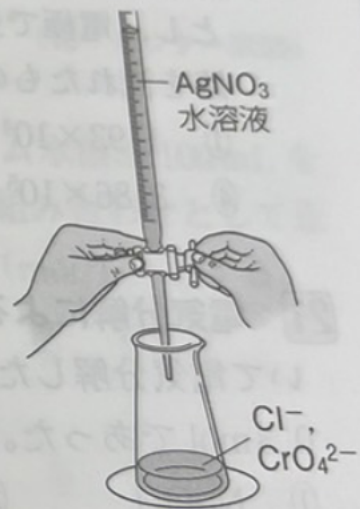


347. モール法 塩化銀  $\text{AgCl}$  の溶解度積を  $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ , クロム酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積を  $1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ ,  $\sqrt{1.7} = 1.3$ ,  $\sqrt{11} = 3.3$  とする。

- (1)  $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  の塩化物イオンと  $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  のクロム酸イオンを含む混合溶液 100mL に, 硝酸銀水溶液を徐々に加えた。このときの体積変化は無視できる。
- (a) 塩化銀, クロム酸銀を沈殿させるために必要な  $\text{Ag}^+$  の濃度をそれぞれ求めよ。
- (b) クロム酸銀の沈殿が生成しはじめるときの, 塩化物イオンの濃度を求めよ。

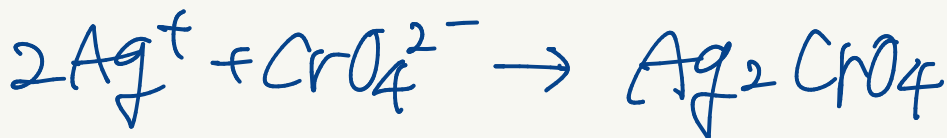
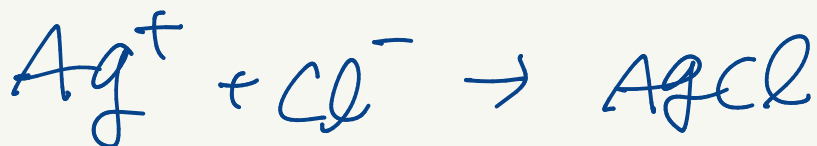
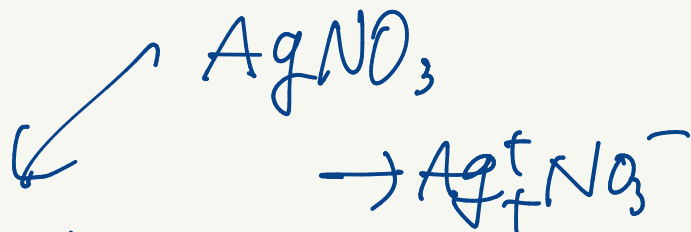
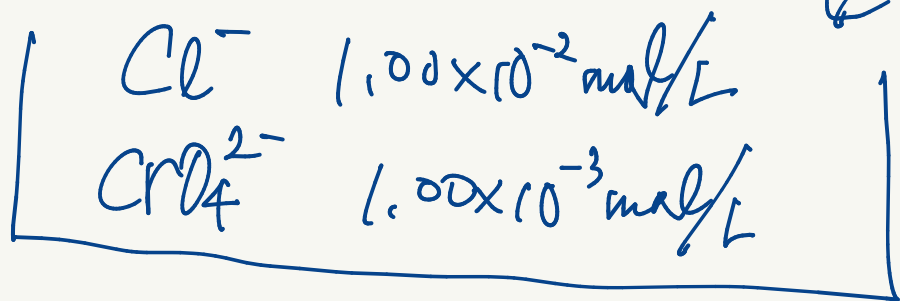
- (2) ある濃度の食塩水 10.0mL をとり, 水を加えて 50.0mL とした。ここへ少量のクロム酸カリウム水溶液を加え, 0.100 mol/L の硝酸銀水溶液で滴定したところ, 13.5mL を要した。

- (a) この滴定の終点はどのようにして知ることができるか。
- (b) 食塩水のモル濃度を求めよ。
- (c) ちょうど滴定の終点でクロム酸銀の沈殿が析出しはじめるには, クロム酸イオンは何 mol 含まれていなければならないか。ただし, 終点での全液量は 64.0mL とする。



(11 慶應義塾大 改)

まず どんな反応か?



塩化銀の溶解度積より

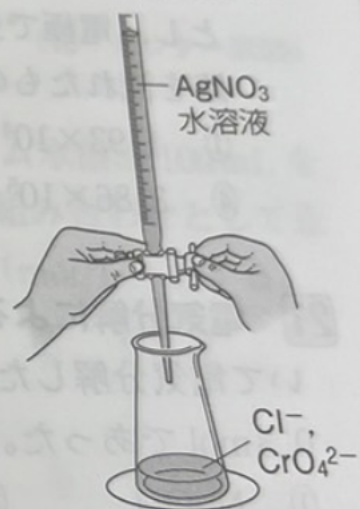
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2}{1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}} = 1.7 \times 10^{-8} \text{mol/L}$$

347. モール法 塩化銀  $\text{AgCl}$  の溶解度積を  $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ , クロム酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積を  $1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ ,  $\sqrt{1.7} = 1.3$ ,  $\sqrt{11} = 3.3$  とする。

- (1)  $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  の塩化物イオンと  $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  のクロム酸イオンを含む混合溶液 100 mL に, 硝酸銀水溶液を徐々に加えた。このときの体積変化は無視できる。  
 (a) 塩化銀, クロム酸銀を沈殿させるために必要な  $\text{Ag}^+$  の濃度をそれぞれ求めよ。  
 (b) クロム酸銀の沈殿が生成しはじめるときの, 塩化物イオンの濃度を求めよ。

- (2) ある濃度の食塩水 10.0 mL をとり, 水を加えて 50.0 mL とした。ここへ少量のクロム酸カリウム水溶液を加え, 0.100 mol/L の硝酸銀水溶液で滴定したところ, 13.5 mL を要した。  
 (a) この滴定の終点はどのようにして知ることができるか。  
 (b) 食塩水のモル濃度を求めよ。  
 (c) ちょうど滴定の終点でクロム酸銀の沈殿が析出しはじめるには, クロム酸イオンは何 mol 含まれていなければならないか。ただし, 終点での全液量は 64.0 mL とする。



(11 慶應義塾大 改)

クロム酸銀の溶解度積より

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

(b)

結果

$\text{AgCl}$  が沈殿するとき

$$[\text{Ag}^+] = 1.7 \times 10^{-5} \text{mol/L} \text{ 以上が必要}$$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿するとき

$$[\text{Ag}^+] = 3.3 \times 10^{-5} \text{mol/L} \text{ 以上が必要}$$

よって  $1.7 \times 10^{-5} < 3.3 \times 10^{-5}$  より

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿した後にはじめて  $\text{AgCl}$  が沈殿しはじめる

つまり  $\text{AgCl}$  は  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  の溶解平衡状態であり  
 ようなとき  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  となる。

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

から

$$[Ag^+] = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (\because AgCl \text{ 刚刚开始沈殿するとき})$$

よって

$$[Cl^-] = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{[Ag^+]}$$

$$= \frac{1.7 \times 10^{-10}}{3.3 \times 10^{-5}}$$

$$= 5.15 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

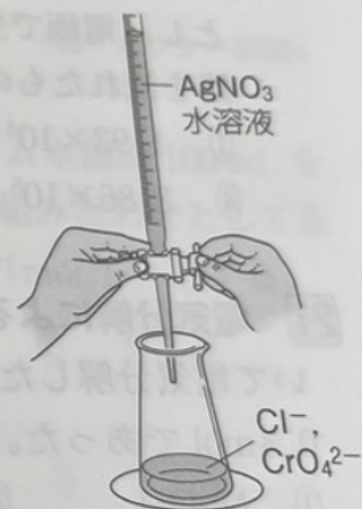
←



347. モール法 塩化銀  $\text{AgCl}$  の溶解度積を  $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ , クロム酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積を  $1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ ,  $\sqrt{1.7} = 1.3$ ,  $\sqrt{11} = 3.3$  とする。

- (1)  $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$  の塩化物イオンと  $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  のクロム酸イオンを含む混合溶液 100 mL に, 硝酸銀水溶液を徐々に加えた。このときの体積変化は無視できる。  
 (a) 塩化銀, クロム酸銀を沈殿させるために必要な  $\text{Ag}^+$  の濃度をそれぞれ求めよ。  
 (b) クロム酸銀の沈殿が生成しはじめるときの, 塩化物イオンの濃度を求めよ。

- (2) ある濃度の食塩水 10.0 mL をとり, 水を加えて 50.0 mL とした。ここへ少量のクロム酸カリウム水溶液を加え, 0.100 mol/L の硝酸銀水溶液で滴定したところ, 13.5 mL を要した。  
 (a) この滴定の終点はどのようにして知ることができるか。  
 (b) 食塩水のモル濃度を求めよ。  
 (c) ちょうど滴定の終点でクロム酸銀の沈殿が析出しはじめるには, クロム酸イオンは何 mol 含まれていなければならないか。ただし, 終点での全液量は 64.0 mL とする。



(11 慶應義塾大 改)

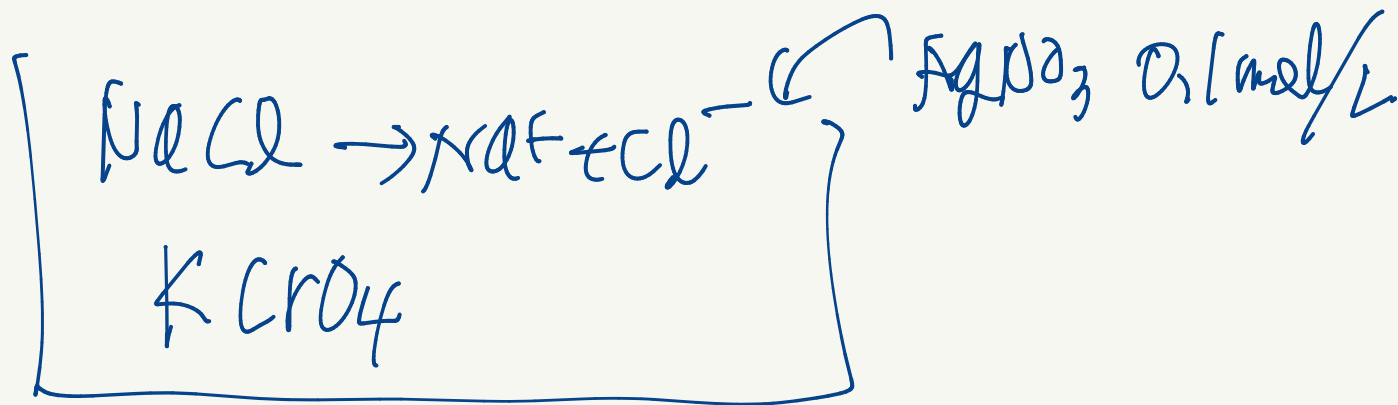
(2)

(a) (1) までは  $\text{AgNO}_3$  を加えていく。

まず  $\text{AgCl}$  が沈殿する

次に

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿していく。



(b) 食塩水の濃度を  $C \text{mol/L}$  とする。  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$  より

$$[C] \quad C \text{mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{L} = 0.1 \text{mol/L} \times \frac{13.5}{1000} \quad [\text{Ag}^+]$$

$$\therefore C = 0.135 \text{mol/L}$$

AgNO<sub>3</sub>のAgがCl<sup>-</sup>と沈殿し20%のAg

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

其の溶解度積より

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2 \text{ とおす。}$$

$$\begin{aligned} \therefore [Ag^+] = [Cl^-] &= \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} \\ &= 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

このとき 100 mL 溶液に AgNO<sub>3</sub> 溶液を加えて沈殿させ、20%のAg

$$\text{溶解度積より } [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$$

とおす。

$$\begin{aligned} [CrO_4^{2-}] &= \frac{1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{[Ag^+]^2} \\ &= \frac{1.1 \times 10^{-12}}{(\sqrt{1.7 \times 10^{-10}})^2} \\ &= 6.47 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

このとき 100 mL 溶液の全量は 64 mL となる。

CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の全量は

$$6.47 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{64}{1000} \text{ L} = \underline{4.14 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$