

次の ~ の解答としてそれぞれの解答群の中から 1 つ選び、解答欄にマークしなさい。必要ならば、以下の値を用いなさい。

$$H = 1.00, \quad C = 12.0, \quad N = 14.0, \quad O = 16.0, \quad Cl = 35.5, \quad Co = 58.9$$

$$\text{理想気体の気体定数 } R = 8.31 \times 10^3 \text{ [L} \cdot \text{Pa / (K} \cdot \text{mol)]}$$

4 次の文章を読んで、空欄をうめなさい。同じ記号を何度選んでもよい。

酸の水溶液に塩基の水溶液を徐々に滴下していくと、混合溶液のpHが滴下量に応じて変化する様子を観測できる。横軸に滴下量、縦軸にpHをとり、変化をグラフにしたものを滴定曲線とよぶ。滴定曲線の関数は、中和点近辺以外ならば容易に導き出すことができる。0.10 mol/Lの酢酸水溶液10 mLに、0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下するときの滴定曲線の関数を導出してみよう。0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を x mLとする。水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、酢酸の電離定数 K_a は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。必要ならば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ を使ってよい。

ただし、は十の位、、、、は一の位、、、は小数第一位とする。また、、は、下の解答群から選択しなさい。

(a) $x = 0$ のとき

0.10 mol/Lの酢酸水溶液のpHそのものであるので、 $\text{pH} = \text{}.\text{$ である。

(b) $0 < x < 10$ のとき

混合溶液は、酢酸と酢酸ナトリウムが共存する緩衝溶液である。未中和の酢酸の物質量和、生成した酢酸ナトリウムの物質量から、混合溶液のpHは、式(1)となる。

$$\text{pH} = \text{}.\text{} + \log_{10} \text{$$
 式(1)

(c) $x = 10$ のとき

酢酸は完全に中和され、混合溶液中では酢酸ナトリウムが生成している。酢酸イオンの一部が水と反応して加水分解が生じるので、 $\text{pH} = \text{}.\text{$ となる。

[計算用余白]

(d) $x > 10$ のとき

水酸化ナトリウムは強塩基であるので、酢酸イオンの加水分解から生じる H^+ は無視できる。過剰な水酸化ナトリウムの物質量を考えると、混合溶液の pH は、式(2)となる。

$$\text{pH} = \boxed{35} \boxed{36} + \log_{10} \boxed{37} \quad \text{式(2)}$$

よって、pHの値について、 $x=0, 10$ のときの値、式(1)、式(2)、さらに式(2)の $x \rightarrow \infty$ のときの収束値を求め、作図を行うと滴定曲線を描くことができる。

< $\boxed{28} \sim \boxed{31}$, $\boxed{33} \sim \boxed{36}$ の解答群 >

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

< $\boxed{32}$ と $\boxed{37}$ の解答群 >

- ① x ② $10-x$ ③ $10+x$ ④ $-10+x$ ⑤ $\frac{x}{10+x}$
 ⑥ $\frac{x}{10-x}$ ⑦ $\frac{10-x}{x}$ ⑧ $\frac{x+10}{x-10}$ ⑨ $\frac{x-10}{x+10}$

[計算用余白]

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

モル濃度を表す記号としては [] を用いよ (例えば, 化合物 A のモル濃度は [A] と記す)。

必要であれば, 次の値を用いよ:

$$\sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732, \sqrt{5} = 2.236, \sqrt{7} = 2.646, \log_{10} 2 = 0.301, \log_{10} 3 = 0.477,$$

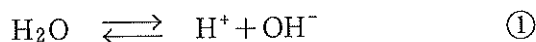
$$\log_{10} 5 = 0.699, \log_{10} 7 = 0.845,$$

原子量としては次の値を用いよ:

$$\text{H}, 1.00; \text{C}, 12.0; \text{N}, 14.0; \text{O}, 16.0; \text{Fe}, 55.9; \text{Cu}, 63.6; \text{Ag}, 108.$$

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。ただし、25℃、 1.013×10^5 Paにおける酢酸、アンモニアの電離定数はそれぞれ、 2.7×10^{-5} mol/L、 1.8×10^{-5} mol/Lとする。

酸の希薄溶液のpHについて考えてみよう。酸HAが強酸の場合、HAは水溶液中でほぼ完全に H^+ と A^- に電離している。また、水はわずかに電離して、次式のような電離平衡の状態になっている。

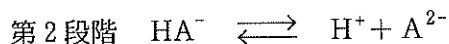
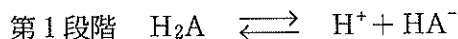


式①の平衡定数は「ア」と書ける。この式から一定の温度・圧力下では $(a) \frac{[H^+]}{[OH^-]}$ の積は一定の値とみなせ、25℃、 1.013×10^5 Paでは $(b) 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ である。

強酸のpHについて考えてみよう。たとえば、 $(c) 0.10 \text{ mol/L}$ の強酸HAの水溶液中では、HAの電離による $[H^+]$ は「イ」mol/Lである。一方、水の電離による $[H^+]$ を $x \text{ mol/L}$ とすると、この水溶液の $[H^+]$ は「ウ」mol/Lである。したがって、「エ」 $= 1.0 \times 10^{-14}$ が成り立つ。これを解くと $x \doteq$ 「オ」となり、式①の電離は無視できるほど小さいので、この水溶液の水素イオン濃度は $[H^+] \doteq$ 「カ」mol/Lと書け、pHは「キ」となる。これを一般式で表すと、濃度 $c \text{ mol/L}$ の強酸HAのpHは「ク」で求められる。

同程度の濃度の弱酸HAについて考えてみよう。弱酸の濃度を $c \text{ mol/L}$ 、電離度を α とすれば、電離定数 K_a は「ケ」と表される。電離度が著しく小さく、 $1 - \alpha \doteq 1$ のときにはその水素イオン濃度は K_a を用いて $[H^+] =$ 「コ」mol/Lと書け、pHは「サ」となる。

(d) 2価の弱酸 H_2A の場合、水に溶解すると以下のように2段階で電離する。



このとき、第1段階、第2段階の電離定数をそれぞれ、 K_1 、 K_2 で表す。

さて、強酸の水溶液を希釈すると大きくpHが変化する。水に強酸や強塩基を少量加えた場合もpHは大きく変化する。しかし、弱酸とその塩の混合溶液では、希釈したり、少量の強酸や強塩基を加えたりしてもpHはあまり変動しない。 $(e) \underline{\text{このような働きを「シ」という。}}$

1. 「ア」から「シ」にあてはまる適切な数値、式、語句を書け。

2. 下線部(a)のようにみなせる理由を簡潔に述べよ。

3. 下線部(b)の値は、 1.013×10^5 Paにおいて、0℃では $1.1 \times 10^{-15} \text{ (mol/L)}^2$ 、100℃では $5.6 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}^2$ である。式①の反応は発熱反応か吸熱反応か。また、理由も簡潔に述べよ。

4. 下線部(c)の水溶液を25℃において 10^6 倍に希釈した。

(1) この希釈水溶液の水素イオン濃度を有効数字2桁で求めよ。導出過程も簡潔に記せ。

(2) 設問(1)の値を用いてpHを計算せよ。ただし、有効数字は2桁とせよ。

5. 25℃における次の濃度の酢酸水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

- (1) 2.7×10^{-1} mol/L (2) 2.7×10^{-5} mol/L

6. 下線部 (d) の例として硫化水素があげられる。25℃, 1.013×10^5 Pa の条件下で以下の問いに答えよ。ただし、この条件下で、硫化水素は 100 mL の水に pH にかかわらず、 1.00×10^{-2} mol 溶解し、その電離定数は $K_1 = 1.00 \times 10^{-7}$ mol/L, $K_2 = 1.00 \times 10^{-14}$ mol/L とする。

(1) 3.0×10^{-1} mol/L 塩酸水溶液 300 mL に硫化水素を飽和させたときの溶液中の S^{2-} の濃度を求めよ。導出過程も簡潔に記せ。

(2) 1.0×10^{-2} mol/L の Fe^{2+} を含む水溶液に以下の条件下で硫化水素を通じると硫化物の沈殿を生じるか。生じる場合には○を、生じない場合には×を解答欄に書け。導出過程も簡潔に記せ。ただし、 Fe^{2+} の硫化物の溶解度積は 5.0×10^{-18} (mol/L)² とする。

(i) 1.0×10^{-1} mol/L 塩酸酸性

(ii) 1.0×10^{-1} mol/L アンモニア塩基性

7. 下線部 (e) を確かめるために、以下の2種類の溶液 A, B に、それぞれ 0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を加えたときの pH の変化を考える。以下の [ス] から [ヒ] において、[ソ] には式を、[ト] には文章を、[ナ] には反応式の番号を、その他には適切な数値を書け。

溶液 A 1.00×10^{-5} mol/L 塩酸水溶液 45 mL

溶液 B 0.20 mol/L 酢酸水溶液 40 mL と 0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL の混合溶液

溶液 A の pH は [ス] から [セ] へ変化する。溶液 B については、酢酸の電離を反応式②、中和反応を反応式③、中和反応で生じる塩の電離を反応式④で表すと、水素イオン濃度は [ソ] で求められる。溶液 B を調製する際の酢酸水溶液中の H^+ は [タ] mol, 水酸化ナトリウム水溶液中の OH^- は [チ] mol であるから、調製後の酢酸は [ツ] mol, 酢酸ナトリウムは [テ] mol である。ここで、[ト] ため、反応式 [ナ] の電離は無視できる。したがって、溶液 B のはじめの $[H^+]$ は [ニ] mol/L である。ここへ、0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を加えると、酢酸は [ヌ] mol, 酢酸ナトリウムは [ネ] mol となる。このとき、 $[H^+]$ は [ノ] mol/L となる。ゆえに、溶液 B の実験では、pH は [ハ] から [ヒ] に変化する。

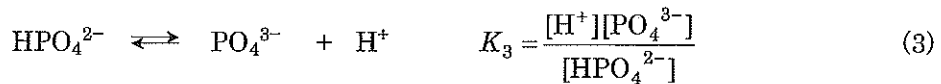
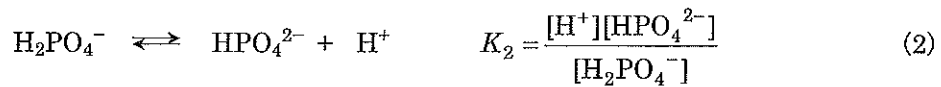
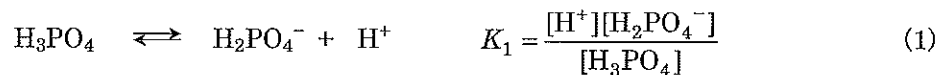
化 学

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量	H : 1.00	C : 12.0	N : 14.0	O : 16.0	Na : 23.0	P : 31.0
気体定数 R	$8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$					
水のイオン積	$1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$					
0°C	273 K					
対数値	$\log_{10} 2 = 0.30$		$\log_{10} 3 = 0.48$			

[I] 文章を読んで問いに答えよ。

リン酸 H_3PO_4 は 3 価の酸であり、水溶液中で(1)～(3)のように段階的に解離する。ただし、[] はモル濃度 mol/L を表し、 K_1 、 K_2 および K_3 は解離定数である。



したがって、水溶液中でリン酸は H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} および PO_4^{3-} の 4 種類の化学種として存在し、それらの存在割合 α_0 、 α_1 、 α_2 、および α_3 はそれぞれ、溶液のリン酸の全濃度を C [mol/L] として(4)～(7)で与えられる。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} \quad (4)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C} \quad (5)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C} \quad (6)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C} \quad (7)$$

図に、0.080 mol/L リン酸水溶液 10.0 mL に 0.080 mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を滴下したときの滴定曲線を示す。図中の A~D および P, Q の各点の滴下量と pH は表のとおりであるものとする。

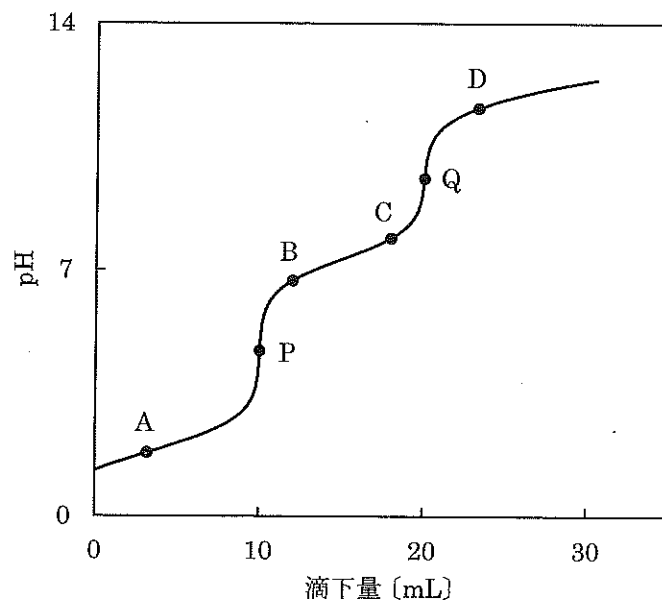


図 0.080 mol/L NaOH による 0.080 mol/L H_3PO_4 の滴定曲線

表 滴定曲線の各点における滴下量と pH

点	滴下量 [mL]	pH
A	3.3	2.00
P	10.0	4.70
B	12.0	6.70
C	18.0	7.90
Q	20.0	9.60
D	23.0	11.40

リン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した溶液では、イオンとして H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} のほか、 H^+ , Na^+ , OH^- が存在し、溶液内の正電荷と負電荷の量は等しいので、水酸化ナトリウムの添加量の多少にかかわらず常に(8)の関係が成り立つ。

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + \boxed{\text{ア}} \quad (8)$$

ただし、リン酸の化学種の存在割合は滴定の進行とともに大きく変化する。リン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、まず、溶液に添加された OH^- が反応(1)で生じる H^+ によって中和されるため、溶液の pH は、その上昇が抑えられ、滴定が進むにつれて緩やかに上昇していく。この間、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ は減少し $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ が増加していき、反応(1)が十分に進行して $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ が著しく減少すると、わずかな水酸化ナトリウム水溶液の滴下によって pH の急激な上昇が起こる(pH 飛躍)。その後、反応(2)で生じる H^+ によって OH^- が中和されることで再び溶液の pH 上昇が抑制されるが、 H_2PO_4^- が消費されると 2 度目の pH 飛躍が起こる。

そのため、滴定溶液中のリン酸の主要な化学種は、P 点より低い pH では H_3PO_4 と H_2PO_4^- 、P 点と Q 点の間では H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} 、また、Q 点より高い pH では HPO_4^{2-} と PO_4^{3-} であり、特に滴定曲線の pH 変化が緩やかな部分では主要な化学種に対して他の化学種の存在量を無視できる。

また、滴定曲線の P 点と Q 点の間付近では、溶液がほぼ中性であるため、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ も 10^{-7} mol/L 程度と無視できるほど少ない。

したがって、滴定に用いたリン酸水溶液の濃度および初期体積を C_A [mol/L] および V_A [L]、水酸化ナトリウム水溶液の濃度および滴下量を C_B [mol/L] および V_B [L] とし、滴定に用いたリン酸の物質量 $C_A V_A$ [mol] に対して滴下された水酸化ナトリウムの物質量 $C_B V_B$ [mol] の比 $C_B V_B / C_A V_A$ を滴定率 F とおくと、P 点と Q 点の間付近の pH では、存在量の少ないイオンを無視することによって、(8)から近似式(9)が成り立つことが導かれる。

$$F = \boxed{\text{イ}} \quad (9)$$

(9)において $\boxed{\text{イ}}$ は解離定数と関係づけられるので、(9)から(10)が得られる。

$$K_2 = \boxed{\text{ウ}} \quad (10)$$

なお、滴定中は解離定数が一定に保たれているものとする。

問1 に適した式を、イオンのモル濃度を用いて書け。

問2 近似式(9)の に適した式を α_0 , α_1 , α_2 および α_3 のうちの必要なものを用いて書け。

問3 に適した式を、 F および $[H^+]$ を用いて書け。

問4 滴定溶液における(あ)～(お)の値をそれぞれ答えよ。

(あ) $pH = 7.30$ のときの濃度比 $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$

(い) A点における濃度比 $[H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$

(う) P点における濃度比 $[Na^+]/[H_2PO_4^-]$

(え) Q点における濃度比 $[Na^+]/[HPO_4^{2-}]$

(お) 水酸化ナトリウム水溶液を 30.0 mL 滴下したときの濃度比 $[Na^+]/[PO_4^{3-}]$