

§ 1. 平衡定数

問題. $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ という反応が平衡に達したとき、 H_2 が 0.10mol/L 、 I_2 が 0.10mol/L 、 HI が 0.70mol/L だった。この反応の平衡定数 K を答えよ。

この問題が解けるためには、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

となることを知らなければなりません。これがちゃんと頭に入っていれば、

$$K = \frac{(0.7)^2}{0.1 \cdot 0.1} = 7 \cdot 7 = 49$$

となりますね。では、次の問題ははどうでしょう？

問題. 上記と同じ温度において、別の初期条件で $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ という反応が平衡に達したとき、 H_2 が 0.80mol/L 、 HI が 1.4mol/L だった。このとき、 I_2 のモル濃度 $[\text{I}_2]$ を求めよ。

平衡定数の醍醐味は、ここです。

平衡定数がわかっているならば、その時の物質の濃度が予想できるのです。つまり、

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 49$$

となっているはずなので、ここに $[\text{H}_2] = 0.80$ 、 $[\text{HI}] = 1.4$ を代入すると、

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.4)^2}{0.8 \cdot x} = 49 \quad \therefore x = 0.05$$

となります。

このように、平衡定数がわかっていると何が便利かというと、平衡に達したときに各物質の濃度がどうなっているのかを求めることができる点にあります。

では、次の問題を解いてみてください。

問題. 上記と同じ温度において、0.90molのH₂と0.90molのI₂を反応させたときに生じるHIは何molか？

しつこいですが、H₂+I₂⇌2HIという反応が平衡に達したとき、[H₂]と[I₂]と[HI]は次の関係を満たしているのです。これはとても大事なことなので、繰り返し言っておきます。

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 49$$

初期状態がわかっており、平衡に至ったあとの条件もわかっているということは、フローチャートを書けば答えが出そうですね。ここらへんの話は『化学特講 | 物質質量と気体の体積』でたくさん練習ができるので、まだやっていない人はこちらをやってください。

さて、フローチャートの作り方がわかっている前提で進めると、まずは変化前について、

	H ₂	+	I ₂	⇌	2HI
変化前	0.9mol		0.9mol		0mol
変化					
変化後					

というものを書き込みます。H₂がxmol反応したとすると、I₂もxmol反応し、HIは2xmol反応するので、

	H ₂	+	I ₂	⇌	2HI
変化前	0.9mol		0.9mol		0mol
変化	-xmol		-xmol		+2xmol
変化後					

となります。あとは、たし算をして、

	H ₂	+	I ₂	⇌	2HI
変化前	0.9mol		0.9mol		0mol
変化	-xmol		-xmol		+2xmol
変化後	0.9-x		0.9-xmol		2xmol

となります。この変化後の状態が、

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 49$$

を満たしているので、代入します。

※ただし、[]というのは単位がmol/Lなので、体積で割らなければなりませんが、問題には体積の情報が与えられていません。なぜかという、どんな体積だったとしても約分されてしまうからです。体積をV(L)として、続きを見てみましょう。

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 49$$

⇔

$$\frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{0.9-x}{V} \cdot \frac{0.9-x}{V}} = 49$$

⇔

$$(2x)^2 = 49(0.9-x)^2 \quad \therefore x = 0.7$$

よって、生成したHIは、2x=1.4molだということがわかります。ちゃんと体積V(L)も消えましたね。

以上が理解できると、類題も全部できるはず。これらを全部マスターしよう。

* * *

問題1. 水素1.75mol、ヨウ素1.50molを容器に入れて加熱した。温度・圧力を一定に保ったところ、ヨウ化水素が生じて平衡状態に達した。このとき、水素は0.50molに減少していた。

(1) 平衡時のヨウ素、ヨウ化水素はそれぞれ何molか？

(2) 平衡定数Kの値を求めよ。単位についても記せ。

答え. (1)ヨウ素：0.25mol、ヨウ化水素：2.50mol (2)50 (単位はなし)

問題2. 容積5.0Lの容器に窒素20mol、水素80molを入れ、温度と圧力を一定に保ったところ、アンモニアが生じて平衡状態になった。このとき、アンモニアのモル分率は0.25であった。この反応の平衡定数を求めよ。単位についても記せ。

答え. $8.0 \times 10^{-3} (\text{L}^2/\text{mol}^2)$

問題3. 二酸化炭素と水素を混合して高温に保つと、一酸化炭素と水蒸気が生じて平衡状態になる。一定容積の容器に、二酸化炭素3.00molと水素1.50molを入れてある温度に保つと、生じる一酸化炭素と水（水蒸気）はそれぞれ何molか？ このときの平衡定数を0.100として、少数第2位まで求めよ。

答え. 一酸化炭素：0.50mol、水：0.50mol

問題4. 可逆反応 $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{気})$ の平衡定数は、27°Cで 6.0×10^{-3} である。

(1) 平衡時の N_2O_4 の濃度が0.024mol/Lのとき、 NO_2 の濃度は何mol/Lか？

(2) (1)のとき、 N_2O_4 の解離度はいくらか？ ※つまり、 N_2O_4 の何割が NO_2 になったか？

答え. (1)0.012mol/L (2)0.20

問題5. 酢酸 CH_3COOH とエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を3.0molずつ混ぜ、少量の濃硫酸の存在下で一定温度に保ったところ、酢酸エチル $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ が2.0mol生じたところで平衡に達した。この反応の平衡定数を求めよ。

答え. 4.0

問題6. 質量パーセント濃度が40%の酢酸水溶液300gとエタノール46gを混ぜて反応させた。このときの平衡定数を4.0とすると、平衡状態では何gの酢酸エチル $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ が生じているか？

有効数字2桁で答えよ。 $\sqrt{97} = 9.8$

答え. 35g

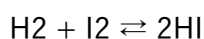
問題7. ヨウ化水素を448°Cに保つと、その22%が乖離して水素とヨウ素が生じ、平衡状態に達する。

(1) このときの平衡定数を求めよ。

(2) (1)で答えた値を用いて、1.0molの水素と2.0molのヨウ素を混合して448°Cに保ったときのヨウ化水素の物質量を、有効数字2桁で求めよ。 $\sqrt{1.64}=1.28$

答え. (1)0.020 (2)1.9mol

問題8. 1.00Lの容器の中に0.100molの水素と0.100molのヨウ素を入れ、490°Cに保ったところ、次の反応が平衡に達し、0.154molのヨウ化水素が生成した。



この反応の490°Cにおける平衡定数を求めよ。

答え. 44.8

<まとめ>

化学平衡の問題では、フローチャートを書いて立式すればよい。

§ 2. 圧平衡定数

平衡定数のやり方がわかれば、圧平衡定数についても、同じ方法で解くことができます。最後にひと工夫必要ですが。問題の流れは決まっているので、それをここで身につけてください。

問題. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ のように解離する。容器に N_2O_4 を入れて $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ に保ったところ、40%の N_2O_4 が解離して平衡に達した。

(1) N_2O_4 , NO_2 の分圧を求めよ。

(2) 圧平衡定数 K_p を求めよ。

(1)はじめに言ったように、平衡定数を求めたときと同じやり方です。つまり、まずはフローチャートを書くのですね。単位がmolのものがいないので、まずは N_2O_4 をxmolとすると、

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	2NO_2
変化前	xmol		0mol
変化	-0.4xmol		+0.8xmol
変化後	0.6xmol		0.8xmol

となります。ここまでは平衡定数を求めたときと同じ。ここからがポイントなのですが、

molを元にして、モル分率を出す

ということを行います。つまり、

N₂O₄ : 0.6xmol

NO₂ : 0.8xmol

なので、

N₂O₄ : 3/7

NO₂ : 4/7

となりますね（足して1になるように）。あとはここに、全圧 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ をかけることで、分圧を出します。つまり、

$$p_{N_2O_4} = \frac{3}{7} \cdot 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{NO_2} = \frac{4}{7} \cdot 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

ということになります。

(2)あとはこれを、

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

に代入することで、平衡定数K_pが求まります。

$$K_p = \frac{\left(\frac{4}{7} \cdot 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}\right)^2}{\frac{3}{7} \cdot 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 7.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

それでは、同じようにして、類題を解いてください。

* * *

問題1. 0.90molのN₂O₄を8.0Lの容器に入れて27°Cに保ったところ、NO₂が生じて平衡状態になった。このとき、気体の総物質量は1.00molであった。気体定数はRとして表せ。

- (1) この反応の平衡定数を求めよ。
- (2) この反応の圧平衡定数を求めよ。

答え. (1) にはともあれ、問題文の通りにフローチャートを描きましょう。

	N ₂ O ₄	⇌	2NO ₂
変化前	0.9mol		0mol
変化	-xmol		+2xmol
変化後	0.9-xmol		2xmol

変化後の気体の総物質量が1.00molということなので、

$$0.9 - x + 2x = 1 \quad \therefore x = 0.1$$

となります。よって、

	N ₂ O ₄	⇌	2NO ₂
変化前	0.9mol		0mol
変化	-0.1mol		+0.2mol
変化後	0.8mol		0.2mol

ということになります。平衡定数K_cは、

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

ですので、それぞれモル濃度(mol/L)にしないといけないのですが、体積が8.0Lとあるので、

$$K_c = \frac{\left(\frac{0.2}{8.0}\right)^2}{\frac{0.8}{8.0}} = \frac{1}{160}$$

となります。

続いて圧平衡定数を求めたいのですが、圧平衡定数の定義は、

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

ですので、 N_2O_4 , NO_2 の分圧を求めなくてはなりません。

これまでのやり方と同じく、

全圧×モル分率

をしてやれば分圧が求まりますので、そのやり方でいきましょう。

全圧については「温度27℃」という数字（273+27=300Kと綺麗になる数字）であることや、総物質1.00mol、体積8.0Lなどが揃っていることから気体の状態方程式を使って出すのだと予想し、

$$PV=nRT \Leftrightarrow P \cdot 8.0 = 1.00 \cdot R \cdot 300 \quad \therefore P = 300R/8$$

モル分率は、 $p_{N_2O_4} : p_{NO_2} = 8 : 2$ から、それぞれの分圧は、

$$p_{N_2O_4} = \frac{300R}{8} \cdot \frac{8}{10}$$

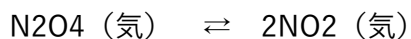
$$p_{NO_2} = \frac{300R}{8} \cdot \frac{2}{10}$$

となります。よって、圧平衡定数 K_p は、

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{300R}{8} \cdot \frac{8}{10} \right)^2}{\frac{300R}{8} \cdot \frac{2}{10}} = 120R$$

となります。これまでの流れがきちんと頭に入っていれば、解ける問題ですね。

問題2. 四酸化二窒素は二酸化窒素との間に次のような平衡が成り立つ。



ある温度で容積 $V(\text{L})$ の容器に $x(\text{mol})$ の四酸化二窒素を入れて平衡状態にした。このときの容器内の圧力を $P(\text{Pa})$ 、四酸化二窒素の解離度を α とすると、平衡時の二酸化窒素の分圧はいくらになるか？ また、この温度での圧平衡定数はいくらか？

答え. 何はともあれ、フローチャートを。解離度が α ということは、 αx の N_2O_4 が NO_2 になったということです。よって、 NO_2 は $2\alpha x$ 生成しました。よって、フローチャートは次のようになります。

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	2NO_2
変化前	$x\text{mol}$		0mol
変化	$-\alpha x\text{mol}$		$+2\alpha x\text{mol}$
変化後	$x(1-\alpha)\text{mol}$		$2\alpha x\text{mol}$

平衡に達したときの圧力が $P(\text{Pa})$ という条件が与えられています。これが全圧なので、あとは、モル分率を出せば、それぞれの分圧を求められます。先ほどとまったく同じ流れですね。

モル分率については、総物質質量(mol)が、

$$x(1-\alpha) + 2\alpha x = x(1+\alpha)\text{mol}$$

なので、モル分率は、

$$\text{N}_2\text{O}_4 : \frac{x(1-\alpha)}{x(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$\text{NO}_2 : \frac{2\alpha x}{x(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

となります。よって、分圧はそれぞれ、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

となります。

あとは、これを圧平衡定数の定義に従って代入すれば、

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\frac{2\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{(1-\alpha)^2}{2\alpha(1+\alpha)}P$$

となります。このように、やはり、今までとまったく同じ流れでいけば解くことができます。

問題3. 1.0molのエチレンC₂H₄と1.0molの水素の混合気体がある温度に保つと、C₂H₄+H₂⇌C₂H₆の平衡状態になり、全圧が1.0×10⁵Paで、各成分気体のモル分率がすべて1/3となった。

- (1) この反応のこの温度での圧平衡定数を求めよ。
- (2) 2.0molのエチレンと1.0molの水素の混合気体を同じ温度に保って平衡状態にしたとき、エタンのモル分率が1/3となる圧力（全圧）は何Paか？

答え. (1)

全圧が1.0×10⁵Paで、各成分気体のモル分率も1/3と出ているので、

$$K_p = \frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}} = \frac{\frac{1}{3}P}{\frac{1}{3}P \cdot \frac{1}{3}P} = \frac{3}{P} = 3.0 \times 10^{-5} (Pa)$$

となりますね。

(2) (1)で求めた圧平衡定数を使って、平衡状態がどのようなになっているかを求めさせる問題です。何はともあれフローチャート、ですので、

	C ₂ H ₄	+	H ₂	⇌	C ₂ H ₆
変化前	2.0mol		1.0mol		0mol
変化	-xmol		-xmol		+xmol
変化後	2-xmol		1-xmol		xmol

さて、総物質量は、 $2-x + 1-x + x = 3-x$ ですので、モル分率を出しましょう。特に、エタンについて求めると、

$$\frac{x}{3-x} = \frac{1}{3} \quad \therefore x = \frac{3}{4} = 0.75$$

となります。つまり、平衡状態では、

	C ₂ H ₄	+	H ₂	⇌	C ₂ H ₆
変化前	2.0mol		1.0mol		0mol
変化	-0.75mol		-0.75mol		+0.75mol
変化後	1.25mol		0.25mol		0.75mol

となります。このときの全圧をPとすると、分圧はそれぞれ、

$$p_{C_2H_4} = \frac{1.25}{2.25} \cdot P$$

$$p_{H_2} = \frac{0.25}{2.25} \cdot P$$

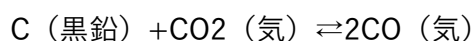
$$p_{C_2H_6} = \frac{0.75}{2.25} \cdot P$$

となります。あとは、圧平衡定数の式に代入して、

$$\frac{\frac{0.75}{2.25} P}{\frac{1.25}{2.25} P \cdot \frac{0.25}{2.25} P} = 3.0 \times 10^{-5} Pa \quad \therefore P = 1.8 \times 10^5 (Pa)$$

となります。

問題4. 高温の炭素に二酸化炭素が接触すると、一酸化炭素が生じ、次の平衡状態に達する。



- (1) 容積一定の容器に二酸化炭素と十分な量の黒鉛を封入して727°Cに加熱したところ、平衡状態に達した。このとき、二酸化炭素の分圧は $1.1 \times 10^6 Pa$ 、一酸化炭素の分圧は $2.0 \times 10^5 Pa$ であった。この反応の圧平衡定数を求めよ。

(2) (1)の平衡について、平衡定数を求めよ。ただし、気体定数 $R=8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

答え. (1)

分圧が出ているので、圧平衡定数は定義式に代入するだけで求まりますね。

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(2.0 \times 10^5)^2}{1.1 \times 10^6} = 3.6 \times 10^4 (\text{Pa})$$

(2) 圧平衡定数が出ている状態で平衡定数を求めるときには、気体の状態方程式を使うのが定石です。

平衡定数は、

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

と定義されているので、COとCO₂のモル濃度を求める必要がありますが、モル濃度というのは、

$$\frac{n}{V}$$

で得られるもの。これは、気体の状態方程式から、

$$PV = nRT \quad \Leftrightarrow \quad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

で求めることができます。実際にやってみると、

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}}V &= n_{\text{CO}}RT \quad \Leftrightarrow \quad \frac{n_{\text{CO}}}{V} = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} \quad \therefore \frac{n_{\text{CO}}}{V} = \frac{2.0 \times 10^5}{1000R} \\ p_{\text{CO}_2}V &= n_{\text{CO}_2}RT \quad \Leftrightarrow \quad \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} \quad \therefore \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{1.1 \times 10^6}{1000R} \end{aligned}$$

となります。よって、これを用いて

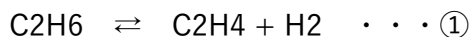
$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\frac{2.0 \times 10^5}{1000R} \cdot \frac{2.0 \times 10^5}{1000R}}{\frac{1.1 \times 10^6}{1000R}} = 4.3 \times 10^{-3}$$

となります。わかりましたでしょうか？

* * *

問題5. 次の文中の () に適当な記号・式を記入せよ。

容積V(L)の容器にエタンC₂H₆をa(mol)入れ、温度T(K)で分解すると、①式に示すような化学平衡に達し、H₂の物質量はx(mol)になった。



平衡状態でのC₂H₆の物質量は (ア) (mol)、C₂H₄の物質量は (イ) (mol)になるので、平衡定数K_cは、次式で表される。

$$K_c = (\text{ウ}) \quad \cdots \text{②}$$

気体を理想気体とみなし、気体定数をRとすると、平衡状態のC₂H₆の分圧 $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 、C₂H₄の分圧 $p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 、H₂の分圧 p_{H_2} は、気体の状態方程式からそれぞれ次のように表される。

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = (\text{エ})$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = (\text{オ})$$

$$p_{\text{H}_2} = (\text{カ})$$

よって、圧平衡定数K_pは、次式で表される。

$$K_p = (\text{キ})$$

したがって、K_cとK_pの間には、次の関係が成り立つ。

$$K_p = K_c \times (\text{ク})$$

答え.

$$(ア) a-x \quad (イ) x \quad (ウ) K_c = \frac{x^2}{(a-x)V} \quad (エ) p_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{(a-x)RT}{V} \quad (オ) p_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{xRT}{V}$$

$$(カ) p_{\text{H}_2} = \frac{xRT}{V} \quad (キ) K_p = \frac{x^2 RT}{(a-x)V} \quad (ク) RT$$

* * *

問題6. ピストン付きの容器に0.92gの四酸化二窒素を入れて容器内の温度を67°Cに保った。このとき、 N_2O_4 (気) $\rightleftharpoons$ 2NO_2 (気) の平衡が成立しているものとして、次の(1)~(3)に答えよ。ただし、気体定数 $R=8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

- (1) 容器の体積を1.0Lとしたところ、混合気体の圧力は $0.46 \times 10^5 \text{Pa}$ であった。このときの四酸化二窒素の解離度はいくらか？
- (2) この平衡の圧平衡定数はいくらか？
- (3) 次に温度を67°Cに保ったままピストンで混合気体を圧縮して圧力を $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ にした。このとき四酸化二窒素の解離度はいくらか？ $\sqrt{3}=1.73, \sqrt{13}=3.6$

答え. (1)何はともあれフローチャートです。単位はmolなので、四酸化二窒素が0.92gということで、 N_2O_4 は0.01molです。また、解離度を α とすると、

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	2NO_2
変化前	0.01mol		0mol
変化	$-0.01\alpha \text{ mol}$		$+0.02\alpha \text{ mol}$
変化後	$0.01(1-\alpha) \text{ mol}$		$0.02\alpha \text{ mol}$

ここから少し手が止まってしまいますが、使える条件としては、平衡状態の気体に対して、気体の状態方程式が立てられそうなので (P, V, n, R, Tがすべて揃っているから)、それを代入します。

ちなみに、平衡状態における総物質質量(mol)は、 $0.01(1-\alpha)+0.02\alpha=0.01(1+\alpha)$ ですので、

$$PV = nRT$$

$\Leftrightarrow$

$$0.46 \times 10^5 \cdot 1.0 = 0.01(1+\alpha) \cdot 8.3 \times 10^3 \cdot 340$$

$\Leftrightarrow$

$$\alpha = 0.63$$

となります。つまり、フローチャートは、

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	2NO_2
変化前	0.01mol		0mol
変化	$-0.01 \cdot 0.63 \text{ mol}$		$+0.02 \cdot 0.63 \text{ mol}$

変化後 | 0.01・0.37 mol 0.02・0.63mol

となるのですね。

(2)圧平衡定数は、「全圧×モル分率」で各気体の分圧を求めればよいのです。今、全圧は $0.46 \times 10^5 \text{Pa}$ と与えられているので、あとはモル分率を出すだけでいいですね。先ほどのフローチャートから、

$$\text{N}_2\text{O}_4 : 0.01 \cdot 0.37 = 3.7 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

$$\text{NO}_2 : 0.02 \cdot 0.63 = 12.6 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

であることがわかったので、これを元にしてモル分率は、

$$\text{N}_2\text{O}_4 : \frac{37}{163}$$

$$\text{NO}_2 : \frac{126}{163}$$

となります。よって、

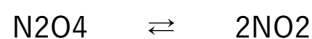
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{126}{163} \cdot 0.46 \times 10^5\right)^2}{\frac{37}{163} \cdot 0.46 \times 10^5} = 1.2 \times 10^5$$

となります。

(3)「温度を67°Cに保ったまま」とあるのは、「先ほど出した平衡定数を使ってくださいね」ということを示唆していると思ってしまって構いません。

では、もう一度フローチャートを書いてみましょう。

このとき、「変化前」は、先ほどの変化後の数値を使って、

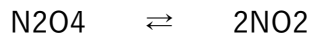


変化前 | 0.01・0.37 mol 0.02・0.63mol

変化 |

変化後 |

としてもいいですし、はじめに与えられた条件



変化前 | 0.01mol 0mol

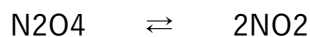
変化 |

変化後 |

からはじめてもいいです。なぜなら、最初の初期状態が同じであれば、その途中経過がどうであれ、最終的に達する平衡状態は変わらないからです。

後者の方が(1)のときの数字がそのまま使えるので、後者でやっていきましょう。

フローチャートは、次のようになります。



変化前 | 0.01mol 0mol

変化 | -0.01α mol $+0.02\alpha$ mol

変化後 | $0.01(1-\alpha)$ mol 0.02α mol

分圧を出し、圧平衡定数に代入したらよいので、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.01(1-\alpha)}{0.01(1+\alpha)} \cdot 1.0 \times 10^5 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 1.0 \times 10^5$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{0.02\alpha}{0.01(1+\alpha)} \cdot 1.0 \times 10^5 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 1.0 \times 10^5$$

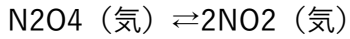
を代入して、

$$\frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 1.0 \times 10^5 \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 1.0 \times 10^5} = 1.2 \times 10^5$$

∴ $\alpha = 0.48$ となります。

* * *

問題7. 温度T(K)で四酸化二窒素と二酸化窒素が一定体積V(L)の容器の中で



のような平衡状態にある。このときN₂O₄, NO₂それぞれの濃度がa(mol/L), b(mol/L)とすると平衡定数Kはどのように表せるか？ また、圧平衡定数K_pはどう表せるか？ ただし、気体定数はRで表せ。

答え. $K = \frac{b^2}{a}, \quad K_p = \frac{b^2 RT}{a}$

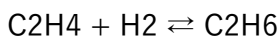
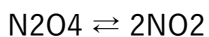
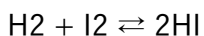
* * *

<まとめ>

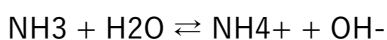
- ・フローチャートを書いて、モル分率を得る。
- ・「全圧×モル分率」から分圧を求める。これを圧平衡定数の式に代入する
- ・圧平衡定数から平衡定数を出すときは、気体の状態方程式を使う。

§ 3. 電離平衡

これまで勉強してきたのは、

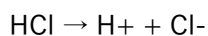


のように、いわゆる化学反応の平衡でした。一方、これから勉強していくのは、



のように、酸がH⁺を、塩基がOH⁻を放出（電離）する物質について見ていきます。

※ちなみに、どれも弱酸・弱塩基ですね。なぜなら、強酸・強塩基であると反応がすべて進んでしまうため、平衡も何もあったものではないからです。例えば、強酸・強塩基の反応は、次のようなものです。



矢印も「 $\rightleftharpoons$ 」ではなく「 $\rightarrow$ 」になっていますね。

とはいえ、やることは今までと変わりません。

では、具体的に問題を見ていきましょう。

問題. 1.0mol/Lの酢酸水溶液の電離度は 5.3×10^{-3} である。

$\log_{10} 5.3 = 0.72$, $\log_{10} 2.4 = 0.4$, $\sqrt{1.4} = 1.2$, $\sqrt{5.6} = 2.4$, $\sqrt{10} = 3.2$ として、次の問いに答えよ。

- (1) 1.0mol/Lの水溶液での酢酸分子、酢酸イオン、水素イオンのモル濃度を求めよ。
- (2) 1.0mol/Lの水溶液のpHを求めよ（小数第一位まで）。
- (3) 酢酸の電離定数 K_a を表す式を示せ。
- (4) (1)の結果より K_a を求めよ。
- (5) 0.20mol/Lの酢酸水溶液での α , $[\text{H}^+]$, pH（小数第一位まで）を求めよ。
- (6) c (mol/L)の水溶液の酢酸の電離度を α （ $\alpha \ll 1$ ）として、電離度 α と水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を、それぞれ K_a と c で表す近似式を示せ。
- (7) (6)の近似式が成り立つとき、水溶液の濃度を1/10にすると α は何倍になるか？
- (8) (7)の場合、pHはどれだけ大きく、または小さくなるか？

答え. (1)まずは、今回の対象となる化学反応式を書きましょう。



あとは、化学平衡のところでやったのと同じく、まずはフローチャートを書きます。

「単位はmolに」という原則に従いたいのですが、今回はmol/Lしか与えられていませんね。

ということで、ここでは「体積が1Lである」という条件下にあるとして、やはりすべて単位はmolにすることにしましょう。すると、

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化前	1mol		0mol		0mol
変化	-1×5.3×10 ⁻³		+1×5.3×10 ⁻³		+1×5.3×10 ⁻³
変化後	1mol		5.3×10 ⁻³		5.3×10 ⁻³

となります。ポイントは、CH₃COOHについて、1(mol) -1×5.3×10⁻³(mol) ÷ 1(mol)であるということです。「左辺は1molで変わってないのに、右辺はCH₃COO⁻とH⁺が5.3×10⁻³ずつ生成されているのは気持ち悪い」と思うかもしれませんが、しっかり慣れるようにしてください。

(2)pH=-log₁₀[H⁺] という定義ですので、[H⁺]が求まっていたら、pHも求まります。実際、(1)から[H⁺]=5.3×10⁻³なので、

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(5.3 \times 10^{-3}) = 3 - \log_{10}5.3 = 3 - 0.72 = 2.28$$

となります。

(3)電離定数K_aというのは、平衡定数Kに匹敵するものです。つまり、
CH₃COOH ⇌ CH₃COO⁻ + H⁺ において、

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

(4)

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

を使って、K_aを求めてしまいましょう。フローチャートでは単位がmolだったのですが、もともと1Lあたりで考えていたので、すべて

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化後	1mol/L		5.3×10 ⁻³ mol/L		5.3×10 ⁻³ mol/L

というように、単位をmol/Lにします。これを代入すると、

$$K_a = \frac{5.3 \times 10^{-3} \cdot 5.3 \times 10^{-3}}{1.0} = 2.8 \times 10^{-5}$$

となります。

(5)電離定数が求めると、それを使っていろいろな値を予想することができます。今回も、CH₃COOHが0.20mol/Lだという情報を元に、電離度 α などを求めていきます。

そのためには、フローチャートですね。電離度を α とおくと、

	CH ₃ COOH	$\rightleftharpoons$	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化前	0.20mol		0mol		0mol
変化	-0.20 α mol		+0.20 α mol		+0.20 α mol
変化後	0.20mol		0.20 α mol		0.20 α mol

これらの単位をmol/Lに直して、K_aの式に代入すると、

$$K_a = \frac{0.20\alpha \cdot 0.20\alpha}{0.20} = 0.20\alpha^2$$

これが、

$$K_a = 2.8 \times 10^{-5}$$

と等しいので、

$$0.20\alpha^2 = 2.8 \times 10^{-5} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha^2 = 1.4 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{1.4 \times 10^{-4}} = 1.2 \times 10^{-2}$$

α が求まると、あとは簡単。

$$[H^+] = 0.20\alpha = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10} 2.4 \times 10^{-3} = 3 - \log_{10} 2.4 = 3 - 0.4 = 2.6$$

(6) (5)では具体的な値を用いて電離度 α 、水素イオン濃度[H⁺]を求めましたが、実は酢酸の初期値c(mol/L)と電離定数K_aがわかっていると、電離度 α と水素イオン濃度[H⁺]がそれを使って表せますよ、ということを一般的に示そうというのが本問です。

これ以降も「初期値 c (mol/L)と電離定数 K_a がわかっているとき、電離度 α 、水素イオン濃度 $[H^+]$ 、pHを求めなさい」という問題が出てきます。この事実は絶対に頭に入れておいてください・・・(★) ←該当する問題には、このように(★)マークを今後つけていきますね。

求め方は(5)のものと同じ。まずはフローチャートを。

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H^+
変化前	$c \text{ mol}$		0 mol		0 mol
変化	$-c\alpha \text{ mol}$		$+c\alpha \text{ mol}$		$+c\alpha \text{ mol}$
変化後	$c \text{ mol}$		$c\alpha \text{ mol}$		$c\alpha \text{ mol}$

相変わらず、 CH_3COOH は $c(1-\alpha) \doteq c$ であることには注意してください。

これを元に、 K_a を求めると、

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c} = c\alpha^2$$

$\Leftrightarrow$

$$\alpha^2 = \frac{K_a}{c}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

となります。ということは、 $[H^+] = c\alpha$ なので、

$$[H^+] = c \cdot \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

となります。一般式になると難しく感じられますが、このように(5)のときと同じく「フローチャートを書く」→「平衡状態(=変化後)が平衡定数を満たしている」という順序をで立式していけば求められます。

(7)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

なので、cを1/10にすると、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{10} \cdot \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 3.2 \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

となります。よって、3.2倍です。

(8) もともと、 $[H^+] = \sqrt{cK_a}$ で表されるので、cが1/10になると、

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c}{10} K_a} = \frac{1}{\sqrt{10}} \cdot \sqrt{cK_a} = \frac{1}{3.2} \sqrt{cK_a}$$

なので、

$$\begin{aligned} pH &= -\log_{10}[H^+] = -\log_{10} \frac{1}{3.2} \sqrt{cK_a} = -\log_{10} \frac{1}{3.2} + -\log_{10} \sqrt{cK_a} \\ &= -\log_{10} \sqrt{cK_a} + \log_{10} 3.2 = -\log_{10} \sqrt{cK_a} + \log_{10} \sqrt{10} = -\log_{10} \sqrt{cK_a} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

となりますので、「0.5だけ大きくなる」というのが答えです。

以上のように、化学平衡の問題とほとんど変わりません。

電離度 α が出てくると、 $[H^+]$ を求めさせてからpHを求めさせることが違うだけです。

では、類題を解いてみましょう。

問題1. 次の文の（ ）に適当な式、数値を入れよ。 $\sqrt{2.8}=1.7$, $\log 101.7=0.23$

c(mol/L)の酢酸水溶液の電離度を α ($\alpha \ll 1$) とすると、電離定数 K_a はcと α を用いて、

$K_a =$ (a) と表される。このとき、電離度 α と $[H^+]$ を、 K_a とcを用いて表すと、

$\alpha =$ (b) , $[H^+] =$ (c) となる。

よって、酢酸の K_a を 2.8×10^{-5} (mol/L)とすると、0.10mol/Lの酢酸水溶液について、

$\alpha =$ (d) , $[H^+] =$ (e) mol/Lである。また、このときのpHは (f) となる。

$$c\alpha^2 \qquad \sqrt{\frac{K_a}{c}} \qquad \sqrt{cK_a}$$

答え. (a) (b) (c) (d) 0.017 (e) $1.7 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ (f) 2.8

※この問題は先ほどの問題とほとんど同じですね。(b)と(c)の問題が(★)に該当します。

問題2. 25℃でpHが3.0のギ酸水溶液20.0mLを中和するのに、0.010mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液が9.0mL必要であった。

(1) ギ酸水溶液のモル濃度を求めよ。

(2) ギ酸の電離度を求めよ。

(3) ギ酸の電離定数を求めよ。

答え. (1) $4.5 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ (2) 0.22 (3) $2.9 \times 10^{-4}(\text{mol/L})$

問題3. アンモニアの電離定数は、25℃で $2.3 \times 10^{-5}(\text{mol/L})$ である。 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

(1) $c(\text{mol/L})$ の水溶液でのアンモニアの電離度 α ($\alpha \ll 1$) と水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を、 K_b と c を用いて表せ。

(2) 0.10mol/Lの水溶液でのアンモニアの α と $[\text{OH}^-]$ を求めよ。 $\sqrt{2.3}=1.5$

(3) 0.10mol/Lの水溶液のpHを小数第2位まで求めよ。

答え. (1) $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$, $[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b}$ (2) $\alpha = 0.015$ $[\text{OH}^-] = 1.5 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ (3) 11.18

※(2)(3)が(★)に該当します。電離定数 $2.3 \times 10^{-5}(\text{mol/L})$ と、初期値0.10mol/Lが与えられていれば、確かに電離度 α と $[\text{OH}^-]$ 、pHが求まりましたね。電離定数と初期値が与えられていたときに、これらの値を出すまでの流れは必ず身につけてください。

問題4. 二酸化炭素は10℃、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で1Lの水に0.054mol溶ける。二酸化炭素を体積で0.037%含む空気を10℃、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で水1Lに長い時間接触させたとき、水1Lに溶ける二酸化炭素は(a) molである。炭酸の電離は第一電離のみを考え、その電離定数を $3.4 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 、電離度 $\alpha \ll 1$ とすると、この二酸化炭素の水溶液の $[\text{H}^+]$ は(b) mol/L、 $\text{pH} =$ (c) (小数第1位まで) となる。 $\sqrt{6.8}=2.6$ 、 $\log_{10}2.6=0.41$

答え. (1)

10℃において、二酸化炭素の水への溶解に関して、次のようになるとわかりました。

圧力	水	溶ける二酸化炭素
$1.01 \times 10^5 \text{Pa}$	1L	0.054mol

一番右にある「溶ける二酸化炭素」は、その左にある「圧力」と「水」に比例します。

今、「水は1Lのまま」で、「体積が0.037%を含む空気を接触させた」とあります。よって、

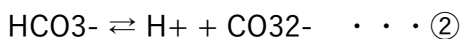
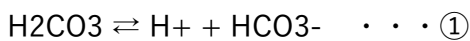
圧力	水	溶ける二酸化炭素
$1.01 \times 10^5 \text{Pa}$	1L	0.054mol
↓	↓	
$1.01 \times 10^5 \text{Pa} \times 0.037\%$	1L	

となります。溶ける二酸化炭素はこれに比例するので、

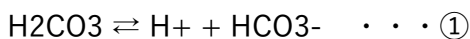
圧力	水	溶ける二酸化炭素
$1.01 \times 10^5 \text{Pa}$	1L	0.054mol
↓	↓	↓
$1.01 \times 10^5 \text{Pa} \times 0.037\%$	1L	$0.054 \times 0.037\% \text{ mol } (=2.0 \times 10^{-5})$

となります・・・ (a)

これが、水に溶けると、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ となるのですが、これが電離します。
本来は、この H_2CO_3 というのは、



というように2段階で電離をするのですが、第二電離 (②) は無視していいというので (そもそも $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ という電離自体がほとんど起こっていないのに、さらに $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ という電離は無視できるくらいしか起きていないから) 、



という反応だけが起きていると考えましょう。この平衡について、フローチャートを書くと、

	H ₂ CO ₃	⇌	H ⁺	+	HCO ₃ ⁻
変化前	2.0 × 10 ⁻⁵ mol		0 mol		0 mol
変化	-2.0 × 10 ⁻⁵ α mol		+2.0 × 10 ⁻⁵ α mol		+2.0 × 10 ⁻⁵ α mol
変化後	2.0 × 10 ⁻⁵ mol		2.0 × 10 ⁻⁵ α mol		2.0 × 10 ⁻⁵ α mol

となります。平衡定数Kは、

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

と定義され、これが3.4 × 10⁻⁷ (mol/L)なので、

$$\frac{2.0 \times 10^{-5} \alpha \cdot 2.0 \times 10^{-5} \alpha}{2.0 \times 10^{-5}} = 3.4 \times 10^{-7}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-7}}{2.0 \times 10^{-5}}} = \sqrt{0.017}$$

$$= \sqrt{10^{-2} \cdot \frac{6.8}{4}} = 10^{-1} \cdot \frac{\sqrt{6.8}}{2} = \frac{2.6}{20} = 0.13$$

となります。

※計算途中に√0.017が出てきて途方に暮れがちですが、無理やり問題文で与えられた√6.8を使おうと考えます。上記のようにすれば√6.8が使えますね。これは慣れが必要ですので練習しましょう。

こうしてαを算出することができたら、あとは[H⁺]を出すことは朝飯前ですね。フローチャートから、

$$[H^+] = 0.054 \times 0.037\% \alpha = 2.0 \times 10^{-5} \times 0.13 = 2.6 \times 10^{-6}$$

となります。よって、pHは、

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(2.6 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2.6 = 6 - 0.41 = 5.59$$

となります。

問題5. ある温度で0.10mol/Lの酢酸水溶液がある。電離度を0.016としたとき、次の値を答えよ。

ただし、 $\log_{10}1.6=0.2$

(1) 電離定数

(2) 水素イオン濃度 $[H^+]$

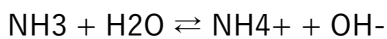
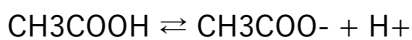
(3) pH

答え. (1) 2.6×10^{-5} (2) 1.6×10^{-3} (3)2.8

※この問題のように、電離度 α と初期値が与えられていても、電離定数 K_a 、 $[H^+]$ 、pHを求めることもできます。

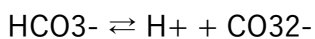
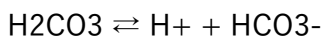
§ 4. 二段階の電離平衡

これまで見てきた反応はいずれも、

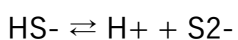
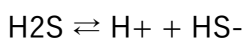


というように、1段階の反応で終わっていました。

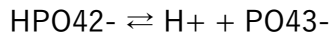
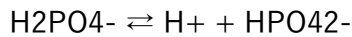
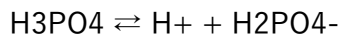
しかし、少し登場しましたが、炭酸の電離のように、



と2段階に電離することがあります。他にも、



という二段階の電離や、



というように三段階に分けて電離する場合もあります。

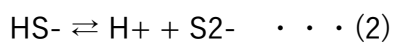
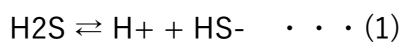
このように、複数段階に分かれた電離は、多価酸において見られる現象です。

では、これらの電離はどのように扱ったらよいのでしょうか？

具体的な問題を取り上げて解説していきましょう。

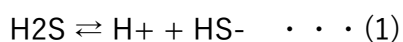
* * *

問題. 硫化水素は次式のように2段階に電離する。



反応(1), (2)の電離定数 K_1 , K_2 はそれぞれ、 $1.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$, $1.0 \times 10^{-14} \text{mol/L}$ である。常温・常圧で、硫化水素を水に飽和するまで溶解させると、水溶液中の硫化水素濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ に関係なく 0.10mol/L となる。濃度 0.01mol/L の塩酸に硫化水素を十分に吹き込むと、硫化物イオン濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は何 mol/L となるか？

答え. これまでと全く同じく、それぞれの電離平衡に対して、電離定数が一つ決まるということに変わりはありません。



という平衡に対して電離定数が決まり、それは、

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

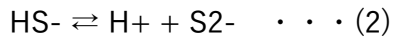
と定義されます。また、問題文中に、

$$K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$$

というのが与えられていますので、つまりは、

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7} \quad \dots \textcircled{1}$$

という関係を満たしていることがわかります。同じように、



という平衡に対しても、電離定数は、

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

と定義されており、問題文中に

$$K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

という値になると書かれているので、つまりは、

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-14} \quad \dots \textcircled{2}$$

という関係を満たしていることがわかります。

さて、このように注目している物質が2段階電離をする場合、我々は、

- ・ $[H^+]$ の値がわかっている
- ・ $[H_2S]$ の値がわかっている

→このときの、 $[S^{2-}]$ の値を知りたい

ということがあります。しかし、①式も②式も、どちらかを使えば求まるものではありません。

そこで、この2つの式を組み合わせてみます。つまり、 $K_1 \cdot K_2$ をするのです。すると、

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \cdot \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$K_1 \cdot K_2 = 1.0 \times 10^{-7} \cdot 1.0 \times 10^{-14} = 1.0 \times 10^{-21}$$

から、

$$\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-21}$$

という関係式を導くことができます。この関係式はまさに、 $[H^+]$ と $[H_2S]$ と $[S^{2-}]$ の関係を表した式ですね。

あとは、問題文中にあるように、 $[H_2S]=0.10\text{mol/L}$, $[H^+]=0.01\text{mol/L}$ を代入すると、

$$\frac{(0.01)^2 \cdot [S^{2-}]}{0.10} = 1.0 \times 10^{-21}$$

$$\therefore [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

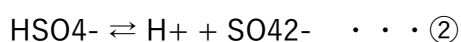
となります。ただ、これだけです。結局、やること・考えることは今までと同じで、各平衡に対して電離定数を求めるのですが、それだけでは出てこない物質同士の関係があるので、たいてい $K_1 \cdot K_2$ をすることで求めることができます。

別の問題も解いてみましょう。

* * *

問題. 硫酸の第一電離は完全電離であるが、第二電離は完全ではなく、その電離定数は $2.0 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ である。これを踏まえ、 0.10mol/L の硫酸のpHを小数第2位まで求めよ。 $\sqrt{14}=3.74$, $\log_{10}1.148=0.06$

答え. まずは平衡の式を書きましょう。硫酸は次のように電離が二段階に分かれています。



ちなみに、問題文中に「第一電離は完全電離であるが、第二電離は完全ではない」とある部分が何を意味しているかということ、平衡が成り立っているのは②だけということ。①は左辺がすべて右

辺になっているということです。なので、①は「→」になっていて、②は「 $\rightleftharpoons$ 」になっているのです。

さて、具体的に解いていきましょう。

この問題は、電離定数 K_a と初期値 0.10mol/L が与えられているので、(★)の問題ですね。このパターンはよく出てきます。まずは、電離度を α とおいてフローチャートを書き、電離度 α を使って $[\text{H}^+]$ を出し、それを使ってpHを出す、という流れでしたね。

ただし、注意が必要なのは「①が終わった後の状態が、②の初期状態である」ということ。なので、①についてもフローチャートを書きましょう。すると、

	H_2SO_4	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HSO_4^-
変化前	0.10mol		0mol		0mol
変化	-0.10mol		$+0.10\text{mol}$		$+0.10\text{mol}$
変化後	0mol		0.10mol		0.10mol

となります。これを初期条件として、②の電離平衡についてのフローチャートを書きましょう。

	HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	H^+	+	SO_4^{2-}
変化前	0.10mol		0.10mol		0mol
変化	$-0.10\alpha\text{mol}$		$+0.10\alpha\text{mol}$		$+0.10\alpha\text{mol}$
変化後	$0.10(1-\alpha)\text{mol}$		$0.10(1+\alpha)\text{mol}$		$0.10\alpha\text{mol}$

※ HSO_4^- の変化後と H^+ の変化後について、問題文中に「 $\alpha \ll 1$ 」という条件は与えられていないので、 $0.10(1-\alpha) \div 0.10$ や、 $0.10(1+\alpha) \div 0.10$ としてはいけません。

そもそも、上記のようにしてしまうと、

	HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	H^+	+	SO_4^{2-}
変化前	0.10mol		0.10mol		0mol
変化	$-0.10\alpha\text{mol}$		$+0.10\alpha\text{mol}$		$+0.10\alpha\text{mol}$
変化後	0.10mol		0.10mol		$0.10\alpha\text{mol}$

となり、 $[H^+]=0.10$ となるので、 $pH=-\log[H^+]=1$ となり、これで答えにしてしまっはへンですよ。こんな簡単な問題は出ませんし、問題文中で与えられている $\sqrt{14}=3.74$ も $\log_{10}1.148=0.06$ も使っていませんから。

では、次のフローチャートに対して、電離定数 K_a についての式をまとめますね。

	HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	H^+	+	SO_4^{2-}
変化前	0.10mol		0.10mol		0mol
変化	-0.10α mol		$+0.10\alpha$ mol		$+0.10\alpha$ mol
変化後	$0.10(1-\alpha)$ mol		$0.10(1+\alpha)$ mol		0.10α mol

すると、

$$2.0 \times 10^{-2} = \frac{0.1(1+\alpha) \cdot 0.1\alpha}{0.1(1-\alpha)}$$

$\Leftrightarrow$

$$5\alpha^2 + 6\alpha - 1 = 0$$

となります。うまく因数分解できないので”計算間違いしてしまったかな・・・”と不安になりながら、二次方程式の解の公式を使って α を求めると、

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{-6 + \sqrt{6^2 - 4 \cdot 5 \cdot (-1)}}{10} = \frac{-6 + \sqrt{56}}{10} = \frac{-6 + 2\sqrt{14}}{10} \\ &= \frac{-3 + \sqrt{14}}{5} = \frac{-3 + 3.74}{5} = 0.148\end{aligned}$$

となり、確かに途中で $\sqrt{14}$ を使ったので、どうやらこの方法で正しそうだと思えます。

電離度 α が出たら、あとはこれを使って $[H^+]$ 、そして pH を出せばよいですね。

$$[H^+] = 0.10(1+\alpha) = 0.1 \cdot 1.148$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(0.1 \cdot 1.148) = 1 - \log_{10} 1.148 = 1 - 0.06 = 0.94$$

ちゃんと $\log_{10}1.148$ も使ったので、これで正解を確信します。

※ $0.10(1-\alpha) \approx 0.10$ 、 $0.10(1+\alpha) \approx 0.10$ と近似してしまうと $\text{pH}=1.0$ になってしまう、というお話をしました。実際、答えは0.94だったので、とても近い値でしたね。この問題は、このような近似を使わず、精度高く pH を求めさせるような問題でした。

※最初にお話したように、酸や塩基で電離平衡を扱うときは弱酸・弱塩基が多いです。なぜなら強酸・強塩基ではすべてが電離しているので、電離平衡などしておらず、すべてが電離しているからです。しかし、今回の硫酸のように二段階で電離する場合は、第二電離についてはかろうじて電離平衡が存在している、ということです。

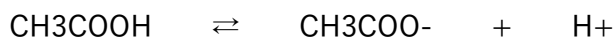
※とにかく「 $\alpha \ll 1$ 」という条件が問題文中に与えられていなかったら、 $0.10(1-\alpha) \approx 0.10$ 、 $0.10(1+\alpha) \approx 0.10$ は使わないと考えましょう。

§ 5. 緩衝液

これまで、様々な電離平衡を見てきました。

最初にお話したように、電離平衡では弱酸・弱塩基についてがほとんどです。

たとえば、酢酸の電離平衡のように。



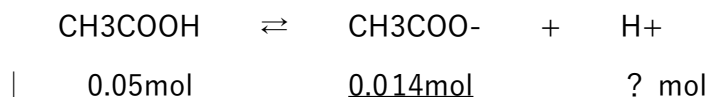
そして、今までは、酢酸の初期値(たとえば、 0.05mol/L)と電離定数(たとえば、 $2.8 \times 10^{-5}\text{mol/L}$)が与えられていて、これを用いて電離度 α 、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ 、 pH を求めていました。

つまり、フローチャートは次のようになっていました。

注目してほしいのは、これまでは変化前の CH_3COO^- が 0mol だったということです。

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+$	H^+
変化前	0.05mol		<u>0mol</u>		0mol
変化	$-0.05\alpha\text{mol}$		$+0.05\alpha\text{mol}$		$+0.05\alpha\text{mol}$
変化後	$0.05\alpha\text{mol}$		$0.05\alpha\text{mol}$		$0.05\alpha\text{mol}$

一方、これから勉強していく緩衝液というのは、変化前にもCH₃COO⁻が存在している状況を想定しています。たとえば、CH₃COOHが0.05mol、CH₃COO⁻が0.014mol含まれている水溶液について考える、というようにです。



このように、CH₃COOHとCH₃COO⁻が一定量含まれている液体を緩衝液といい、緩衝液の問題では、変化前からCH₃COOHだけでなく、CH₃COO⁻が一定量含まれている状態を想定して問題が始まります。

緩衝液の出題パターンは大きく分けて3つ。順に説明していきます。

§5-1. もっとも簡単な問題

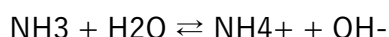
具体的な問題を取り上げて説明していきます。

* * *

問題. 1.0L中に、酢酸0.25mol、酢酸ナトリウム0.070molを含む水溶液について、酢酸の電離定数を、 $K_a=2.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ として、この水溶液の[H⁺]とpHを求めよ。

* * *

まず、緩衝液で使う電離平衡の式は今までと変わりません。つまり、



これらの電離平衡を使うということを頭に入れておいてください。

今までと考えることはほとんど変わらないのです。

さて、今回は、すでに平衡状態になっている水溶液において、酢酸0.25mol、酢酸ナトリウム0.070molということです。

※緩衝液のところで酢酸ナトリウムCH₃COONaが出てきたら、それはCH₃COO-のことだと頭の中で変換してください。もはや、問題文中で

酢酸ナトリウム → CH₃COO-

と書き直してもいいです。なぜなら酢酸ナトリウムCH₃COONaは、

CH₃COONa → CH₃COO- + Na+

と完全に電離するから。理屈はともかく、CH₃COONaはCH₃COO-のことだと思ってください。

ということで、すでに平衡状態になっている水溶液においてCH₃COOHが0.25mol、CH₃COO-が0.070mol含まれているということがわかっているようです。なので、これをフローチャートに書き込みましょう。

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO-	+	H+
変化後	0.05mol		<u>0.014mol</u>		? mol

※すでに平衡に達している水溶液を対象としているので「変化後」としています。

さて、CH₃COOH ⇌ CH₃COO- + H+ という平衡が成り立っているときは、

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 2.8 \times 10^{-5}$$

という関係を満たしているのです。ここに先ほどの値を代入すれば[H+]が求まりそうです。1L中で考えていたので、次のように単位をmol/Lに変え、

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO-	+	H+
変化後	0.05mol/L		<u>0.014mol/L</u>		x mol/L

代入すると、

$$\frac{0.014 \cdot x}{0.05} = 2.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 1.0 \times 10^{-4}$$

となります。こうして[H+]が求まりました。よって、pH=4となりますね。

では類題を解いてみましょう。上記の流れに沿って解いてみてください。

問題. 100mL中に、酢酸0.050mol、酢酸ナトリウム0.014molを含む水溶液について、この水溶液の[H+]を答えよ。酢酸の電離定数 $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ とする。

答え. $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$

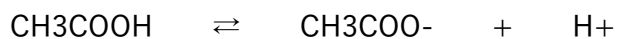
§ 5-2. 緩衝液に酸（または塩基）を加えてpHがどうなるかを問う

2つ目のパターンは、緩衝液に酸（または塩基）を加える問題。こちらも具体的な問題を見ていきましょう。

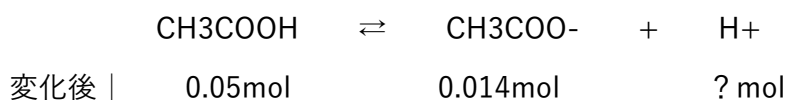
問題. 100mL中に、酢酸0.050mol、酢酸ナトリウム0.014molを含む水溶液について、次の問いに答えよ。ただし、酢酸の電離定数 $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ とする。

- (1) この水溶液のpHを答えよ。
- (2) この水溶液に0.50mol/Lの塩酸を1.0mL加えると、pHはいくらになるか？
- (3) この水溶液と同じpHを示す希塩酸100mLに、0.50mol/Lの塩酸を1.0mL加えると、pHはいくらになるか？ $\log_{10} 5.1 = 0.71$

答え. (1)緩衝液で考えるべき平衡式は今までと変わらず、次のようなものでしたね。まずはこれを書き出すことがとても重要です。あとはこの3つの値がどのようになるのかを考えていけばいいだけなので。



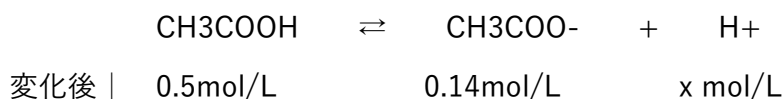
さて、問題文から、CH₃COOHが0.05mol、CH₃COO⁻が0.014molで平衡に達しているとのこと。つまり、



だということがわかります。平衡状態なので次の式を満たしています。

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.8 \times 10^{-5}$$

ということで、ここに代入すればよいのです。ただし単位をmol/Lに直してあげておくのを忘れずに。100mL中 (=0.1L中) で考えていたので、0.1Lで割ってあげると、



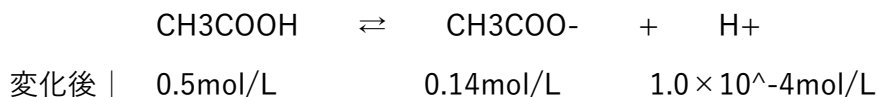
となりますね。よって、

$$\frac{0.14 \cdot x}{0.5} = 2.8 \times 10^{-5}$$

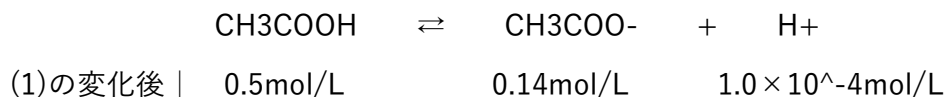
$$\therefore x = 1.0 \times 10^{-4}$$

となり、[H⁺]=1.0×10⁻⁴(mol/L)であることがわかります。ということは、pH=4.0ですね。

フローチャートも、次のようになります。



(2) ここからが、このパターンの問題に特徴的なところですので、しっかりついてきてください。
 まず、問題文中に「0.50mol/Lの塩酸を1.0mL加える」とありますが、加える前の水溶液はどのような状態になっているのでしょうか？ (1)から、

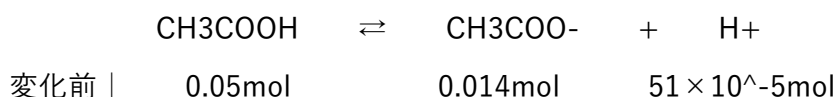


だということがわかりました。単位がmol/Lですが、フローチャートを使って考えるときは、いつもmolに直すのがルールです。今は100mL中 (=0.1L中) で考えているので、0.1Lをかけると、



ということがわかります。こうして準備が整いました。

ここに「0.50mol/Lの塩酸を1.0mL加える」、つまり $5.0 \times 10^{-4}\text{mol}$ を加えるということなので、素直に加えます。すると、



となります。これが「変化前」に該当します。なぜ「変化前」なのかというと、何かを加えたら平衡が変わるはずだから。ルシャトリエの法則のところでやりましたね。

ではどのように変化するかというと、 H^+ を急激にバーッと増やしたのだから、 H^+ が減る方向に移るはず。 H^+ が減るということは、 CH_3COO^- も一緒に減って、その分、 CH_3COOH が増えるという反応が進むはず。つまり、減った H^+ をxmolとすると、次のようなフローチャートが作れますね。

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化前	0.05mol		0.014mol		51 × 10 ⁻⁵ mol
変化	+x mol		-x mol		-x mol
変化後	0.05+x mol		0.014-x mol		51 × 10 ⁻⁵ -x mol

ここで、xというのは、51 × 10⁻⁵ molからいくらか減る分ですので、0 ~ 51 × 10⁻⁵ molの間の値になります。つまり、これほど小さい値なので、0.05+x mol ≒ 0.05mol, 0.014-x mol ≒ 0.014mol とするのです。

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化前	0.05mol		0.014mol		51 × 10 ⁻⁵ mol
変化	+x mol		-x mol		-x mol
変化後	0.05mol		0.014mol		51 × 10 ⁻⁵ -x mol

ここがちょっと気持ち悪いかもしれませんね。Hだけが51 × 10⁻⁵ molにして、他の物質は変化前と変わっていないのですから。しかし、それでいいのです。

※以前も、 $\alpha \ll 1$ のときは $1 - \alpha \approx 1$, $1 + \alpha \approx 1$ としましたね。そのときと同様の気持ち悪さが残ると思いますが、結局、0.05molにとっても0.014molにとっても51 × 10⁻⁵molなど、足しても引いても取るに足らない量なのですが、0molにとっては51 × 10⁻⁵molがあるかないかは雲泥の差。「1を100にすることは簡単だが、0から1を生み出すのは難しい」と言いますが、それと同じです。

こうして「変化後」を求めることができました。変化後は平衡状態になっているので、

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 2.8 \times 10^{-5}$$

を満たしています。ここに代入するために単位をmol/Lに直すと次のようになるので、

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化後	0.5mol		0.14mol		51 × 10 ⁻⁴ -10x mol

これを代入すると、

$$\frac{0.14(51 \times 10^{-4} - 10x)}{0.5} = 2.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 5.0 \times 10^{-4}$$

となります。よって、 $[H^+]$ を求めると、

$$[H^+] = 51 \times 10^{-4} - 10x = 51 \times 10^{-4} - 50 \times 10^{-4} = 1.0 \times 10^{-4}$$

となります。よって、 $pH=4$

※このように、緩衝液に実際に塩酸HClを加えてみましたが、 pH は加える前と変わらず4でした。不思議ですが、このように緩衝液の場合、少量の酸・塩基を加えたくらいでは pH はほとんど変化しないのです。

(3) (2)では緩衝液に塩酸を加えていましたが、(3)では緩衝液ではない水溶液に塩酸を加えてみた場合の実験です。このとき、 pH はどのようなになるのでしょうか？

「希塩酸100mLに、0.50mol/Lの塩酸を1.0mL加えた」ので、フローチャートは次のようになりますね。

H^+

変化前 | $1.0 \times 10^{-5} \text{mol}$

変化 | $+5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$

変化後 | $5.1 \times 10^{-4} \text{mol}$

溶液全体の体積は、100mLに1mLを足したので101mLです。よって、

$$[H^+] = 5.1 \times 10^{-4} \div (0.101) \div 5.1 \times 10^{-3}$$

$$\therefore pH = -\log_{10} 5.1 \times 10^{-3} = 3 - 0.71 = 2.91$$

さて、この結果を(2)と比較してみると、

(3)では、0.50mol/Lの塩酸を1mL加えると、 $pH=2.91$ と高くなったのに対し、

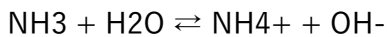
(2)では、0.50mol/Lの塩酸を1mL加えても $pH=4$ のまま変わりませんでした。

これが緩衝液のスゴイところなのです。緩衝液は少量の酸・塩基を加えても pH は大きく変わりません。それを、今回問題が証明しました。以上の流れはとても重要なので、きちんと頭にいれましょう。

では、類題を解いてみましょう。

* * *

問題. アンモニアは水に溶けて次のように電離し、アルカリ性を示す。



この電離平衡における電離定数 K_b の値を $2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ として、 0.10mol/L のアンモニア水
100mLに塩化アンモニウムの固体0.010molを加えた水溶液のpHを求めよ。水のイオン積
 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ 、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$

答え. まずはフローチャートを書きましょう。「 0.10mol/L のアンモニア水100mLに塩化アンモニウムの固体0.010molを加えた水溶液」とあるので、これを書き込みます。

ポイントは「塩化アンモニウム NH_4Cl と言われたら、それは NH_4^+ のことだ」ということ。

「酢酸ナトリウム CH_3COONa と言われたら、それは CH_3COO^- のことだ」というのと同じです。

また、単位をmolにすることも忘れずに。すると、次のようになります。

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
変化前	0.01mol		-		0.01mol		0mol
変化							
変化後							

このあとも OH^- が0molのまま、ということは絶対にありません。生成する OH^- を $x \text{ mol}$ とすると、

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
変化前	0.01mol		-		0.01mol		0mol
変化	$-x \text{ mol}$		-		$+x \text{ mol}$		$+x \text{ mol}$
変化後							

となります。あとはただのたし算ですが、注意が必要なのは、生じる OH^- は非常に小さいことが予想される点です。なぜそう言えるかというと、電離定数に注目すると、

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^{-5}$$

というように、非常に小さな値になっているから。非常に小さいということは、分母が大きく、分子が小さい、ということです。

ということは、xの値は非常に小さいということになります。xの値が大きいときは、分母が小さく、分子が大きくなってしまふことを確認してください。

ということで、xが非常に小さいので、 $0.01-x \doteq 0.01$, $0.01+x \text{ mol} \doteq 0.01$ とします。

	NH ₃	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	NH ₄ ⁺	+	OH ⁻
変化前	0.01mol		-		0.01mol		0mol
変化	-x mol		-		+x mol		+x mol
変化後	0.01mol		-		0.01mol		x mol

あとはこれを、

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 2.0 \times 10^{-5}$$

に代入するために単位を揃えて、

	NH ₃	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	NH ₄ ⁺	+	OH ⁻
変化後	0.1mol/L		-		0.1mol/L		10x mol/L

これを代入すると、

$$\frac{0.1 \cdot 10x}{0.1} = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [OH^-] = 10x = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore pOH = 5 - 0.3 = 4.7$$

$$\therefore pH = 14 - 4.7 = 9.3$$

となります。

※このように、塩基を扱う問題でpHを問われたら次のような手順で解答するのが速いです。

- ① pOHを求める
- ② $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ をしてpHを求める

§ 5-3. ”中途半端な中和反応”のpHを問う

3つ目のパターンは、”中途半端な中和反応からはじめる”というもの。

例えば、次のような問題がそれに該当します。

問題. 0.1mol/Lの酢酸水溶液10.0mLに、0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液7.0mLを加えた。この水溶液のpHを小数第1位まで求めよ。ただし、酢酸の電離定数 $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ とする。
 $\log_{10} 1.17 = 0.068$

答え.

まず問題を見たときに気づかなければならないことは「0.10mol/Lの酢酸水溶液が10.0mLあったとしたら、それを完全に中和させるには0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液は10.0mL必要ははずだ」ということです。しかし、今回は7.0mLしか加えなかったのです。

これを指して”中途半端な中和反応”と呼んでいます。このような中途半端な中和反応をすると、水溶液中はどのような状態になっているのでしょうか？

それを知るためには、フローチャートを書けばいいですね。まずは、酢酸と水酸化ナトリウムの反応について。単位はもちろんmol。

	CH ₃ COOH	+	NaOH	⇌	CH ₃ COONa	+	H ₂ O
変化前	$1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$		$7.0 \times 10^{-4} \text{mol}$		0mol		—
変化	$-7.0 \times 10^{-4} \text{mol}$		$-7.0 \times 10^{-4} \text{mol}$		$+7.0 \times 10^{-4} \text{mol}$		—
変化後	$3.0 \times 10^{-4} \text{mol}$		0mol		$7.0 \times 10^{-4} \text{mol}$		—

このように、CH₃COOHが $3.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、CH₃COONaが $7.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 存在している、ということがわかりました。これは、緩衝液になっているということですね。

こうして生成されたCH₃COOHとCH₃COONaは、あくまで中和反応が終了した時点の状態についてです。つまり、平衡状態に達したあとはどうなっているかについては言及されていないのです。

では、CH₃COOHとCH₃COONaが平衡に達した状態では、どのようになっているのでしょうか？
それを知るためには、フローチャートを書けばいいのでしたね。

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化前	3.0 × 10 ⁻⁴ mol		7.0 × 10 ⁻⁴ mol		0 mol
変化	-x mol		+x mol		+x mol
変化後	3.0 × 10 ⁻⁴ - x mol		7.0 × 10 ⁻⁴ + x mol		x mol

ここで考えるのは「3.0 × 10⁻⁴ - xを3.0 × 10⁻⁴に近似できないか？」「7.0 × 10⁻⁴ + xを7.0 × 10⁻⁴に近似できないか？」ですが、そのときに参考になるのが、平衡定数です。

CH₃COOHとCH₃COO⁻は

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 2.8 \times 10^{-5}$$

を満たしています。ここに代入するために単位をmol/Lに変える必要があります。溶液全体は17mLなので、0.017Lで割ると、

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化後	3.0 × 10 ⁻⁴ - x / 0.017 mol		7.0 × 10 ⁻⁴ + x / 0.017 mol		x / 0.017 mol

もしもxが10⁻⁷オーダーだったたら、桁だけみると、両辺の桁があります。だとすると、
「3.0 × 10⁻⁴ - xを3.0 × 10⁻⁴に近似できる」「7.0 × 10⁻⁴ + xを7.0 × 10⁻⁴に近似できる」としてよいでしょう。ということで、

	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻	+	H ⁺
変化後	3.0 × 10 ⁻⁴ / 0.017 mol/L		7.0 × 10 ⁻⁴ / 0.017 mol/L		x / 0.017 mol/L

となります。あとはこれを代入して、

$$\frac{\frac{7.0 \times 10^{-4}}{0.017} \cdot \frac{x}{0.017}}{\frac{3.0 \times 10^{-4}}{0.017}} = 2.8 \times 10^{-5}$$

⇔

$$\frac{7.0 \times 10^{-4} x}{3.0 \times 10^{-4}} = 2.8 \times 10^{-5} \cdot 0.017$$

⇔

$$\therefore x = 2.0 \times 10^{-7}$$

よって、 $[H^+] = 2.0 \times 10^{-7} \div 0.017 = 1.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

となります。ゆえに、

$$pH = -\log_{10} 1.17 \times 10^{-5} = 4.9$$

となるのです。

以上の流れをまとめると、

- ① "中途半端な中和反応"についてフローチャートを書く
- ② CH_3COOH と CH_3COO^- が平衡状態になっているので平衡定数の式に代入する
- ③ ②の際、 CH_3COOH と CH_3COO^- について近似できないか確認する
- ④ 上記を元に、 $[H^+]$ やpHを求めることができる

ということになります。では、類題を解いてみましょう。

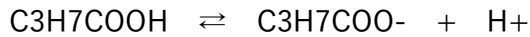
問題. 酪酸 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ は電離定数 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の弱酸である。0.16mol/Lの酪酸水溶液50mLに0.25mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。滴下量が次の値のとき、溶液のpHはいくらか。小数第1位まで求めよ。ただし、 $\log_{10} 4 = 0.60$ は用いてよい。

(1)0mL (2)16mL

答え.(1)

0mLのときのpHとはつまり、0.16mol/Lの酪酸水溶液のpHを求めよ（ただし、電離定数 1.6×10^{-5} mol/L）ということです、これは「§ 3. 電離平衡」でやった方法で進めればいいですね。

平衡の式は、

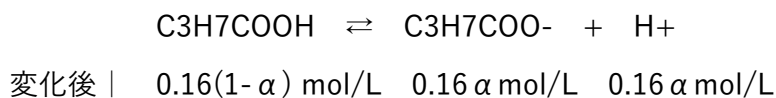


で、これについてフローチャートを書きます。

酪酸は0.16mol/Lで、容積は50mLなので0.050Lをかけると、

	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	$+$	H^+
変化前	$8.0 \times 10^{-3} \text{mol}$		0mol		0mol
変化	$-8.0 \times 10^{-3} \alpha \text{mol}$		$+8.0 \times 10^{-3} \alpha \text{mol}$		$+0.16 \alpha \text{mol}$
変化後	$8.0 \times 10^{-3}(1 - \alpha) \text{mol}$		$8.0 \times 10^{-3} \alpha \text{mol}$		$8.0 \times 10^{-3} \alpha \text{mol}$

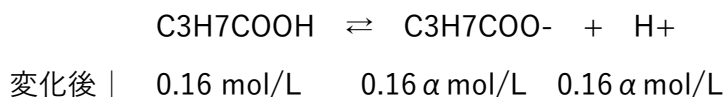
となります。次に考えるのは、 $1 - \alpha \approx 1$ にしてよいかということですが、それを確認するためには電離定数 1.6×10^{-5} mol/Lとの兼ね合いになります。電離平衡の式に代入するために、単位をmol/Lにすると、0.050Lについて考えていたので、



となります。よって、

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} = 1.6 \times 10^{-5}$$

を満たすには、 α が 10^{-2} オーダーにならないといけません。ということは、 $1 - \alpha \approx 1$ としてもよいことがわかります。よって、



となり、これを平衡定数の式に代入すると、

$$\frac{[C_3H_7COO^-][H^+]}{[C_3H_7COOH]} = 1.6 \times 10^{-5}$$

$\Leftrightarrow$

$$\frac{0.16\alpha \cdot 0.16\alpha}{0.16} = 1.6 \times 10^{-5}$$

$\Leftrightarrow$

$$\alpha^2 = 1.0 \times 10^{-4}$$

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

となります。こうして電離度 α が求まりました。これを代入して、

$$[H^+] = 0.16\alpha = 0.16 \times 10^{-2} = 1.6 \times 10^{-4}$$

$$\therefore pH = -\log_{10} 1.6 \times 10^{-4} = 4 - \log_{10} 1.6 = 4 - 0.2 = 3.8$$

となります。できましたでしょうか？ やり方を忘れていた人は§3を復習しましょう。

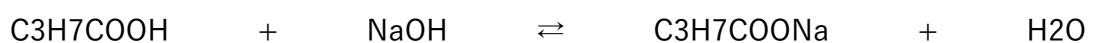
(2)

完全に中和させるには、水酸化ナトリウム水溶液をどれくらい滴下しなければならないでしょうか？ それは、

$$0.16 \text{ mol/L} \times 50 \text{ mL} = 0.25 \times x (\text{mL}) \quad \therefore x = 32 \text{ mL}$$

です。ということは、(2)では”中途半端な中和反応”を行っているということになります。では、これまで通りの解き方に従ってやっていきましょう。

まずは中和反応についてのフローチャートを書くのでしたね。



変化前	$8.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	$4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	0mol	—
変化	$-4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	$-4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	$+ 4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	—
変化後	$4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	0mol	$4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$	—

こうしてできた CH_3COOH と CH_3COO^- ですが、これが平衡になったらどうなるかはフローチャートを作ることわかります。

	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	$+$	H^+
変化前	$4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$		$4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$		0mol
変化	$-x \text{ mol}$		$+x \text{ mol}$		$+x \text{ mol}$
変化後	$4.0 \times 10^{-3} - x \text{ mol}$		$4.0 \times 10^{-3} + x \text{ mol}$		$x \text{ mol}$

次に近似できないかを考えるわけですが、それを知るためには単位をmol/Lにする必要があります。今、溶液全体は $50\text{mL} + 16\text{mL} = 66\text{mL}$ なので、全体を 0.066L で割ると、

	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	$+$	H^+
変化後	$(4.0 \times 10^{-3} - x)/0.066 \text{ mol/L}$		$(4.0 \times 10^{-3} + x)/0.066 \text{ mol/L}$		$x/0.066 \text{ mol/L}$

となります。これが、平衡定数の式

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} = 1.6 \times 10^{-5}$$

を満たすためには、 x は 1.0×10^{-7} オーダーではないといけなことがわかります（代入してみればわかります）。ということは近似することができて、フローチャートは、

	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	$+$	H^+
変化後	$4.0 \times 10^{-3}/0.066 \text{ mol/L}$		$4.0 \times 10^{-3}/0.066 \text{ mol/L}$		$x/0.066 \text{ mol/L}$

となります。これを平衡定数の式に代入すると、

$$\frac{\frac{4.0 \times 10^{-3}}{0.066} \cdot \frac{x}{0.066}}{\frac{4.0 \times 10^{-3}}{0.066}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

⇔

$$\frac{x}{0.066} = 1.6 \times 10^{-5}$$

となります。よって、

$$pH = -\log_{10} 1.6 \times 10^{-6} = 6 - 2\log_{10} 4 = 4.8$$

が答えです。

* * *

§ 5-4. 塩のpHを問う

先ほどは”中途半端な中和反応”によって生成された緩衝液のpHを求めました。

次は、”完全な中和反応”によって生成された溶液のpHの求め方について触れます。

当然ですが、強酸・強塩基の完全な中和反応で生成される溶液のpHは7です。

しかし、酢酸と水酸化ナトリウムのような弱酸・強塩基の中和反応では中和反応の完了後では弱塩基性になりますし、塩化アンモニウムと塩酸のような強酸・弱塩基の中和反応では中和反応の完了後では弱酸性になります。

では、これらがどれくらいのpHになるのでしょうか？

「§ 5-3. ”中途半端な中和反応”を問う」とほとんど同じ考えでできます。

* * *

問題. 0.40mol/Lの酢酸水溶液100mLと0.40mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100mLを反応させたあとの水溶液のpHを求めよ。ただし、酢酸の電離定数を $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、水のイオン積を $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。

答え.「§5-3.”中途半端な中和反応”を問う」と同じく、まずは中和反応のフローチャートを作りましょう。しつこいですが、単位はmolで。

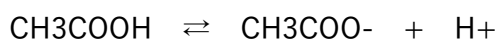
	CH ₃ COOH	+	NaOH	⇌	CH ₃ COONa	+	H ₂ O
変化前	4.0 × 10 ⁻² mol		4.0 × 10 ⁻² mol		0mol		—
変化	-4.0 × 10 ⁻² mol		-4.0 × 10 ⁻² mol		+ 4.0 × 10 ⁻² mol		—
変化後	0mol		0mol		4.0 × 10 ⁻² mol		—

こうして、CH₃COO⁻が4.0 × 10⁻²mol存在することがわかりました。

では、これを手始めとして、どのように平衡状態になっているのでしょうか？

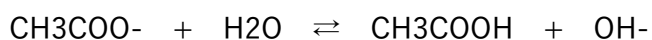
ここからがこの手の問題の一番のポイントです。

今までは、平衡と言ったら次のような平衡を考えていました。



これは、「CH₃COO⁻とH⁺が反応してCH₃COOHができたり、CH₃COOHがCH₃COO⁻とH⁺に電離したりして平衡状態になっている」ということを意味しています。

しかし、今は、CH₃COO⁻が水の中に存在しているだけなので、CH₃COO⁻とH⁺が存在するくらい、H⁺というのは存在していません。ということで、次のような平衡になっています。



塩だけが水中に存在する場合は、この平衡が成り立っているということを頭に入れておかなければなりません。では、どのように平衡になっているかを知るためにフローチャートを書きます。

	CH ₃ COO ⁻	+	H ₂ O	⇌	CH ₃ COOH	+	OH ⁻
変化前	4.0 × 10 ⁻² mol	—			0mol		0mol
変化	-x mol	—			+x mol		+x mol
変化後	4.0 × 10 ⁻² -x mol	—			x mol		x mol

さて、ここで、 $4.0 \times 10^{-2} - x$ molを近似できるか考えるのが定石でした。

しかし、この平衡状態における平衡定数は与えられていませんね。

$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = ?$$

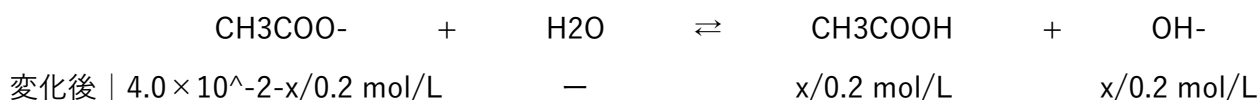
これさえわかっているならば、今まで通りの方法でできたのですが・・・。

ここで朗報。実はこの平衡定数は、与えられた「酢酸の平衡定数Ka」と「水のイオン積」がわかっているならば求められるのです。それは、次のように・・・。

$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} \cdot [H^+][OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}} = 5.0 \times 10^{-10}$$

では、これを用いて近似できるかどうかの確認をしましょう（みなさんお気づきのように、できるものがほとんどなのですが）。

まずは、単位をmol/Lに直します。全体の容積が200mLなので、0.2Lでわって、



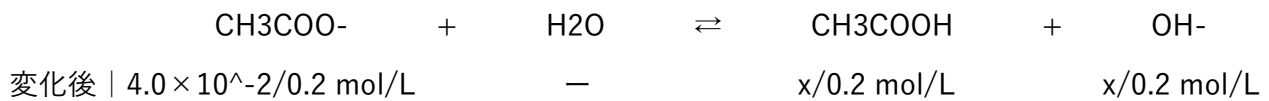
となります。よって、

$$\frac{\frac{x}{0.2} \cdot \frac{x}{0.2}}{\frac{4.0 \times 10^{-2} - x}{0.2}} = 5.0 \times 10^{-10}$$

⇔

$$\frac{x^2}{4.0 \times 10^{-2} - x} = 1.0 \times 10^{-10}$$

となります。ということは、 x は 1.0×10^{-6} オーダーでなくてはならないということです、 $4.0 \times 10^{-2} - x \doteq 4.0 \times 10^{-2}$ に近似できるということになります。よって、フローチャートは、



となり、これを平衡定数に代入すると、

$$\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.0 \times 10^{-10}$$

⇔

$$\frac{\frac{x}{0.2} \cdot \frac{x}{0.2}}{\frac{4.0 \times 10^{-2}}{0.2}} = 5.0 \times 10^{-10}$$

⇔

$$x^2 = 4.0 \times 10^{-12}$$

$$\therefore x = 2.0 \times 10^{-6}$$

となります。よって、

$$[OH^-] = \frac{2.0 \times 10^{-6}}{0.2} = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = 5$$

となるので、pH=14-5=9

が答えになります。

類題も解いてみましょう。

問題1. 0.20mol/LのCH₃COONa水溶液のpHを求めよ。ただし、酢酸CH₃COOHの電離定数をKa=2.0 × 10⁻⁵mol/L、水のイオン積Kw=[H⁺][OH⁻]=1.0 × 10⁻¹⁴(mol/L)²とする。

答え. 9.0

問題2. 酢酸の電離定数を $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ として、 0.070 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液のpHを小数第1位まで求めよ。

答え. 8.7

問題3. 酪酸 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ は電離定数 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の弱酸である。 0.16 mol/L の酪酸水溶液 50 mL に 0.25 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。滴下量が次の値のとき、溶液のpHはいくらか。小数第1位まで求めよ。ただし、 $\sqrt{1.64} = 1.28$, $\log_{10} 1.28 = 0.11$, $\log_{10} 4 = 0.60$ は用いてよい。

(1) 32 mL (2) 40 mL

答え. (1) 8.9 (2) 12.3

※(2)については応用問題。過剰に NaOH を加えたときのpHを求められていますが、考え方は今まで通りです。挑戦してみてください。

* * *

§ 6. 溶解度積

水中に存在できるイオンの量は決まっています。一定量以上のイオンを水中に存在させようとすると、余分なものはすべて固体として析出してしまいます。そして、結局、水中に存在できるイオンの量は一定量以内に収まるのです。

では、水中に存在できるイオンの量は、どのように決まっているのでしょうか？

例えば、 Ag^+ と Cl^- は、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

という関係が限界量です。では、次の問題を解いてみてください。

* * *

問題. 1Lの水溶液中に、 Ag^+ 、 Cl^- をそれぞれ次の物質を加えた。固体が析出するのは(1)～(4)のどの場合か？ 当てはまるものをすべて答えよ。ただし、塩化銀 AgCl の溶解度積は $1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ とする。

(1) $\text{Ag}^+ : 1.0 \times 10^{-6}$, $\text{Cl}^- : 1.0 \times 10^{-6}$

(2) $\text{Ag}^+ : 1.0 \times 10^{-4}$, $\text{Cl}^- : 1.0 \times 10^{-7}$

(3) $\text{Ag}^+ : 1.0 \times 10^{-3}$, $\text{Cl}^- : 1.0 \times 10^{-3}$

(4) $\text{Ag}^+ : 1.0 \times 10^{-3}$, $\text{Cl}^- : 1.0 \times 10^{-1}$

答え. $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}$ を超えるものは固体を析出します。その結果、水中に存在する Ag^+ 、 Cl^- が減り、結果、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}$ を満たす状態に落ち着くのです。

計算すると、(3)(4)がそれに該当するため、答えは(3)(4)となります。

このように、水中に存在できる Ag^+ と Cl^- の量は $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}$ というのが限界量となっており、これを超えて溶けることができません。もしもこれを超える量を水に溶かした場合は、水中に存在できない分が固体として析出し、やはり水中には $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}$ を満たす Ag^+ と Cl^- が存在している状態で落ち着きます。

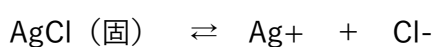
では、次の問題はどのように？

* * *

問題. ある温度で沈殿と平衡状態にある AgCl 水溶液中の $[\text{Ag}^+]$ は $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 、 $[\text{Cl}^-]$ は 1.7×10^{-6} であった。この温度での溶解度積 K_{sp} を求めよ。

答え.

このように、溶解度積を求めさせる問題が出題されることもあります。 AgCl については、



という平衡が成り立っているので、溶解度積 K_{sp} は、

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

で定義されます。沈殿と平衡状態にある溶液において $[Ag^+]$ は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $[Cl^-]$ は 1.7×10^{-6} だったということなので、

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

ということがわかります。

では、次の問題はどうか？

問題. 塩化銀の 25°C の溶解度は、 1.9×10^{-4} である。 25°C での塩化銀の溶解度積を求めよ。

$AgCl = 143$

答え.

このように、溶解度から溶解度積を求めさせる問題もよく出題されます。 $AgCl$ の溶解度積は、

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

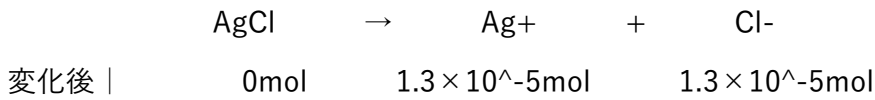
で定義されるので、これに代入する $[Ag^+]$, $[Cl^-]$ を求めたらよいのです。

溶解度が 1.9×10^{-4} であるということは、 100g の水に $AgCl$ が $1.9 \times 10^{-4}\text{g}$ 溶けるということ。つまり、 $1.9 \times 10^{-4} \div 143 = 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$ の $AgCl$ が溶けるということです。これをフローチャートにすると、

	$AgCl$	$\rightarrow$	Ag^+	$+$	Cl^-
変化前	$1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$		0 mol		0 mol
変化	$-1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$		$+1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$		$+1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$
変化後	0 mol		$1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$		$1.3 \times 10^{-6} \text{ mol}$

となります。このように、AgClは溶けているので、すべてAg⁺とCl⁻になります。

単位をmol/Lに直すと、水が100gということは、容積は100mLなので、0.1Lで割ると、



となります。これを溶解度積 $K_{sp}=[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ に代入すると、

$$K_{sp}=1.3 \times 10^{-5} \cdot 1.3 \times 10^{-5} \doteq 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

となります。

類題を解きましょう。

問題1. 硫酸バリウムの飽和水溶液100mL中には硫酸バリウムが $2.33 \times 10^{-4} \text{g}$ 溶解している。このとき、硫酸バリウムの溶解度積 K_{sp} はいくらか？

答え. $1.00 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$

問題2. クロム酸銀AgSO₄の溶解度を 3.32×10^{-3} として、クロム酸銀の溶解度積を求めよ。

答え. $4.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$

このようにして溶解度がわかると「あとどれくらい加えたら、固体が析出するか」を予測することができます。例えば、次のような問題はよく出題されます。

問題. $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の硝酸銀水溶液100mLに塩化ナトリウム（固）を少しずつ加えたとき、沈殿が生じるのは何mgより多く加えたときか？ AgCl の溶解度積は $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ とする。
 $\text{NaCl}=58.5$

答え.

AgCl の溶解度積が与えられているので、注目すべきは Ag^+ と Cl^- であることはわかりますね。

問題文中に与えられているのは硝酸銀 AgNO_3 と塩化ナトリウム NaCl ですので、「硝酸銀 AgNO_3 は Ag^+ を意味していて」「塩化ナトリウム NaCl は Cl^- を意味している」と考えればよいです。

ということで、問題文を言い換えると、

「問題. $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ の Ag^+ が含まれた水溶液100mLに、 Cl^- を少しずつ加えたとき」

となります。 Ag^+ が $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ であることはすでに決まっているので、 Cl^- は $1.7 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 加えると沈殿が生じることがわかります。今考えているのは、100mLの水溶液です。よって、 $1.7 \times 10^{-7} \text{mol/L} \times 0.1 \text{L} = 1.7 \times 10^{-8} \text{mol}$ の Cl^- が水溶液中にあると沈殿が生じるということです。では、どれだけの NaCl を加えたら、 $1.7 \times 10^{-8} \text{mol}$ の Cl^- を作ることができるのでしょうか？

これは簡単ですね。 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ というように、1molの NaCl から1molの Cl^- が生成するので、 NaCl も $1.7 \times 10^{-8} \text{mol}$ だけ加えなくてはならないということ。以上から、

$$58.5 \times 1.7 \times 10^{-8} \div 1.0 \times 10^{-6} \text{g}$$

となりますので、答えは、 $1.0 \times 10^{-3} \text{mg}$

では、類題を解きましょう。

問題1. 0.050mol/L の硫酸1Lに、硫酸バリウムは最大何gまで溶解するか？ 硫酸バリウムの溶解度積は $1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ として答えよ。

答え. $4.66 \times 10^{-7} \text{g}$

問題2. 塩化銀AgClの溶解度積は $1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ 、クロム酸銀Ag₂CrO₄の溶解度積は $1.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ である。 $\sqrt{5}=2.24$

- (1) pH=5.0の塩酸100mLに塩化銀は何g溶けるか？
(2) 塩化物イオンとクロム酸イオンをそれぞれ0.010mol/L含む混合溶液100mLに、0.010mol/Lの硝酸銀水溶液を滴下したとき、最初に生じる沈殿の化学式を記せ。また、それは硝酸銀水溶液を何mLより多く滴下したときか？

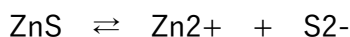
答え. (1) $8.9 \times 10^{-5} \text{g}$ (2) AgCl, $1.0 \times 10^{-4} \text{mL}$

問題3. 硫化水素の電離平衡は、 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ と表され、温度を一定に保ってpHを調整すると、電離平衡は移動する。

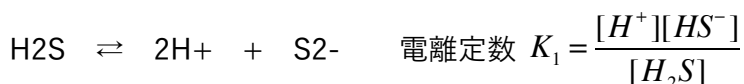
- (1) pH=1.0にすると、硫化物イオンのモル濃度はいくらになるか。ただし、硫化水素H₂Sは飽和していて、その濃度は0.10mol/Lである。また、硫化水素の電離定数を $9.6 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$ とする。
(2) Cu²⁺を0.010mol/L、Fe²⁺を0.060mol/L含む水溶液のpHを1.0に調整し、硫化水素を通じて飽和させたとき、Cu²⁺、Fe²⁺のどちらが沈殿するか。CuS、FeSの溶解度積をそれぞれ 6.0×10^{-36} 、 $6.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ とする。
(3) (4)で沈殿しなかった金属イオンを沈殿させるには、硫化物イオンのモル濃度を何mol/Lより大きくすればよいか。

答え. (1) $9.6 \times 10^{-21} \text{mol/L}$ (2) Cu²⁺ (3) $1.0 \times 10^{-16} \text{mol/L}$

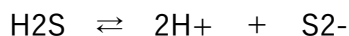
問題4. 硫化亜鉛ZnSは水溶液中でわずかに溶けて、次式の平衡となる。



実験中、温度は一定で、溶解度積K_{sp}は $1.0 \times 10^{-24} (\text{mol/L})^2$ であった。また、硫化水素H₂Sは水に溶け2段階に電離する。



ここで、 $K=K_1 \cdot K_2$ と定義すると $K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ となるが、これは便宜上、



の平衡定数を表す量になる。今ここで、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ の Zn^{2+} を含む水溶液に H_2S を通じたとき、以下の(1), (2)に答えよ。ただし、水溶液中の $[\text{H}_2\text{S}]$ は常に 0.10 mol/L とし、水溶液の体積は H_2S を通じても変わらないものとする。また、実験は温度一定で行い ZnS の溶解度積 K_{sp} は $1.0 \times 10^{-24} (\text{mol/L})^2$ 、 H_2S の平衡定数 K は $1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$ とする。

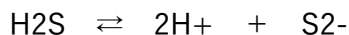
(1) 水溶液のpHを何未満とすれば ZnS の沈殿が生じないか。

(2) 水溶液のpHが7の場合、 ZnS の沈殿が生じた。 H_2S を通じたあとの水溶液中の Zn^{2+} の濃度を有効数字2桁で求めよ。

答え.

(1)考えることはいつも同じ。「 ZnS の沈殿が生じないか？」と聞かれているので、 $[\text{Zn}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ さえわかれば答えは出ます。すでに問題文中には $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ と与えられているので、 $[\text{S}^{2-}]$ が $1.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ になったら沈殿が生じます。

では、 $[\text{S}^{2-}]$ が $1.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ 未満であるためにはどうしたら良いのでしょうか？ 問題文には「pHを何未満とすれば」と書いてありますが、確かにpHを変えると $[\text{S}^{2-}]$ は変わります。注目すべきは、問題文中に登場しているもう一つの平衡



です。この平衡は、電離定数 $K = 1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2$ ということから、

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.0 \times 10^{-22}$$

という関係を満たしていることがわかります。 $[\text{H}_2\text{S}]$ は常に 0.10 mol/L だということは問題文中で与えられているので、 $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-17} \text{ mol}$ を代入すれば、このときに $[\text{H}^+]$ がいくらなのかがわかります。ということで、これらを代入すると、

$$\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot 1.0 \times 10^{-17}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-22}$$

$\Leftrightarrow$

$$[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3}$$

となります。よって、pH=3.0となります。

(2)

今度は逆に、pH (= [H⁺]) がわかっている場合についてです。

[H⁺]がわかっていると[S²⁻]がわかり、それがわかると[Zn²⁺]がわかる、という順番で解くことができます。

pH=7.0なので、[H⁺]=1.0×10⁻⁷です。問題文中から[H₂S]は常に0.10なので、代入すると、

$$\frac{(1.0 \times 10^{-7})^2 \cdot [S^{2-}]}{0.10} = 1.0 \times 10^{-22}$$

⇔

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-9}$$

となります。ということは、Zn²⁺がどれだけ水中に存在しているかということ、溶解度積
K_{sp}=1.0×10⁻²⁴(mol/L)²であることから、

$$[Zn^{2+}] \cdot 1.0 \times 10^{-9} = 1.0 \times 10^{-24}$$

⇔

$$[Zn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-15}$$

となります。わかりましたでしょうか？

* * *

以上で、化学平衡に関する解説は終わりです。

どの問題もやり方が決まっていますので、解説通りにやって習得しましょう。

ここに掲載した問題ですべての出題パターンを網羅しているので、必ずできるようになっておくようにしてください。

《参考文献》

- ・ Excel 総合化学
- ・ リード α 化学
- ・ 重要問題集 化学
- ・ 理系標準問題集 化学
- ・ 化学の新演習