化水素の 2 段階の電離を  $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$  とまとめて表した場合、この平衡の平衡定数  $K$  を  $K_1$ 、 $K_2$  を用いて表せ。
  - (3)  $CuS$  のみを沈殿させることができる  $[H^+]$  の下限を答えよ。 (17 東京大 改)

**思考 実験 論述**

- 347. モール法** 塩化銀  $AgCl$  の溶解度積を  $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ 、クロム酸銀  $Ag_2CrO_4$  の溶解度積を  $1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ 、 $\sqrt{1.7} = 1.3$ 、 $\sqrt{11} = 3.3$  とする。
- (1)  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の塩化物イオンと  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  のクロム酸イオンを含む混合溶液 100 mL に、硝酸銀水溶液を徐々に加えた。このときの体積変化は無視できる。
    - (a) 塩化銀、クロム酸銀を沈殿させるために必要な  $Ag^+$  の濃度をそれぞれ求めよ。
    - (b) クロム酸銀の沈殿が生成しはじめるときの、塩化物イオンの濃度を求めよ。
  - (2) ある濃度の食塩水 10.0 mL をとり、水を加えて 50.0 mL とした。ここへ少量のクロム酸カリウム水溶液を加え、0.100 mol/L の硝酸銀水溶液で滴定したところ、13.5 mL を要した。
    - (a) この滴定の終点はどのようにして知ることができるか。
    - (b) 食塩水のモル濃度を求めよ。
    - (c) ちょうど滴定の終点でクロム酸銀の沈殿が析出しはじめるには、クロム酸イオンは何 mol 含まれていなければならないか。ただし、終点での全液量は 64.0 mL とする。



(11 慶應義塾大 改)