

General Chemistry II

단원	Ch 16. Solubility and Precipitation Equilibrium
학습 주제	The Nature of Solutions and Equilibrium

1 The Nature of Solubility Equilibria

1. 용해와 용액

- ① 용해도(solubility) : 용질이 용매에 () 상태까지 녹을 수 있는 한도
- ② 용액의 종류
- 불포화 용액(unsaturated solution) : 용질의 양 < 용해도
 - 포화 용액(saturated solution) : 용질의 양 = 용해도
 - 과포화 용액(supersaturated solution) : 용질의 양 > 용해도
- ③ 용해의 과정() : 용해 과정에서 용매 분자가 용질을 공격하여 개별 입자의 수준에서 solvate 됨.
- ④ 결정의 석출 : 용해도를 이용한다
- 용매 이용 : 특정 물질을 선택적으로 용해시킬 수 있는 용매를 사용 → 용해시켜 분리, 나머지 물질은 침전물
 - 온도 강하 : 혼합물을 과포화될 때까지 냉각, 한 물질을 침전으로 분리
 - 증발 : 용액의 온도는 일정하게 유지시키면서 용매 증발 → 과포화 용액 생성

2. 이온성 고체의 용해도

- ① 용해도가 높다(1L 당 10g 이상) : 물에 잘 녹는다()
- ② 용해도가 어정쩡하다(1L 당 0.1~10g) : 물에 적당히 녹는다()
- ③ 용해도가 낮다(1L 당 0.1g 이하) : 물에 안 녹는다.()

TABLE 16.1

Solubilities of Ionic Compounds in Water

Anion	Soluble [†]	Slightly Soluble	Insoluble
NO ₃ ⁻ (nitrate)	All	—	—
CH ₃ COO ⁻ (acetate)	Most	—	Be(CH ₃ COO) ₂
ClO ₃ ⁻ (chlorate)	All	—	—
ClO ₄ ⁻ (perchlorate)	Most	KClO ₄	—
F ⁻ (fluoride)	Group I, AgF, BeF ₂	SrF ₂ , BaF ₂ , PbF ₂	MgF ₂ , CaF ₂
Cl ⁻ (chloride)	Most	PbCl ₂	AgCl, Hg ₂ Cl ₂
Br ⁻ (bromide)	Most	PbBr ₂ , HgBr ₂	AgBr, Hg ₂ Br ₂
I ⁻ (iodide)	Most	—	AgI, Hg ₂ I ₂ , PbI ₂ , HgI ₂
SO ₄ ²⁻ (sulfate)	Most	CaSO ₄ , Ag ₂ SO ₄ , Hg ₂ SO ₄	SrSO ₄ , BaSO ₄ , PbSO ₄
S ²⁻ (sulfide)	Groups I and II, (NH ₄) ₂ S	—	Most
CO ₃ ²⁻ (carbonate)	Group I, (NH ₄) ₂ CO ₃	—	Most
SO ₃ ²⁻ (sulfite)	Group I, (NH ₄) ₂ SO ₃	—	Most
PO ₄ ³⁻ (phosphate)	Group I, (NH ₄) ₃ PO ₄	—	Most
OH ⁻ (hydroxide)	Group I, Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	Most

[†]Soluble compounds are defined as those that dissolve to the extent of 10 or more grams per liter; slightly soluble compounds, 0.1 to 10 grams per liter; and insoluble compounds, less than 0.1 gram per liter at room temperature.

3. 고체와 용액 사이의 이온 평형

① 어떤 이온성 고체 $AB(s)$ 가 물에 용해될 때 그 반응은 다음과 같다.

$AB(s) \rightleftharpoons A^+(aq) + B^-(aq)$ 이 반응의 평형상수는? .

② 평형 상수의 곱은 마치 두 이온의 ()를 곱한 것과 비슷하다

→ 특별히 이 평형 상수를 K_{sp} (solubility product)라고 부르기도 한다. (한국말 :)

③ 용해도곱 상수의 성질

- 몰 용해도의 제곱(S^2)은 () 상수

$\because A^+, B^-$ 용해도를 S 라 하면, $S^2 = K_{sp}$ (평형 상수 정의에 의하여)

- 용해도곱 상수도 평형 상수이므로 ()에 대한 의존성을 가진다(van't Hoff식)

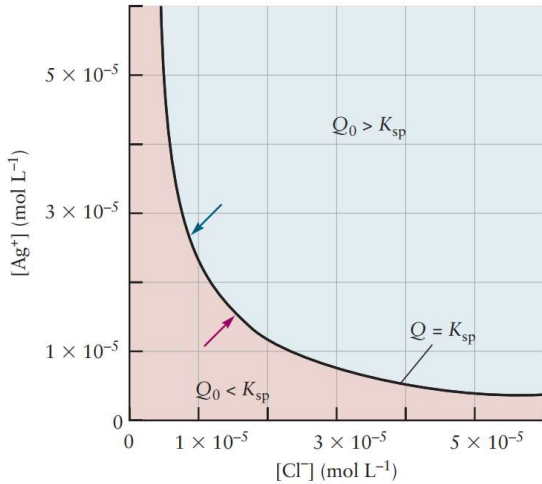
- 평형 계산은 화학 평형, 산염기에서 한 것과 그대로

[Example 16.1] 플루오린화 칼슘(CaF_2)는 이온성 고체로, $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-12}$ 이다. 25°C에서 포화된 CaF_2 용액에서의 칼슘 이온과 플루오린화 이온의 평형 농도를 계산하고, CaF_2 의 용해도를 g/L로 나타내시오. (단, CaF_2 의 화학식량은 80으로 계산한다.)

[Example 16.2] 크로뮴산 은은 붉은색 고체로서 25°C에서 0.031g/L까지 물에 용해된다. K_{sp} 를 추정하시오. (단, Ag_2CrO_4 의 화학식량은 331g/mol로 계산한다.)

② Ionic Equilibria between Solids and Solutions

1. 침전(precipitation)



현재 이온곱을 Q_0 , 용해도곱 상수를 K_{sp}

① $Q_0 > K_{sp}$ 인 경우

② $Q_0 = K_{sp}$ 인 경우 : 두 이온의 농도곱은 K_{sp}

→ 반비례함수의 그래프가 나온다

(직각쌍곡선의 일부)

③ $Q_0 < K_{sp}$ 인 경우

[Example 16.3] 사진 필름에 사용하는 염화 은 현탁액은 가용성인 염화물 염을 질산 은 용액에 가해서 만든다. 염화 이온의 농도가 $8.0 \times 10^{-6} M$ 인 $CaCl_2$ 용액 500mL를 0.0040M $AgNO_3$ 300mL에 가하였다.

(1) 평형에 도달하면 $AgCl(s)$ 침전이 생성되었는가? (단, $AgCl(s)$ 의 K_{sp} 는 1.6×10^{-10})

(2) 은 이온과 염화 이온의 평형 농도를 계산하시오. (단, $\frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.0015} = 1.1 \times 10^{-7}$ 로 계산하시오)

2. 공통이온효과(common ion effect)

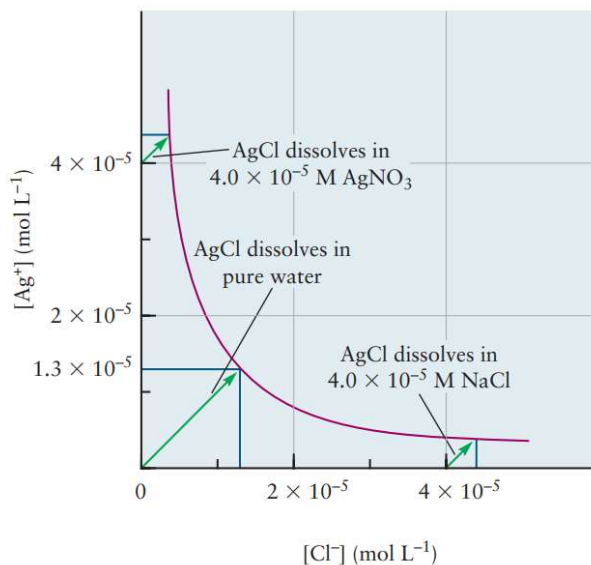
▷ 공통이온효과 : 용액과 그 용액에 녹일 고체 ()이 공통되는 ()이 있으면 () 감소!

(ex) 미량의 $NaCl(s)$ 를 $AgCl$ 포화 용액에 가한 경우 : $NaCl(s)$ 의 용해도곱 상수는 $[Na^+][Cl^-]$

기존 용액에 Cl^- 있다 → Cl^- 가 초기에 0이 아니다!

∴ 녹을 수 있는 Na^+ 의 양이 () → $NaCl$ 의 용해도 감소!

FIGURE 16.7 The presence of a dissolved common ion reduces the solubility of a salt in solution. As the $AgCl$ dissolves, the concentrations of the ions follow the paths shown by the green arrows until they reach the red equilibrium curve. The molar solubilities are proportional to the lengths of the blue lines: $1.3 \times 10^{-5} mol\ L^{-1}$ for $AgCl$ in pure water, but only $0.37 \times 10^{-5} mol\ L^{-1}$ in either $4.0 \times 10^{-5} M AgNO_3$ or $4.0 \times 10^{-5} M NaCl$.



[Example 16.4] 0.1M NaF 수용액에서의 CaF_2 의 g 용해도는 얼마인가? (단, CaF_2 의 $K_{sp} = 3.9 \times 10^{-11}$, CaF_2 의 화학식량은 78이라 가정한다.)

TABLE 16.2

Solubility Product Constants K_{sp} at 25°C

Iodates

$AgIO_3$	$[Ag^+][IO_3^-] = 3.1 \times 10^{-8}$
$CuIO_3$	$[Cu^+][IO_3^-] = 1.4 \times 10^{-7}$
$Pb(IO_3)_2$	$[Pb^{2+}][IO_3^-]^2 = 2.6 \times 10^{-13}$

Carbonates

Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}] = 6.2 \times 10^{-12}$
$BaCO_3$	$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 8.1 \times 10^{-9}$
$CaCO_3$	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 8.7 \times 10^{-9}$
$PbCO_3$	$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 3.3 \times 10^{-14}$
$MgCO_3$	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}] = 4.0 \times 10^{-5}$
$SrCO_3$	$[Sr^{2+}][CO_3^{2-}] = 1.6 \times 10^{-9}$

Chromates

Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1.9 \times 10^{-12}$
$BaCrO_4$	$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-10}$
$PbCrO_4$	$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = 1.8 \times 10^{-14}$

Oxalates

CuC_2O_4	$[Cu^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.9 \times 10^{-8}$
FeC_2O_4	$[Fe^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.1 \times 10^{-7}$
MgC_2O_4	$[Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 8.6 \times 10^{-5}$
PbC_2O_4	$[Pb^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.7 \times 10^{-11}$
SrC_2O_4	$[Sr^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 5.6 \times 10^{-8}$

Sulfates

$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$
$CaSO_4$	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-5}$
$PbSO_4$	$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-8}$

Fluorides

BaF_2	$[Ba^{2+}][F^-]^2 = 1.7 \times 10^{-6}$
CaF_2	$[Ca^{2+}][F^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$
MgF_2	$[Mg^{2+}][F^-]^2 = 6.6 \times 10^{-9}$
PbF_2	$[Pb^{2+}][F^-]^2 = 3.6 \times 10^{-8}$
SrF_2	$[Sr^{2+}][F^-]^2 = 2.8 \times 10^{-9}$

Chlorides

$AgCl$	$[Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$
$CuCl$	$[Cu^+][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-6}$
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1.2 \times 10^{-18}$

Bromides

$AgBr$	$[Ag^+][Br^-] = 7.7 \times 10^{-13}$
$CuBr$	$[Cu^+][Br^-] = 4.2 \times 10^{-8}$
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{2+}][Br^-]^2 = 1.3 \times 10^{-21}$

Iodides

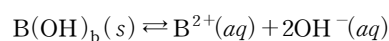
AgI	$[Ag^+][I^-] = 1.5 \times 10^{-16}$
CuI	$[Cu^+][I^-] = 5.1 \times 10^{-12}$
PbI_2	$[Pb^{2+}][I^-]^2 = 8.5 \times 10^{-9}$
Hg_2I_2	$[Hg_2^{2+}][I^-]^2 = 1.2 \times 10^{-28}$

Hydroxides

$AgOH$	$[Ag^+][OH^-] = 1.5 \times 10^{-8}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3 = 3.7 \times 10^{-15}$
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$
$Fe(OH)_2$	$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$
$Mn(OH)_2$	$[Mn^{2+}][OH^-]^2 = 2.0 \times 10^{-13}$
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 4.5 \times 10^{-17}$

③ The effect of pH on solubility

1. 수산화물의 용해도



① 용해도곱 상수(K_{sp}) : $[B^{2+}][OH^-]^2$

∴ 수산화 이온이 K_{sp} 에 포함 → 수산화 이온 농도가 줄어들면 반응 지수가 ()

→ 반응 지수가 평형 상수보다 ()다 → ()반응이 일어난다 → 더 많이 용해된다!

② 결론 : 금속 수산화물은 ()성 용액에서 잘 녹는다!

[Example 16.5] 순수한 물에서와 pH 6.00으로 완충된 용액에서 $Zn(OH)_2$ 의 용해도를 비교하시오.

2. 염기성 염의 용해도

약염기 또는 강염기인 음이온을 지닌 염의 용해도도 pH의 영향 받는다

→ 산성 용액에서 ()이온이 제거 \therefore 반응지수가 평형상수보다 작다 → 정반응이 선호 → 용해도 \triangle

[Example 16.6] 다음의 각 이온성 화합물에 대하여 용액이 pH 7에서 더 산성으로 되면 용해도가 증가할지, 감소할지, 변하지 않을지 예측하시오. (a) PbI_2 (b) $AgOH$ (c) $Ca_3(PO_4)_2$

4 The effects of pH on solubility

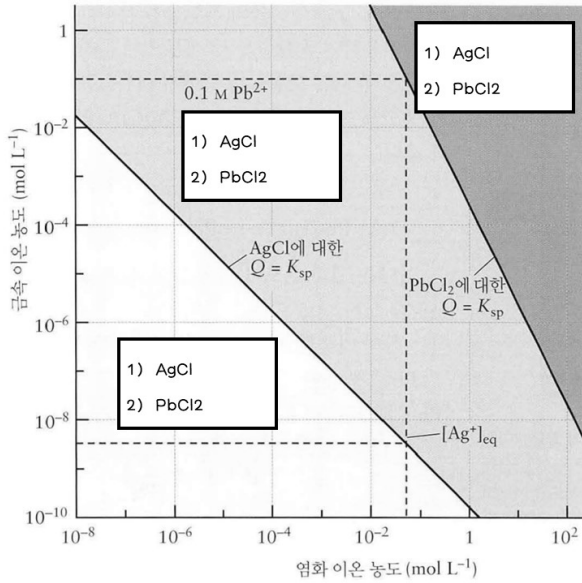
1. 이온의 선택적 침전

여러 양이온들의 혼합물에서 침전물의 용해도 차이를 고려한 후,
특정 음이온을 첨가하면 서로 다른 양이온을 분리할 수 있다!

(ex) 염화물 $AgCl$ 과 $PbCl_2$ 를 물에 용해하고자 한다

$AgCl$	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	K_1
$PbCl_2$	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$	K_2

☆ 같은 이온을 공유하고 있는 두 염의 용해 과정에서는 <경쟁 반응>이 일어난다.



① Ag^+ 에 대한 그래프 도시

$$\log [\text{Pb}^{2+}] = -2\log [\text{Cl}^-] + \log K_{\text{sp}}$$

② Cl^- 에 대한 그래프 도시

$$\log [\text{Ag}^+] = -\log [\text{Cl}^-] + \log K_{\text{sp}}$$

왜 이런 근사식이 발생하는가?

[Example 16.7] Ag^+ , Pb^{2+} 가 모두 0.10M인 용액이 있다. Ag^+ 이온은 거의 모두 침전하고, Pb^{2+} 는 모두 용액 속에 남을 만큼의 Cl^- 를 갖도록 하는 일(두 물질의 정량적 분리)이 일어나게 하고자 한다. (단, 위의 표에서 $K_1 = 1.6 \times 10^{-10}$, $K_2 = 2.4 \times 10^{-4}$)

(1) $[\text{Cl}^-]$ 의 최댓값을 구하시오.

(2) 이때 반응한 Ag^+ 의 분율을 구하시오.

2. 금속 황화물

① 금속 황화물의 용해도 : 대부분의 금속 황화물은 ()용성!

→ S^{2-} 는 강염기이기에 물과 반응($\text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$)

∴ 금속 황화물이 이온화했을 때 황 이온(S^{2-})이 염기로 작용함을 고려해야 한다!

② 이를 고려한 반응식 : $\text{MS}(\text{s})$ 를 물에 용해시킬 때

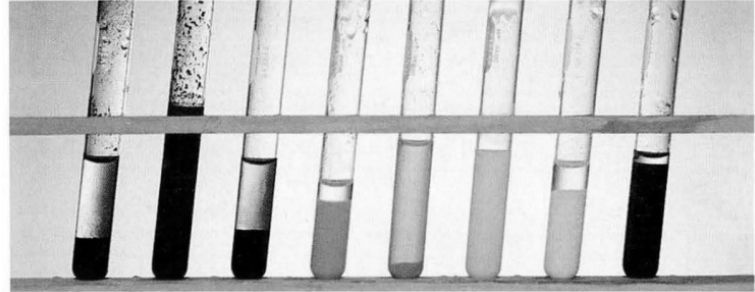
반응 1	$\text{MS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$	K_1
반응 2	$\text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	K_2
총합	$\text{MS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{M}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$	$K = K_1 K_2$

③ 이 경우 $K = K_1 K_2 = [M^{2+}][OH^-][HS^-]$

- 금속 황화물은 산성 용액에서 잘 녹는 이유는?

pH가 감소하면 ()의 농도가 감소 → ()의 첨가로 반응의 평형이 오른쪽으로 이동
→ ()의 농도도 감소 → 두 이온의 농도가 감소 → ()의 농도가 증가해야 함!

그림 16.17 이 황화물들은 pH 1에서는 불용성이므로 용해도가 큰 다른 황화물들로부터 분리될 수 있다. 왼쪽에서부터 오른쪽으로 PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS, Sb₂S₃, SnS₂, As₂S₃, HgS이다. 침전물은 시험관의 밑부분을 차지한다. 왼쪽에서 2번째와 6번째 시험관에서는 침전이 고운 입자가 퍼지는 형태로 나타난다. 메니스커스에서 관찰되는 색 띠는 밑에 있는 고체의 굴절된 상이다.



[Example 16.8] H_2S 로 포화된 용액에서 $[H_2S]$ 를 0.1M로 고정시켰다. pH가 3.0으로 완충된 용액에서 $FeS(s)$ 의 물 용해도를 계산하시오. (단, H_2S 의 $K_a = 9.1 \times 10^{-8}$, FeS 의 용해도곱 상수는 5×10^{-19} 이다.)

5 Complex ions and Solubility

1. 배위 착물

- ① 전이 금속 이온은 용액/고체 상태에서 ()을 형성
→ 중심 금속 이온을 ()라 부르는 음이온 작용기나 분자가 둘러싸고 있는 화합물!
- ② 리간드와 중심 금속 이온의 결합 상에서의 성질에 따라 배위 착물은 다양한 색상을 띠기도 함.

2. 착이온 평형

- ① 착이온이란? 전이금속 이온에 중성 분자 또는 이온이 배위 공유 결합하여 이루어진 이온
- ② (ex) 은-암모니아 착물을 만드는 경우 : 최종 생성물이 $Ag(NH_3)_2^+$

1배위	$Ag^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+(aq)$	K_1
2배위	$Ag(NH_3)^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$	K_2

각 배위 과정의 전체 평형 상수를 여기서 formation constant()라 한다.

즉, $K_f =$.

- 여기서 형성 상수의 우변에는 최종 생성물이 있다. ∴ 생성 상수가 클수록 착이온이 안정하다!

TABLE 16.3

Formation Constants of Coordination Complexes in Aqueous Solution

	K_f	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Ammine							
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.7×10^7	2.1×10^3	8.2×10^3				
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.5×10^4	1.0×10^2	32	8.5	4.4	1.1	0.18
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1.1×10^{12}	1.0×10^4	2×10^3	5×10^2	90		
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	8×10^{-7}	5×10^2	1.3×10^2	40	12	3.3	0.8
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^8	1.5×10^2	1.8×10^2	2×10^2	90		
Chlorides							
AgCl_2^-	1.8×10^5	1.7×10^3	1.0×10^2				
FeCl_4^-	0.14	28	4.5	0.1	1.1×10^2		
HgCl_4^{2-}	1.2×10^{15}	5.5×10^6	3×10^6	7	10		
PbCl_4^{2-}	25	40	1.5	0.8	0.5		
SnCl_4^{2-}	30	32	5.4	0.6	0.3		
Hydroxides							
$\text{Co}(\text{OH})_3$	3×10^{10}	4×10^4	1	8×10^5			
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	3×10^{18}	1×10^7	5×10^6	2×10^3	30		
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	2×10^{11}	9×10^4	4×10^3	6×10^2			
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	4×10^{14}	7×10^7	1.1×10^3	5×10^3			
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	5×10^{14}	2.5×10^4	8×10^6	70	33		

[Example 16.9] 0.1mol의 AgNO_3 가 1.00M NH_3 용액 1.00L에 녹았다고 가정하시오. 평형에서 Ag^+ 와 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 이온의 농도를 계산하시오. (단, 위의 표에서 $K_1 = 8 \times 10^3$, $K_2 = 1.7 \times 10^7$)

③ 착이온의 형성은 어떤 화합물의 수용액에서의 용해도에 큰 영향을 끼친다.

→ 착이온이 만들어지면서 착이온도 물에 용해 + 반응 지수 감소로 원래 화합물도 물에 용해 : 더 많이 용해됨!

[Example 16.10] 1.00M 암모니아 수용액에서 AgBr 의 용해도를 계산하시오.

(단, $K_{sp} = 7.7 \times 10^{-13}$ 이고, $K_f = 1.7 \times 10^7$)

3. 착이온의 산성도와 양쪽성

① 많은 금속 이온은 물에 녹을 때 용액의 산성도를 증가시킨다.

- 구체적으로 어떤 이온이? 전하가 크고 크기가 작은 이온에서 물의 용매화가 잘 일어난다(polarity)
- 금속 이온이 녹아 → 물 분자에 의해 강하게 용매화 → 착이온 형성 → 브/로 산 → 수소 이온 제공!

(ex) 철(III) 이온의 용해

- 전체 반응식 :

- 알짜 반응식 :

[Example 16.10] $Fe(NO_3)_3$ 로 0.100M인 용액의 pH를 계산하시오. (단, 철의 착이온의 $K_a = 7.7 \times 10^{-3}$ 이다.)

※ 염기성 용액에서 금속 이온의 성질 : $Zn(OH)_2$ 등 순수한 물에서는 거의 일어나지 않지만, 수산화 이온의 배위로 인한 다단계 반응식으로 산성, 염기성 용액에 모두 잘 녹는 특수한 케이스도 존재