

水の量も 79.72g であり、溶液の濃度から NaCl の量を求めると

$$0.650(\text{g}) \times \frac{79.72}{100} = 0.518(\text{g})$$

よって、電気分解前後の陽極付近の NaCl の減少量 (=Na⁺の減少量) が

$$\frac{0.518(\text{g}) - 0.372(\text{g})}{58.5} = 2.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

であるから、(電気を運んだ Na⁺の量) = $2.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$

$$(\text{Na}^+\text{の運んだ電気量}) = 2.50 \times 10^{-3} (\text{F})$$

と分かる。

④→ 全体で流れた電流の量は

$$\frac{0.720(\text{g})}{107.9} = 6.67 \times 10^{-3} (\text{F})$$

以上から、Na⁺の輸率、Cl⁻の輸率は

$$(\text{Na}^+\text{の輸率}) = \frac{2.50 \times 10^{-3}}{6.67 \times 10^{-3}} = 0.375 \quad \dots(\text{答})$$

$$(\text{Cl}^-\text{の輸率}) = 1 - 0.375 = 0.625 \quad \dots(\text{答})$$

2. ① 0.002mol の NaCl と 0.02mol の K₂CrO₄ を含む 1dm³ の水溶液がある。この溶液に AgNO₃ 水溶液を 1 滴ずつ加えていく時、(1) AgCl と Ag₂CrO₄ の中のどちらが先に沈殿するか。(2) 後の沈殿が生ずる時、先に沈殿を生じた陰イオンの濃度はいくらになるか。② AgCl、Ag₂CrO₄ の溶解度積はそれぞれ、 $1.60 \times 10^{-10} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$ 、 $2.0 \times 10^{-12} \text{mol}^3 \text{dm}^{-9}$ である。ただし、滴下した AgNO₃ 水溶液の容積は無視出来るものとする。

<解説> point: 溶解度積

溶解度積は、AgCl など水に対して難溶性を示す固体に対して用いられる。

水に難溶な固体(今は AgCl を例にとっている)は、わずかながら水に溶け、溶けたものはすべてイオンに電離し、生じたイオンと固体との間には



のような平衡が成り立つ。しかし、平衡状態で溶液中に存在する Ag⁺と Cl⁻の濃度は、固体 AgCl の量には関係しないので、平衡定数の式では固体の濃度を 1 として、式の表現から除く。

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

この K_{sp} を溶解度積という。また、沈殿ができている時の上澄み液は飽和溶液であることに注目すると、この積を超えて各イオンが存在することは不可能であり、積を超えた分は沈殿となって溶液中から除かれることになる。つまり、AgCl が全て溶けていると仮定したとき、以下の関係が得られる。

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \leq K_{sp} \rightarrow \text{全て溶けている(等号成立なら飽和溶液)} \\ [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{sp} \rightarrow \text{沈殿が生じている(飽和溶液)} \end{cases}$$

今回の問題は、各物質が沈殿を起こし始める瞬間を上記の溶解度積の関係を使って明らかにするのがメインとなる。

<解答>

(1) ① → $[\text{Cl}^-] = 0.002 (\text{mol/dm}^3)$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.02 (\text{mol/dm}^3)$$

② → $K_1 = 1.60 \times 10^{-10} (\text{mol}^2/\text{dm}^{-6})$, $K_2 = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol}^3/\text{dm}^{-9})$ とする。

AgCl が沈殿を起こし始める瞬間の $[\text{Ag}^+]$ について

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_1$$

$$\begin{aligned}\therefore [\text{Ag}^+] &= \frac{1.60 \times 10^{-10}}{0.002} \\ &= 8.0 \times 10^{-8} (\text{mol/dm}^3)\end{aligned}$$

Ag_2CrO_4 が沈殿を起こし始める瞬間の $[\text{Ag}^+]$ について

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_2$$

$$\begin{aligned}\therefore [\text{Ag}^+] &= \sqrt{\frac{K_2}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \\ &= \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{0.02}} \\ &= 1.0 \times 10^{-5} (\text{mol/dm}^3)\end{aligned}$$

よって $8.0 \times 10^{-8} < 1.0 \times 10^{-5}$ より、 AgCl が先に沈殿する

(2) (1) から、 Ag_2CrO_4 が沈殿を起こし始める瞬間の $[\text{Ag}^+]$ は $1.0 \times 10^{-5} (\text{mol/dm}^3)$ より、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_1$$

$$\begin{aligned}\therefore [\text{Cl}^-] &= \frac{1.60 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} \\ &= 1.6 \times 10^{-5} (\text{mol/dm}^3) \dots (\text{答})\end{aligned}$$

3. 1dm^3 中に 0.20mol の酢酸と 0.15mol の酢酸ナトリウムを含む緩衝液がある。(1) その水素イオン濃度を求めよ。この緩衝液 1dm^3 に、(2) 0.01mol の HCl を加えるとき水素イオン濃度はどうなるか、また、(3) 0.01mol の NaOH を加えるとどうなるか。ただし、酢酸の解離定数は、 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{mol/dm}^3$ である。

<解説> point: 緩衝溶液

弱酸水溶液にその塩を加えた混合溶液は、希釈したり少量の酸や塩基を加えても pH はあまり変化しない。このような作用を緩衝作用といい、緩衝作用を示す水溶液を緩衝溶液という。

今回の場合、弱酸である酢酸 CH_3COOH の水溶液にその塩である酢酸ナトリウム CH_3COONa を加えると、酢酸ナトリウムの解離により酢酸イオン CH_3COO^- が多量に生じ