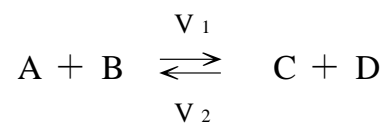


【濃度と化学反応速度】



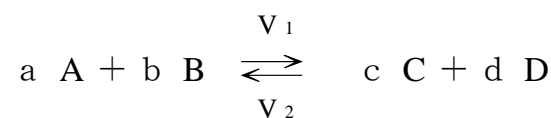
$$V_1 = K_1 [A] [B] \quad K_1 : \text{速度定数}$$

[A] : A のモル濃度 [B] : B のモル濃度

$$V_2 = K_2 [C] [D] \quad K_2 : \text{速度定数}$$

[C] : C のモル濃度 [D] : D のモル濃度

係数がついている場合 (a, b, c, d は係数)



$$V_1 = K_1 [A]^a [B]^b \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$V_2 = K_2 [C]^c [D]^d \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

反応速度は反応物質の濃度の相乗積に比例する。

【化学平衡】

化学平衡とは、 $V_1 = V_2$ の状態であり、見かけ上反応が停止した状態。
($V_1 - V_2 = 0$ であって、 $V_1 = 0$, $V_2 = 0$ ではない。)

【平衡定数】

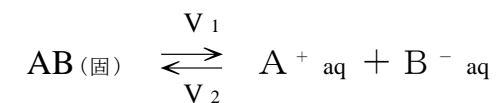
平衡時においては、 $V_1 = V_2 \dots\dots\dots \textcircled{3}$
③式に①,②を代入して

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$$

$$\therefore \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \text{ (平衡定数)}$$

つまり、濃度の相乗積の比は一定である。

飽和溶液について考えてみると、



A^+_{aq} : A^+ の水和イオン
 B^-_{aq} : B^- の水和イオン

$$\therefore K = \frac{[A^+_{\text{aq}}][B^-_{\text{aq}}]}{[AB(\text{固})]} \quad \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

【溶解度積】

$AB(\text{固})$ が難溶性の場合、 $[AB(\text{固})]$ は一定値とみなせる。

よって、③式は $K_{\text{SP}} = [A^+_{\text{aq}}][B^-_{\text{aq}}]$

このときの平衡定数 K_{SP} の値を溶解度積 (K_{sp} : solubility product) という。

- $K_{\text{SP}} < [A^+_{\text{aq}}][B^-_{\text{aq}}] \quad \dots\dots\dots AB(\text{固})$ の沈殿を生じる
- $K_{\text{SP}} = [A^+_{\text{aq}}][B^-_{\text{aq}}] \quad \dots\dots\dots$ 飽和溶液
- $K_{\text{SP}} > [A^+_{\text{aq}}][B^-_{\text{aq}}] \quad \dots\dots\dots$ 沈殿は生じない

代表的な難溶性化合物の溶解度積一覧表

物質	化学式	温度℃	イオン積	溶解度積
塩化銀	AgCl	25	$[Ag^+][Cl^-]$	1.7×10^{-10}
臭化銀	AgBr	25	$[Ag^+][Br^-]$	4.9×10^{-13}
水酸化銀	AgOH	25	$[Ag^+][OH^-]$	1.9×10^{-8}
炭酸カルシウム	CaCO ₃	25	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	3.6×10^{-9}
硫酸バリウム	BaSO ₄	25	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	1.0×10^{-10}
炭酸マグネシウム	MgCO ₃	12	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$	1.0×10^{-5}
炭酸鉛	PbCO ₃	25	$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]$	8.0×10^{-14}
クロム酸鉛	PbCrO ₄	25	$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$	1.8×10^{-14}

【過飽和溶液】

飽和溶液よりも多くの溶質が溶解している溶液。この状態を過飽和 (状態) と呼ぶ。

【問題 A】 次の実験に関する問いに答えよ。

- (1) 0.05mol/l 硝酸銀水溶液 10ml に、2mol/l の塩酸を 1 滴 (0.02ml) 加えると、塩化銀の沈殿は生成するか。
ただし、塩化銀の溶解度積 K_{SP} は、 $K_{SP}=1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/l})^2 (25^\circ\text{C})$ とする。
- (2) この硝酸銀水溶液に、上記の塩酸を 0.1ml まで加えたとき、水溶液中の銀イオンのモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ はいくらになるか。

(1)		(2)	mol/l
-----	--	-----	-------

(1) 塩化銀の沈殿は生成する。

混合溶液中での Ag^+ と Cl^- の濃度を求めると、

$$[\text{Ag}^+] = 0.05 \times (10/1000) \times \{1000/(10+0.02)\} \approx 4.99 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \times (0.02/1000) \times \{1000/(10+0.02)\} \approx 3.99 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$

イオン積 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 1.99 \times 10^{-4} (\text{mol/l})$ 。この値は K_{SP} より大きいので、塩化銀は沈殿する。

(2) $9 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$

混合水溶液中での Cl^- の濃度は、 $[\text{Cl}^-] = 2 \times (0.1/1000) \times \{1000/(10+0.1)\} \approx 1.98 \times 10^{-2} (\text{mol/l})$

よって、水溶液中に残る Ag^+ の濃度は、 K_{SP} が $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/l})^2$ だから

$$[\text{Ag}^+] = (1.8 \times 10^{-10}) / (1.98 \times 10^{-2}) \approx 9.09 \dots \times 10^{-9} (\text{mol/l})$$

【問題 B】

ヨウ化銀 AgI の 25°C における溶解度積は $8.3 \times 10^{-17} (\text{mol/l})^2$ である。 25°C におけるヨウ化銀飽和水溶液 1 l 中には何 g の AgI が含まれているか。

ただし、 $\text{Ag}=108$, $\text{I}=127$ とする。

	g
--	---

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8.3 \times 10^{-17}$$

ヨウ化銀飽和水溶液中の AgI はすべて Ag^+ と I^- に電離していると見なすと、

$[\text{AgI}]$ は、 $[\text{Ag}^+]$ および $[\text{I}^-]$ に等しい。

$$\text{よって、} [\text{AgI}] = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = \sqrt{8.3 \times 10^{-17}} \approx 9.1 \times 10^{-9} (\text{mol/l})$$

ゆえに、ヨウ化銀飽和水溶液 1 l 中には、

$$9.1 \times 10^{-9} \times 235 \approx 2.1 \times 10^{-6} (\text{g}) \text{ の } \text{AgI} \text{ が含まれている。}$$

【問題 C】

50ml の 0.01mol/l NaCl 水溶液と 25ml の 0.01mol/l NaI 水溶液を混合し、これに x [ml] の 0.1mol/l TlF 水溶液をかき混ぜながらゆっくり加えるものとする。(Tl はタリウムである。)

このとき、以下の問いに答えなさい。

ただし、 TlCl の溶解度積 $K_{SP}(\text{TlCl}) = 3.5 \times 10^{-4} (\text{mol}^2/\text{l}^2)$ 、

TlI の溶解度積 $K_{SP}(\text{TlI}) = 2.5 \times 10^{-8} (\text{mol}^2/\text{l}^2)$ とする。

(1) 上記の混合溶液について、加えた全てのイオンが溶けていると仮定して、 $[\text{Tl}^+][\text{Cl}^-]$ および $[\text{Tl}^+][\text{I}^-]$ の値を、 TlF 水溶液の添加量 x [ml] を用いて表せ。

(2) $x = 5$ [ml] としたとき、沈殿が生成するかどうか答えよ。

沈殿が生成する場合は、その化学式も記せ。

(3) 沈殿にかかわるイオンと同一のイオンを加えることは、沈殿の生成に大きく影響する。そこで NaCl と NaI の混合溶液に 100ml の 0.1mol/l KCl 水溶液を混合し、その後 TlF 水溶液をゆっくり加えた。 $x = 50$ [ml] としたとき、沈殿が生成するかどうか答えよ。沈殿が生成する場合は、その化学式も記せ。

(1)	$[\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] =$	$[\text{Tl}^+][\text{I}^-] =$
(2)		化学式
(3)		化学式

$$(1) [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = 0.05x / (75 + x)^2 (\text{mol}^2/\text{l}^2)$$

$$[\text{Tl}^+][\text{I}^-] = 0.025x / (75 + x)^2 (\text{mol}^2/\text{l}^2)$$

計算式)

$$[\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = \{0.1x / (75 + x)\} \times \{0.5 / (75 + x)\} = 0.05 \times \{x / (75 + x)^2\}$$

$$[\text{Tl}^+][\text{I}^-] = \{0.1x / (75 + x)\} \times \{0.25 / (75 + x)\} = 0.025 \times \{x / (75 + x)^2\}$$

(2) 沈殿が生成する。(化学式) TlI

計算式)

$$[\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = (0.05 \times 5) / 80^2 \approx 3.9 \times 10^{-5} < 3.5 \times 10^{-4} \text{ TlCl は沈殿しない。}$$

$$[\text{Tl}^+][\text{I}^-] = (0.025 \times 5) / 80^2 \approx 2.0 \times 10^{-5} > 2.5 \times 10^{-8}$$

TlI は沈殿する。

(3) 沈殿が生成する。(化学式) TlCl , TlI

計算式)

$$[\text{Tl}^+] = 0.1 \times (50/225) (\text{mol/l}) \quad [\text{Cl}^-] = 10.5/225 (\text{mol/l}) \quad [\text{I}^-] = 0.01 \times (25/225) (\text{mol/l})$$

よって、

$$[\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = (5.0/225) \times (10.5/225) \approx 1.0 \times 10^{-3} > K_{SP}(\text{TlCl})$$

$$[\text{Tl}^+][\text{I}^-] = (5.0/225) \times (0.25/225) \approx 2.5 \times 10^{-5} > K_{SP}(\text{TlI})$$

両方とも沈殿する。