

## 発展例題 9-1

## 【問題文】

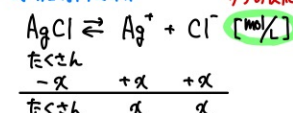
難溶性の塩の溶解に関して、以下の問いに答えよ。ただし、溶解度積の値は以下の通りとする。

AgCl	$2.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$2.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$
BaSO <sub>4</sub>	$1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$

- (1) 塩化銀の飽和溶解度を、mol/L 単位で有効数字2桁で求めよ。
- (2) 塩化物イオンを 0.20 mol/L、クロム酸イオン (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) を 0.020 mol/L で含む混合水溶液に、濃い硝酸銀水溶液を少しずつ滴下していくとする。このとき、以下の問いに答えよ。ただし、硝酸銀水溶液の滴下に伴う溶液の体積変化は無視できるものとする。
- (a) 最初に生じる沈殿の化学式を記せ。
- (b) 2 番目の沈殿が生じ始めた時点での Cl<sup>-</sup> の濃度を、有効数字2桁で求めよ。
- (3)  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の塩化バリウム水溶液 20 mL 中のバリウムイオンを取り除くために、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の硫酸ナトリウム水溶液 80 mL を混合して放置した。平衡状態に達した時点での、水溶液中の [Ba<sup>2+</sup>] と [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] を有効数字2桁で求めよ。

## (1) ☆溶解度積

矢印で倒れるな  
サブの反応ですよね



よて、AgCl の沈殿が存在するので、

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

$$\therefore x = \sqrt{K_{sp}} \approx 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

※  $1.6 < \sqrt{2.8} < 1.7$  なのて、④ 2ヶタは5

$1.6 < \sqrt{2.8} < 1.65$  か  $1.65 < \sqrt{2.8} < 1.7$  か

判定する、でも OK.

## (2) AgCl の沈殿が生じ始めるとき

$$[\text{Cl}^-] = 0.20 \text{ mol/L} \quad \text{かつ} \quad [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl})$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

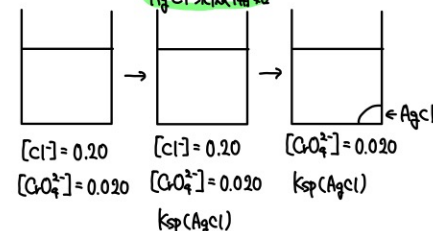
Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿が生じ始めるとき

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.020 \text{ mol/L} \quad \text{かつ} \quad [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

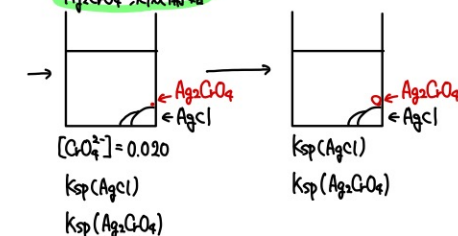
$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

よて、はじめに生じるのは AgCl ... (a)

AgCl 沈殿開始



Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 沈殿開始



$$\text{2つ目の沈殿が生じたとき, } \begin{cases} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl}) \\ [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.020 \end{cases}$$

$$\text{連立して, } [\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\uparrow \frac{2.8 \times 10^{-5}}{0.20} \times 100 = 1.4 \times 10^{-2} [\%] \text{ しか}$$

(はじめの Cl<sup>-</sup>)      残ってない...!

∴ 大抵はと言えば、

AgCl → Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の順に沈殿  
Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 沈殿開始までの AgNO<sub>3</sub> 滴下量 = Cl<sup>-</sup> の量  
AgCl になった

## (3) ☆溶液の体積変化にご用心

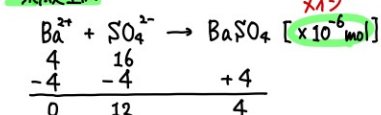
希釈・一部取り出し・混合・滴定

☆沈殿生成反応も“メイン”“サブ”と反応区別

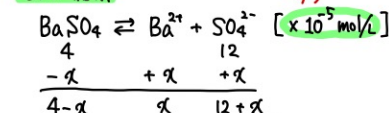
メイン…沈殿生成(無機はここだけ)、サブ…一部溶解

“平衡状態に達した”ので、沈殿生成は自明

・沈殿生成



・その溶解



$$\text{よて, } (x \times 10^{-5}) \cdot \{(12+x) \times 10^{-5}\} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$x \ll 12 \text{ とすると, } x \approx \frac{1}{12}$$

$$\text{確かに正しい. } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1}{12} \times 10^{-5} \approx 8.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = (12 + \frac{1}{12}) \times 10^{-5} \approx 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$