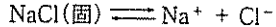


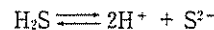
(2) 次の文章を読み、設問(g)~(m)に答えよ。

塩化ナトリウムの飽和水溶液では、溶けきれずに残っている固体の塩化ナトリウムと水溶液中のイオンとの間で、次の溶解平衡が成り立つ。



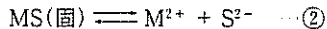
この水溶液に塩化水素を通じると、水溶液中の[サ]濃度が増すので、[シ]に従って[サ]濃度が減少する方向に平衡が移動し、NaClの固体が新たに析出する。このように、溶液中に存在する同じイオンを生じる物質を外部から加えたとき、もとのイオン濃度を減少させる方向に平衡が移動する現象を[ス]効果とよび、沈殿の生成や溶解平衡の違いを利用した金属イオンの分離に利用される。

いま、 $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Fe}^{2+}$ を含む酸性水溶液中に硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )を飽和させ、両者の溶解平衡の違いを利用して、片方のイオンのみを硫化物として沈殿させる。硫化水素の電離平衡は、次のように示される。



①

温度を一定に保ち、(a) pH を調整すると ス 効果により ① の平衡が変化する。H<sub>2</sub>S の飽和濃度が pH によって変化しなければ、(b) ① の電離平衡定数  $K$  から、与えられた pH に対する水溶液中の S<sup>2-</sup> 濃度が得られる。一方、ある金属 M の金属硫化物 MS の電離平衡は、次のように示される。



② の平衡定数は、MS(固)の量に無関係なので、 $K_{\text{MS}} = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  と表され、この値から MS が沈殿するかどうかを知ることができる。最初、水溶液中に M<sup>2+</sup> イオンが  $c \text{ mol/l}$  あったとすると、[S<sup>2-</sup>] が  $K_{\text{MS}}/c$  を超えたとき MS の沈殿が生じる。表 1 に CuS、FeS の  $K_{\text{MS}}$  を他の代表的な金属硫化物の値とともに示す。表 1 より、CuS と FeS の  $K_{\text{MS}}$  が大きく異なることから、(c) 条件によってはどちらか一方だけを沈殿させることができる。

表 1. 金属硫化物の電離平衡定数

硫化物	CuS	FeS	NiS	ZnS
$K_{\text{MS}}(\text{mol/l})^2$	$6.0 \times 10^{-36}$	$6.0 \times 10^{-16}$	$3.0 \times 10^{-19}$	$2.0 \times 10^{-24}$

(g) 空欄サ～スに下記の語群の中から最も適切な語句を 1 つずつ選んで書け。

語 群 倍数比例の法則、塩化物イオン、ファラデーの法則、水素イオン、硫化水素、共通イオン、中和、ルシャトリエの原理、水和、電離

- (h) 下線部(七)に関して、水溶液の pH を 1 に調整すると水素イオン濃度はいくらか。mol/l の単位で求めよ。
- (i) 下線部(八)に関して、S<sup>2-</sup>濃度を求める式を書け。なお、S<sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>S、H<sup>+</sup>の濃度をそれぞれ[S<sup>2-</sup>]、[H<sub>2</sub>S]、[H<sup>+</sup>]とする。
- (j) 水溶液の pH を 1 に調整したときの S<sup>2-</sup>濃度を求めよ。計算過程も示せ。ただし、①の電離平衡定数は  $K = 9.6 \times 10^{-22} (\text{mol/l})^2$ 、H<sub>2</sub>S の飽和濃度は 0.1 mol/l とする。
- (k) pH を調整し水溶液を徐々に塩基性に近づけると、S<sup>2-</sup>濃度はどのようにになるか。以下のお～きのうち正しいものを選んで記号で答えよ。  
お. 高くなる。 か. 低くなる。 き. 変わらない。
- (l) 下線部(九)に関して、最初に Cu<sup>2+</sup> を 0.01 mol/l、Fe<sup>2+</sup> を 0.06 mol/l 含む水溶液を(j)と同じ条件とした場合の  $K_{\text{MS}}/c$  の値を Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> のそれぞれについて求めよ。また、このとき沈殿する物質を化学式で書け。
- (m) Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  含む酸性水溶液に硫化水素を飽和させた後、pH を 1 から徐々に大きくし水溶液を塩基性にしていく。このとき沈殿する物質の化学式を、表 1 を参考にして沈殿が生じはじめる順に書け。