

Quiz12 解答【演習 4・2】教科書 82 ページ

水溶液中での AgCl の溶解平衡(1)を考える.



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10.0} \text{ M}^2 \quad (I = 0) \quad (2)$$

純水中での AgCl の溶解度 s は式(3)で与えられる.

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (3)$$

溶解度積の定義式(2)にこれを代入することで s が得られる.

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 10^{-5.0} \text{ M} \quad (4)$$

(i) 1 M KNO₃

K⁺および NO₃⁻それぞれは Cl⁻および Ag⁺と錯形成しない. 従って 1 M KNO₃ の主な効果はイオン強度の増大 ($I = 1 \text{ M}$) である. 濃度平衡定数 K_{sp} と熱力学平衡定数 K_{sp}° との関係は

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{y_{\text{Ag}^+} y_{\text{Cl}^-}} \quad (5)$$

で与えられる. イオン強度が増大すれば Ag⁺および Cl⁻の活量係数 y はそれぞれ減少するから, K_{sp} は増大する. 式(4)から溶解度 s は増大する (共存塩効果).

(ii) 0.001 M HCl

AgCl は K_{sp} が小さく難溶性塩であるので, まず共通イオン Cl⁻の濃度が増大すれば Ag⁺濃度が減少すると考えられる. 式(2)から

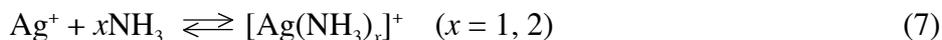
$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}/[\text{Cl}^-] = 10^{-10.0} \text{ M}^2 / 0.001 \text{ M} = 10^{-7.0} \text{ M} \quad (6)$$

したがって 0.001 M の Cl⁻の存在により AgCl の溶解度 s は減少する (共通イオン効果).

なお, 塩化銀錯体 $[\text{AgCl}_x]^{(x-1)-}$ ($x = 2 \sim 4$) の生成による溶解度の増大傾向は $[\text{Cl}^-] > 0.01 \text{ M}$ で顕著に現れるが, 当初の純水中での溶解度 $10^{-5.0} \text{ M}$ (4)を上回るほど増大することはない (1月17日配付資料の錯形成効果・グラフ参照).

(iii) 1 M NH₃

Ag⁺は NH₃ とアンミン錯体 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ を生成するので Ag⁺の濃度 (活量) は低下する.



従って AgCl の溶解平衡(1)は右に移動し, AgCl の溶解度は増大する (錯形成効果).