問題 7: 塩の溶解度

7-1. $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = x^2 = 1.8x10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = [Cl^-] = 1.34 \times 10^{-5}M$

$AgBr(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Br^-(aq)$

$K_{sp} = [Ag+I[Br^-] = x^2 = 3.3x10^{-13} \Rightarrow [Ag^+] = [Br^-] = 5.74 \times 10^{-7}M$

7-2. この仮想的なケースでは, [Ag+] = [Cl-] = 1.34 x 10-5M 丁度 7-1 のように.

Cl-(aq)/Cl(total) = Cl-(aq)/(Cl-(aq) + AgCl(s))

= (1.3 x 10-5M)(0.200 L)/1.00 x 10-4 mol = 0.027 = 2.7%

7-3. 同様に, 7-1 の通り、$[Ag^+] = [Br^-] = 5.7_4 \times 10^{-7}$ M .

$Br^-(aq)/Br(total) = Br^-(aq)/(Br^-(aq) + AgBr(s))$

$= (5.7 \times 10^{-7}M)(0.200 L)/1.00 \times 10^{-4}$ mol $= 1.1 \times 10^{-3} = 0.11\%$

7-4. $1.00x10^{-4}$ mol の AgCl が沈殿したとすると、$1.00x10^{-5}$ mol の Ag^+イオンが液中に残る。これより、一部の AgCl は溶解している。

$[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-6} + x. \ [Cl^-] = x$

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = (5.0x10^{-6} + x)(x) = 1.8x10^{-10}$

=> $[Cl^-] = 1.1x10^{-5}M$ (僅かに減少)

$[Ag^+] = 1.6x10^{-5}M$ (僅かに減少)

$Cl^-(aq)/Cl(total) = Cl^-(aq)/(Cl^-(aq)+AgCl(s))$

$= (1.1x10^{-5}M)(0.200 L)/1.00x10^{-4}$ mol $= 0.022 = 2.2\%$

同様にして,

$[Ag^+] = 5.0 \times 10^{-6} + x. \ [Br^-] = x$

$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (5.0x10^{-6} + x)(x) = 3.3x10^{-13}$

=> $[Br^-] = 6.6x10^{-8}M$ ($5.7x10^{-7}M$ から著しく減少)

$[Ag^+] = 5.1x10^{-6}M$ ($5.7x10^{-7}M$ から著しく減少)

$Br^-(aq)/Br(total) = Br^-(aq)/(Br^-(aq)+AgBr(s))$

$= (6.5x10^{-8}M)(0.200 L)/1.00x10^{-4}$ mol $= 1.3x10^{-4} = 0.013\%$

7-5. AgBr は最初に沈殿する. 理論的には, Ag^+濃度が $3.3x10^{-10}M$ に達すると、AgBr は沈殿し始めるはずである。この Ag^+濃度では, AgCl は沈殿しない.

AgBr: $[Ag^+] = K_{sp}/[Br^-] = 3.3x10^{-13}/1.0x10^{-3} = 3.3x10^{-10}$ M

これは設問の Ag^+溶液では $3.3x10^{-8}$ L に相当し,この容量はミクロピペットで滴下しえる最小の容量よりもはるかに小さい。

7-6. この問題は質量保存則の適用で解くことが出来る。以下のように、溶液は単純化して表すことが出来る。

A = Ag 全量 = $[Ag^+]_0V_{add}$ = (1.00x10^{-3} M) V_{add}

B = Br 全量 = $[Br^-]_0V_{add}$ = (1.00x10^{-3} M)(0.100L) = 1.00x10^{-4} mol

C = Cl 全量 = $[Cl^-]_0V_{add}$ = (1.00x10^{-3} M)(0.100L) = 1.00x10^{-4} mol

$A = [Ag^+]_0V_{add} + n_{AgCl(s)} + n_{AgBr(s)}$ (1)

$B = [Br^-]_0V_{add} + n_{AgBr(s)}$ (2)

$C = [Cl^-]_0V_{add} + n_{AgCl(s)}$ (3)

$K_{sp}(AgBr) = [Ag^+][Br^-]$ (4)

$K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-]$ (5)

◗ V_{add} = 100mL, V_{tot} = 200mL (全 Ag = 1.00x10^{-4} mol)

全ての Ag^+は Br^-を AgBr(s)として沈殿させるのに使われるとすると,

$[Ag^+] = [Br^-] = 0$, $[Cl^-]$ = 5.0x10^{-4}M. AgBr= 1.00x10^{-4} mol, AgCl = 0

平衡では,

$[Ag^+] = K_{sp}(AgCl)/[Cl^-]$ = 3.6x10^{-7} M

$[Br^-] = K_{sp}(AgBr)/[Ag^+]$ = 9.2x10^{-7} M

全 Ag = Ag^+(aq) + AgBr + AgCl, 全 Br = Br^-(aq) + AgBr

全 Ag = 全 Br なので, Ag^+(aq) + AgCl = Br^-(aq)

AgCl = ($[Br^-] - [Ag^+]$) V_{tot} = [(9.2 - 3.6)x10^{-7} M](0.200 L)

= 1.1x10^{-7} mol (全 Cl の 0.11%)

$[Cl^-]$ = 5.0x10^{-4} M (ほとんど AgCl は生成しないので,依然として成立)

AgBr = 1.00x10^{-4} mol ($[Br^-]$は小さいので,依然として成立)

◗ V_{add} = 200mL, V_{tot} = 300mL (全 Ag = 2.00x10^{-4} mol)

Br^-も Cl^-も Ag^+で完全に沈殿すると.

$[Ag^+] = [Br^-] = [Cl^-] = 0$, AgBr = 1.0x$10^{-4}$ mol, AgCl = 1.0x10^{-4} mol

平衡では

$[Ag^+] = [Br^-] + [Cl^-] = K_{sp}(AgC1)/[Ag^+] + K_{sp}(AgBr)/[Ag^+]$

$[Ag^+]$ = 1.3x10^{-5} M

$[Br^-] = K_{sp}(AgBr)/[Ag^+]$ = 2.5x10^{-8} M

$[Cl^-] = K_{sp}(AgCl)/[Ag^+]$ = 1.3x10^{-5} M

AgBr = 1.00x10^{-4} mol - $[Br^-]V_{tot}$ = 1.00x10^{-4} mol

AgCl = 1.00×10^{-4} mol − $[Cl^-]V_{tot}$ = 9.6×10^{-5} mol

◗ V_{add} = 300mL, V_{tot} = 400mL (total Ag = 3.00×10^{-4} mol)

Br^-も Cl^-も Ag^+で完全に沈殿すると.

$[Ag^+] = 2.5\times10^{-4}$ M, $[Br^-] = [Cl^-] = 0$, AgBr = 1.0×10^{-4} mol, AgCl = 1.0×10^{-4} mol

$[Br^-] = K_{sp}(AgBr)/[Ag^+] = 1.3\times10^{-9}$ M

$[Cl^-] = K_{sp}(AgCl)/[Ag^+] = 7.2\times10^{-7}$ M

AgBr = 1.00×10^{-4} mol − $[Br^-]V_{tot}$ = 1.00×10^{-4} mol

AgCl = 1.00×10^{-4} mol − $[Cl^-]V_{tot}$ = 9.97×10^{-5} mol

V_{add} *加えた体積*	% Br (溶液中)	% Br (沈殿中)	% Cl (溶液中)	% Cl (沈殿中)	% Ag (溶液中)	% Ag (沈殿中)
100 mL	0.18	99.8	99.9	0.11	0.07	99.9
200 mL	0.007	100	4.0	96	2.0	98.0
300 mL	0.0005	100	0.3	99.7	33.3	66.7