

高3 化学総合 S・SA～春期第5回～〈解答〉◆溶解平衡◆

〈予習問題〉

【1】

〈解答〉

- (1) 1.0×10^{-1} mol/L (2) $[\text{Zn}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-5}$ mol/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L
 (3) 3.4×10^{-26} mol/L $< [\text{S}^{2-}] < 1.6 \times 10^{-22}$ mol/L (4) ZnS, PbS

〈解説〉

$$(1) K = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad K' = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{より}$$

$$KK' = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad [\text{H}^+]^2 = \frac{[\text{H}_2\text{S}]KK'}{[\text{S}^{2-}]}$$

したがって、硫化水素の飽和溶液において、

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{1.0 \times 10^{-1} \times 9.1 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{-12}}{[\text{S}^{2-}]} \doteq \frac{1.0 \times 10^{-22}}{[\text{S}^{2-}]} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-18} \text{ mol/L にするには, } [\text{H}^+]^2 = \frac{1.0 \times 10^{-20}}{1.0 \times 10^{-18}}$$

$$\text{よって, } [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ [mol/L]}$$

- (2) H_2S を通じた後も $[\text{Zn}^{2+}]$ および $[\text{Fe}^{2+}]$ が変化しないとすると、イオン濃度の積は
 $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 10^{-19} = 1.0 \times 10^{-21} \text{ [mol}^2/\text{L}^2] \quad \dots \textcircled{2}$

この値は ZnS の溶解度積より大きい。実際にはイオン濃度の積は溶解度積より大きくなれないので、ZnS が沈殿し、 Zn^{2+} の濃度は次のようになる。

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-24} \text{ [mol}^2/\text{L}^2]$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.0 \times 10^{-19}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

また、②の値は FeS の溶解度積より小さいので、FeS は沈殿せず、 $[\text{Fe}^{2+}]$ は変化しない。

(3) もとの各金属イオン濃度(1.0×10^{-2} mol/L)と $[S^{2-}]$ の積が、溶解度積をこえるときに沈殿するから、PbSのみが沈殿する条件は

$$3.4 \times 10^{-28} < (1.0 \times 10^{-2}) \times [S^{2-}] < 1.6 \times 10^{-26}$$

したがって、 3.4×10^{-26} mol/L $< [S^{2-}] < 1.6 \times 10^{-22}$ mol/L

(4) ①より

$$[S^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-20}}{[H^+]^2} = \frac{1.0 \times 10^{-20}}{(5.0 \times 10^{-1})^2} = 4.0 \times 10^{-20} \text{ [mol/L]}$$

したがって、もとの各金属イオン濃度を $[M^{2+}]$ とすると

$$[M^{2+}][S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} \times 4.0 \times 10^{-20} = 4.0 \times 10^{-24} \text{ [mol}^2\text{/L}^2\text{]}$$

これはZnSおよびPbSの溶解度積より大きいので、ZnSおよびPbSが沈殿する。

【2】

<解答>

問1 ア 溶解度積 イ 共通イオン効果 ウ 黒
エ テトラアンミン亜鉛(II)イオン オ 白

問2 1.4×10^{-5} mol/L 問3 2.0×10^{-9} mol/L

問4 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$

問5 $[\text{Cu}^{2+}] = 6.5 \times 10^{-10}$ mol/L, $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-20}$ mol/L

問6 $[\text{S}^{2-}] = 2.0 \times 10^{-17}$ mol/L, $[\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-3}$ mol/L

問7 1.0×10^{-3} mol/L

<解説>

問2 Ag^+ , Cl^- がすべてAgClとなった後、 x mol/L溶解したとして

$$K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x \times x = 2.0 \times 10^{-10}$$

$$\text{より } x = \sqrt{2.0 \times 10^{-10}} = 1.41 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

問3 混合により濃度がうすまり、沈殿が生じていないと仮定すると、

$$[\text{Ag}^+] = 0.10 \text{ mol/L}, \quad [\text{Cl}^-] = 0.20 \text{ mol/L}$$

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.020 > K_{\text{AgCl}}$ より、沈殿が生じている。沈殿となり、減少した

$[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ を x mol/Lとすると、溶解平衡状態では

$[\text{Ag}^+] = 0.10 - x$ (mol/L), $[\text{Cl}^-] = 0.20 - x$ (mol/L)であり、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{AgCl}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ より}$$

$$(0.10 - x)(0.20 - x) = 2.0 \times 10^{-10}$$

$$\Leftrightarrow 0.020 - 0.30x + x^2 = 2.0 \times 10^{-10}$$

$$\Leftrightarrow 0.020 - 2.0 \times 10^{-10} - 0.30x + x^2 = 0$$

ここで、 $0.020 \gg 2.0 \times 10^{-10}$ なので、 $0.020 - 2.0 \times 10^{-10} \doteq 0.020$ とすると

$$0.020 - 0.30x + x^2 \doteq 0$$

$$\Leftrightarrow (0.10 - x)(0.20 - x) \doteq 0$$

$$\Leftrightarrow x \doteq 0.10, 0.20 \quad \text{ただし, } x < 0.1 \text{ より } x \doteq 0.10$$

このとき、 $[\text{Cl}^-] \doteq 0.20 - 0.10 = 0.10$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ に代入して, } [\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

問5 題意より, $[H^+] = 0.10 \text{ mol/L}$ で一定なので,

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{0.10^2[S^{2-}]}{0.10} = 1.0 \times 10^{-21} \text{ より}$$

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-20} \text{ (mol/L)}$$

CuS の沈殿が生じていないと仮定すると,

$[Cu^{2+}][S^{2-}] = 0.1 \times 1.0 \times 10^{-20} > K_{CuS}$ より仮定に誤りがあり沈殿は生じている。

$$K_{CuS} = [Cu^{2+}] \times 1.0 \times 10^{-20} = 6.5 \times 10^{-30}$$

$$[Cu^{2+}] = 6.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

問6 $K_{ZnS} = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 0.10 \times [S^{2-}] = 2.0 \times 10^{-18}$ より $[S^{2-}] = 2.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 \times 2.0 \times 10^{-17}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-21} \text{ より}$$

$$[H^+] = \sqrt{5} \times 10^{-3} = 2.24 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

問7 $K_{ZnS} = 0.10(1 - 0.80) \times [S^{2-}] = 2.0 \times 10^{-18}$ より

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

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 \times 1.0 \times 10^{-16}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-21} \text{ より}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

<補充問題>

【1】

<解答>

問1 $K=1.2 \times 10$

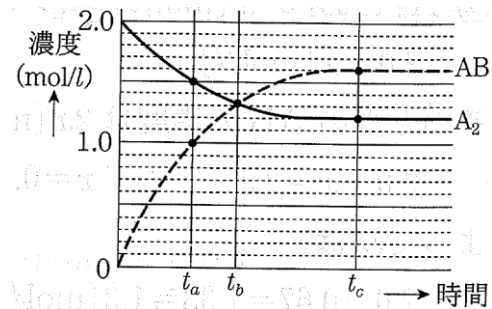
問2 (1) ア: 1.5 イ: 0.50 ウ: 1.3
 エ: 0.33 オ: 1.2 カ: 1.6

(2) 右図

問3 $A_2 : c$ $AB : f$

問4 299 kJ/mol

問5 a, c, d



<解説>

問1 各物質の反応前と平衡時の濃度の関係をまとめると、次のようになる。

	A_2	+	B_2	\rightleftharpoons	$2AB$
反応前 [mol/L]	2.0		1.0		0
変化量 [mol/L]	-0.814		-0.814		+0.814×2
平衡時 [mol/L]	1.186		0.186		1.628

$$K = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = \frac{(1.628)^2}{1.186 \times 0.186} \doteq 1.2 \times 10$$

問2 (ア) $2.0 - \frac{(1.0-0)}{2} = 1.5$ (イ) $1.0 - \frac{(1.0-0)}{2} = 0.50$

(ウ) A_2 と B_2 が x [mol/L] 減少したとすると、 A_2 の濃度は $2.0 - x$ [mol/L]

そのときの AB の濃度は $2x$ [mol/L] なので

$$2.0 - x = 2x \quad \text{より} \quad x \doteq 0.67 \text{ [mol/L]}$$

よって $2.0 - 0.67 \doteq 1.3$ [mol/L]

(エ) $1.0 - 0.67 = 0.33$ [mol/L]

(オ) 減少した B_2 の濃度は $1.0 - 0.19 = 0.81$ [mol/L]

ゆえに、 $2.0 - 0.81 \doteq 1.2$ [mol/L]

(カ) $0 + 0.81 \times 2 \doteq 1.6$ [mol/L]

(2) A_2 (実線) は時間 0 のとき 2.0 mol/L, それから減少して t_a で 1.5 mol/L, t_b で 1.3 mol/L, t_c 以降は平衡状態なので, 1.2 mol/L で一定となる。一方, AB (破線) は時間 0 のとき 0 mol/L, それから増加して t_a で 1.0 mol/L, t_b で 1.3 mol/L, t_c 以降は同じく平衡状態なので, 1.6 mol/L で一定となる。

問 3 A_2 と B_2 が x [mol/L] 減少し, AB が $2x$ [mol/L] 増加して平衡に達したとして, その関係をまとめると次のようになる。

	A_2	$+ B_2$	\rightleftharpoons	$2AB$
反応前 [mol/L]	1.0	1.0		0
変化量 [mol/L]	$-x$	$-x$		$+2x$
平衡時 [mol/L]	$1.0-x$	$1.0-x$		$2x$

$$K = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = \frac{(2x)^2}{(1.0-x)^2} \doteq 12 \quad \text{これより } x \doteq 0.63 \text{ [mol/L]}$$

よって, 平衡時の A_2 の濃度は $1.0 - 0.63 = 0.37$ [mol/L] でグラフは c, AB の濃度は $0.63 \times 2 \doteq 1.3$ [mol/L] でグラフは f となる。

問 4 A_2 , B_2 , AB の各エネルギーは,

右のようになる。

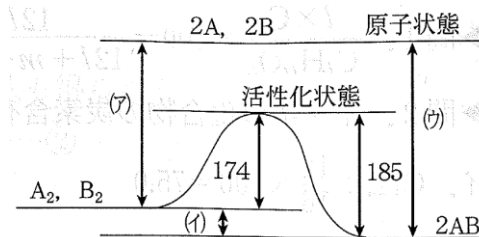
(ア) は $(A_2 \text{ の結合エネルギー}) \times 1$
 $+ (B_2 \text{ の結合エネルギー}) \times 1$
 $= 436 + 151 \text{ [kJ/mol]}$

(イ) は $A_2 + B_2 = 2AB + Q$ kJ

の反応熱 Q で $185 - 174 = 11 \text{ [kJ/mol]}$

(ウ) について, AB の結合エネルギーを x [kJ/mol]

とすると $2x = 436 + 151 + 11$ より $x = 299 \text{ [kJ/mol]}$



問 5

- b. 反応速度は, 一般に反応物の濃度が大きいほど大きくなる。一定容積の容器内で反応が進めば, 反応物の濃度は減少するので, 時間の経過とともに反応速度は減少する。
- e. 触媒には反応の活性化エネルギーを変える働きがある。正触媒は活性化エネルギーを小さくして, 正反応, 逆反応ともに速くする。よって平衡状態は変えないが, 平衡状態に達するまでの時間を短縮する。
- f. ル・シャトリエの原理により, 圧力を低くすると平衡は圧力を増加させる方向, すなわち気体分子の数が増加する方向へ移動する。この反応では, A_2 , B_2 , AB ともに気体であり, 左辺と右辺の気体分子の数が同じなので, 圧力を変化させても平衡の移動はない。

【2】

<解答>

- (1) 水和 (2) ア : $[M^+][X^{2-}]$ イ : $[M^{2+}][X^-]$ (3) c
 (4) AgCl (5) 1.8×10^{-3} mol/L (6) PbCrO₄ , 1.4×10^{-7} mol/L

<解説>

(4) (5)

表の K_{sp} のうち, a, b, は沈殿の色からそれぞれ PbCrO₄, Ag₂CrO₄ とわかるが, c, d, はどちらも白色なので, AgCl, PbCl₂ のいずれのものかわからない。そのため(B)の Cl⁻の濃度を 1.0×10^{-2} mol/L として, 滴下量 10 mL のときの濃度積を計算すると,

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-5} \times \frac{100}{101} \times 1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1.0}{101} \doteq 1.0 \times 10^{-9} \text{ [mol}^2\text{/L}^2\text{]}$$

この値は c の溶解度積より大きい。

$$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1.0 \times 10^{-7} \times \frac{100}{101} \times \left(1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1.0}{101}\right)^2 \doteq 1.0 \times 10^{-15} \text{ [mol}^3\text{/L}^3\text{]}$$

水溶液(B)の Cl⁻の濃度は, 実際には 1.0×10^{-2} mol/L 以下であるから, PbCl₂ は沈殿しない。一方 AgCl は Cl⁻の濃度がやや小さいときまで沈殿する。よって初めの白色沈殿は AgCl で, その溶解度積は 1.8×10^{-10} mol²/L² である。水溶液(B)の Cl⁻濃度を x [mol/L] とすると, 滴下量 10 mL の $[Ag^+][Cl^-]$ は,

$$1.0 \times 10^{-5} \times \frac{100}{101} \times x \times \frac{1.0}{101} = 1.8 \times 10^{-10} \quad \therefore x \doteq 1.8 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

(6) 沈殿は, Ag₂CrO₄ か PbCrO₄ である。Ag₂CrO₄ が沈殿するのに必要な Ag⁺の濃度を計算すると

$$[Ag^+]^2 = \frac{K_{sp}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{2.0 \times 10^{-6} \times \frac{15}{115}} \doteq 7.67 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}^2$$

$$[Ag^+] = 2.77 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

これは初めの(A)の Ag⁺の濃度より大きいので不適。

一方 PbCrO₄ の濃度積を計算すると

$$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \times \frac{100}{115} \times 2.0 \times 10^{-6} \times \frac{15}{115} \doteq 2.3 \times 10^{-14} \text{ [mol}^2\text{/L}^2\text{]}$$

これは PbCrO₄ の溶解度積をわずかに上回った値であり, 題意に適合する。よって沈殿は PbCrO₄ である。また, PbCrO₄ の飽和水溶液の濃度を y [mol/L] とすると,

$$[Pb^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = y \text{ [mol/L]} \text{ であるから,}$$

$$y^2 = 2.0 \times 10^{-14} \text{ [mol/L]}^2 \quad y \doteq 1.4 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$$

よって, 水 1 L に溶ける PbCrO₄ の物質量は 1.4×10^{-7} mol である。