

次の文中の に適する数値を求めよ。

金属イオンの混合溶液中のイオンを分離するために、硫化物イオン、塩化物イオン、硫酸イオンなどの試薬を加える方法が用いられている。この方法でバリウムイオンやカルシウムイオンは、硫酸イオンを加えるとそれらの硫酸塩として沈殿分離することができる。これら金属イオンの沈殿形成は、加えられたイオンの濃度に大きく影響される。この影響の程度は次のような平衡関係から知ることができる。例えば、沈殿している電解質 AB と、溶解して電離した A^+ 、 B^- の間には、次のような平衡が成立している。



そして、この沈殿と平衡状態にある A^+ のイオン濃度 (mol/l) と B^- のイオン濃度 (mol/l) の積は、一定温度の場合には、常に一定の値 (K) である。

$$[A^+][B^-] = K (\text{一定})$$

つまり、イオン濃度が増加し、その積が K の値よりも大きくなると、 K の値を一定に保とうとするため、沈殿を生成する。

バリウムイオンおよびカルシウムイオンがともに 0.01 mol/l を含む混合溶液に、硫酸イオンを加えたときに、バリウムイオンを選択的に沈殿させることができるかどうかを考えてみよう。なお、ここでは硫酸イオンを加えたことによる体積変化はないものとする。硫酸バリウムの K の値が $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ 、硫酸カルシウムの K の値が $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ であるとする、カルシウムイオンが沈殿を生じ始めるときの硫酸イオン濃度は、バリウムイオンが沈殿を生じ始めるときの濃度の⁽¹⁾ 倍である。そこで、混合溶液に硫酸イオンをカルシウムイオンが沈殿を生じ始める濃度まで加えた場合、溶解しているバリウムイオンの濃度は、最初の濃度のわずか⁽²⁾ % になる。このように金属イオンは加える試薬の量を調節することでも分離することが理解できる。

解答

(1) 2.4×10^5 (2) 4.2×10^{-4}

解説

(1) CaSO_4 が沈殿しはじめるとき

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-5} (\text{mol/l})^2 \quad \dots\dots \textcircled{1}$$

① 式に $[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ mol/l}$ を代入して

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2.4 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-2}} = 2.4 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$$

BaSO_4 が沈殿しはじめるとき

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/l})^2 \quad \dots\dots \textcircled{2}$$

② 式に $[\text{Ba}^{2+}] = 0.01 \text{ mol/l}$ を代入して

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-8} (\text{mol/l})$$

ゆえに $\frac{2.4 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-8}} = 2.4 \times 10^5$ (倍)

(2) CaSO_4 が沈殿しはじめたとき, $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$ であり, このとき

BaSO_4 の沈殿は生成中だから, ② 式が成立する。上記の値を ② 式に代入して

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{2.4 \times 10^{-3}} \doteq 4.2 \times 10^{-8} (\text{mol/l})$$

ゆえに $\frac{4.2 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-2}} \times 100 = 4.2 \times 10^{-4} (\%)$