

問題4 一般化学 (100点)

以下の問い(問1, 問2)に答えよ。

問1 溶解度と溶解度積に関する以下の設問(1)~(3)に答えよ。以下の操作は温度一定(25℃)の条件で行われたものとする。なお答は有効数字1桁で求めよ。必要ならば次の平方根の値を用いよ。 $\sqrt{2} = 1.4$ ,  $\sqrt{3} = 1.7$ ,  $\sqrt{5} = 2.2$

(1) 塩化銀の溶解度積は  $K_{AgCl} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  である。純水に塩化銀を溶かしてできた飽和溶液の  $Ag^+$  と  $Cl^-$  の濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) を求めよ。

(2)  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  の  $Cl^-$  と  $I^-$  を含む混合溶液がある。この溶液に硝酸銀を加えて沈殿を生成させる。このとき

(ア) 先に沈殿が生じるのは  $I^-$  である。この塩化銀とヨウ化銀との溶解度の差を HSAB (Hard-Soft Acid-Base) 理論の考え方から説明せよ。

(イ)  $K_{AgI} = 1 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  である。塩化銀が沈殿し始める時に残存する  $I^-$  の濃度を求めよ。

(3) 硫化亜鉛( $ZnS$ )の溶解度を考える場合には、硫化物イオンの酸解離平衡を考慮しなくてはならない。

(ア) 硫化水素が水に溶け、硫化物イオンを生じるまでの酸解離平衡式を示せ。

(イ) ある pH における硫化亜鉛の溶解度を  $x \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$  とおく。 $x$  を硫化水素  $H_2S$  の第一解離定数  $k_1$ , 第二解離定数  $k_2$ , 水素イオン濃度  $[H^+]$ , および  $[S^{2-}]$  を用いて表せ。なお第一解離定数は  $k_1 = [H^+][HS^-]/[H_2S]$  であり,  $k_2$  も同様に定義できるとする。

(ウ) pH 2 での硫化亜鉛の溶解度を求めよ。なお  $K_{ZnS} = 2 \times 10^{-24} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ,  $k_1 = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $k_2 = 1 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$  とする。

(エ) pH 10 での硫化亜鉛の溶解度を求めよ。亜鉛イオンと水酸化物イオンとの錯形成の影響は考慮しないこととする。

( 次ページに続く )