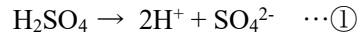


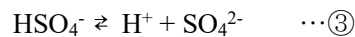
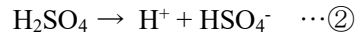
次の《Ⅰ》, 《Ⅱ》の各問に答えよ. なお, 各文章中における「濃度」は 1.0[L]の溶液中に含まれる粒子の個数を意味することに注意せよ.

《Ⅰ》 次の文章を読んで, 後の問に答えよ. なお, [A]は A の濃度を表す.

一般に, 硫酸(H_2SO_4)は完全に電離し, 硫酸分子 1 個につき 2 個の水素イオンを放出することが知られている. この反応式は①のようにかける.



しかし, より厳密には硫酸は 2 段階で電離し, ②, ③に示す電離が順に進行する. ②, ③の反応をそれぞれ「第 1 段階電離」, 「第 2 段階電離」と呼ぶことにする.



第 1 段階電離では反応が右向きにのみ進行する. 一方, 第 2 段階電離では第 1 段階電離で生じた硫酸水素イオン(HSO_4^-)の一部が電離するものの, 左向きの反応も起こる. 十分に時間が経過すると, 右向きに進む反応の速さと左向きに進む反応の速さがつりあい, 見かけ上では反応が止まり, 各イオンが共存する状態になる. この状態を「平衡状態」と呼ぶことにする.

いま, 第 2 段階電離の平衡状態における各イオンの濃度間の関係について考えたい. 右向きの反応に関して, 硫酸水素イオン濃度が濃ければ濃いほど, 単位時間に消費される炭酸水素イオンの個数は増加してゆくため, その量を v_1 とすると, ④が成立する. また, 左向きの反応に関して, 水素イオン濃度および硫酸イオンの濃度が大きいほど, 単位時間に生成される炭酸水素イオンの個数は増加する. よって, その量を v_2 とすれば, ⑤が成り立つ. なお, k_1, k_2 は温度のみに依存する定数である.

$$v_1 = k_1[\text{HSO}_4^-] \quad \cdots\text{④}$$

$$v_2 = k_2[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] \quad \cdots\text{⑤}$$

④, ⑤より平衡状態においては $\boxed{\text{X}}$ は定数となる. ここで, 水溶液中に存在する硫酸水素イオンのうち電離したものの割合を「電離度」と定義する. 例えば, 硫酸水素イオン 100 個のうち 30 個が電離したとすれば, 電離度は $\frac{30}{100} = 0.30$ となる.

水 1.0[L]に硫酸分子を c 個溶かしたとき, 第 2 段階電離における平衡状態での電離度を α とすれば, $\boxed{\text{X}}$ は $\boxed{\text{Y}}$ と等しい. $\boxed{\text{Y}}$ を用いれば, α の値を算出することができる. このことから, 反応式①は必ずしも成立するとは限らないことが分かる.

問 1 空所 $\boxed{\text{X}}$ にあてはまる式を, $[\text{HSO}_4^-], [\text{H}^+], [\text{SO}_4^{2-}]$ を用いた分数式で表せ.

問 2 空所 $\boxed{\text{Y}}$ にあてはまる式を, c, α を用いた分数式で表せ.

問 3 $K = \frac{k_1}{k_2}$ とするとき, α を c, K を用いた分数式で表せ.

なお, 必要であれば, 2 次方程式 $px^2 + qx + r = 0 (p \neq 0)$ の解が

$$x = \frac{-q \pm \sqrt{q^2 - 4pr}}{2p}$$

であることを用いてよい. また, 答えに根号を含んでよい.

問4 問3の結果を踏まえ、 $\alpha = 0.50$ となる時の硫酸水溶液の濃度を、 K を用いた分数式で表せ。

問5 下線部に関して、問3の結果を踏まえ、反応式①が成立するにはどうすればよいか答えよ。

《Ⅱ》 次の文章を読んで、後の問に答えよ。なお、必要であれば、各原子の質量比が $H : S : O : Ba = 1 : 32 : 16 : 137$ であることを用いてもよい。

硫酸は酸であるため、アルカリと反応する。これを という。その例として、B 硫酸と水酸化バリウムの反応があげられる。以下では、その反応について考えてみよう。

硫酸分子 K 個を溶解させた水溶液(i) 1.0[L]および水酸化バリウム粒子 K 個を溶かした水溶液(ii) 1.0[L]を用意する(K は問3で定義したものと同一である)。空のビーカーに水溶液(i) 50[mL]をはかり入れて、そこに水溶液(ii)を滴下してゆく。このとき、ビーカー内に交流電源に接続した炭素電極を入れ、水溶液(ii)の滴下量によって回路に流れる電流の大きさを測定したところ、以下の図のようになった。

さて、ここで《Ⅰ》での議論を思い出そう。硫酸は必ずしも、電離時にその分子1個から水素イオンを2個放出するとは限らないのであった。上記の実験で、水溶液(ii)を滴下する前においては、《Ⅰ》の結果より水溶液中に水素イオンは 個存在するはずである。なお、このとき「平衡状態」に達しているとする。よって、水酸化物イオンが合計 個滴下された瞬間に反応が完結するはずである。

しかし、D 実験前における水素イオンの個数から見積もられる反応の完結に必要な水溶液(ii)の体積と上記の実験において反応の完結に要したその体積は異なる。E この理由については、《Ⅰ》で説明した反応式から考えることができる。

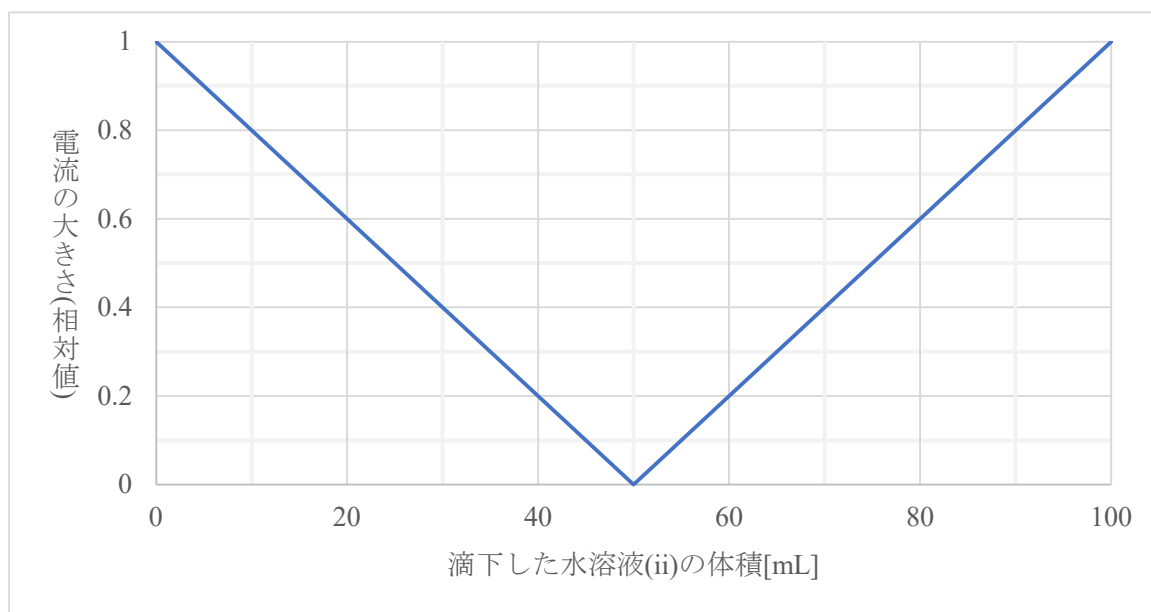


図 滴下した水溶液(ii)の体積と電流の大きさ(相対値)の関係
(滴下量が0のときの電流の大きさを1とする)

問 6 空所 に入る適切な語を答えよ.

問 7 下線部 B を化学反応式で示せ.

問 8 図中において、回路に流れる電流の大きさが 0 になる瞬間がある。これについて、以下の問に答えよ.

(イ) この瞬間において、水溶液中の水素イオンおよび水酸化物イオンの個数はどのように変わっているか答えよ.

(ロ) 水溶液(i)の代わりに塩酸を用いて同様の実験を行ったところ、(イ)の状況においては微量であるが電流が流れていた。このことを踏まえ、硫酸と水酸化バリウムの反応によって生じる塩の性質としてどのようなことが示唆されるか答えよ.

(ハ) この瞬間以前では電流の大きさが小さくなってゆき、以降ではその大きさが大きくなってゆく。その理由を説明せよ.

(ニ) この実験で生じた塩の質量は 2.33[g]であった。硫酸水溶液(i)の密度を $1.0[\text{g}/\text{cm}^3]$ とするとき、この溶液の質量パーセント濃度を小数第 2 位まで求めよ.

問 9 空所 に入る式を、 K を用いた分数式で表せ。なお、答えに根号を含んでもよい.

問 10 下線部 D について、その体積を求めよ。なお、答えに根号を含んでもよい.

問 11 下線部 E について、その理由を $\ll I \gg$ で述べた反応式に言及しながら説明せよ。なお、必要に応じて、 $\ll I \gg$ で述べた反応式の式番号を用いてもよい.