

問題12：緩衝溶液中における溶解平衡

生化学反応は、緩衝作用のある水溶液に囲まれた中で進行する。例えば、血液の pH は、炭酸塩・リン酸塩あるいはタンパク質の緩衝作用により、7.4 付近に保たれている。実験室における化学反応も、緩衝溶液中で行われることが多い。そこでこの問題では、緩衝溶液中における溶解平衡について考えることにする。

12-1 25°Cの水 100 mL に、標準状態で440 mL のH₂S (気体)が溶解し得る。H₂Sで飽和した水溶液中におけるH₂Sのモル濃度を計算せよ。ただし、H₂Sの溶解による水の体積変化はないものとする。

12-2 0.010 M FeCl₂ 水溶液にH₂Sを吹き込み続け、H₂Sで飽和した状態で平衡に達したとする。FeS の溶解度積 K_{sp} (FeS)は25°Cにおいて、

$$K_{sp}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8.0 \times 10^{-19} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

H₂Sの酸解離に対して、

(注: K_1, K_2 は酸解離定数で、それぞれ、酸解離の逐次反応に対する平衡定数)

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = 9.5 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 1.3 \times 10^{-14} \quad (3)$$

また、水の電離に対して、

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (4)$$

この溶液中で、正電荷の量は負電荷の量とつりあっているので、

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \quad (5)$$

電荷のつりあいを表す式(5)において無視できるほど少量の項を消去して、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{Fe}^{2+}]$ を求めよ。より多くのFeSを沈殿させるには、溶液のpHは高くするべきか、低くするべきなのか。また、pHを1高くすると、 Fe^{2+} の濃度はどのように変化するのか。

12-3 Fe^{2+} イオンの濃度を 0.010 M から 1.0×10^{-8} M まで下げるには、H₂Sで飽和し

た溶液の最終的なpHをどのように調節したらよいか。

12-4 上述のような、 Fe^{2+} の濃度 $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ の溶液を得るために、酢酸(HOAc)／酢酸ナトリウム(NaOAc) 緩衝液を用いたい。メスフラスコ中の水に酢酸と酢酸ナトリウムを混合して緩衝液を調製したとする。このとき、酢酸は初期濃度が 0.10 M となるように、十分加えられたとする。沈殿反応により H^+ が生成すること($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS(s)} + 2\text{H}^+$)を考慮して、平衡に達したのちに Fe^{2+} イオンの濃度が $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ となるようにするには、酢酸ナトリウムの初期濃度をどのように調節すればよいか。酢酸の酸解離定数は、 25°C において 1.8×10^{-5} である。

12-5 H_2S が吹き込まれると FeS が沈殿する。 H_2S が吹き込まれる前の緩衝液の pH はいくらか。