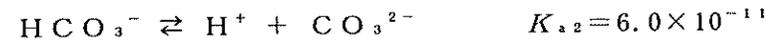
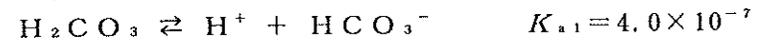


第三学年 理科O 冬期休暇課題

※ 以下の問題を解くにあたり、必要ならば、 $2=10^{0.30}$ 、 $3=10^{0.48}$ とせよ。

1 炭酸 H_2CO_3 は次のように2段階に解離し、それぞれの解離定数は以下のような値である。以下の問いに答えよ。



- (1) HCO_3^- の塩基解離定数を求めよ。
 (2) HCO_3^- の不均化反応($2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$)の平衡定数を求めよ。
 (3) HCO_3^- の酸解離定数、塩基解離定数、及び不均化反応の平衡定数を比較して、炭酸水素ナトリウム水溶液の水素イオン濃度を、 K_{a1} 、 K_{a2} を用いて表せ。また、pHの値を求めよ。

2 次の文を読み、後の問いに答えよ。

硫化水素は水溶液中で2段階の電離平衡を示す。



式①・②の平衡定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とすると、水溶液中での各成分のモル濃度を用いて表すと、

$$K_1 = (\text{ア}) \quad K_2 = (\text{イ})$$

いま、水溶液中に含まれる硫化水素全量の濃度を c mol/Lとすると、次の関係がある。

$$c = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

そこで、 c は $[\text{S}^{2-}]$ 、 K_1 、 K_2 、 $[\text{H}^+]$ を用いて表すと、次のようになる。

$$c = [\text{S}^{2-}] \times (\text{ウ}) \quad \dots \textcircled{3}$$

次に、沈殿生成反応について考える。硫酸銅(II)水溶液に硫化ナトリウム水溶液を加えていくと硫化銅(II)の黒色沈殿が生じるが、このものの溶解度積 K_{sp} は

$$K_{sp} = (\text{エ}) \quad \dots \textcircled{4}$$

と表せ、硫酸銅(II)水溶液に硫化ナトリウム水溶液を混合する場合、各成分のモル濃度を(エ)に代入して得られた値が、 K_{sp} の値より(オ)になると沈殿が生じることになる。

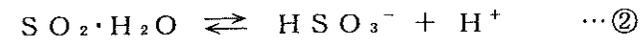
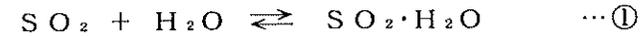
さて、金属イオンが溶けた、pHの異なる水溶液に硫化水素を通じた場合、式③・④を合わせて考えることにより、金属硫化物の沈殿が生じるかどうか判断できる。

式③において、 $K_1=9.6 \times 10^{-8}$ (mol/L)、 $K_2=1.3 \times 10^{-14}$ (mol/L)、 $c=1.0 \times 10^{-1}$ (mol/L)とする。 3.0×10^{-1} mol/L塩酸溶液中での $[\text{S}^{2-}]$ は(カ)mol/L、pH=11の水溶液中での $[\text{S}^{2-}]$ は(キ)mol/Lとなる。

問(A) 上文中の空欄(ア)～(オ)には適当な式または語句を、(カ)、(キ)には適当な数値を入れよ。

(B) 金属イオンが 1.0×10^{-2} mol/Lで溶けている、pHの異なる水溶液に硫化水素を通じ、 $c=1.0 \times 10^{-1}$ (mol/L)となる場合を考える。 3.0×10^{-1} mol/L塩酸溶液中では沈殿が生じず、pH=11の水溶液中では沈殿が生じる2価の金属硫化物(MS)の溶解度積の値の条件を記せ。 [神戸大・改]

3 火力発電所での石炭の完全燃焼による排出気体は、脱硫装置により硫黄酸化物の大部分が除去された後、大気中に放出される。放出された気体に残留した微量の二酸化硫黄は、大気中に含まれる少量の水滴に溶け込む。これが酸性雨の一員となっている。この状況が以下の平衡定数により表せるとする。



式①、②の平衡定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とし、次式で定義する。ここに、 p_{SO_2} は大気中の二酸化硫黄の分圧である。

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{p_{\text{SO}_2}} \quad \dots \textcircled{3}, \quad K_2 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \quad \dots \textcircled{4}$$

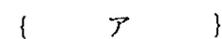
- (1) 水滴中の水素イオン濃度を算出する式を導出せよ。但し、水滴への溶解による大気中の二酸化硫黄の減少は無視できるものとする。
 (2) 脱硫装置で除去されずに大気中に放出された二酸化硫黄は拡散して薄まり、25℃でその分圧が 6.4×10^{-1} Paとなった。他の気体の影響がないものとして(1)で得られた式から、水滴のpHを求めよ。但し、 $K_1=1.25 \times 10^{-5}$ mol/(Pa·L)、 $K_2=1.25 \times 10^{-2}$ mol/Lとする。 [東京大・改]

4 次の{ }に適当な化学反応式や化学式、数式を、()には数値を記せ。

水を放置すると、空気中の二酸化炭素は吸収されて溶ける。溶けた二酸化炭素の一部は電離し、下の式①、②のように炭酸水素イオン、及び炭酸イオンを生じる。



これに炭酸カルシウムを入れると、次式の反応が起こり、炭酸カルシウムが溶ける。



この溶液を25℃で大気中に長時間放置すると、炭酸カルシウムはすべて溶けて平衡に達した。このとき、水中に存在する炭素を含む化合物及びイオンのうち、大気から吸収された二酸化炭素によるものの量を求めることにする。

水中の二酸化炭素の平衡濃度は、25℃で 1.2×10^{-5} mol/Lであり、式①、②それぞれの電離定数を K_1 、 K_2 、及び水のイオン積を K_w とし、 $K_1=4.4 \times 10^{-7}$ mol/L、 $K_2=4.7 \times 10^{-11}$ mol/Lとする。

この水溶液は電氣的に中性であるため、電荷均衡を考えると、

$$[\text{H}^+] + (\text{イ})[\text{Ca}^{2+}] = [\{\text{ウ}\}] + [\{\text{エ}\}] + (\text{オ})[\{\text{カ}\}] \quad \dots \textcircled{3}$$

そこで、平衡状態におけるカルシウムイオン濃度は、 K_1 、 K_2 、 K_w 、 $[\text{H}^+]$ 、及び $[\text{CO}_2]$ を用いて、次式で表すことができる。

$$[\text{Ca}^{2+}] = \{ \text{キ} \} \quad \dots \textcircled{4}$$

さらに、水中に存在する炭素を含む化合物及びイオンの全濃度 C_T は、次式で与えられる。

$$C_T = [\{\text{ク}\}] + [\{\text{エ}\}] + [\{\text{カ}\}] \quad \dots \textcircled{5}$$

さて、平衡に達したときの溶液のpHは8.0であった。以上の関係式を用いると、水中に存在する炭素を含む化合物及びイオンのうち、大気由来する量は、水1L当たり、(ケ)molとなる。 [京都大・改]

5 コハク酸 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ は2段階で電離する。第1段階の電離定数 K_1 は 6.3×10^{-5} mol/L、第2段階の電離定数 K_2 は 2.5×10^{-6} mol/Lである。いま、コハク酸水溶液をpH 5.0に調整する。電離していないコハク酸のモル濃度を1としたときの、1つのカルボキシ基 $-\text{COOH}$ の水素だけ電離したコハク酸、及び2つとも電離したコハク酸のモル濃度の比を記せ。 [大市大・改]