高校化学 L01 第 109 講 難溶性塩と溶解度積

この講でできるようになること

- 難溶性塩の溶解平衡を反応式で表し、溶解度積K_{sp}の意味を説明できる。
- 飽和溶液中のイオン濃度と、塩が溶けた量であるモル溶解度sの関係を表せる。
- 塩の組成によって、K_{sp}とsの式がどのように変化するか判断できる。

難溶性塩の溶解平衡

難溶性塩とは、水に全く溶けない塩ではなく、溶ける量が非常に小さい塩である。 25℃、純水に難溶性塩を十分な量加えて十分時間を置くと、未溶解の固体が残った飽和溶液になる。本講では希薄理想濃度モデルを用い、溶解した分は化学量論どおりイオンへ解離し、加水分解や錯形成などの副反応は無視する。

この状態では、固体が溶ける反応と、溶けたイオンが固体へ戻る析出反応が同時に進んでいる。 例えば塩化銀では、

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

という平衡が成立する。 平衡では、溶解と析出が停止しているのではない。正反応と逆反応が同じ速度で進み、見かけ上のイオン濃度が一定になっている。

固体の量と溶解した量が等しいわけでもない。固体が残っている状態では、溶けたイオンの濃度は一定の値に保たれる。

©ミライコーチング

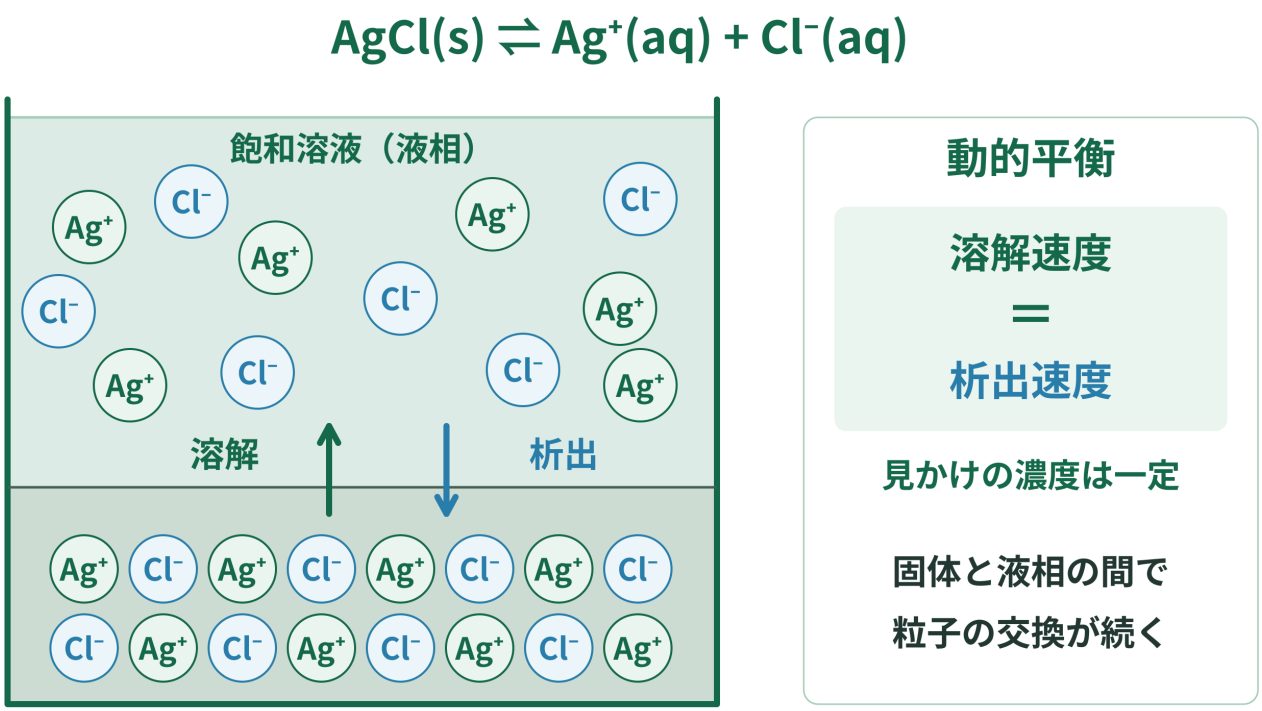

図 1　固体が残る飽和溶液でも、溶解と析出は続いている。

溶解度積K_{sp}

難溶性塩の溶解平衡では、温度が一定ならイオン濃度の関係が一定になる。 塩化銀では、

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

より、 $K_{sp} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$ となる。 このような平衡定数を溶解度積K_{sp}という。 本講では濃度を用いた近似式として扱う。

厳密には活量を用いた表現が必要になるが、希薄理想水溶液モデルでは濃度で考える。 純粋な固体の活量は 1 として扱うため、本講の溶解度積の式には固体の項を含めない。固体の量自体を固定する必要はない。

K_{sp}は温度によって決まり、同じ温度では一定である。塩ごとに固有の値を持つ。

モル溶解度とイオン濃度

モル溶解度sとは、飽和溶液 1 L 中に溶けた塩の式量基準の物質量を表す。 水 1 L 当たりに生じる全イオンの量や、すべてのイオン濃度の合計を表すものではない。 例えば$AgCl$がs mol L^{-1}溶けると、

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

より、$[Ag^+]=s$、$[Cl^-]=s$ となる。したがって、$K_{sp}=s^2$ である。一方、フッ化カルシウムでは、

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq)+2F^-(aq)$$

となる。sだけ溶けると、$[Ca^{2+}]=s$、$[F^-]=2s$ となるため、$K_{sp}=s(2s)^2=4s^3$ となる。クロム酸銀では、

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2Ag^+(aq)+CrO_4^{2-}(aq)$$

である。sだけ溶けると、$[Ag^+]=2s$、$[CrO_4^{2-}]=s$ となるため、$K_{sp}=(2s)^2s=4s^3$ となる。係数は、イオン濃度の倍率と溶解度積の指数の両方に反映される。

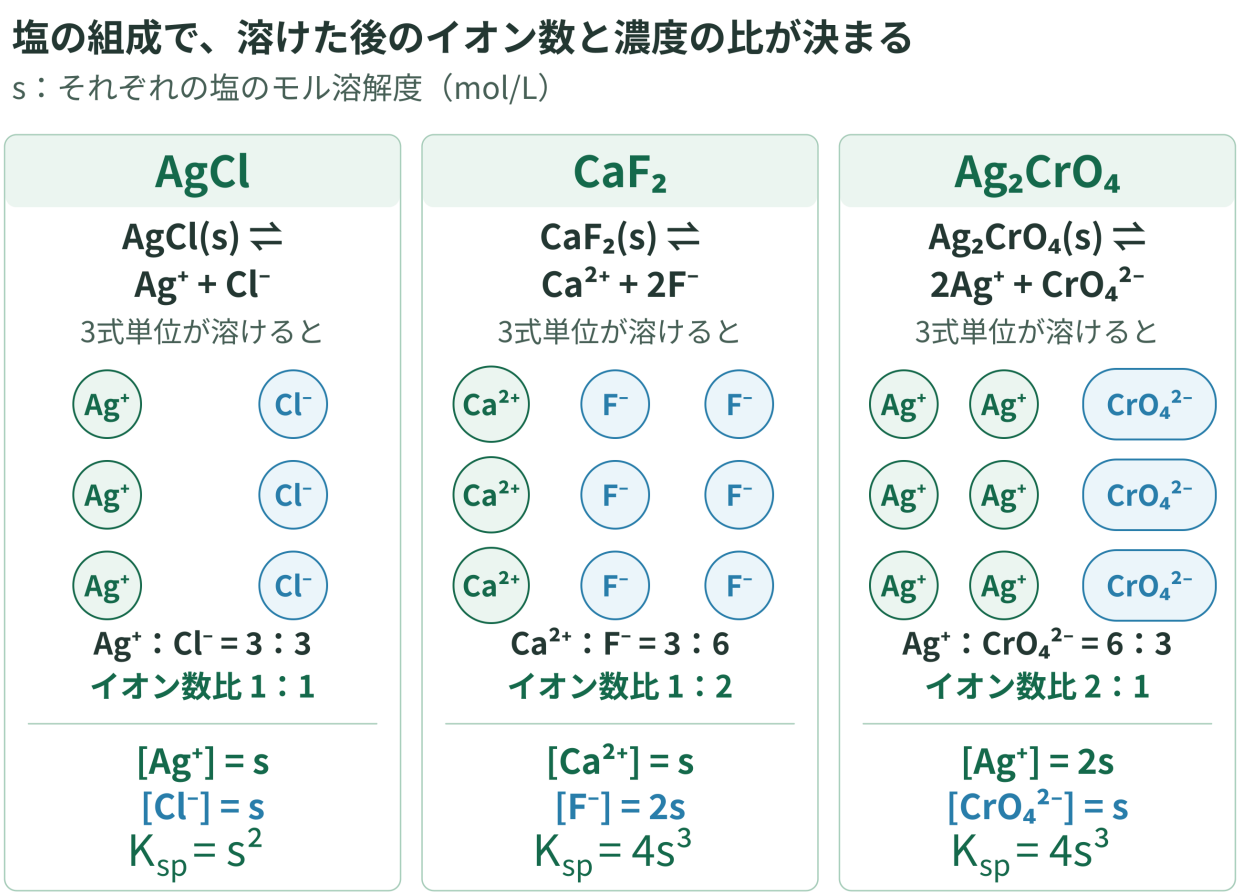

図 2　同じ式単位数が溶けても、生じるイオンの個数比は塩によって異なる。

代表的な難溶性塩の比較

塩	溶解平衡	イオン濃度とsの関係	K_{sp}とsの式
$AgCl$	$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$	$[Ag^+]=s$、$[Cl^-]=s$	$K_{sp}=s^2$
CaF_2	$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+}+2F^-$	$[Ca^{2+}]=s$、$[F^-]=2s$	$K_{sp}=4s^3$
Ag_2CrO_4	$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$	$[Ag^+]=2s$、$[CrO_4^{2-}]=s$	$K_{sp}=4s^3$

異なる組成型の塩では、K_{sp}の大小だけでモル溶解度sの大小を単純に比較できない。 例えば、1:1 で溶ける塩と 1:2 で溶ける塩では、K_{sp}からsを求める式そのものが異なるためである。 また、3 つの塩の実際のsが同じとは限らない。

モル溶解度を求める手順

モル溶解度sを求める場合は、次の手順で考える。

1. 難溶性塩の溶解平衡式を書く。
2. sを使って各イオン濃度を表す。
3. その濃度をK_{sp}の式へ代入する。
4. 得られた式からsを求める。

本講では、平方根や立方根の計算は電卓または補助値を用い、計算そのものよりもイオン濃度の関係を理解することを重視する。 代表的な教材指定値として、 $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$、$K_{sp}(CaF_2) = 4.0 \times 10^{-11}$、 $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 1.1 \times 10^{-12}$ を用いる。 これらから求めるsの概算は、それぞれ組成式に応じて異なる。

本講では純水中の溶解平衡とモル溶解度の関係を扱う。溶解度積を利用した沈殿判定や共通イオンを含む計算は次講で扱う。

例題

25℃、純水に難溶性塩を加えて十分待ち、未溶解固体が共存する飽和溶液を考える。溶解した塩は化学量論どおりイオンへ完全解離し、副反応は無視する。濃度を用いた理想近似として、K_{sp}にはモル濃度$\mathrm{mol\,L^{-1}}$を代入する。

例題 1

塩化銀$AgCl$について考える。

$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ である。

1. $AgCl$の溶解平衡式を書き、K_{sp}の式と、モル溶解度sを用いた各イオン濃度を示せ。
2. $AgCl$のモル溶解度sを求めよ。ただし、
$\sqrt{1.8} \approx 1.34$ を用いてよい。

解答・解説

1.
$AgCl$は水中で一部が溶解し、次の平衡になる。

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

固体はK_{sp}の式に含めないため、 $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ となる。 $AgCl$が$s\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$溶けると、1 個の$AgCl$式単位からAg^+とCl^-が 1 個ずつ生じる。 したがって、 $[Ag^+] = s$、 $[Cl^-] = s$ である。

2.
K_{sp}へ代入すると、

$1.8 \times 10^{-10} = s^2$ となる。 したがって、 $s = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。 有効数字 2 桁で、 $s = 1.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

例題 2

フッ化カルシウムCaF_2について考える。

$K_{sp} = 4.0 \times 10^{-11}$ である。

1. CaF_2の溶解平衡式を書き、K_{sp}の式とsを用いた各イオン濃度を示せ。
2. CaF_2のモル溶解度sと、飽和溶液中の$[F^-]$を求めよ。ただし、
$\sqrt[3]{1.0 \times 10^{-11}} \approx 2.15 \times 10^{-4}$ を用いてよい。

解答・解説

1.
CaF_2の溶解平衡は、

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

である。 したがって、 $K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$ となる。 $s\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$溶けると、Ca^{2+}は 1 倍、F^-は 2 倍生じる。

よって、 $[Ca^{2+}] = s$、 $[F^-] = 2s$ である。

2.
K_{sp}へ代入すると、

$4.0 \times 10^{-11} = s(2s)^2$ となる。 整理すると、 $4.0 \times 10^{-11} = 4s^3$ より、 $s^3 = 1.0 \times 10^{-11}$ である。 したがって、 $s = 2.15 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

有効数字 2 桁で、 $s = 2.2 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。 $[F^-]$はsを用いて求める。 $[F^-] = 2s$ より、 $[F^-] = 2(2.15 \times 10^{-4}) = 4.30 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ したがって、 $[F^-] = 4.3 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

sを先に丸めてから 2 倍するのではなく、最終答案の桁数へ丸める前の値からイオン濃度を計算する。

例題 3

クロム酸銀Ag_2CrO_4について考える。

$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$ である。 図 2「同じ式単位数が溶けても、生じるイオンの個数比は塩によって異なる」を参照する。

1. Ag_2CrO_4の溶解平衡式を書き、K_{sp}の式とsを用いた各イオン濃度を示せ。
2. Ag_2CrO_4のモル溶解度sと、飽和溶液中の$[Ag^+]$を求めよ。ただし、
$\sqrt[3]{2.75 \times 10^{-13}} \approx 6.50 \times 10^{-5}$ を用いてよい。

解答・解説

1.
Ag_2CrO_4の溶解平衡は、

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

である。 したがって、 $K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$ となる。 $s\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$溶けると、Ag^+は 2 倍、CrO_4^{2-}は 1 倍生じる。

よって、 $[Ag^+] = 2s$、 $[CrO_4^{2-}] = s$ である。

2.
K_{sp}へ代入すると、

$1.1 \times 10^{-12} = (2s)^2 s$ となる。 整理すると、 $1.1 \times 10^{-12} = 4s^3$ より、 $s^3 = 2.75 \times 10^{-13}$ である。 したがって、 $s = 6.50 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

有効数字 2 桁で、 $s = 6.5 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。 $[Ag^+]$は、 $[Ag^+] = 2s$ より、 $[Ag^+] = 2\left(6.50 \times 10^{-5}\right) = 1.30 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。 したがって、 $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

演習問題

25℃、純水に難溶性塩を加えて十分待ち、未溶解固体が共存する飽和溶液を考える。溶解した分は化学量論どおり完全解離し、副反応は無視する。濃度を用いた希薄理想モデルとして、K_{sp}には濃度$\mathrm{mol\,L^{-1}}$を代入する。

モル溶解度sは、飽和溶液 1 L 当たりに溶けた塩の物質量$\mathrm{mol\,L^{-1}}$を表す。数値は 2 桁有効数字で答え、途中計算では桁を保持する。演習 1〜3 のsは関係式の練習用に与えた仮想的な設問データであり、前の例題で同じ塩に指定したK_{sp}から求めた値ではない。

同じ温度ではK_{sp}は一定であるが、指定データの条件を混同しない。

演習 1

塩化銀$AgCl$について考える。

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

モル溶解度は、 $s = 1.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

1. 飽和溶液中のAg^+濃度とCl^-濃度を求めよ。
2. この値からK_{sp}を求めよ。

©ミライコーチング

演習 2

フッ化カルシウムCaF_2について考える。

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

モル溶解度は、 $s = 2.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

1. 飽和溶液中のCa^{2+}濃度とF^-濃度を求めよ。
2. この値からK_{sp}を求めよ。

演習 3

クロム酸銀Ag_2CrO_4について考える。

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

モル溶解度は、 $s = 5.0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

1. 飽和溶液中のAg^+濃度とCrO_4^{2-}濃度を求めよ。
2. この値からK_{sp}を求めよ。

演習 4

仮想的な難溶性塩MX_2について考える。

$$MX_2(s) \rightleftarrows M^{2+}(aq) + 2X^-(aq)$$

であり、 $K_{\mathrm{sp}} = 3.2 \times 10^{-11}$ である。 必要なら、 $\sqrt[3]{8.0 \times 10^{-12}} = 2.0 \times 10^{-4}$ を用いよ。

1. モル溶解度sの式を立て、sを求めよ。
2. 飽和溶液0.250 L中に溶けたMX_2の物質量を求めよ。ここで体積は溶液の体積である。

演習 5

難溶性塩の溶解平衡について考える。

1.「飽和溶液で濃度が変化しないのは、溶解と析出が止まっているからである」という説明を訂正せよ。また、同温度で固体を追加しても、固体が共存する条件が保たれる場合にK_{sp}が変化するか答えよ。
2.「どの塩も$K_{\mathrm{sp}} = s^2$なので、組成が違ってもK_{sp}が小さいほど必ずモル溶解度sが小さい」という説明を、$AgCl$とCaF_2の式を用いて訂正せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
$AgCl$の溶解平衡は、

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

である。 モル溶解度が、 $s = 1.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ なので、$AgCl$ 1 mol が溶けるとAg^{+}とCl^{-}がそれぞれ 1 mol 生じる。 したがって、 $[Ag^{+}] = s$、 $[Cl^{-}] = s$ より、 $[Ag^{+}] = 1.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$、 $[Cl^{-}] = 1.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

2.
溶解度積は、

$K_{\mathrm{sp}} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$ で表される。 したがって、 $K_{\mathrm{sp}} = \left(1.3 \times 10^{-5}\right)^{2} = 1.69 \times 10^{-10}$ となる。 最後に 2 桁へ丸めると、 $K_{\mathrm{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}$ である。

解答 2

1.
CaF_2の溶解平衡は、

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$$

である。 モル溶解度は、 $s = 2.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。 CaF_2 1 mol が溶けると、Ca^{2+}は 1 mol、F^{-}は 2 mol 生じる。

したがって、 $[Ca^{2+}] = s$、 $[F^{-}] = 2s$ より、 $[Ca^{2+}] = 2.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$、 $[F^{-}] = 4.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

2.
溶解度積は、

$K_{\mathrm{sp}} = [Ca^{2+}][F^{-}]^{2}$ である。 代入すると、

$$K_{\mathrm{sp}} = \left(2.0 \times 10^{-4}\right)\left(4.0 \times 10^{-4}\right)^{2} = \left(2.0 \times 10^{-4}\right)\left(1.6 \times 10^{-7}\right) = 3.2 \times 10^{-11}$$

となる。

解答 3

1.
Ag_2CrO_4の溶解平衡は、

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

である。 モル溶解度は、 $s = 5.0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。 Ag_2CrO_4 1 mol が溶けると、Ag^+は 2 mol、CrO_4^{2-}は 1 mol 生じる。

したがって、 $[Ag^+] = 2s$、 $[CrO_4^{2-}] = s$ より、 $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$、 $[CrO_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ となる。

2.
溶解度積は、

$K_{\mathrm{sp}} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$ で表される。 代入すると、 $K_{\mathrm{sp}} = (1.0 \times 10^{-4})^2(5.0 \times 10^{-5}) = 5.0 \times 10^{-13}$ となる。

解答 4

1.
MX_2の溶解平衡は、

$$MX_2(s) \rightleftarrows M^{2+}(aq) + 2X^-(aq)$$

である。 モル溶解度をsとすると、 $[M^{2+}] = s$、 $[X^-] = 2s$ となる。 したがって、 $K_{\mathrm{sp}} = [M^{2+}][X^-]^2$ より、 $3.2 \times 10^{-11} = s(2s)^2$ である。

整理すると、 $3.2 \times 10^{-11} = 4s^3$ より、 $s^3 = 8.0 \times 10^{-12}$ となる。 したがって、 $s = 2.0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

2.
飽和溶液の体積は、

$V = 0.250\,\mathrm{L}$ である。 溶けたMX_2の物質量nは、 $n = sV$ で求める。 したがって、 $n = (2.0 \times 10^{-4})(0.250) = 5.0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol}$ となる。

解答 5

1.
「飽和溶液で濃度が変化しないのは、溶解と析出が止まっているからである」という説明は誤りである。

飽和溶液では、

$$\text{固体} \rightleftarrows \text{溶解したイオン}$$

の反応が続いている。 動的平衡では、溶解速度と析出速度が等しいため、見かけ上のイオン濃度が一定になる。 また、同じ温度で固体を追加しても、未溶解固体が共存する飽和条件が保たれる場合、K_{sp} は変化しない。

固体の量が増えても、その温度で決まる飽和溶液中のイオン濃度は変化しない。

2.
「どの塩も$K_{\mathrm{sp}} = s^2$であり、K_{sp}が小さいほど必ずモル溶解度sが小さい」という説明は誤りである。

$AgCl$では、

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

より、 $K_{\mathrm{sp}} = s^2$ となる。 一方、CaF_2では、

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$$

より、 $K_{\mathrm{sp}} = s(2s)^2 = 4s^3$ となる。 組成が異なる塩では、K_{sp}とsの関係式が異なるため、K_{sp}の数字だけでモル溶解度の大小を単純比較することはできない。