

問題 12: 緩衝液中での溶解平衡

12-1. 100mL の水中の 440mL の H_2S = 1 L の水中の 4.4 L の H_2S = 0.20 M

12-2. 近似的には, $[\text{Cl}^-]$, これは 0.02 であるが, それ以外の (5) に現れる全ての陰イオンの濃度は消去しえる. これより (5) は次のようになる.

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 0.020 \quad (6)$$

$$(2) \text{ および } (3) \text{ より: } [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] / [\text{H}_2\text{S}] = 1.24 \times 10^{-21}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.2 \text{ なので, } [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 2.48 \times 10^{-22} \quad (7)$$

$$(1) \text{ および } (7) \text{ より: } [\text{H}^+]^2 (8.0 \times 10^{-19} / [\text{Fe}^{2+}]) = 2.48 \times 10^{-22}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 0.031 [\text{Fe}^{2+}] \quad (8)$$

$$(6) \text{ および } (8) \text{ より: } 64.5 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - 0.02 = 0$$

$$[\text{H}^+] = 0.0115 \quad \text{pH} = 1.94$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.0043 \text{ (43\% が溶液中に残留)}$$

$$\text{検算: } [\text{HS}^-] = (9.5 \times 10^{-8}) [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-6} \ll [\text{Cl}^-] = 0.02$$

$$[\text{S}^{2-}] = (1.3 \times 10^{-14}) [\text{HS}^-] / [\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-18}$$

$$[\text{OH}^-] = 8.7 \times 10^{-13}$$

式 (8) は, $[\text{H}^+]$ が 1/10 になると $[\text{Fe}^{2+}]$ は 100 倍になることを示している.

12-3. $[\text{H}^+]^2 = 0.031 [\text{Fe}^{2+}]$ から,

$$[\text{H}^+] = [(0.031) (1 \times 10^{-8})]^{1/2} = 1.76 \times 10^{-5} \quad \text{pH} = 4.75$$

12-4. 元の状態では, $\text{HOAc} = 0.10 \text{ M} \times 100 \text{ mL} = 10 \text{ mmol}$

pH 4.75 の緩衝液である $\text{HOAc}-\text{OAc}^-$ 系の Henderson-Hasselbalch 式は

$$\text{pH} = 4.75 = \text{pK} + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}] = 4.74 + \log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}]$$

初期状態では $\text{Fe}^{2+} = 0.01 \text{ M} \times 100 \text{ mL} = 1 \text{ mmol}$

1 mmol の Fe^{2+} が沈殿する際に生成する H^+ は 2 mmol

H^+ の生成により消費される $\text{OAc}^- = 2 \text{ mmol}$

$$\log [\text{OAc}^-] / [\text{HOAc}] = 4.75 - 4.74 = 0.01$$

$x =$ 元の OAc^- の物質質量 (mmol) とすると,

$$(x - 2) / (10 + 2) = 10^{0.01} = 1.02, \quad x = 14.3 \text{ mmol}$$

$$[\text{OAc}^-] = 14.3 \text{ mmol} / 100 \text{ mL} = 0.143 \text{ M}$$

12-5, $\text{pH} = 4.74 + \log(0.143/0.10) = 4.90$