

# イオン濃度の理論を用いた分析化学問題の解法

橋本 典史\*

## How to Solve Problems in Analytical Chemistry Using the Theory of Ionic Concentration Norifumi HASHIMOTO

### Abstract

It is important to calculate ionic concentrations accurately in the aqueous solution. The teaching method using the theory of ionic concentration helps students to solve problems in analytical chemistry.

This paper shows how to solve four kinds of problems in analytical chemistry using the theory.

Keywords: Analytical Chemistry, the Theory of Ionic Concentration

### 1. 緒言

水溶液中のイオン濃度を正確に算出することは重要なことである。分析化学は、様々な化学種の濃度に関する理論を取り扱う科目である。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。しかしながら、その統一理論は難解なものではなく、高等学校レベルの数学の知識があれば十分対応可能である。この論文では、分析化学の理論に基づいて、分析化学のイオン濃度の算出過程を、高等学校レベルでも十分対応可能な内容に改変した解法を示した。文献4の4種類の問題の解法は、まったく統一性がないため、学生は4種類の解法を習得しなければならない。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る<sup>1)-23)</sup>。

### 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。

\*香川高等専門学校 高松キャンパス 一般教育科

#### 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

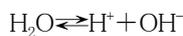
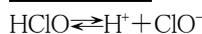
水溶液中の化学種の物質収支。

統一理論の解法手順は、①～④の関係式を用いる。

問題1 0.010 mol/L の次亜塩素酸水溶液のpHを求めなさい。ただし、水のイオン積  $K_w=1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、次亜塩素酸の電離定数  $K_a=1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  とする。  
(文献4 改題)

#### 解答1

##### 化学反応式



##### 電離定数

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \dots\dots \text{①}$$

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

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

##### 電荷収支

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

物質収支

$$0.010 \text{ M} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] \quad \dots\dots \text{④}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。  
 $\text{H}^+$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{OH}^-$   
 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。

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

$$[\text{HClO}] = 0.010 \text{ M} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \quad \dots\dots \text{⑥}$$

$$[\text{OH}^-] \ll \text{MIN}([\text{ClO}^-], [\text{HClO}], 0.010 \text{ M}, [\text{H}^+]) \quad \dots\dots \text{A}$$

と仮定すると、式⑤と式⑥は次のようになる。

$$[\text{ClO}^-] = [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑦}$$

$$[\text{HClO}] = 0.010 \text{ M} - [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑧}$$

式⑦、⑧を電離定数の式①に代入する。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.010 \text{ M} - [\text{H}^+]} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑨}$$

式⑨において、

$$[\text{H}^+] \ll 0.010 \text{ M} \quad \dots\dots \text{B}$$

と仮定すると、式⑨は次のようになる。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.010 \text{ M}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑩}$$

式⑩と式②から、

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

得られた $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ 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。

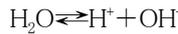
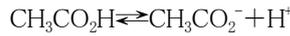
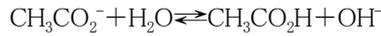
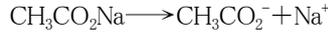
$$\therefore \text{pH} = 5.00$$

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 の酢酸ナトリウム水溶液のpHを求めなさい。ただし、酢酸の電離定数  $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、水のイオン積  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、 $\log 2.0 = 0.30$  とする。(文献4 改題)

解答2

化学反応式



電離定数

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑪}$$

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

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

電荷収支

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{⑬}$$

物質収支

$$0.80 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \quad \dots\dots \text{⑭}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.80 \text{ M} \quad \dots\dots \text{⑮}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。  
 $\text{H}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{OH}^-$   
 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⑬、⑭、⑮から、以下の関係式が得られる。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.80 \text{ M} - ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \quad \dots\dots \text{⑯}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{⑰}$$

$$[\text{H}^+] \ll \text{MIN}([\text{CH}_3\text{CO}_2^-], [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}], 0.80 \text{ M}, [\text{OH}^-]) \quad \dots\dots \text{C}$$

と仮定すると、式⑯と式⑰は次のようになる。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.80 \text{ M} - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{⑱}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{⑲}$$

式⑱、⑲を電離定数の式⑰に代入する。

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

式⑳において、

$$[\text{OH}^-] \ll 0.80 \text{ M} \quad \dots\dots \text{D}$$

と仮定すると、式⑳は次のようになる。

$$K_a = \frac{0.80 \text{ M} [\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉑}$$

式㉑と式⑳から、

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

得られた $[\text{OH}^-]$ と $[\text{H}^+]$ 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。

$$\therefore \text{pH} = 9.30$$

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、9.30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。

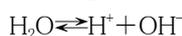
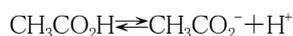
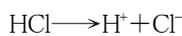
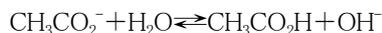
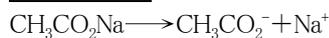
問題3 1.00 L 中に 0.120 mol の酢酸と 0.100 mol の酢酸ナトリウムを含む水溶液をA液として次の問いに答えなさい。ただし、A液の体積は変化しないものとし、酢酸の電離定数  $K_a = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、水のイオン積  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  とする。(文献4 改題)

(1) A液に、10.0 mol/L の塩酸 2.00 mL を加えたときの $[\text{H}^+]$ を求めなさい。

(2) A液に、10.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 1.00 mL を加えたときの $[\text{H}^+]$ を求めなさい。

解答3 (1)

化学反応式



電離定数

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉒}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{㉓}$$

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

電荷収支

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots\dots \text{㉔}$$

物質収支

$$0.220 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \quad \dots\dots \text{㉕}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.100 \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉖}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.0200 \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉗}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。



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。加えて、2つ以上の化学種の濃度の関係式を、1つの化学種の濃度と考えると、近似を行うことも重要なことである。

式⑳、㉕、㉖、㉗から、以下の関係式が得られる。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.0800 \text{ M} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{㉘}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.140 \text{ M} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \quad \dots\dots \text{㉙}$$

$$|[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]| \ll 0.0800 \text{ M} \quad \dots\dots \text{E}$$

と仮定すると、式㉘と式㉙は次のようになる。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.0800 \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉚}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.140 \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉛}$$

式㉚、㉛を電離定数の式㉒に代入する。

$$K_a = \frac{0.0800 \text{ M} [\text{H}^+]}{0.140 \text{ M}} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{㉜}$$

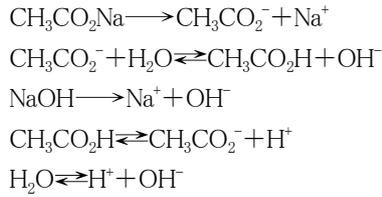
式㉚と式㉛から、

$$\therefore [\text{H}^+] = 3.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = 2.86 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

得られた $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の濃度は、仮定E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

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{③③}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{③④}$$

ただし、M=mol/L、[X]は、化学種 X の平衡濃度。

電荷収支

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{③⑤}$$

物質収支

$$0.220 \text{ M} = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \quad \dots\dots \text{③⑥}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.110 \text{ M} \quad \dots\dots \text{③⑦}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の4種類である。  
 $\text{H}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{OH}^-$   
 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③⑤、③⑥、③⑦から、以下の関係式が得られる。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.110 \text{ M} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots \text{③⑧}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.110 \text{ M} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \quad \dots\dots \text{③⑨}$$

$$|[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]| \ll 0.110 \text{ M} \quad \dots\dots \text{F}$$

と仮定すると、式③⑧と式③⑨は次のようになる。

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0.110 \text{ M} \quad \dots\dots \text{④⑩}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 0.110 \text{ M} \quad \dots\dots \text{④⑪}$$

式④⑩、④⑪を電離定数の式③③に代入する。

$$K_a = \frac{0.110 \text{ M} [\text{H}^+]}{0.110 \text{ M}} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \dots\dots \text{④⑫}$$

式④⑫と式③④から、

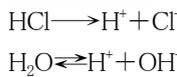
$$\therefore [\text{H}^+] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = 5.00 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

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

問題4  $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  の塩酸の水素イオン濃度を求めなさい。ただし、 $\sqrt{401} = 20.0$ 、水のイオン積  $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  とする。(文献4改題)

解答4

化学反応式



電離定数

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad \dots\dots \text{④③}$$

ただし、M=mol/L、[X]は、化学種 X の平衡濃度。

電荷収支

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots\dots \text{④④}$$

物質収支

$$[\text{Cl}^-] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \dots\dots \text{④⑤}$$

水溶液中の未知濃度化学種は、次の2種類である。  
 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$   
 未知変数が2種類あることから、互いに独立な関係式が2種類あれば、この2種類の化学種の濃度は決定される。

式④④、④⑤から、以下の関係式が得られる。

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - 1.00 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \dots\dots \text{④⑥}$$

$$[\text{H}^+] \gg 1.00 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \dots\dots \text{G}$$

と仮定すると、式④⑥は次のようになる。

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \quad \dots\dots \text{④⑦}$$

式④⑦を水の電離定数の式④③に代入して整理すると、以下の値が得られる。

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

この値は、仮定Gを満足しないため、式④⑥は近似できないため、式④⑥を水の電離定数の式④③に代入する。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$[\text{H}^+]^2 - 1.00 \times 10^{-8} \text{ M} [\text{H}^+] - 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2 = 0 \quad \cdots \cdots \text{④⑧}$$

式④⑧は $[\text{H}^+]$ の2次方程式である。ただし、 $[\text{H}^+] > 0$ である。

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+]/\text{M} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-8} + \sqrt{(1.00 \times 10^{-8})^2 + 4 \times 1.00 \times 10^{-14}}}{2} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-8} + \sqrt{401 \times 10^{-8}}}{2} = 1.05 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.05 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

### 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今回示した。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。文献4の解法は、4種類の問題に対して4種類の解法を示している。この論文に記載した統一理論に基づけば、わずか1種類の論法に従って論を進めていくことで、容易に水溶液の各化学種濃度を算出できる。

加えて、近似の条件によって関係式を変形し、その関係式を用いて計算した結果、各化学種の濃度が得られる。これらの濃度が、近似の条件を満たしているかどうかの検証を必ず行う必要があることも示した。現存の教科書や問題集は、この検証は、未記載あるいは曖昧な記述にとどまっている。

以上、開発した教育方法は、水溶液中のイオン濃度の厳密な算出に、分析化学の統一理論を導入した新規な教育方法である。

### 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.