

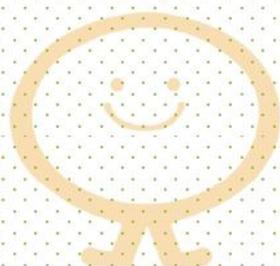
2 学期 期**末**試験 対策講習

中 3 甲陽物理化学②

本教材で扱う内容は

化学「溶解度積」「錯体と異性体」です。

重要な内容ですので必ず試験前に解き直しをしてください。



STUDY COLLABO.

～ 溶解度積 ～

○難溶性の溶解度積

$AB(\text{固}) \rightleftharpoons A^+ + B^-$ が成立するとき、

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB(\text{固})]} = K \text{ が成立}$$

$[AB(\text{固})]$ は、固体のモル濃度を表し、一定とみなせるから、これを K にまとめると、

$$[A^+][B^-] = [AB(\text{固})]K = K_{sp} \text{ (溶解度積 solubility product)}$$

例えば、純水に $AgCl$ の飽和溶液では、 $AgCl(\text{固}) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ より、

$$[Ag^+] = [Cl^-] \text{ かつ } [Ag^+][Cl^-] = K_{sp} \text{ が成立している。}$$

この $AgCl$ の飽和水溶液に塩化水素ガスを通じると、新たに $AgCl$ の沈殿が生成してくる。これは、共通イオン効果により、平衡が左へ移動したためである。

このため、 $AgCl$ の溶解度は減少し、 $[Ag^+] = [Cl^-]$ ではなくなり、 $[Ag^+] < [Cl^-]$ となる。しかし、 $AgCl$ の沈殿が存在する限り、その上澄み液は $AgCl$ に関する飽和溶液であって、常に $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ の関係は成立している。

(i) $[A^+][B^-] > K_{sp}$ のとき…沈殿を生成する。

(ii) $[A^+][B^-] \leq K_{sp}$ のとき…沈殿を生じない。

1 溶解度積に関する次の各問に答えよ。

(1) 塩化銀、クロム化銀の溶解度をそれぞれ $a(\text{mol/L})$ 、 $b(\text{mol/L})$ とする。それぞれの溶解度積を単位とともに記せ。

(2)(a) 硫化水素の酸解離定数は以下の通りである。



硫化水素飽和溶液における H^+ 、 HS^- 、 S^{2-} それぞれの濃度を記せ。

(b) $[Ni^{2+}] = 3.0 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$ の溶液に硫化水素を飽和させる。 Ni^{2+} を 99% 以上除くには、 pH をいくらより大きく或いは小さくしなければならないか。有効数字 2 桁で記せ。

但し、硫化ニッケルの溶解度積は $3.0 \times 10^{-19} (\text{mol}^2/\text{L}^2)$ とし、硫化水素の溶解度に変化はないものとする。

2 次の文中の()内に適当な語句, 化学式または数値を入れ, 後の問いに答えよ。

中心原子(イオン)に分子やイオンのような(1)が(2)結合してできたものを, 一般に(3)と呼んでいる。(3)において, 中心原子に(2)結合している(1)の数は, その中心原子の種類によって決まり, また, その数によって(3)全体の形状が決まる。例えば, (2)数が 2 の場合は(4)形, 4 の場合は, 一般には(5)形, 特別の場合として(6)形, 6 の場合は(7)形である。

いま, (2)数が 6 の場合を考える。中心原子を M, (1)を a, b, …で表すと, $[Ma_2b_4]$ に(8)種類, $[Ma_3b_3]$ に(9)種類存在する。これらは一般に(10)と呼ばれる。

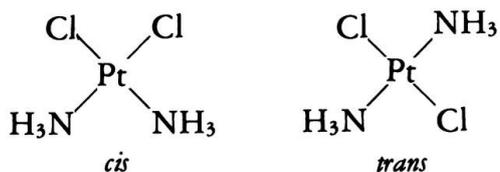
次に, $[Mabcdef]$ を考える。これには(11)種類の立体異性体が存在するが, これらは 2 つずつペアにすることができる。このペアを互いに(12)という。(12)ではない立体異性体は(13)と呼ばれる。

(2)数が 4 の場合の立体異性体を見ると, (5)形, (6)形どちらも $[Ma_4]$ や $[Mab_3]$ は(14)種類であるが, $[Ma_2b_2]$ は, (5)形では(15)種類, (6)形では(16)種類生じる。また, (12)があるのは(17)形の方で, そのときの化学式は, M と a, b, …を用いて表すと, (18)となる。

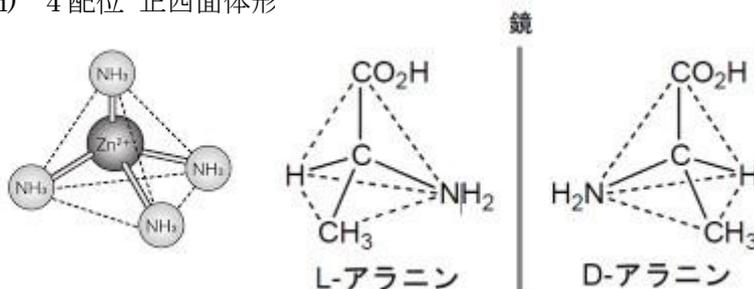
問 $[Ma_2b_4]$ 及び $[Ma_3b_3]$ それぞれについて, (10)を区別する命名法とその定義を記せ。

<参考図>

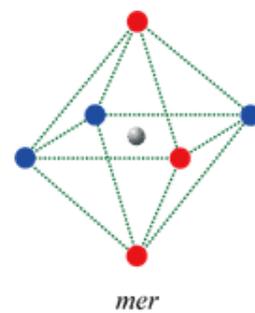
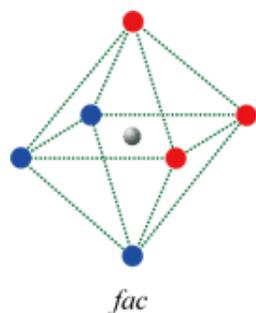
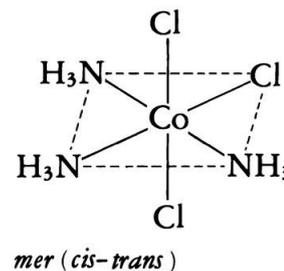
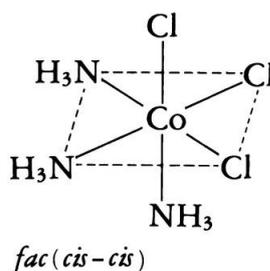
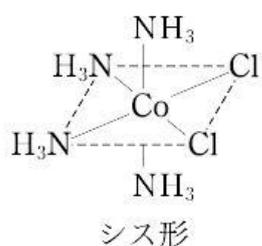
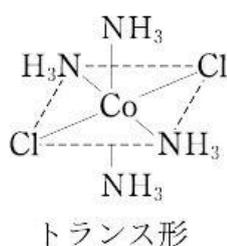
(i) 4 配位 正方形



(ii) 4 配位 正四面体形



(iii) 6 配位



解答&解説

- 1 (1) 塩化銀： $a^2(\text{mol}^2/\text{L}^2)$ 、クロム酸銀： $4b^3(\text{mol}^3/\text{L}^3)$
 (2) (a) H^+ ： $1.0 \times 10^{-4}(\text{mol}/\text{L})$ 、 HS^- ： $1.0 \times 10^{-4}(\text{mol}/\text{L})$ 、 S^{2-} ： $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol}/\text{L})$
 (b) 4.5 より大きい

<解説>

(2)

- (a) 最初の $[\text{H}_2\text{S}]$ は $0.10\text{mol}/\text{L}$ なので、右図のような状況になる。

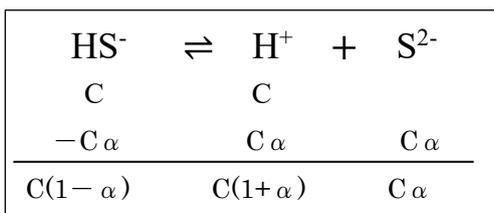
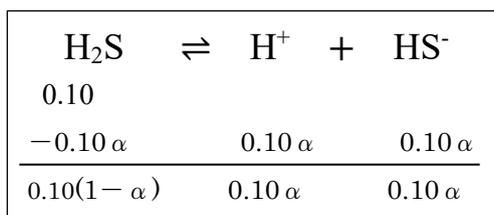
$$\text{よって、} K_1 = \frac{0.10\alpha \times 0.10\alpha}{0.10(1-\alpha)} = \frac{0.10\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha \doteq 0 \text{ より、} 1-\alpha \doteq 1 \text{ としてよく、} 0.10\alpha^2 = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\text{よって } \alpha = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-1}}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ より、} [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 0.10\alpha = 1.0 \times 10^{-4} (=C \text{ とする})$$

また、2式目に関しては右図のような状況になる。

$$\text{よって、} K_2 = \frac{C(1+\alpha) \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha}$$



$$\alpha \doteq 0 \text{ より、} 1-\alpha \doteq 1, 1+\alpha \doteq 1 \text{ としてよく、} [\text{S}^{2-}] = C\alpha = K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

2

- 1: 配位子 2: 配位 3: 錯体 4: 直線 5: 正四面体 6: 正方 7: 正八面体 8: 2 9: 2
 10: 幾何異性体 11: 30 12: 鏡像異性体 13: ジアステレオマー 14: 1 15: 1 16: 2
 17: 正四面体 18: $[\text{Mabcd}]$

問 $[\text{Ma}_2\text{b}_4]$: a 同士が正八面体の边上にあればシス体, 対角線上にあればトランス体

$[\text{Ma}_3\text{b}_3]$: a で正八面体の面を作れば *fac*-体, 対角線を含めば *mer*-体