

問題 15. 火山と温泉の硫黄

日本は火山の国として知られており、全国に広く分布する温泉は非常に親しまれている。温泉は、温度・酸性度(pH)・色・匂いなどの性質が非常に多様であり、含まれる化学物質によって分類される。興味深いことに、多くの温泉水は成分として硫黄を含む。

1. ある温泉水 (比重: 1.00) は、チオ硫酸イオンと硫化水素を共に含む。100 mL のこの温泉水に過剰量の酢酸カドミウムを加えると沈殿 (9.50 mg) が生じたため、ろ過によってこれを分離した。このろ液に少量のでんぷんを指示薬として加え、続いて I_2/KI 水溶液 (I_2 の有効濃度: $2.50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) をゆっくりと 1 滴ずつ加えた。すると、この分析液に I_2/KI 水溶液を 7.30 mL 加えたところで、ヨウ素による呈色が見られた。このとき、この温泉水に含まれていたすべての硫黄 (S) の含量 [mg kg^{-1}] を求めなさい。ただし、硫黄はすべてチオ硫酸イオンまたは硫化水素の形で含まれており、これら以外の化学種が反応に参与することはないものとする。
2. 1.00 kg の温泉水に H_2S , HS^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 由来の硫黄(S)が 2 mg 以上含まれている温泉は「硫黄泉」と呼ばれる。ある温泉から採取した試料は、比重が 1.00、pH が 8.000、 $[S^{2-}]$ が $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ で、1.00 kg あたり $5.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$ のチオ硫酸イオンが含まれている。この温泉水のすべての硫黄の含量 [mg kg^{-1}] を求めなさい。
硫化水素の第一・第二酸解離定数は、それぞれ $K_1 = 9.50 \times 10^{-8}$ 、 $K_2 = 1.30 \times 10^{-14}$ である。
3. 火山ガスに含まれる硫化水素と二酸化硫黄の含有量を調査するため、10.0 L の火山ガスが採取された。このガスを 500 mL の塩基性 I_2/KI 水溶液 (I_2 の有効濃度: $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) に吸収させたところ、単体硫黄が生成した。この単体硫黄をろ過によって除去し、ろ液に水を加えて体積を 1.00 L とした。この水溶液を 100 mL ずつ 2 つのビーカー (A と B と呼ぶ) に取り分けた。ビーカー A の水溶液に、新たな沈殿が生成しなくなるまで塩化バリウムを加え、沈殿をろ過により分離したところ、41.5 mg の白色沈殿が得られた。ビーカー B の水溶液は、でんぷんを指示薬として $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。すると滴定液を 73.0 mL 加えたところで、ヨウ素による呈色が消失した。このとき、火山ガス中の硫化水素と二酸化硫黄の濃度 [mol L^{-1}] をそれぞれ求めなさい。ただし、火山ガス中の硫黄を含んだ成分は硫化水素と二酸化硫黄のみであるとする。また、硫化水素と二酸化硫黄は希薄であるため、この実験の過程で硫化水素が二酸化硫黄と直接反応することはないものとする。更に、この実験の過程では、硫化水素、二酸化硫黄、及びこれらから生成される物質以外の物質が反応に参与することはないものとする。