

イオン濃度の理論を用いた分析化学問題の解法 II

橋本 典史*

How to Solve Problems in Analytical Chemistry Using the Theory of Ionic Concentration II

Norifumi HASHIMOTO

Abstract

I have shown the teaching method using the theory of ionic concentration helps students to solve problems in analytical chemistry. This paper shows how to solve supplementary problems in analytical chemistry using the theory.

Keywords: Analytical Chemistry, the Theory of Ionic Concentration

1. 緒言

先の論文において、イオン濃度の理論に基づいて、水溶液中の各化学種の濃度を正確に算出する教育方法を示した。この教育方法は高等学校のレベルで十分導入可能な内容であるため、学生からの評価は良好であった。学生から、より多くの演習問題が欲しいとの要望があったことと、この理論が化学の計算問題に広く適応できることを示すために、補充問題を作成した。この論文で示された問題解法の手順は、高等学校の現存する分析化学の分野において存在しない新規な教育方法であり、かつ、応用性がある有効な教育方法である¹⁾⁻²⁴⁾。

2. 分析化学の理論を用いたイオン濃度の算出方法

水溶液中のイオン濃度に関する重要関係式

①化学反応式、②電離定数、③電荷収支、
④物質収支

⇒ これらの関係式が統一理論の骨格

①化学反応式

水溶液中の化学種が関与する化学反応式。

②電離定数

水溶液中の化学種が関与する電離定数。

③電荷収支

水溶液中の化学種の電荷バランス。

④物質収支

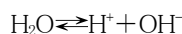
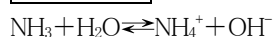
水溶液中の化学種の物質収支。

統一理論の解法手順は、①～④の関係式を用いる。

問題1 0.20 mol/L のアンモニア水溶液のpHを求めなさい。ただし、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、アンモニアの電離定数 $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $\log 2.0 = 0.30$ とする。

解答1

化学反応式



電離定数

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{①}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{②}$$

ただし、 $M = \text{mol/L}$ 、 $[X]$ は、化学種 X の平衡濃度。

電荷収支

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{③}$$

物質収支

$$0.20 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad \dots\dots \text{④}$$

*香川高等専門学校 高松キャンパス 一般教育科

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。
 NH_4^+ 、 H^+ 、 NH_3 、 OH^-
 未知変数が4種類あることから、互いに独立な関係式が4種類あれば、この4種類の化学種の濃度は決定される。

式③、④から、以下の関係式が得られる。

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑤}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.20 \text{ M} - ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \quad \dots\dots \text{⑥}$$

$$[\text{H}^+] \ll \text{MIN}([\text{NH}_4^+], [\text{NH}_3], 0.20 \text{ M}, [\text{OH}^-]) \quad \dots\dots \text{A}$$

と仮定すると、式⑤と式⑥は次のようになる。

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{⑦}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.20 \text{ M} - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{⑧}$$

式⑦、⑧を電離定数の式①に代入する。

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.20 \text{ M} - [\text{OH}^-]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑨}$$

式⑨において、

$$[\text{OH}^-] \ll 0.20 \text{ M} \quad \dots\dots \text{B}$$

と仮定すると、式⑨は次のようになる。

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.20 \text{ M}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑩}$$

式⑩と式②から、

$$\therefore [\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, [\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

得られた $[\text{OH}^-]$ と $[\text{H}^+]$ の濃度は、仮定A、Bを満足するため、この計算過程の近似は適切である。

$$\therefore \text{pH} = 11.30$$

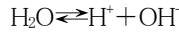
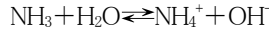
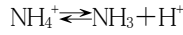
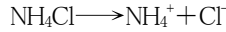
計算過程で近似を行う場合、必ずその近似が適切であるかどうかの検証が必要である。現存する教科書や問題集は、近似は表記されているが、この検証は、未記載、または、曖昧である。

問題2 0.80 mol/L の塩化アンモニウム水溶液のpHを求めなさい。ただし、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、

アンモニアの電離定数 $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $\log 2.0 = 0.30$ とする。

解答2

化学反応式



電離定数

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑪}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{⑫}$$

ただし、 $\text{M} = \text{mol/L}$ 、 $[\text{X}]$ は、化学種Xの平衡濃度。

電荷収支

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots\dots \text{⑬}$$

物質収支

$$0.80 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad \dots\dots \text{⑭}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.80 \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑮}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。
 NH_4^+ 、 H^+ 、 NH_3 、 OH^-
 これは、前の問題と同一である。そのため、前の問題と同様に考えを進める。

式⑬、⑭、⑮から、以下の関係式が得られる。

$$[\text{NH}_4^+] = 0.80 \text{ M} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑯}$$

$$[\text{NH}_3] = -([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \quad \dots\dots \text{⑰}$$

$$[\text{OH}^-] \ll \text{MIN}([\text{NH}_4^+], [\text{NH}_3], 0.80 \text{ M}, [\text{H}^+]) \quad \dots\dots \text{C}$$

と仮定すると、式⑯と式⑰は次のようになる。

$$[\text{NH}_4^+] = 0.80 \text{ M} - [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑱}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑲}$$

式⑱、⑲を電離定数の式⑪に代入する。

$$K_b = \frac{(0.80 \text{ M} - [\text{H}^+])[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑳}$$

式⑭において、

$$[H^+] \ll 0.80 \text{ M} \quad \dots\dots \text{D}$$

と仮定すると、式⑭は次のようになる。

$$K_b = \frac{0.80 \text{ M} [OH^-]}{[H^+]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑮}$$

式⑮と式⑭から、

$$\therefore [H^+] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [OH^-] = 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

得られた $[H^+]$ と $[OH^-]$ の濃度は、仮定C、Dを満足するため、この計算過程の近似は適切である。

$$\therefore \text{pH} = 4.70$$

この問題において、有効数字は2桁であるので、pHの値は、小数点以下の2桁が表記された、4.70である。有効数字の正確な表記方法を理解できていない著者による教科書や問題集が多いのが、日本の化学教育の実態である。

問題3

(1) 1000 mL 中に 0.5000 mol の酢酸を含む水溶液中の $[H^+]$ と $[CH_3CO_2^-]$ を求めなさい。

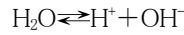
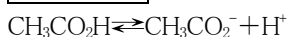
(2) 1000 mL 中に 0.5000 mol の酢酸と 0.1000 mol の塩化水素を含む水溶液中の $[H^+]$ と $[CH_3CO_2^-]$ を求めなさい。

(3) 1000 mL 中に 0.5000 mol の酢酸と 0.1000 mol の安息香酸(PhCO₂H)を含む水溶液中の $[H^+]$ 、 $[CH_3CO_2^-]$ 及び $[PhCO_2^-]$ を求めなさい。

ただし、酢酸の電離定数 $K_{a1} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、安息香酸の電離定数 $K_{a2} = 6.000 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、水のイオン積 $K_w = 1.000 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、 $\sqrt{10.00} = 3.163$ とする。加えて、(2)において、塩化水素は、水溶液中で完全に電離しているものとし、 $[H^+]$ を算出する時に、数学の二次方程式の解の公式を用い、 $\sqrt{0.09998^2 + 0.00004800} = 0.1002$ を使用し、 $[OH^-]$ を算出する時に、 $1/1.001 = 0.9990$ を使用すること。

解答3 (1)

化学反応式



電離定数

$$K_{a1} = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑯}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.000 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{⑰}$$

ただし、M=mol/L、[X]は、化学種Xの平衡濃度。

電荷収支

$$[H^+] = [CH_3CO_2^-] + [OH^-] \quad \dots\dots \text{⑱}$$

物質収支

$$0.5000 \text{ M} = [CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-] \quad \dots\dots \text{㉑}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。
 H^+ 、 CH_3CO_2H 、 $CH_3CO_2^-$ 、 OH^-
 未知変数が4種類あることから、互いに独立な関係式が4種類あれば、この4種類の化学種の濃度は決定される。

式⑱、㉑から、以下の関係式が得られる。

$$[CH_3CO_2^-] = [H^+] - [OH^-] \quad \dots\dots \text{⑳}$$

$$[CH_3CO_2H] = 0.5000 \text{ M} - ([H^+] - [OH^-]) \quad \dots\dots \text{㉒}$$

$$[OH^-] \ll \text{MIN}([CH_3CO_2^-], [CH_3CO_2H], 0.5000 \text{ M}, [H^+]) \quad \dots\dots \text{㉓}$$

と仮定すると、式㉒と式㉓は次のようになる。

$$[CH_3CO_2^-] = [H^+] \quad \dots\dots \text{㉔}$$

$$[CH_3CO_2H] = 0.5000 \text{ M} - [H^+] \quad \dots\dots \text{㉕}$$

式㉔、㉕を電離定数の式⑯に代入する。

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{0.5000 \text{ M} - [H^+]} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉖}$$

式㉖において、

$$[H^+] \ll 0.5000 \text{ M} \quad \dots\dots \text{F}$$

と仮定すると、式㉖は次のようになる。

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{0.5000 \text{ M}} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉗}$$

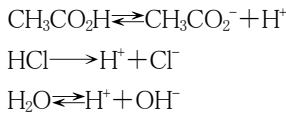
式③①、式③②及び式③③から、

$$\begin{aligned} \therefore [H^+] &= 3.163 \times 10^{-3} \text{ mol/L,} \\ [OH^-] &= 3.163 \times 10^{-12} \text{ mol/L,} \\ [CH_3CO_2^-] &= 3.163 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

得られた $[H^+]$ と $[OH^-]$ の濃度は、仮定E、Fを満足するため、この計算過程の近似は適切である。

解答3 (2)

化学反応式



電離定数

$$K_{a1} = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{③②}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.000 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{③③}$$

ただし、 $M = \text{mol/L}$ 、 $[X]$ は、化学種Xの平衡濃度。

電荷収支

$$[H^+] = [CH_3CO_2^-] + [OH^-] + [Cl^-] \quad \dots\dots \text{③④}$$

物質収支

$$0.5000 \text{ M} = [CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-] \quad \dots\dots \text{③⑤}$$

$$[Cl^-] = 0.1000 \text{ M} \quad \dots\dots \text{③⑥}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。
 H^+ 、 CH_3CO_2H 、 $CH_3CO_2^-$ 、 OH^-
 未知変数が4種類あることから、互いに独立な関係式が4種類あれば、この4種類の化学種の濃度は決定される。

式③④、③⑤、③⑥から、以下の関係式が得られる。

$$[CH_3CO_2^-] = [H^+] - [OH^-] - 0.1000 \text{ M} \quad \dots\dots \text{③⑦}$$

$$[CH_3CO_2H] = 0.6000 \text{ M} - ([H^+] - [OH^-]) \quad \dots\dots \text{③⑧}$$

$$[OH^-] \ll \text{MIN}([CH_3CO_2^-], [CH_3CO_2H], 0.1000 \text{ M}, [H^+]) \quad \dots\dots \text{G}$$

と仮定すると、式③⑦と式③⑧は次のようになる。

$$[CH_3CO_2^-] = [H^+] - 0.1000 \text{ M} \quad \dots\dots \text{④①}$$

$$[CH_3CO_2H] = 0.6000 \text{ M} - [H^+] \quad \dots\dots \text{④②}$$

式④①、④②を電離定数の式③②に代入する。

$$K_{a1} = \frac{([H^+] - 0.1000 \text{ M})[H^+]}{0.6000 \text{ M} - [H^+]} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{④③}$$

式④③は整理後、式④④になる。

$$[H^+]^2 - 0.09998 \text{ M} [H^+] - 1.200 \times 10^{-5} \text{ M}^2 = 0 \quad \dots\dots \text{④④}$$

式④④は $[H^+]$ の2次方程式である。ただし、 $[H^+] > 0$ である。

$$\begin{aligned} [H^+]/M &= \frac{0.09998 + \sqrt{0.09998^2 + 0.00004800}}{2} \\ &= 1.001 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

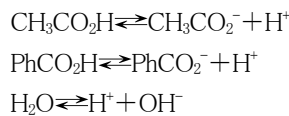
更に、式④①及び式③③から、

$$\begin{aligned} \therefore [H^+] &= 1.001 \times 10^{-1} \text{ mol/L,} \\ [OH^-] &= 9.990 \times 10^{-14} \text{ mol/L,} \\ [CH_3CO_2^-] &= 1.000 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

得られた $[OH^-]$ の濃度は、仮定Gを満足するため、この計算過程の近似は適切である。

解答3 (3)

化学反応式



電離定数

$$K_{a1} = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 2.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉞}$$

$$K_{a2} = \frac{[PhCO_2^-][H^+]}{[PhCO_2H]} = 6.000 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉟}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.000 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{㊱}$$

ただし、 $M = \text{mol/L}$ 、 $[X]$ は、化学種Xの平衡濃度。

電荷収支

$$[H^+] = [CH_3CO_2^-] + [PhCO_2^-] + [OH^-] \quad \dots\dots \text{㉫}$$

物質収支

$$0.5000 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \quad \dots\dots \textcircled{4}$$

$$0.1000 \text{ M} = [\text{PhCO}_2\text{H}] + [\text{PhCO}_2^-] \quad \dots\dots \textcircled{5}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の6種類である。
 H^+ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 CH_3CO_2^- 、 PhCO_2H 、 PhCO_2^- 、 OH^-
 未知変数が6種類あることから、互いに独立な関係式が6種類あれば、この6種類の化学種の濃度は決定される。しかしながら、この数は、非常に多いため、近似を用いる解法が適切である。

$$[\text{OH}^-] \ll \text{MIN}([\text{OH}^-] \text{以外の化学種の濃度}) \quad \dots\dots \text{H}$$

と仮定する。式④は、次のようになる。

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{PhCO}_2^-] \quad \dots\dots \textcircled{6}$$

次に、式④及び式⑤を近似すると、次の式⑦及び式⑧になる。

$$0.5000 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \quad \dots\dots \textcircled{7}$$

$$0.1000 \text{ M} = [\text{PhCO}_2\text{H}] \quad \dots\dots \textcircled{8}$$

式⑦を電離定数の式①に代入して整理する。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 1.000 \times 10^{-5} \text{ M} / [\text{H}^+] \quad \dots\dots \textcircled{9}$$

式⑧を電離定数の式①に代入して整理する。

$$[\text{PhCO}_2^-] = 6.000 \times 10^{-6} \text{ M} / [\text{H}^+] \quad \dots\dots \textcircled{10}$$

式⑨及び式⑩を、式⑥に代入して整理する。

$$[\text{H}^+]^2 = 16.00 \times 10^{-6} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \textcircled{11}$$

式⑪から、以下の結果が得られる。

$$\therefore [\text{H}^+] = 4.000 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

この値と式⑦、式⑨及び式⑩から、以下の結果になる。

$$\therefore [\text{OH}^-] = 2.500 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{PhCO}_2^-] = 1.500 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

得られたこれらの濃度は、仮定Hを満足し、更に、2つの

近似式の式⑦及び式⑧を満足するため、この計算過程の近似は適切である。

塩化水素の添加によって、酢酸の電離は強く抑制されたが、酢酸よりも若干強い弱酸である安息香酸の添加の場合は、酢酸の電離をわずかに抑制した程度に留まった。一方、 $[\text{H}^+]$ は、当然ながら、塩化水素及び安息香酸の添加で上昇した。

3. 結言

分析化学の理論に基づいた、水溶液のイオン濃度を正確に算出する統一された教育方法を前回と今回の2回で示した。この方法は、高等学校の化学のレベルでは導入されていないのが現状である。2回分の問題の解法を習得すれば、学生は、水溶液中の化学種の濃度を迅速かつ正確に算出できるようになる。

この開発した教育方法は、学生の学習時間の低減に繋がるため、高等学校レベルの化学の教科書や問題集等に取り入れられることを強く望む。

参考文献

- 1) 姫野貞之, 市村彰男, 溶液内イオン平衡に基づく分析化学, 化学同人, 平成 21 年.
- 2) クリスチャン(著), 原口紘二(翻訳), 伊藤彰英(翻訳), 梅村知也(翻訳), 赤木右(翻訳), クリスチャン分析化学 I 基礎編, 丸善, 平成 17 年.
- 3) 佐竹正忠, 御堂義之, 永広徹, 分析化学の基礎, 共立出版, 平成 6 年.
- 4) 西村能一, 速攻 化学計算問題 できるとこだけ, 中経出版, 平成 21 年.
- 5) 竹内敬人(代表), 化学基礎, 東京書籍, 平成 23 年.
- 6) 竹内敬人(代表), 新編化学基礎, 東京書籍, 平成 23 年.
- 7) 井口洋夫(代表), 化学基礎, 実教出版, 平成 23 年.
- 8) 井口洋夫(代表), 新版化学基礎, 実教出版, 平成 23 年.
- 9) 務台潔(代表), 高校化学基礎, 実教出版, 平成 23 年.
- 10) 齋藤烈(代表), 化学基礎, 啓林館, 平成 23 年.
- 11) 齋藤烈(代表), 新編 化学基礎, 啓林館, 平成 23 年.
- 12) 辰巳敬(代表), 化学基礎, 数研出版, 平成 23 年.
- 13) 野村祐次郎(代表), 高等学校 化学基礎, 数研出版, 平成 23 年.
- 14) 辰巳敬(代表), 新編 化学基礎, 数研出版, 平成 23 年.

- 15) 山内薫(代表), 高等学校 化学基礎, 第一学習社, 平成23年.
- 16) 山内薫(代表), 高等学校 新化学基礎, 第一学習社, 平成23年.
- 17) 竹内敬人(代表), 化学, 東京書籍, 平成24年.
- 18) 竹内敬人(代表), 新編化学, 東京書籍, 平成24年.
- 19) 井口洋夫(代表), 化学, 実教出版, 平成24年.
- 20) 井口洋夫(代表), 新版化学, 実教出版, 平成24年.
- 21) 齋藤烈(代表), 化学, 啓林館, 平成24年.
- 22) 辰巳敬(代表), 化学, 数研出版, 平成24年.
- 23) 山内薫(代表), 高等学校 化学, 第一学習社, 平成24年.
- 24) 橋本典史, イオン濃度の理論を用いた分析化学問題の解法, 香川高等専門学校紀要, vol.7, 53-57, 平成28年.