アンモニア水に対する塩化銀の溶解度

2007 年 10 月 21 日

哲猫

塩化銀は水に非常に溶けにくく、その溶解度積 (K_{sp}) は非常に小さい。塩化銀の溶解度を $x$mol/l とすると、塩化銀が溶解平衡状態

$$\mathrm{AgCl(固体)} + \mathrm{aq} \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+aq} + \mathrm{Cl^-aq}$$

にあれば、イオンの濃度積は溶解度積に等しくなるので

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

よって、$x^2 = K_{sp}$ となるので、$x{=}\sqrt{K_{sp}}$ の関係が得られる。

塩化銀は水には殆ど溶けないが、$\mathrm{Ag^+}$ が次のようにアンモニアと錯イオンを形成できるので、塩化銀はアンモニア水には溶けることになる。

$$\mathrm{Ag^+} + 2\mathrm{NH_3} \rightleftharpoons [\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$$

上記の錯形成反応の平衡定数を K とすると

$$\frac{[\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}]}{[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{NH_3}]^2} = K$$

となる。

そこで、塩化銀がアンモニア水にどれだけ溶けるかを見積もることにする。c mol/l のアンモニア水に対する塩化銀の溶解度を x mol/l とし、塩化銀が溶けても水溶液の体積に変化はないものとすると、

$$[\mathrm{Cl^-}] = x$$

$$[\mathrm{Ag^+}] = \frac{K_{sp}}{x}$$

$$[\mathrm{NH_3}] = c - 2x$$

であるから、

$$\frac{[\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}]}{\dfrac{K_{sp}}{x} \cdot (c-2x)^2} = K$$

の関係が得られる。

ところで、銀を含む化学種に注目すると

$$x = [\mathrm{Ag^+}] + [\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}]$$

であるから、

$$[\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}] = x - \frac{K_{sp}}{x}$$

となる。よって、

$$\frac{x - \dfrac{K_{sp}}{x}}{\dfrac{K_{sp}}{x} \cdot (c-2x)^2} = K$$

$$\frac{x^2 - K_{sp}}{(c-2x)^2} = K \cdot K_{sp}$$

が得られる。これを解けば、x、即ち、c mol/lのアンモニア水に対する塩化銀の溶解度 (mol/l) が求まる。

しかし、ここで $x > \dfrac{K_{sp}}{x}$ が成り立つ範囲では

$$[\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}] \approx x$$

とできるので、

$$\frac{x^2}{(c-2x)^2} = K \cdot K_{sp}$$

ここで、$x > 0$, $c > 2x$ であるから、

$$\frac{x}{c-2x} = \sqrt{K \cdot K_{sp}}$$

となり、

$$x = \frac{c\sqrt{K \cdot K_{sp}}}{1 + 2\sqrt{K \cdot K_{sp}}}$$

が得られる。

塩化銀の溶解度積は K_{sp}=1.77×10^{-10} mol^2/l^2 で、銀イオンのアンモニアとの錯形成反応の平衡定数は K= 6.17×10^8 l^2/mol^2 であるから、例えば 1.00 mol/lのアンモニア水に対する塩化銀の溶解度は

$$\frac{1.0 \times \sqrt{6.17 \times 10^8 \times 1.77 \times 10^{-10}}}{1 + 2 \times \sqrt{6.17 \times 10^8 \times 1.77 \times 10^{-10}}} = 0.199 \text{ mol}/l$$

となる。