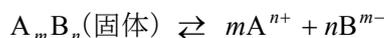


化学平衡 05 溶解度積と共通イオン効果

A. 溶解度積

水に溶けにくい塩（難溶性塩）でも水溶液中でわずかに溶けて、電離平衡が成立します。



これについても、化学平衡の法則が成り立つので、平衡定数 K は次式のようになります。

$$K = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_m B_n (\text{固体})]}$$

固体の単位体積あたりの物質量は、すなわちモル濃度がほぼ一定ですから、

$[A_m B_n (\text{固体})]$ は一定と見なしてよいこととなります。

よって、 $K[A_m B_n (\text{固体})] = K_{sp}$ とおくと、 $K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ となります。

この K_{sp} を溶解度積といいます。

たとえば、難溶性塩である塩化銀 $AgCl$ の $25^\circ C$ における溶解度は $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ です。

では、この溶解度積を求めてみましょう。

飽和溶液 1L あたり $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$ の $AgCl$ が Ag^+ と Cl^- に電離して溶けていますから、

$[Ag^+] = [Cl^-] = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ です。

よって、 $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = (1.7 \times 10^{-5})^2 \approx 2.9 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$

では、次に、

硝酸銀 $AgNO_3$ の水溶液と希塩酸を等量混合したとき、

$AgCl$ の沈殿が生成するかないかについて、次の2つの場合で考えてみましょう。

0.10mol/L の硝酸銀水溶液と 0.10mol/L の希塩酸を等量混合した場合

まず $AgCl$ の沈殿が生じないと仮定する。

混合すると体積が2倍になるので、濃度は $\frac{1}{2}$ 倍

すなわち $[Ag^+] = [Cl^-] = 0.050 \text{ mol/L}$ になる。

これより、 $[Ag^+][Cl^-] = 2.5 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^2 > K_{sp}$

$[Ag^+][Cl^-]$ が K_{sp} より大きくなることはないので、 $AgCl$ の白色沈殿が生じる。

$2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ の硝酸銀水溶液と $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ の希塩酸を等量混合した場合

まず $AgCl$ の沈殿が生じないと仮定する。

混合すると体積が2倍になるので、濃度は $\frac{1}{2}$ 倍

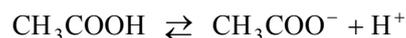
すなわち $[Ag^+] = [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ になる。

これより, $[Ag^+][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^2 < K_{sp}$

$[Ag^+][Cl^-]$ が K_{sp} より小さいので, $AgCl$ の沈殿は生じない (まだ溶解できる)。

B. 共通イオン効果

酢酸は電離度が小さく, 水溶液中では次のような電離平衡が成立しています。



この水溶液に酢酸ナトリウム CH_3COONa を加えると, CH_3COO^- が過剰になるので, ルシャトリエの原理により, 平衡が左へ移動します。

つまり, 左向きの反応 $CH_3COOH \leftarrow CH_3COO^- + H^+$ が進みます。

その結果, $[H^+]$ が減少します。すなわち pH が大きくなります。

このように, 2 種以上の電解質がある共通なイオン (共通イオン) をもつとき, そのイオンの存在により平衡が移動し, 物質の濃度が変化する現象を **共通イオン効果** といいます。

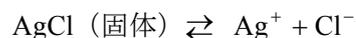
これは共通イオン効果を利用した酢酸緩衝液の調製といえますネ。

共通イオン効果を利用した他の例として, 水溶液中の銀イオンを定量があります。

水溶液中の銀イオンの一般的な定量法に,

銀イオンを $AgCl$ として沈殿させ, その質量を測定するという方法があります。

$AgCl$ は水に難溶とほいもの, わずかながら溶け,



という平衡状態にあります。

できるだけ正確に銀イオンを定量するには,

できるだけ多くの Ag^+ を沈殿させなければなりません。

そのためには, 平衡を左へ移動させる必要があります。

つまり $AgCl (\text{固体}) \leftarrow Ag^+ + Cl^-$ の反応を進める必要があります。

そこで, 水溶液中に $NaCl$ などに加え, 共通イオンの Cl^- の濃度を大きくすることで, 共通イオン効果により, 沈殿生成の方向に平衡を移動させます。

確認問題

次の文中の () に適当な数値, 化学式または語句を入れよ。

ただし, 実験操作による溶液の体積変化はないものとする。

また, 必要であれば, 次の溶解度積の値を用いよ。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2, \quad [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3, \quad \sqrt{2} = 1.4$$

一般に, 銀イオンは数種の陰イオンと結合して水に難溶性の塩をつくる。

室温において, 1L 中に 0.10mol の塩化物イオンと 0.010mol のクロム酸イオンとを含む溶液がある。これに, 銀イオンを加えていくと, 銀イオンの濃度が (1) mol/L になると沈殿が生成し始める。その沈殿の化学式は (2) で, その色は (3) 色である。

さらに, 銀イオンを加えていくと, この (3) 色の沈殿は次第に増加していくが,

(4) の沈殿は銀イオンの濃度が (5) mol/L に達するまで生成しない。

(4) の沈殿がはじめて生成するとき, 溶液中の塩化物イオンは最初にあった塩化物イオンの (6) %の量しか残っていないことになる。

クロム酸イオンは (7) 色を示すが, その銀化合物の沈殿は (8) 色である。

以上のことから, 塩化物イオンを銀イオンで滴定するとき, 終点を示す滴定の指示薬としてクロム酸イオンを用いることができる。

解答

- (1) 2.8×10^{-9} mol/L (2) AgCl (3) 白 (4) Ag_2CrO_4
 (5) 1.4×10^{-5} mol/L (6) $2.0 \times 10^{-2}\%$ (7) 黄 (8) 赤褐色

解説

(1)

沈殿が生成し始めるとき, $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ となるから,
 $[\text{Ag}^+] \times 0.10 \text{ mol/L} = 2.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ より, $[\text{Ag}^+] = 2.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

(5)

沈殿が生成し始めるとき, $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ となるから,

$$[\text{Ag}^+]^2 \times 0.010 \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3 \text{ より, } [\text{Ag}^+]^2 = 2.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

よって, $[\text{Ag}^+] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

(6)

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ を保ったまま AgCl が沈殿し続ける。

これと(5)より, $[\text{Ag}^+] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ だから,

$$1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times [\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

よって, $[\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

溶液の体積変化はないものとするから,

最初にあった塩化物イオンの $\frac{2.0 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 2.0 \times 10^{-2}\%$ の量しか残っていない。

ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>

バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、

内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>