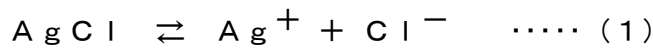
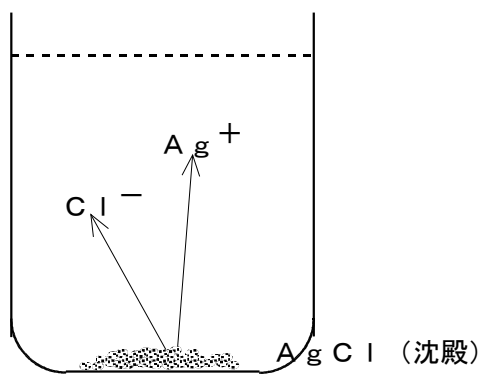


沈殿生成

(1) 溶解度積(solubility product)



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \cdots (2)$$

[問1] 水に難溶性の塩である塩化銀 (AgCl) の水への溶解は、次式で表される平衡反応である。



(a) この平衡反応から、平衡定数 K を表せ。

(b) $[\text{AgCl}] = 1$ であることを確認せよ。

(b) $[\text{AgCl}] = 1$ を利用して、溶解度積 K_{sp} を示せ。

$$\langle K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}, K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \rangle$$

[問2] 塩化銀 (AgCl) の溶解度積は 1.7×10^{-10} である。充分な量の塩化銀結晶をとって水に溶かした。水に溶けている銀イオン (Ag^+) と塩化物イオン (Cl^-) の濃度を求めよ。

$$\langle 1.3 \times 10^{-5} \text{mol/L}, 1.3 \times 10^{-5} \text{mol/L} \rangle$$

[問3] 臭化銀 (AgBr) の溶解度積は 4.1×10^{-13} である。充分な量の臭化銀結晶をとって水に溶かした。水に溶けている銀イオン (Ag^+) と臭化物イオン (Br^-) の濃度を求めよ。

$$\langle 6.4 \times 10^{-7} \text{mol/L}, 6.4 \times 10^{-7} \text{mol/L} \rangle$$

[問4] ヨウ化銀 (AgI) の溶解度積は 8.5×10^{-17} である。充分な量のヨウ化銀結晶をとって水に溶かした。水に溶けている銀イオン (Ag^+) とヨウ化物イオン (I^-) の濃度を求めよ。

$$\langle 9.2 \times 10^{-9} \text{mol/L}, 9.2 \times 10^{-9} \text{mol/L} \rangle$$

[補足1] 水に難溶性の塩

フッ化物 $\text{CaF}_2, \text{MgF}_2$

塩化物 $\text{AgCl}, \text{CuCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$

臭化物 $\text{AgBr}, \text{CuBr}, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{PbBr}_2$

ヨウ化物 $\text{AgI}, \text{CuI}, \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{PbI}_2$

水酸化物 $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2$

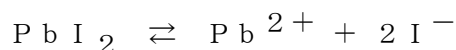
硫化物 $\text{Ag}_2\text{S}, \text{CdS}, \text{CuS}, \text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{HgS}, \text{NiS}, \text{PbS}, \text{SnS}, \text{ZnS}$

炭酸塩 $\text{CaCO}_3, \text{CdCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{CuCO}_3, \text{FeCO}_3, \text{NiCO}_3, \text{ZnCO}_3$

硫酸塩 $\text{BaSO}_4, \text{CaSO}_4, \text{PbSO}_4, \text{SrSO}_4$

シュウ酸塩 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{CdC}_2\text{O}_4, \text{MgC}_2\text{O}_4, \text{ZnC}_2\text{O}_4$

[問5] 水に難溶性の塩であるヨウ化鉛 (PbI_2) の水への溶解は、



で表される平衡反応である。

(a) この平衡反応から、平衡定数 K を表せ。

(b) $[\text{PbI}_2]=1$ であることを利用して、溶解度積 K_{sp} を示せ。

$$\langle K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}{[\text{PbI}_2]}, K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 \rangle$$

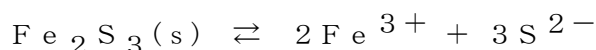
[問6] ヨウ化鉛 (PbI_2) の溶解度積は 8.7×10^{-9} である。充分な量のヨウ化鉛結晶をとって水に溶かした。水に溶けている鉛イオン (Pb^{2+}) とヨウ化物イオン (I^-) の濃度を求めよ。

$$\langle 1.3 \times 10^{-3} \text{mol/L}, 2.6 \times 10^{-3} \text{mol/L} \rangle$$

[問7] 硫化銀 (Ag_2S) の溶解度積は 1.0×10^{-51} である。充分な量の硫化銀結晶をとって水に溶かした。水に溶けている銀イオン (Ag^+) と硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を求めよ。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じた硫化物イオンが、硫化水素 (H_2S) に変化することはないものとする。

$$\langle 1.3 \times 10^{-17} \text{mol/L}, 6.3 \times 10^{-18} \text{mol/L} \rangle$$

[問8] 水に難溶性の塩である硫化鉄(III) (Fe_2S_3) の水への溶解は、



で表される平衡反応である。

(a) この平衡反応から、平衡定数 K を表せ。

(b) $[\text{Fe}_2\text{S}_3]=1$ であることを利用して、平衡定数 K_{sp} を表せ。

$$\langle K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3}{[\text{Fe}_2\text{S}_3]}, K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 \rangle$$

[問9] 硫化鉄(III) (Fe_2S_3) の溶解度積は 1.0×10^{-88} である。充分な量の硫化鉄(III)をとって水に溶かした。水に溶けている鉄(III)イオン (Fe^{3+}) と硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を求めよ。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じた硫化物イオンが、硫化水素 (H_2S) に変化することはないものとする。

$$\langle 2.0 \times 10^{-18} \text{mol/L}, 3.0 \times 10^{-18} \text{mol/L} \rangle$$

[問10] 硫化ビスマス (Bi_2S_3) の溶解度積は 1.6×10^{-72} である。充分な量の硫化ビスマスをとって水に溶かした。水に溶けているビスマスイオン (Bi^{3+}) と硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を求めよ。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じた硫化物イオンが、硫化水素 (H_2S) に変化することはないものとする。

$$\langle 3.4 \times 10^{-15} \text{mol/L}, 5.1 \times 10^{-15} \text{mol/L} \rangle$$

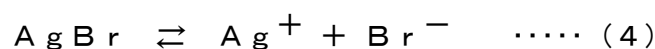
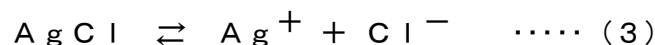
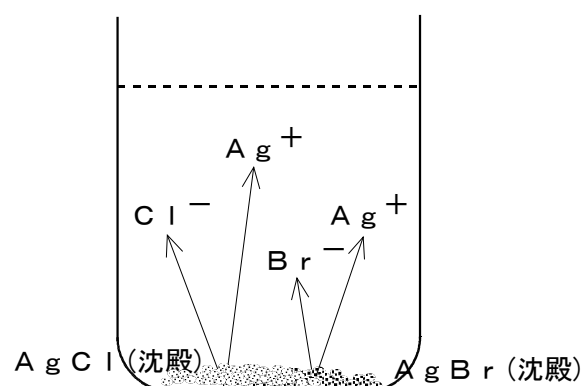
[問11] リン酸バリウム ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$) の溶解度積は 1.6×10^{-28} である。充分な量のリン酸バリウムをとって水に溶かした。水に溶けているバリウムイオン (Ba^{2+}) とリン酸イオン (PO_4^{3-}) の濃度を求めよ。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じたリン酸イオンが、 HPO_4^{2-} などに変化することはないものとする。

$$\langle 3.2 \times 10^{-6} \text{mol/L}, 2.2 \times 10^{-6} \text{mol/L} \rangle$$

[問12] リン酸亜鉛 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) の溶解度積は 9.1×10^{-33} である。充分な量のリン酸亜鉛をとって水に溶かした。水に溶けている亜鉛イオン (Zn^{2+}) とリン酸イオン (PO_4^{3-}) の濃度を求めよ。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じたリン酸イオンが、 HPO_4^{2-} などに変化することはないものとする。

$$\langle 4.6 \times 10^{-7} \text{mol/L}, 3.1 \times 10^{-7} \text{mol/L} \rangle$$

(2) 共通イオンの影響



[問13] 固体の塩化銀 (AgCl) と臭化銀 (AgBr) を水に入れたとき、水に溶解している銀イオン (Ag^+) の濃度、塩化物イオン (Cl^-) の濃度、臭化物イオン (Br^-) の濃度の間に成り立っている関係式を示せ。

$$\begin{aligned} \langle & K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (\text{塩化銀の溶解度積}), \\ & K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (\text{臭化銀の溶解度積}), \\ & [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] \quad (\text{陽イオンの総量と陰イオンの総量は等しい}) \rangle \end{aligned}$$

[問14] 充分な量の固体の塩化銀 (AgCl) と臭化銀 (AgBr) を水に溶かしたとき、それぞれのイオン濃度を求める。ただし、塩化銀の溶解度積は 1.7×10^{-10} 、臭化銀は 4.1×10^{-13} である。この溶液中の各イオンの濃度を、厳密な方法で解いてみる。塩化銀と臭化銀の溶解度積の比を取ると、

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

この関係から、臭化物イオンの濃度は、

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} \cdot [\text{Cl}^-]$$

である。この臭化物イオンの濃度を、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

に代入すると、

$$[\text{Ag}^+] = \left(1 + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} \right) [\text{Cl}^-]$$

である。これを、塩化銀の溶解度積

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

に代入すると、塩化物イオン (Cl^-) の濃度が得られる。塩化物イオン濃度を計算せよ。得られた塩化物イオン濃度を使って、銀イオン (Ag^+) と臭化物イオン (Br^-) の濃度を計算せよ。

$$\langle [\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{Br}^-] = 3.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \rangle$$

[問15] 充分な量の固体の塩化銀 (AgCl) と臭化銀 (AgBr) を水に溶かしたとき、それぞれのイオン濃度を求める。ただし、塩化銀の溶解度積は 1.7×10^{-10} 、臭化銀は 4.1×10^{-13} である。この溶液中の各イオンの濃度を、塩化銀は、臭化銀よりも溶け易いことを利用して、近似的に求めてみる。

最初に、溶け易い塩化銀のみが、溶解すると仮定する。そうすると、そのときの溶液の銀イオンと塩化物イオンの濃度が得られる。その後で、この銀イオン濃度と平衡状態になるまで、溶け難い臭化銀が溶け出すと考える。このとき、臭化銀が溶け出す濃度は小さいので、銀イオンの濃度は変化しないものとする。この方法で、それぞれのイオンの濃度を求めよ。

$$\langle [\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{Br}^-] = 3.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \rangle$$

[問16] 充分な量の固体のヨウ化銀 (AgI) とヨウ化銅(I) (CuI) を水に溶かした。ただし、ヨウ化銀の溶解度積は 8.5×10^{-17} 、ヨウ化銅(I)は 1.1×10^{-12} である。

(a) 厳密な解法を使って、銀イオン (Ag^+)、銅(I)イオン (Cu^+)、ヨウ化物イオン (I^-) の濃度を求めよ。

(b) ヨウ化銀が溶液中に単独にあるときのヨウ化物イオン濃度と、ヨウ化銅(I)が溶液中に単独にあるときのヨウ化物イオン濃度のいずれの方が大きいかを判定し、その結果を利用した近似的な解法で、銀イオン (Ag^+)、銅(I)イオン (Cu^+)、ヨウ化物イオン (I^-) の濃度を求めよ。

《 (a) $8.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (b) $8.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 》

[問17] 充分な量の固体の硫酸鉛 (PbSO_4) と硫酸ストロンチウム (SrSO_4) を水に溶かした。ただし、硫酸鉛の溶解度積は 1.8×10^{-8} 、硫酸ストロンチウムは 2.8×10^{-7} である。

(a) 厳密な解法を使って、鉛イオン (Pb^{2+})、ストロンチウムイオン (Sr^{2+})、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度を求めよ。

(b) 硫酸鉛が溶液中に単独にあるときの硫酸イオン濃度と、硫酸ストロンチウムが溶液中に単独にあるときの硫酸イオン濃度のいずれの方が大きいかを判定し、その結果を利用した近似的な解法で、鉛イオン (Pb^{2+})、ストロンチウムイオン (Sr^{2+})、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度を求めよ。

《 (a) $3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $5.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $5.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, (b) $3.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 》

[問18] 充分な量の固体のヨウ化銀 (AgI) とヨウ化鉛 (PbI_2) を水に溶かした。ただし、ヨウ化銀の溶解度積は 8.5×10^{-17} 、ヨウ化鉛の溶解度積は 8.7×10^{-9} である。

ヨウ化銀が溶液中に単独にあるときのヨウ化物イオン濃度と、ヨウ化鉛が溶液中に単独にあるときのヨウ化物イオン濃度のいずれの方が大きいかを判定し、その結果を利用した近似的な解法で、銀イオン (Ag^+)、鉛イオン (Pb^{2+})、ヨウ化物イオン (I^-) の濃度を求めよ。

《 $3.3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$, $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 》

[問19] 充分な量の固体の硫化鉄(II) (FeS) と硫化鉄(III) (Fe_2S_3) を水に溶かした。ただし、硫化鉄(II)の溶解度積は 3.2×10^{-19} であり、硫化鉄(III)の溶解度積は 1.0×10^{-88} である。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じた硫化物イオンが、硫化水素 (H_2S) に変化することはないものとする。

硫化鉄(II)が溶液中に単独にあるときの硫化物イオン濃度と、硫化鉄(III)が溶液中に単独にあるときの硫化物イオン濃度のいずれの方が大きいかを判定し、その結果を利用した近似的な解法で、鉄(II)イオン (Fe^{2+})、鉄(III)イオン (Fe^{3+})、硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を求めよ。

《 $5.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, $7.4 \times 10^{-31} \text{ mol/L}$, $5.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 》

[問20] 充分な量の固体のシュウ酸銀 ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) とシュウ酸鉛 (PbC_2O_4) を水に溶かした。

銀イオン (Ag^+)、鉛イオン (Pb^{2+})、シュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) の濃度を求めよ。ただし、シュウ酸銀の溶解度積は 1.1×10^{-11} であり、シュウ酸鉛の溶解度積は 2.8×10^{-11} である。ただし、この溶液はアルカリ性であって、溶解により生じたシュウ酸イオンが、シュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) に変化することはないものとする。

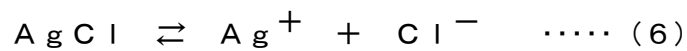
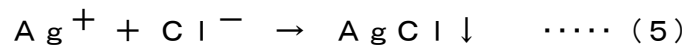
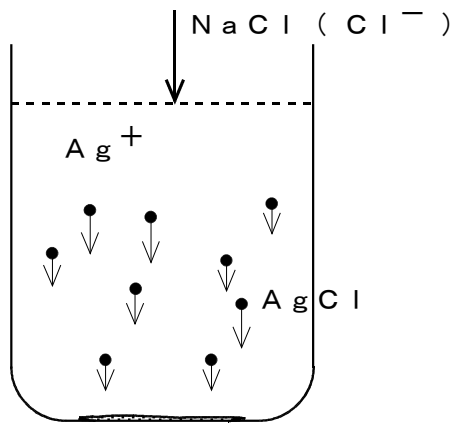
《 $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 》

[問21] 充分な量の固体の水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) と炭酸カルシウム (CaCO_3) を、中性の水に溶かした。

カルシウムイオン (Ca^{2+}) と炭酸イオン (CO_3^{2-}) の濃度と、この溶液の pH を求めよ。ただし、水酸化カルシウムの溶解度積は 5.0×10^{-8} であり、炭酸カルシウムの溶解度積は 4.8×10^{-9} である。

《 $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 11.67$ 》

(3) イオンの添加



[問22] 塩化銀の溶解度積は 1.7×10^{-10} である。 0.1 mol/L の濃度の硝酸銀溶液 100 mL に 0.1 mol/L の塩化ナトリウム溶液を 1.0 mL 加えた。

- (a) 混合直後の（沈殿が生じていないと仮定した状態での） Ag^+ イオンの濃度を求めよ。
 (b) 混合直後の（沈殿が生じていないと仮定した状態での） Cl^- イオンの濃度を求めよ。
 (c) Cl^- イオンの濃度は、 Ag^+ イオンの濃度よりも低い。したがって、平衡状態では、 Cl^- イオンがほとんどなくなるまで沈殿してしまう。同じ分だけ、 Ag^+ イオンも AgCl として沈殿する。平衡状態での Ag^+ イオンの濃度を求めよ。
 (d) 平衡状態での Cl^- イオンの濃度を求めよ。

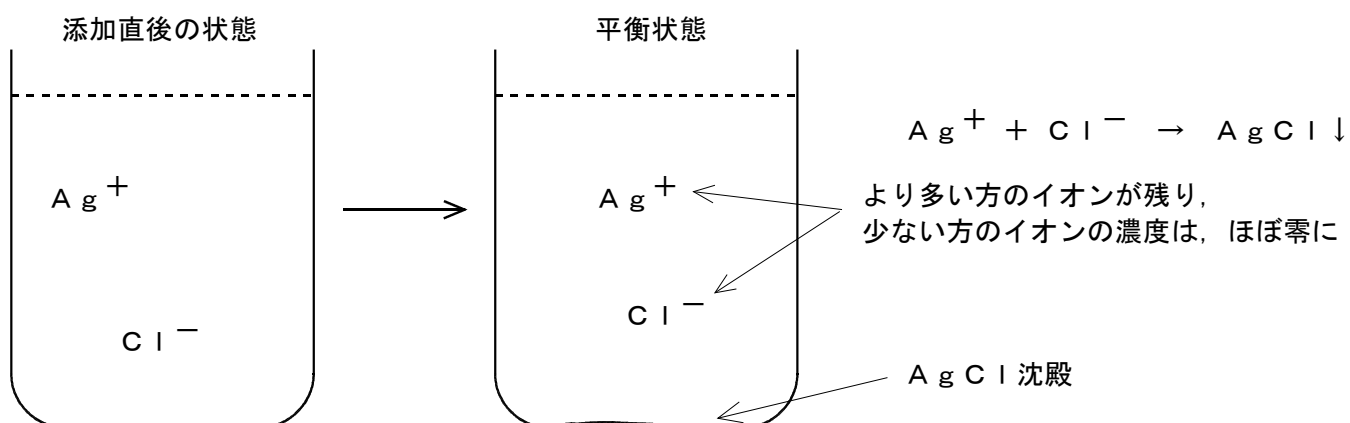
《 0.09901 mol/L , 0.00099 mol/L , 0.09802 mol/L , $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 》

[問23] 硫酸バリウム (BaSO_4) の溶解度積は 9.9×10^{-11} である。 $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ の濃度の塩化バリウム 100 mL に、 0.1 mol/L の濃度の硫酸溶液を加えていった。

- (a) 硫酸溶液をある量まで添加したとき、 Ba^{2+} イオンの濃度を、硫酸溶液の添加量の関数として表せ。
 (b) 硫酸溶液をある量まで添加したとき、 SO_4^{2-} イオンの濃度を、硫酸溶液の添加量の関数として表せ。
 (c) 硫酸バリウムの溶解度積と、硫酸バリウムの沈殿が生じ始める瞬間の硫酸溶液の添加量との関係を示せ。
 (d) 硫酸溶液を添加していった、 Ba^{2+} イオンの濃度と SO_4^{2-} イオンの濃度が、硫酸バリウムの溶解度積を越えた瞬間、硫酸バリウムの沈殿が生じ始める。硫酸バリウムの沈殿が生じ始めるときの硫酸溶液の添加量を求めよ。

《 12.5 mL 》

[問24] 塩化銀 (AgCl) の溶解度積は 1.7×10^{-10} である。 0.1 mol/L の濃度の塩化ナトリウム (NaCl) 溶液 25.0 mL に、 0.1 mol/L の硝酸銀 (AgNO_3) 溶液をビュレットを使って加えた。



- (a) 硝酸銀溶液を 10.0 mL 添加した場合、添加直後の（塩化銀として沈殿が生成していないときの） Ag^+ イオンと

Cl^- イオンの濃度は,

$$[\text{Ag}^+] = 0.0286 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.0714 \text{ mol/L}$$

である。

平衡状態では、濃度の小さい Ag^+ イオンが、ほぼ零の濃度になるまで沈殿する。その同じ分 (0.0286 mol/L) だけ、 Cl^- イオンも沈殿する。したがって、平衡状態での Cl^- イオン濃度は,

$$[\text{Cl}^-] = 0.0429 \text{ mol/L}$$

となる。 Ag^+ イオンの濃度は,

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

から求まる。このときの Ag^+ イオン濃度を求めよ。

(b) 硝酸銀溶液をつぎに示す量だけ添加したとき、その溶液中の銀イオンの濃度を求めよ。

(i) 20.0 mL

(ii) 24.0 mL

(iii) 24.9 mL

(c) 硝酸銀溶液を25.0 mL添加した場合,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

である。溶液中の銀イオンの濃度を求めよ。

(d) 硝酸銀溶液をつぎに示す量だけ添加したとき、その溶液中の銀イオンの濃度を求めよ。

(i) 25.1 mL

(ii) 26.0 mL

(iii) 30.0 mL

(e) 横軸に硝酸銀溶液の添加量 [mL] , 縦軸に銀イオンの濃度 [mol/L] をとって、グラフを描け。

《 (a) $4.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, (b) $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $8.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $8.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,

(c) $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, (d) $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $9.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 》

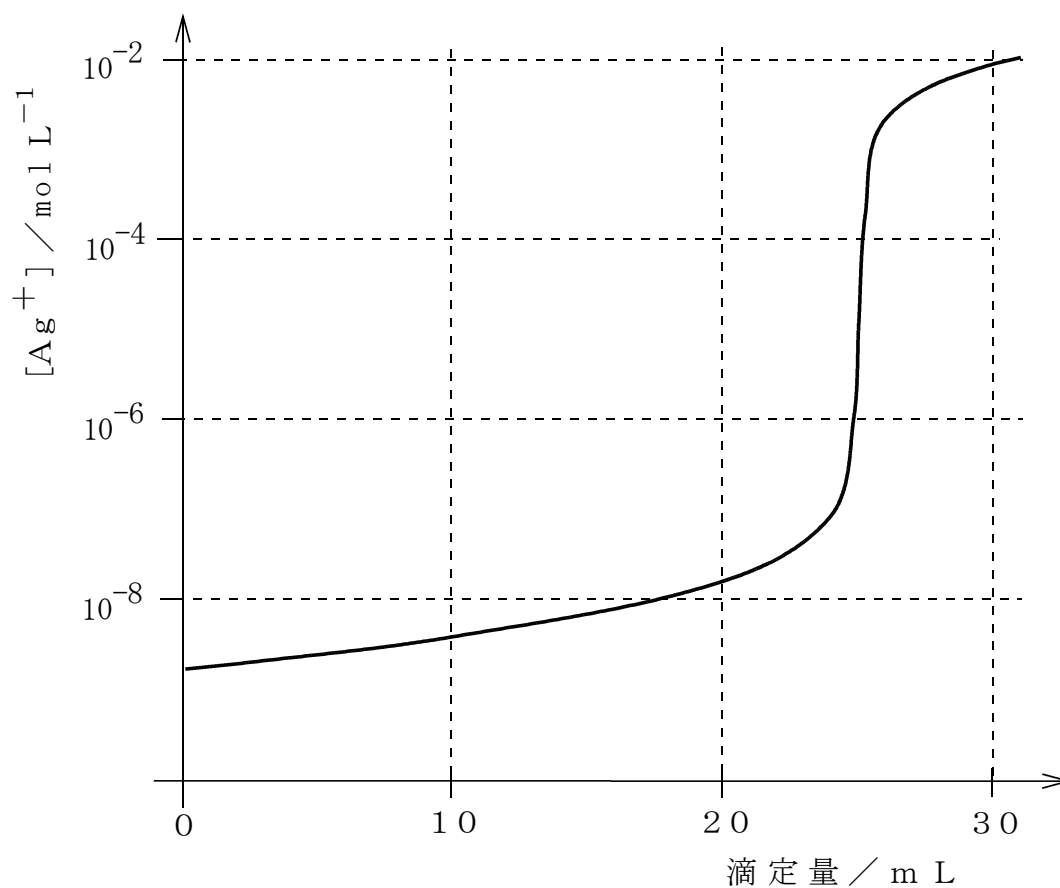
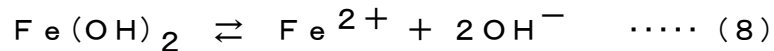


図1. 硝酸銀の滴定量に対する銀イオン濃度

(4) 水素イオンの影響

(a) 水酸化物沈殿



$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \cdots (9)$$

[問25] 十分な量の硫酸鉄(II) (FeSO_4) を水に溶かした溶液のpHを8.0にしたとき、この溶液中の Fe^{2+} の濃度を求めよ。ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 2.0×10^{-15} である。 《 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 》

[問26] 硫酸鉄(II) (FeSO_4) を、あるpHの水に溶かした。この溶液中の Fe^{2+} の濃度が 0.10mol/L であったとき、この溶液のpHを示せ。ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 2.0×10^{-15} である。 《 $\text{pH}=7.2$ 》

[問27] 0.01mol の硫酸鉄(II) (FeSO_4) を 100mL の水に溶かした。この溶液のpHを1~12の範囲で変えたとき、溶液中に存在する Fe^{2+} の濃度を求めよ。ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 2.0×10^{-15} である。

[問28] 十分な量の塩化鉄(III) (FeCl_3) を水に溶かした溶液のpHを8.0にしたとき、この溶液中の Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は 4.0×10^{-38} である。 《 $4.0 \times 10^{-20} \text{mol/L}$ 》

[問29] 塩化鉄(III) (FeCl_3) を、あるpHの水に溶かした。この溶液中の Fe^{3+} の濃度が 0.1mol/L であったとき、この溶液のpHを示せ。ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は 4.0×10^{-38} である。 《 $\text{pH}=1.9$ 》

[問30] 0.01mol の塩化鉄(III) (FeCl_3) を 100mL の水に溶かした。この溶液のpHを1~12の範囲で変えたとき、溶液中に存在する Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は 4.0×10^{-38} である。

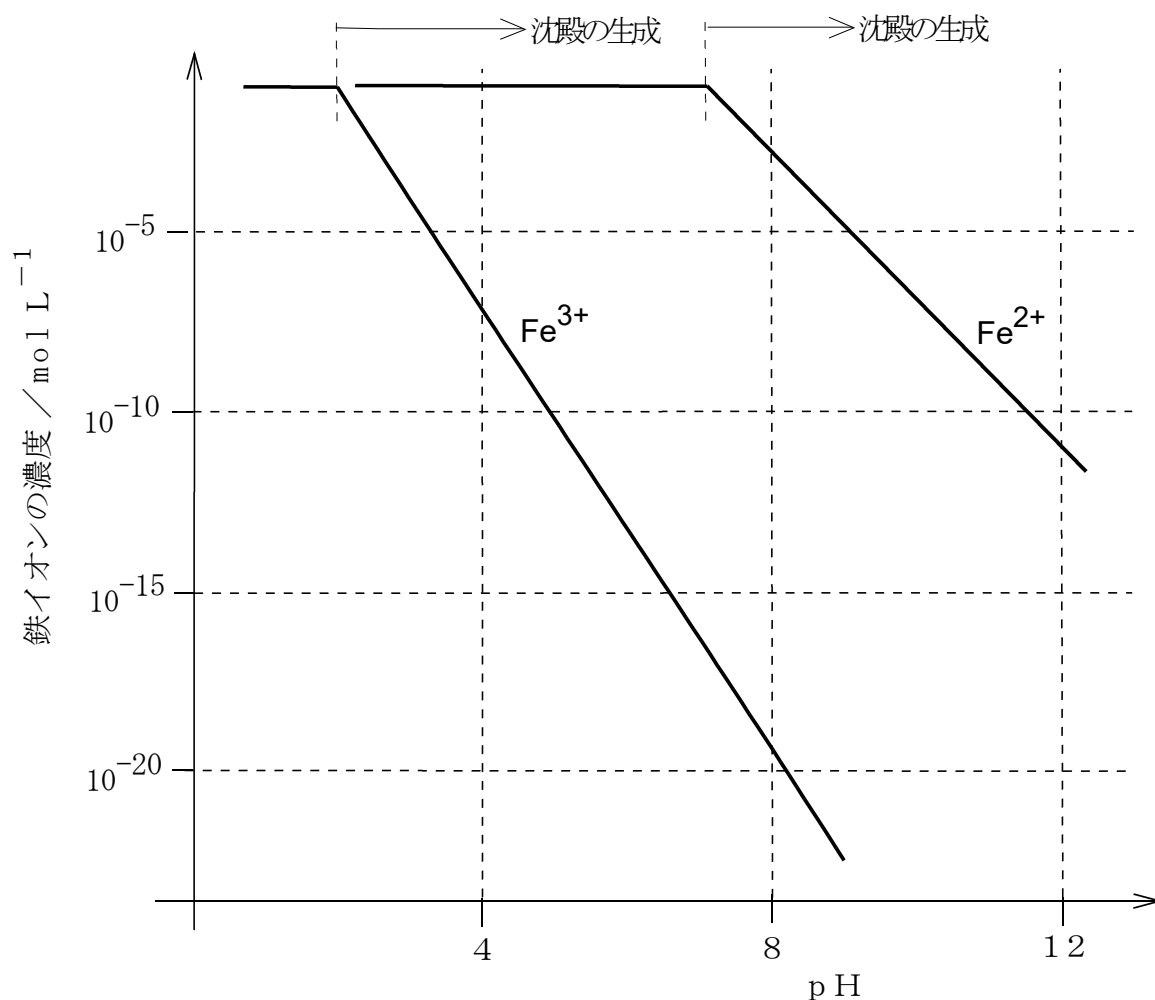
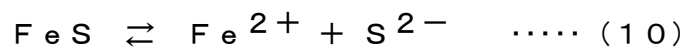
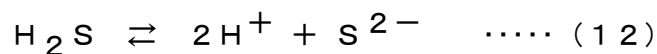


図2. 溶液のpHに対する Fe^{2+} 、 Fe^{3+} イオンの濃度

(b) 硫化物沈殿



$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad \cdots (11)$$



$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \cdots (13)$$

[問31] 硫化鉄(II) (FeS) を $\text{pH}=8.0$ の水に入れた。ただし、 FeS の溶解度積は 1.0×10^{-19} であり、硫化水素の酸解離定数 K_{a} は 1.2×10^{-21} である。

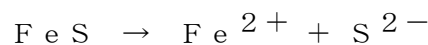
(a) 硫化水素の酸解離平衡定数

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

から、 $\text{pH}=8.0$ の溶液中では、 S^{2-} イオン (硫化物イオン) の濃度と存在割合が、次式で表されることを確かめよ。

$$[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-5} [\text{H}_2\text{S}]$$

$$\text{硫化物イオンの存在割合} = 1.2 \times 10^{-3} \%$$

(b) FeS は

によって、 Fe^{2+} イオンと S^{2-} イオンが 1 : 1 で溶解する。生じた S^{2-} イオンの大部分は H_2S になってしまうことから、平衡状態での S^{2-} イオンの濃度が、次式で表されることを確かめよ。

$$[\text{S}^{2-}] \doteq 1.2 \times 10^{-5} [\text{Fe}^{2+}]$$

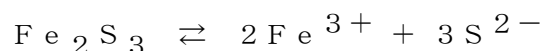
(c) この溶液中の Fe^{2+} の濃度を求めよ。

$$\langle 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \rangle$$

[問32] 硫化鉄(II) (FeS) を、ある pH の水にいれた。平衡状態での溶液中の Fe^{2+} の濃度が 0.01 mol/L であったとき、この溶液の pH を示せ。ただし、 FeS の溶解度積は 1.0×10^{-19} であり、硫化水素の酸解離定数 K_{a} は 1.2×10^{-21} である。 $\langle \text{pH}=2.96 \rangle$

[問33] 0.01 mol の硫化鉄(II) (FeS) を 100 mL の水に入れた。この溶液の pH を $1 \sim 12$ の範囲で変えたとき、平衡状態で、溶液中に存在する Fe^{2+} の濃度を求めよ。ただし、 FeS の溶解度積は 1.0×10^{-19} であり、硫化水素の酸解離定数 K_{a} は 1.2×10^{-21} である。

[問34] 硫化鉄(III) (Fe_2S_3) を $\text{pH}=8.0$ の水に入れた。



この溶液中の Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 Fe_2S_3 の溶解度積は 1.0×10^{-88} であり、硫化水素の酸解離定数 K_{a} は 1.2×10^{-21} である。 $\langle 1.8 \times 10^{-15} \text{ mol/L} \rangle$

[問35] 硫化鉄(III) (Fe_2S_3) を含む溶液中の Fe^{3+} の濃度が $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ であった。この溶液の pH を示せ。ただし、 Fe_2S_3 の溶解度積は 1.0×10^{-88} であり、硫化水素の酸解離定数 K_{a} は 1.2×10^{-21} である。

$$\langle \text{pH}=0.71 \rangle$$

[問36] 硫化鉄(III) (Fe_2S_3) を含む溶液の pH を $1 \sim 12$ の範囲で変えたとき、溶液中に存在する Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 Fe_2S_3 の溶解度積は 1.0×10^{-88} であり、硫化水素の酸解離定数 K_{a} は 1.2×10^{-21} である。

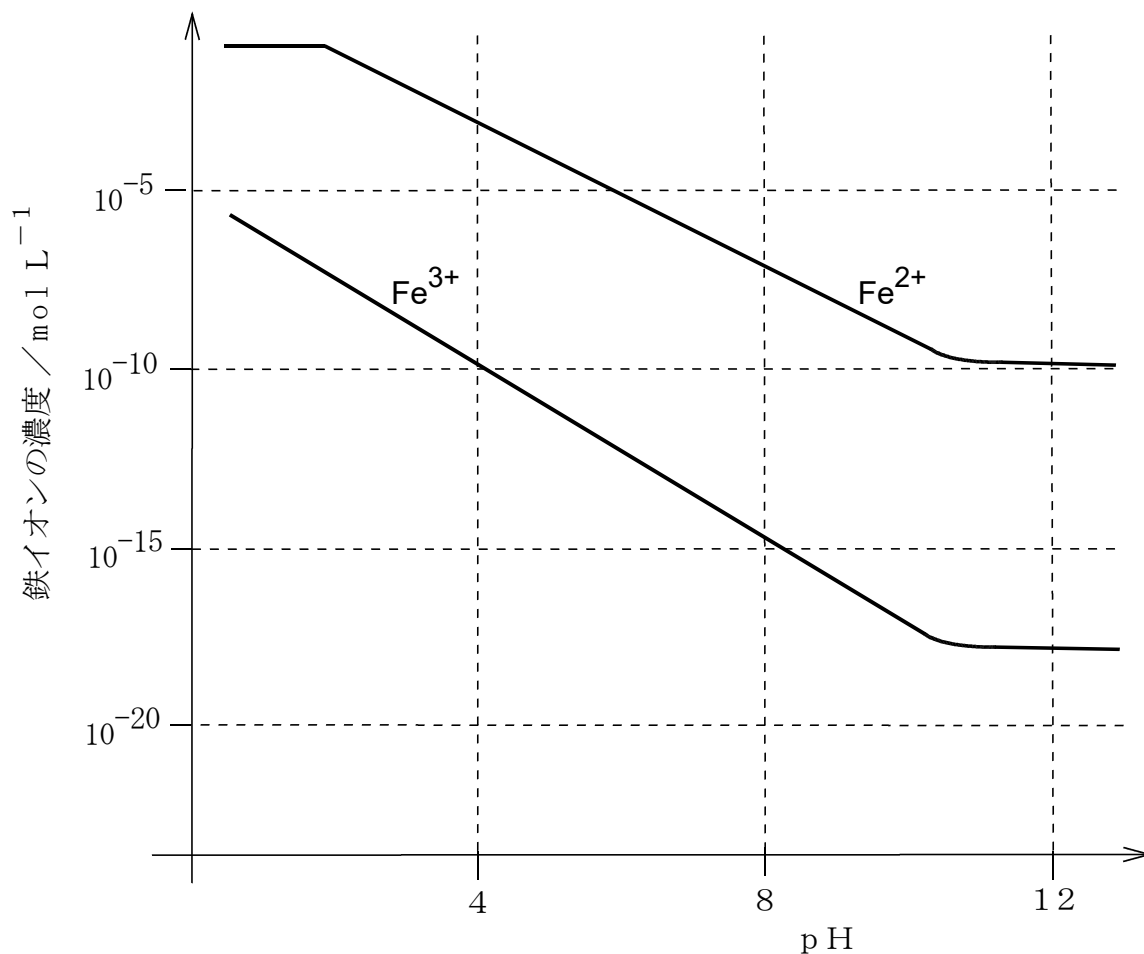


図3. 溶液のpHに対する Fe^{3+} イオン, Fe^{2+} イオンの濃度

[問37] 難溶性塩である硫化ニッケル (NiS) を, あるpHの溶液の中に入れた。

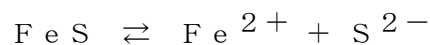


H_2S の酸解離平衡定数は $K_a = 1.2 \times 10^{-21}$ であり, NiS の溶解度積は $K_{sp} = 3.0 \times 10^{-21}$ である。

- (a) 溶液中の Ni^{2+} 濃度が 0.01 mol/L であった。この溶液のpHを求めよ。
 (b) この溶液のpHが4.0であった。この溶液中の Ni^{2+} 濃度を求めよ。
 (c) この溶液のpHが7.0であった。この溶液中の Ni^{2+} 濃度を求めよ。

《 2.20, $1.58 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $1.58 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 》

[問38] 難溶性塩である硫化鉄(II) (FeS) を, あるpHの溶液の中に入れた。



H_2S の酸解離平衡定数は $K_a = 1.2 \times 10^{-21}$ であり, FeS の溶解度積は $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-19}$ である。

- (a) 溶液中の Fe^{2+} 濃度が 0.01 mol/L であった。この溶液のpHを求めよ。
 (b) この溶液のpHが4.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) であった。この溶液中の Fe^{2+} 濃度を求めよ。
 (c) この溶液のpHが7.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) であった。この溶液中の Fe^{2+} 濃度を求めよ。

《 2.96, $9.13 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $9.13 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 》

[問39] 難溶性塩である硫化アンチモン (Sb_2S_3) を, あるpHの溶液の中に入れた。

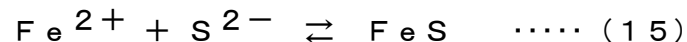
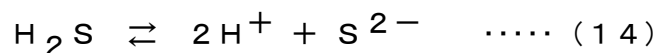


H_2S の酸解離平衡定数は $K_a = 1.2 \times 10^{-21}$ であり, Sb_2S_3 の溶解度積は $K_{sp} = 2.9 \times 10^{-59}$ である。

- (a) 溶液中の Sb^{3+} 濃度が 0.01 mol/L であった。この溶液のpHを求めよ。
 (b) この溶液のpHが4.0であった。この溶液中の Sb^{3+} 濃度を求めよ。
 (c) この溶液のpHが7.0であった。この溶液中の Sb^{3+} 濃度を求めよ。

《 2.28, $8.70 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $2.18 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 》

(c) 硫化水素の吹き込み



[問40] 0.1 mol/Lの硫酸鉄(II) (FeSO_4) 溶液に硫化水素を吹き込んだ。硫化水素飽和溶液では、硫化水素の濃度は0.1 mol/Lであり、硫化水素の平衡は、



である。また、硫化鉄について、



である。次の溶液中のFe(II)イオンの濃度を求めよ。

(a) pH=3.0の溶液

(b) pH=5.0の溶液

(c) pH=7.0の溶液

(d) pH=9.0の溶液

《 $8.33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $8.33 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $8.33 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, $8.33 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$ 》

[問41] 濃度0.1 mol/Lの以下に示す金属塩溶液に、硫化水素を吹き込んだ。硫化水素飽和溶液では、硫化水素の濃度は0.1 mol/Lであり、硫化水素の平衡は次式によって示される。



この溶液のpHが2.0のとき、この溶液中の金属イオンの濃度を求めよ。

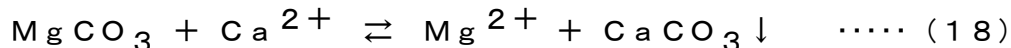
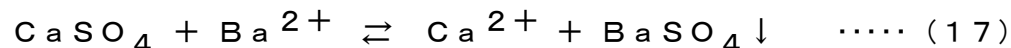
(a) 硫酸銅(II)溶液 : $K_{sp}(\text{CuS}) = 4.0 \times 10^{-38}$

(b) 塩化銅(I)溶液 : $K_{sp}(\text{Cu}_2\text{S}) = 2.5 \times 10^{-59}$

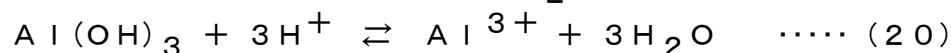
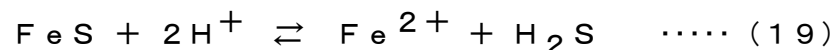
《 $3.3 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$, $4.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$ 》

(5) 沈殿の溶解

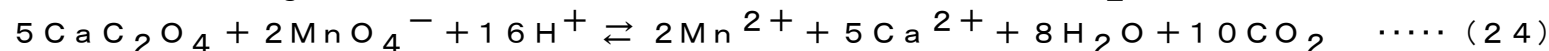
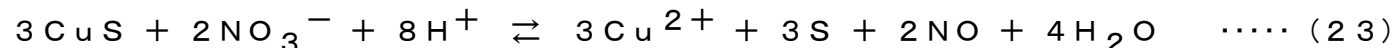
(a) 別種沈殿生成



(b) 弱電解質生成



(c) 酸化還元



(d) 錯イオン生成



[問42] 塩化銀 (AgCl , $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}$) 0.001 mol を, 90 mL の水に入れる。

(a) このとき, 水溶液中に溶解している銀イオン (Ag^+) と塩化物イオン (Cl^-) の濃度を求めよ。

(b) この溶液に 1 mol/L のチオシアン酸カリウム (KSCN) 溶液を 10 mL 加えた。この加えられたチオシアン酸イオン (SCN^-) は銀イオンと反応して, 難溶性のチオシアン酸銀 (AgSCN , $K_{\text{sp}} = 7.1 \times 10^{-13}$) として沈殿する。ところで, 沈殿が生じる直前のこの溶液に存在するチオシアン酸イオンの濃度は 0.10 mol/L である。このとき, この溶液中に存在できる銀イオンの濃度はどれだけか?

(c) この溶液が平衡状態になっていく過程を記述せよ。

(d) 平衡状態での各イオンの濃度を求めよ。ただし, 沈殿の溶解や沈殿生成にともなう水溶液の体積変化は無視する。

《 (a) $[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (b) $7.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ (c) チオシアン酸銀沈殿の生成によって, Ag^+ イオン濃度が極端に低くなってしまいうので, 沈殿していた AgCl が溶液中に溶け出す。このとき溶け出した Ag^+ イオンの大部分は, SCN^- イオンと結合して, チオシアン酸銀となって沈殿してしまうので, Ag^+ イオン濃度が, かもや低くなってしまいう。最終的には, AgCl が全部溶け出し, その分だけ AgSCN が沈殿する。 (d) $[\text{Ag}^+] = 7.9 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol/L}$, $[\text{SCN}^-] = 0.090 \text{ mol/L}$ 》

[問43] 水酸化物沈殿に酸を加えることによって, その沈殿を溶解できる。水溶液中に溶解している金属イオンの濃度が 0.01 mol/L 以上であれば, 完全に溶解しているとする。つぎの水酸化物沈殿を完全溶解するために必要な水素イオン濃度を求めよ。

(a) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-15}$)

(b) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 6.0 \times 10^{-20}$)

(c) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 5.0 \times 10^{-26}$)

(d) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-33}$)

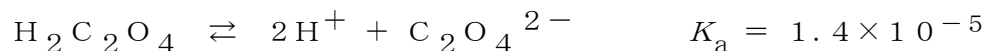
(e) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-38}$)

(f) $\text{Co}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-45}$)

(g) $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ($K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-56}$)

《 (a) $2.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, (b) $4.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, (c) 0.0045 mol/L , (d) $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, (e) 0.0063 mol/L , (f) 1.7 mol/L , (g) 0.32 mol/L 》

[問44] シュウ酸塩の沈殿に酸を加えることによって, その沈殿を溶解できる。水溶液中に溶解している金属イオンの濃度が 0.01 mol/L 以上であれば, 完全に溶解しているとする。つぎのシュウ酸塩を完全溶解するために必要な水素イオン濃度を求めよ。ただし, シュウ酸の解離反応は,



である。

(a) MgC_2O_4 ($K_{\text{sp}} = 8.6 \times 10^{-5}$)

(b) BaC_2O_4 ($K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-7}$)

(c) CdC_2O_4 ($K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-8}$)

(d) CaC_2O_4 ($K_{\text{sp}} = 2.3 \times 10^{-9}$)

(e) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-11}$)

($[\text{Ag}^+] = 0.01 \text{ mol/L}$ で, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.005 \text{ mol/L}$)

(f) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ($K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-29}$)

($[\text{Ce}^{3+}] = 0.01 \text{ mol/L}$ で, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.015 \text{ mol/L}$)

《 (a) 0.0015 mol/L , (b) 0.11 mol/L , (c) 0.31 mol/L , (d) 0.78 mol/L , (e) 0.80 mol/L , (f) 5.8 mol/L 》

[問45] 硫化物沈澱に酸を加えることによって、その沈澱を溶解できる。水溶液中に溶解している金属イオンの濃度が 0.01 mol/L 以上であれば、完全に溶解しているとする。つぎの硫化物を完全溶解するために必要な水素イオン濃度を求めよ。ただし、硫化水素の解離反応は、



である。

- (a) MnS ($K_{\text{sp}} = 6.0 \times 10^{-16}$)
 (b) FeS ($K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-19}$)
 (c) ZnS ($K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-23}$)
 (d) Tl_2S ($K_{\text{sp}} = 6.0 \times 10^{-24}$)
 (e) Sb_2S_3 ($K_{\text{sp}} = 2.9 \times 10^{-59}$)
 (f) In_2S_3 ($K_{\text{sp}} = 5.8 \times 10^{-74}$)

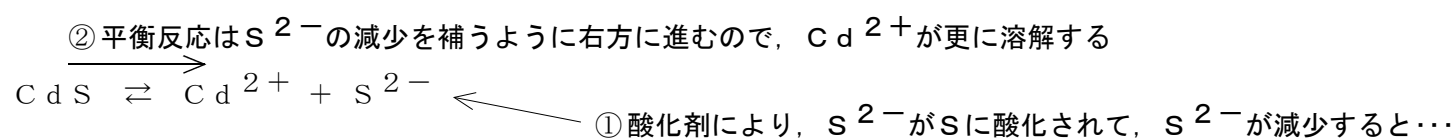
《 (a) $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, (b) $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, (c) 0.10 mol/L , (d) 0.010 mol/L ,
 (e) $5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, (f) 1.5 mol/L 》

[問46] 水溶液中に溶解している金属イオンの濃度が 0.01 mol/L 以上であれば、完全に溶解しているとする。硫化物の溶解度積がある値よりも小さい場合、例えば、つぎの硫化物を完全溶解するために必要な水素イオン濃度を計算すると、

	K_{sp}	$[\text{H}^+]$
CdS	1.0×10^{-28}	3.5 mol/L
CuS	4.0×10^{-38}	$1.7 \times 10^6 \text{ mol/L}$
HgS	3.0×10^{-53}	$6.3 \times 10^{13} \text{ mol/L}$
Ag_2S	1.0×10^{-51}	$7.8 \times 10^{11} \text{ mol/L}$
Fe_2S_3	1.0×10^{-88}	$4.2 \times 10^2 \text{ mol/L}$

となる。このような水素イオン濃度を持つ溶液は存在しないから、酸のみによる溶解は不可能であるといえる。

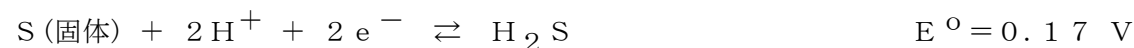
そこで、硫化物イオン (S^{2-}) を酸化剤を使って酸化する。その結果、硫化物イオンの濃度が減少し、硫化物沈澱が、更に溶解することになる。



ここで、酸化剤として硝酸 (HNO_3) を用いることにすると、硝酸の酸化還元反応は、



硫化水素の酸化還元反応は、



硫化水素の解離反応は、



である。

- (a) $[\text{H}^+] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{NO}_3^-] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{NO}] = 0.1 \text{ mol/L}$ であるとき、硫化水素 (H_2S) の濃度を求めよ。
 (b) (a) のとき、硫化物イオン (S^{2-}) の濃度を求めよ。
 (c) 酸化剤として硝酸を用いたとき、2価の金属イオンの硫化物である硫化カドミウム (CdS)、硫化銅(I) (CuS)、硫化水銀(II) (HgS) について、溶解するかどうか判定せよ。
 (d) 硝酸を用いたとき、1価の金属イオンの硫化物である硫化銀 (Ag_2S) は、完全に溶解させられるか。
 (e) 硝酸を用いたとき、3価の金属イオンの硫化物である硫化鉄(III) (Fe_2S_3) は、完全に溶解させられるか。

《 (a) $1.7 \times 10^{-28} \text{ mol/L}$ (b) $5.0 \times 10^{-50} \text{ mol/L}$ (c) CdS と CuS は溶解が可能、 HgS の場合には Hg^{2+} は 0.00060 mol/L までしか溶解できないから不可、(d) Ag_2S の場合には、 Ag^+ は 0.14 mol/L まで溶解できるから溶解可能 (e) Fe_2S_3 の場合には、 $[\text{Fe}^{3+}]$ は充分大きい値をとるから溶解可能 》

[問47] $[H^+] = 2 \text{ mol/L}$, $[NO_3^-] = 2 \text{ mol/L}$, $[NO] = 0.1 \text{ mol/L}$ の硝酸溶液中では、硫化物イオン (S^{2-}) の濃度が $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。この溶液に、溶解度積が 3.0×10^{-53} である硫化水銀(II) (HgS) を溶かしても、 0.00060 mol/L の濃度以上には溶解しない。



更に多くの硫化水銀(II)が溶解するように、この溶液に塩酸(塩化物イオン)を加えてみると、



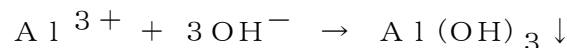
により、テトラクロロ水銀(II)酸イオンが生成し、 Hg^{2+} が減少する。 Hg^{2+} が減少するので、その減少分を補うように、更に、硫化水銀(II)が溶解する。

溶液中の全水銀イオンの濃度が 0.01 mol/L 以上であれば、完全に溶解したとする。完全溶解のために必要な塩酸の最少濃度を求めよ。《 0.00032 mol/L 》

[問48] 塩化銀 ($AgCl$, $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10}$) 0.001 mol を含む 100 mL の溶液がある。このとき、塩化銀は難溶性塩であるから、大部分の塩化銀は沈殿している。その溶液に、 100 mL の 1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液を加えたところ、錯イオンのビス(チオスルファト)銀(I)酸イオン ($[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$) が生成して、塩化銀の沈殿が消失してしまった(塩化銀の沈殿が、完全に溶解した)。この溶液中のビス(チオスルファト)銀(I)酸イオン、塩化物イオン、銀イオンの濃度を求めよ。ただし、ビス(チオスルファト)銀(I)酸イオンの生成定数は $\beta_2 = 2.4 \times 10^{13}$ である。

《 0.0050 mol/L , 0.0050 mol/L , $8.7 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$ 》

[問49] アルミニウムイオン (Al^{3+}) を 0.01 mol/L 含む $pH = 1.0$ の水溶液がある。この溶液にアルカリ溶液を加えて、水酸化物イオン (OH^-) 濃度を変えていった。ただし、アルカリ溶液の添加による体積変化は無視する。



(a) 溶液の pH が 3.0 のとき、溶液中の Al^{3+} イオンの濃度を求めよ。そのときの溶液中の Al^{3+} イオンの濃度から、その溶液中に生成している $[Al(OH)_4]^-$ 錯イオンの濃度を求めよ。

(b) 溶液の pH が 5.0 のとき、溶液中の Al^{3+} イオンの濃度を求めよ。さらに、そのときに生成している $[Al(OH)_4]^-$ 錯イオンの濃度を求めよ。溶液中の Al^{3+} イオンと $[Al(OH)_4]^-$ 錯イオンの濃度から、 $Al(OH)_3$ 沈殿の生成の有無と、沈殿が生成する場合には全アルミニウムイオンの何%が $Al(OH)_3$ 沈殿になっているかを求めよ。

(c) 同様に、つぎの pH について、溶液中の Al^{3+} イオン濃度、 $[Al(OH)_4]^-$ 錯イオン濃度、 $Al(OH)_3$ 沈殿の生成の有無と、沈殿が生成する場合には全アルミニウムイオンの何%が $Al(OH)_3$ 沈殿になっているかを求めよ。

(i) $pH = 7.0$

(ii) $pH = 9.0$

(iii) $pH = 11.0$

(iv) $pH = 13.0$

(d) OH^- イオンを加えていったとき、 $Al(OH)_3$ 沈殿が生成し始める OH^- イオン濃度とそのときの pH を求めよ。

(e) $Al(OH)_3$ 沈殿が生成してから、更に、 OH^- イオンを加えていったとき、 $Al(OH)_3$ 沈殿が消失する OH^- イオン濃度とそのときの pH を求めよ。

《 (a) 0.010 mol/L , $2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$

(b) $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, Al^{3+} イオンの 99.8% が沈殿

(c) (i) $pH = 7.0$ のとき $2.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, Al^{3+} イオンの 99.96% が沈殿

(ii) $pH = 9.0$ のとき $2.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$, $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, Al^{3+} イオンの 96.0% が沈殿

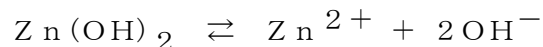
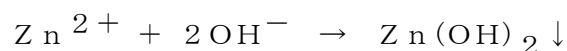
(iii) $pH = 11.0$ のとき $2.0 \times 10^{-23} \text{ mol/L}$, 0.010 mol/L , $Al(OH)_3$ 沈殿は生成しない。

(iv) $pH = 13.0$ のとき $2.0 \times 10^{-29} \text{ mol/L}$, 0.010 mol/L , $Al(OH)_3$ 沈殿は生成しない。

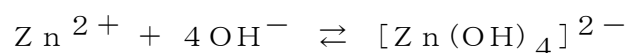
(d) $1.26 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, 4.10

(e) $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 10.40 》

[問50] 亜鉛イオン (Zn^{2+}) を 0.01 mol/L 含む $pH=1.0$ の溶液がある。この溶液に、水酸化物イオン (OH^-) を加えていった。ただし、水酸化物イオンの添加による体積変化は無視できるものとする。



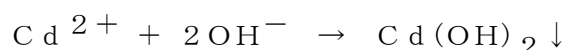
$$K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$$



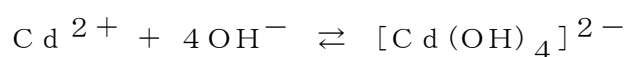
$$\beta_4 = 3.2 \times 10^{15}$$

- (a) アルカリ溶液を加えていくと $Zn(OH)_2$ の沈殿が生成し始める。そのときの OH^- イオン濃度が $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ (pH の値で 6.54) であることを確かめよ。
- (b) 更に、アルカリ溶液を加えていくと、 $Zn(OH)_2$ の沈殿が消失して、 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 錯イオンが生成する。沈殿が完全に消失してしまったときの OH^- イオン濃度は、 0.51 mol/L (pH の値で 13.71) であることを確かめよ。

[問51] カドミウムイオン (Cd^{2+}) を 0.01 mol/L 含む水溶液がある。この溶液にアルカリ溶液を加えて、水酸化物イオン (OH^-) 濃度を変えていった。ただし、アルカリ溶液の添加による体積変化は無視できるものとする。



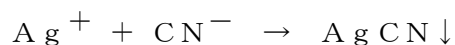
$$K_{sp} = 5.9 \times 10^{-15}$$



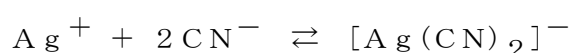
$$\beta_4 = 1.0 \times 10^{12}$$

- (a) アルカリ溶液を加えていくと $Cd(OH)_2$ の沈殿が生成し始める。そのときの OH^- イオン濃度が $7.7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (pH の値で 7.89) であることを確かめよ。
- (b) 更に、アルカリ溶液を加えていくと、 $Cd(OH)_2$ の沈殿が消失して、 $[Cd(OH)_4]^{2-}$ 錯イオンが生成する。沈殿が完全に消失してしまったときの OH^- イオン濃度は、 1.30 mol/L (pH の値で 14.11) であることを確かめよ。
- [注意] カドミウムは、通常、両性金属には入れられていないが、このように、強アルカリ性溶液には溶解してしまう。

[問52] 銀イオン (Ag^+) を 0.01 mol/L 含む溶液がある。この溶液に、シアン化物イオン (CN^-) を加えていった。ただし、シアン化物イオンの添加による体積変化は無視できるものとする。



$$K_{sp} = 1.2 \times 10^{-16}$$



$$\beta_2 = 3.0 \times 10^{20}$$

- (a) 溶液中に、つぎの濃度の CN^- イオンが存在するとき、溶液中の Ag^+ イオンと $[Ag(CN)_2]^-$ 錯イオンの濃度、および $AgCN$ 沈殿の生成の有無と、沈殿が生成する場合には全銀イオンの何%が $AgCN$ 沈殿になっているかを求めよ。

(i) $[CN^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$

(ii) $[CN^-] = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

(iii) $[CN^-] = 1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

(iv) $[CN^-] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

(v) $[CN^-] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

- (b) CN^- イオンを加えていったとき、 $AgCN$ 沈殿が生成し始めたときの CN^- イオンの濃度を求めよ。
- (c) $AgCN$ 沈殿が生成した後、更に、 CN^- イオンを加えていくと、 $[Ag(CN)_2]^-$ 錯イオンとなって、 $AgCN$ 沈殿が溶解していく。 $AgCN$ 沈殿が完全に消失してしまったときの CN^- イオンの濃度を求めよ。

《 (a)(i) $[Ag^+] = 0.010 \text{ mol/L}$, $[Ag(CN)_2]^- = 3.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, $AgCN$ 沈殿は生成しない。

(ii) $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $3.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, Ag^+ イオンの 98.8% が $AgCN$ として沈殿

(iii) $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, Ag^+ イオンの 99.95% が $AgCN$ として沈殿

(iv) $1.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, Ag^+ イオンの 96.4% が $AgCN$ として沈殿

(v) $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, 0.010 mol/L , $AgCN$ 沈殿は生成しない。

(b) $1.2 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ (c) $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 》

(6) 沈殿滴定

(a) モール法 (Mohr's method)

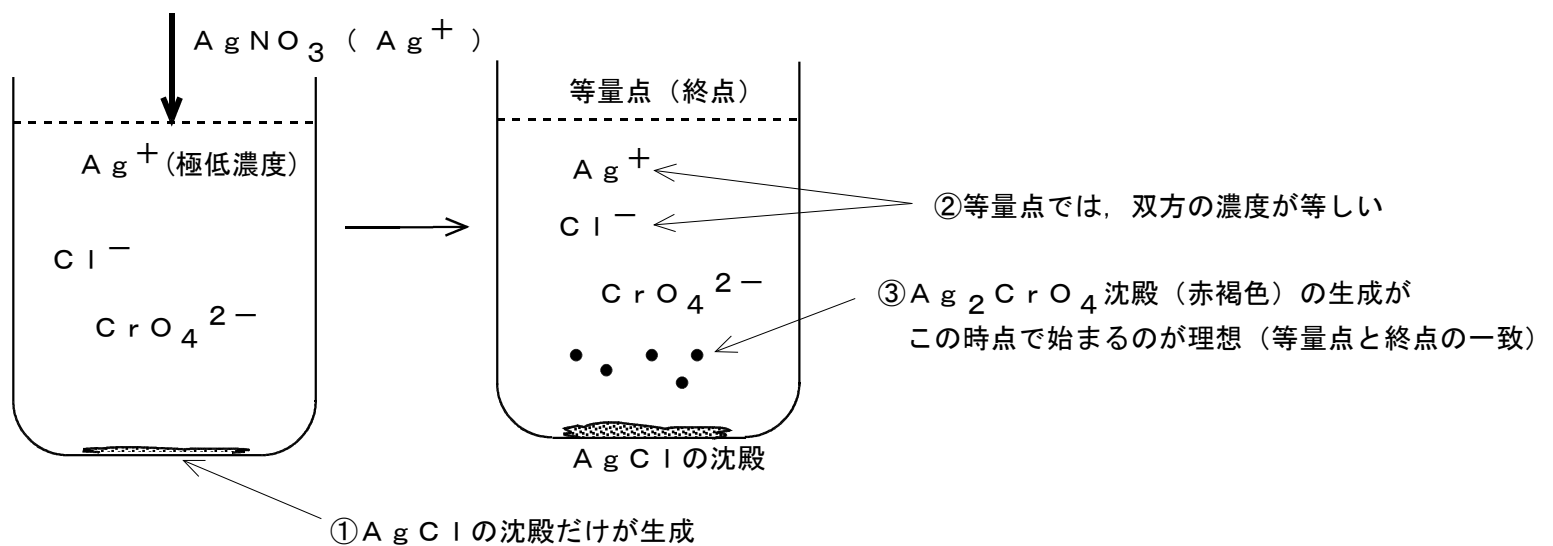
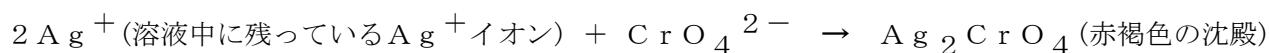
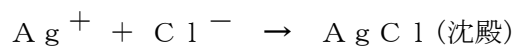


図4. モール法での等量点(終点)の決定

[問53] 塩素イオンを含む試料溶液を銀イオンで滴定するとき、被滴定液にクロム酸カリウム (K_2CrO_4) 溶液を指示薬として加えておく。滴定が進むと、塩化銀の沈澱が生成するとともに、銀イオンの濃度が増加する。銀イオンがある濃度に達すると、最初に加えておいたクロム酸イオンが、銀イオンと反応し、不溶性のクロム酸銀 (Ag_2CrO_4) の沈澱ができる。



この赤褐色のクロム酸銀沈澱ができた点が、滴定の等量点と一致すれば、クロム酸カリウム溶液が終点を示す指示薬として利用できる (Mohr法)。ただし、 $K_{sp}(AgCl) = 1.7 \times 10^{-10}$ 、 $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 1.9 \times 10^{-12}$ である。

(a) 滴定の終点が等量点と一致しているためには、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) の濃度はどれだけでなければならないか、その濃度を求めよ。

(b) 塩素イオンを含む試料溶液が 10 mL 程度で、滴定を始めるときに「クロム酸カリウム指示薬溶液」を 1 mL だけ加え、滴定量が 10 mL 程度で終点となる場合 (終点での溶液の体積が 21 mL となる場合) を考える。「クロム酸カリウム指示薬溶液」中のクロム酸カリウムの濃度はどれだけでなければならないか、その濃度を求めよ。

(c) (b) のクロム酸カリウム溶液を 10 mL 分調製するのに必要なクロム酸カリウム (式量: 194.2) の質量を求めよ。

《 0.011 mol/L, 0.23 mol/L, 0.46 g 》

[問54] 指示薬であるクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) の終点での理論的な濃度は 0.011 mol/L である。ところが、この濃度ではクロム酸カリウムによる黄色の着色が強すぎるので、実際の滴定操作では、理論的な濃度の半分以下である 0.005 mol/L でおこなわれている。この場合、理論的な濃度の場合に比べて、等量点から終点までに『「溶液中の銀イオン」の濃度が増加した分』と『「沈澱した塩化銀」が増加した分』だけ、滴定値が大きな値になってしまう。

塩素イオンを含む試料溶液が 10 mL 程度で、滴定を始めるときにクロム酸カリウム溶液 (指示薬) 1 mL を加え、滴定量が 10 mL 程度で終点 (終点での溶液量は 21 mL) となる場合を考える。硝酸銀溶液の濃度は、0.010 mol/L である。ただし、 $K_{sp}(AgCl) = 1.7 \times 10^{-10}$ 、 $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 1.9 \times 10^{-12}$ である。

(a) 等量点での銀イオンと塩化物イオンの濃度を求めよ。

(b) 終点での銀イオン濃度を、 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)$ を使って求めよ。また、等量点から終点までの間での『溶液中の銀イオン』の増加分を、銀イオンの量 [mol] として求めよ。

(c) 終点での塩化物イオン濃度を、 $K_{sp}(Ag_2Cl)$ を使って求めよ。また、等量点から終点までの間での『沈澱した塩化銀』の増加分を、銀イオンの量 [mol] として求めよ。

(d) (b) と (c) で求められた銀イオンの量の増加分から、等量点から終点までに加えられた硝酸銀溶液の滴定量を求めよ。

《 (a) $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[Cl^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, (b) $[Ag^+] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol}$, (c) $[Cl^-] = 8.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $9.1 \times 10^{-8} \text{ mol}$, (d) 0.02 mL 》

(b) フォルハルト法 (Volhard's method)

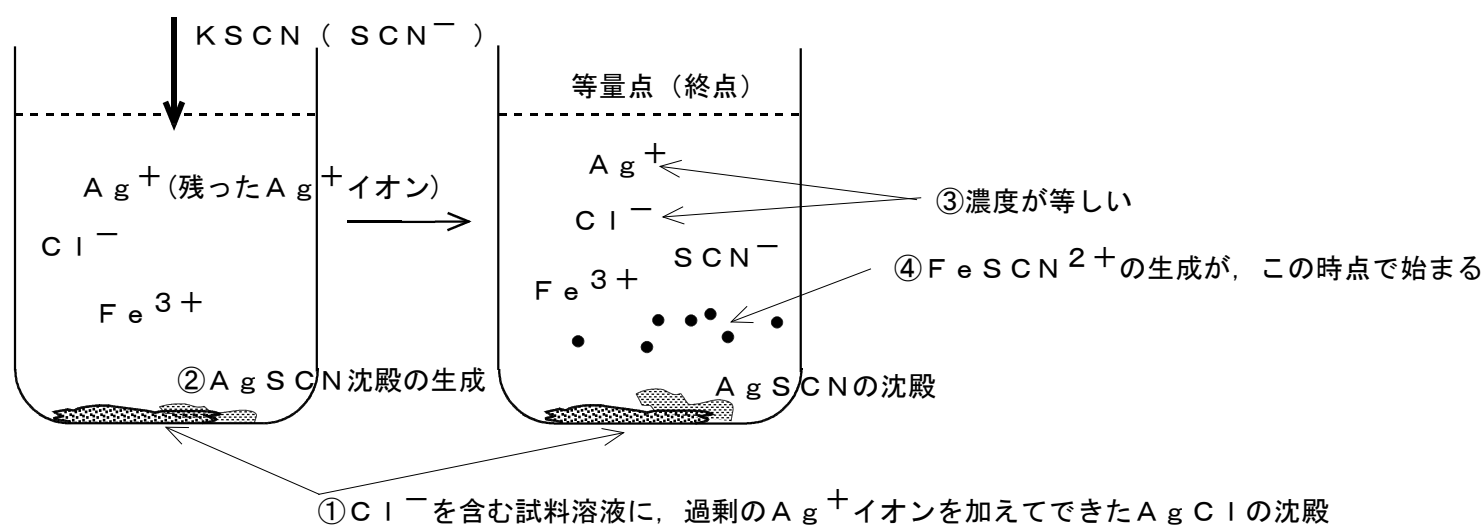
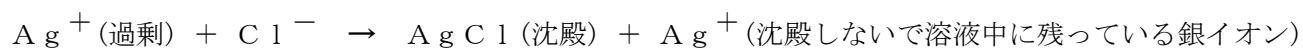
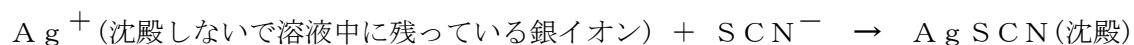


図5. フォルハルト法での等量点 (終点) の決定

[問55] 塩素イオンを含む試料溶液に、過剰量の銀イオンを加える。



試料溶液には、過剰に銀イオンを加えたので、残っている銀イオンを、チオシアン酸カリウム溶液で逆滴定する。



この逆滴定時に、指示薬として鉄(III)イオンを加えておくと、等量点で赤色のチオシアン酸鉄(III)イオン (FeSCN^{2+}) が生じて、滴定の終点を知ることができる (Volhard法)。

(a) この赤色イオンが生じる生成反応を書け。

(b) 滴定が進むと「沈殿しないで溶液中に残っている銀イオン」がチオシアン酸イオンと反応して、チオシアン酸銀として沈殿し、銀イオン濃度が減少していく。滴定の終点は、銀イオン濃度と塩化物イオン濃度が等しくなった点である。このときのチオシアン酸イオンの濃度を求めよ。

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^{-10}$$

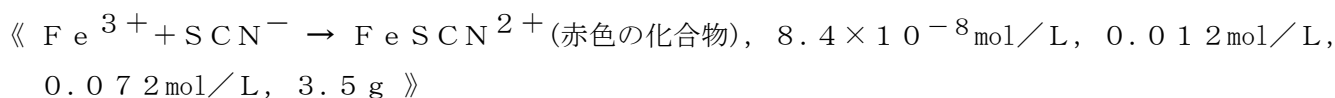
$$K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

(c) 終点でどれだけの鉄(III)イオンが存在すればよいか、その濃度を求めよ。ただし、この赤色のチオシアン酸鉄(III)イオンは、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ の濃度があれば、その存在が目に見えるという。

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1.0 \times 10^3$$

(d) 塩素イオンを含む試料溶液が 10 mL 程度であり、過剰に加える銀イオン溶液の量が 10 mL とする。逆滴定を始めるときに鉄(III)イオンを含む指示薬溶液の 5 mL を加え、滴定量が 5 mL 程度で終点となる場合を考える。すなわち、終点でのこの溶液の体積は 30 mL である。指示薬溶液中の鉄(III)イオンの濃度を求めよ。

(e) (d)の指示薬として加える溶液を、硫酸鉄(III)アンモニウム12水塩 ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 式量: 482.19)をもちいて 100 mL 調製したい。必要な硫酸鉄(III)アンモニウム12水塩の量を $[\text{g}]$ 単位で求めよ。



[問56] Cl^- を含む試料に、 AgNO_3 溶液 (濃度 0.1023 mol/L)を 50.00 mL を加える。過剰の銀イオンをチオシアン酸カリウム溶液 (0.1007 mol/L)で逆滴定したところ、 18.69 mL で終点となった。試料中の Cl^- の量 $[\text{mol}]$ を求めよ。 $\langle 0.00323 \text{ mol} \rangle$

(c) ファヤンス法(Fajans' method)

吸着指示薬

フルオレセイン(fluorescein)

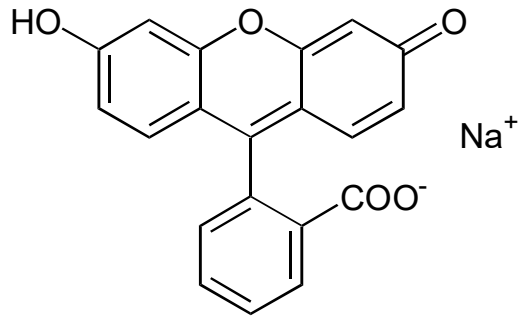


図6. フルオレセイン (ウラニン)

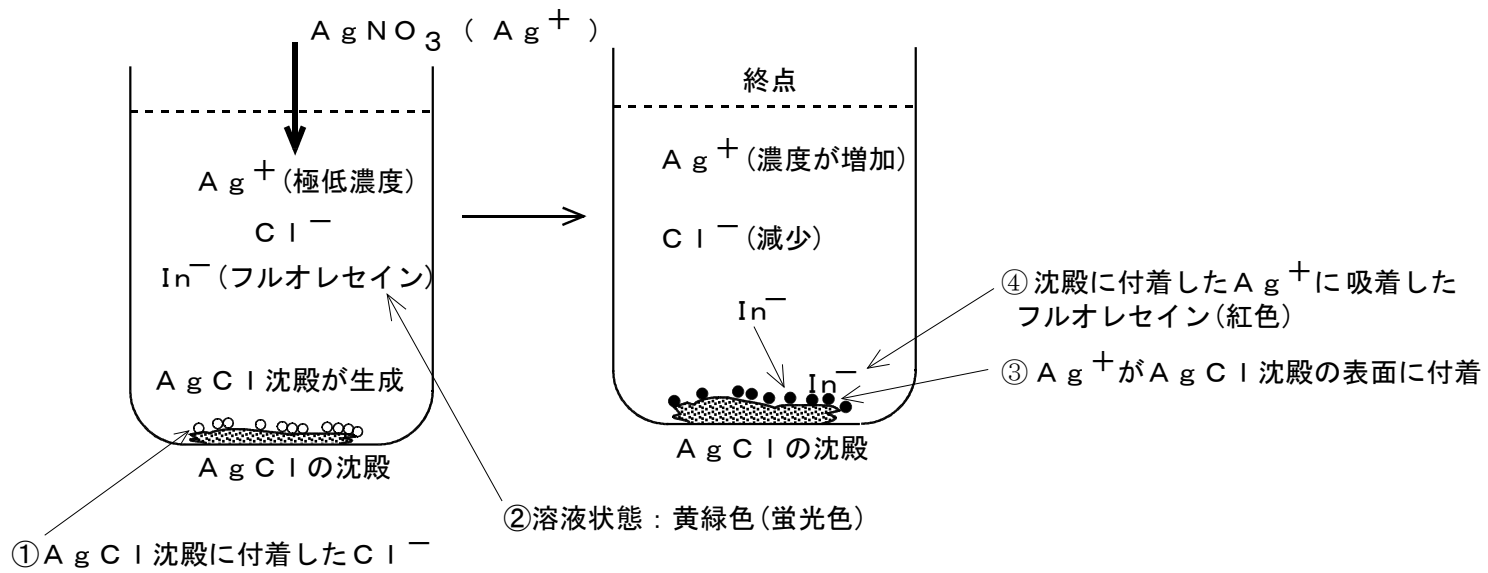


図7. フルオレセイン指示薬による終点の決定

[問57] フルオレセインなどの吸着指示薬を使った沈殿滴定法を Fajans法 という。 Cl^- を含む試料に、数滴のウラニーン-デンプン溶液 (ウラニン0.01%とデンプン1.5%からできている水溶液; デンプンは保護コロイドとして添加) を加え、 $AgNO_3$ 溶液 (濃度 0.1003 mol/L) で滴定したところ、 23.96 mL で終点となった。試料中の Cl^- の量 [単位: g] を求めよ。ただし、塩素の原子量は 35.45 である。 《 0.0852 g 》

