

分析化学演習

孝賢 善 木子 鈴金
著 共

産業図書

分析化学演習

鈴木善孝
金子 子 賢
共 著

産業図書

<著者略歴>

すずき よしたか
鈴木善孝

昭和28年 日本大学第一工学部工業化学科卒業
現在：東京都立化学工業高等学校教諭

かね こ まさる
金子賢

昭和24年 東北大学卒業
現在：東京都立砒工業高等学校教諭



分析化学演習

昭和35年2月15日 初版
昭和36年4月25日 第2刷(修正)
昭和39年2月20日 第4刷(再修正)
昭和54年2月10日 第19刷

著者

鈴木善孝
金子賢

発行者

森田勝久

東京都千代田区外神田1丁目4の21号

発行所

産業図書株式会社

東京都千代田区外神田1丁目4の21号

郵便番号 101-91

電話 東京 (253) 7821 番(代表)

振替口座 東京 2-27724 番

印刷所

株式会社 文弘社
東京都千代田区飯田橋 2-14-1

(清水製本)

© Yositaka Suzuki 1960

定価 1300 円

は し が き

分析化学の学習は一般に実験操作を主体としがちで、理論的考察や計算能力に欠けるうれいが少なくない。本書はこのような点を補充すべく執筆したものである。

化学専攻の学生をはじめ、薬学、農学、そのほか分析に従事している技術者および技術士試験や国家試験を受ける皆さんの実力養成に役立てば幸いである。

本書の編集にあたり、つぎの著書を参考させて頂きました。心から謝意を申し上げます。

1960年早春

著 者 識

参 考 文 献

Journal of Chemical Education.

G.W. Watt; Laboratory Experiments in General Chemistry and Qualitative Analysis.

C.R. Fresenius; Qualitative Analysis.

Noyes and Bray; Qualitative Analysis for the Rare Elements.

千谷利三；無機化学；産業図書

ポーリング；関，千原，桐山訳；一般化学 上下；岩波書店

千谷利三；一般物理化学；内田老鶴圃

小野宗三郎外；物理化学演習；共立出版

北出，楠見；基本物理化学；産業図書

河村文一；基礎分析化学；国立書院

- 宇野, 大坪, 篠原; 分析化学総論; 学術図書出版
木村, 三宅; 無機定性分析; 共立出版
石橋雅義; 分析化学総論(Ⅰ)(Ⅱ); 裳華房
日本化学会; 分析化学講座; 共立出版
大幸勇吉; 化学実験学; 河出書房
日本化学会; 実験化学講座; 丸 善
高木誠司; 定量分析の実験と計算; 共立出版
丸沢・向井; 化学分析の理論と計算; 裳華房
太秦康光; 無機分析化学; 産業図書
緒方・近藤; 化学実験操作法; 南江堂
鈴木 実外; 定量分析; 実教出版
北出・楠見; 化学計算必携; 産業図書
阿藤 質; 化学実験法; 培風館
河村文一; 分析化学入門; 昭晃堂
薬学研究叢書; 薬品分析化学; 高文社
JIS 鉄鋼化学分析方法; 日本規格協会
黒田久二男; 鉍物鑑定分析法; 産業図書
奥村重雄; 実験有機化学; 共立出版
大田正樹; 有機化学演習; 培風館
森川・大井; 学生の化学表; 森北出版
岩波講座; 現代化学; 岩波書店
高木誠司; 新訂定性分析化学 上下; 南江堂
武藤; 鈴木外; 定性分析; 実教出版
化学辞典編集委員会; 化学辞典; 丸善
井上, 小谷, 玉虫, 富山; 理化学辞典; 岩波書店
日本化学会; 化学便覧(1958); 丸善
東京天文台; 理科年表 (1959版); 丸善
文部省; 学術用語集化学編; 南江堂

目 次

第1章 分析化学の理論

1.1	溶 液 の 濃 度	1
1.1.1	百 分 率	1
1.1.2	モ ル 濃 度	1
1.1.3	規 定 濃 度	1
1.1.4	ファクター(因数)による規定度	2
1.1.5	グラムイオン濃度	2
1.1.6	比重による濃度	2
1.2	電 離	5
1.2.1	電 解 質	5
1.2.2	解 離 度	5
1.2.3	質量作用の定律	6
1.2.4	電 離 定 数	7
1.2.5	オストワルドの希釈律	9
1.2.6	共通イオンの影響	9
1.2.7	緩 衝 溶 液(1)	10
1.3	溶 解 度 積	13
1.3.1	溶 解 度	13
1.3.2	溶 解 度 積	14
1.3.3	沈殿生成に対する共通イオンの影響	15
1.3.4	分 別 沈 殿	16
1.3.5	沈 殿 の 溶 解	17
1.4	加 水 分 解	23
1.4.1	中 和 反 応	23

1.4.2	水の電離	23
1.4.3	水素イオン指数	23
1.4.4	加水分解	24
1.4.5	中和滴定と指示薬	27
1.4.6	緩衝溶液 (2)	29
1.5	酸化還元平衡	33
1.5.1	酸化と還元	33
1.5.2	酸化剤と還元剤	33
1.5.3	元素の酸化数	34
1.5.4	酸化還元電圧	34
1.5.5	酸化還元反応の平衡定数	35
1.5.6	酸化還元滴定	36
1.6	錯化合物	42
1.6.1	高次化合物	42
1.6.2	錯解離	43
1.6.3	内錯塩	43
1.6.4	錯塩の分析応用	44

第2章 基本操作 46

第3章 定性分析

3.1	陽イオン定性分析	58
3.1.1	陽イオンの分類	58
3.1.2	第1属陽イオン	59
3.1.3	第2属陽イオン	63
3.1.4	第3属陽イオン	72
3.1.5	第4属陽イオン	84
3.1.6	第5属陽イオン	88

3.1.7	全陽イオン定性分析概要	90
3.2	陰イオン定性分析	96
3.2.1	陰イオンの分属	97
3.2.2	陰イオンの予備試験	98
3.2.3	第1属陰イオンの確認	98
3.2.4	第2属陰イオンの確認	99
3.2.5	第3属陰イオンの確認	101
3.2.6	第4属陰イオンの確認	103
3.2.7	第5属陰イオンの確認	105

第4章 重量分析

4.1	重量分析の分類	113
4.2	基本的な計算例題	113
4.3	重量分析の例題	118

第5章 容量分析

5.1	中和滴定法	126
5.1.1	指示薬	126
5.1.2	標準溶液	130
5.1.3	中和滴定分析法の例	133
5.2	酸化還元滴定法	144
5.2.1	酸化還元指示薬	144
5.2.2	標準溶液	144
5.2.3	過マンガン酸カリウム滴定法	146
5.2.4	重クロム酸カリウム滴定法	154
5.2.5	ヨウ素滴定法	156
5.3	沈殿滴定法	165
5.3.1	沈殿滴定の終点の決定法	166

5.3.2	硝酸銀滴定法	166
5.3.3	チオシアン酸塩滴定法	169
5.4	醋 滴 定 法	173

第6章 ガ ス 分 析

6.1	吸 収 剤	176
6.2	燃焼反応および計算式	177

演習問題解答	185
--------	-----

付 録

(1)	弱酸、弱塩基の電離定数表	197
(2)	水に溶けにくい物質の溶解度と溶解度積表	198
(3)	化学実験用試薬表	200
(4)	重量分析で用いる係数表	203
(5)	標準溶液 1 ccに相当する物質の重量表	204
(6)	常用対数表	206
(7)	国際原子量表	208

索 引	209
-----	-----

第1章 分析化学の理論

1・1 溶液の濃度

1・1・1 百分率(%)

重量百分率(溶質 g/100g 溶液) 溶液 100g 中にある溶質のグラム数。

(例) 10% 苛性ソーダ溶液とは純水 90g に 10g の NaOH を溶かした溶液。

容量百分率(溶質 ml/100ml 溶液) 溶液 100 ml¹⁾ 中にある溶質の ml 数。

地表に近い空気 100 ml 中には 20.9 ml の酸素が存在する。この酸素の体積百分率は 20.9%である。

このほかに(溶質 g/100ml 溶液)の百分率が使われることがある。

1・1・2 モル濃度(モル) M

溶液 1l 中に溶存する溶質をそのモル数(g 分子数)で表わしたものの。モル濃度の逆数を希釈度という。(1/M)

(例) 1.5 モル(M) 苛性ソーダ溶液とは NaOH の 60g (40×1.5)を純水に溶かして 1l にした溶液である。この場合の希釈度は約 0.66²⁾ (1/1.5) である。

1・1・3 規定濃度(規定度)³⁾ N

溶液 1l 中に溶存する溶質のグラム当量数で表わしたものの。

酸化剤や還元剤の場合も同じように、溶液 1l 中に溶存する酸化剤や還元剤のグラム当量数で表わす。

当量＝原子量／原子価、

酸の当量＝酸の分子量／酸の塩基度

塩基の当量＝塩基の分子量／塩基の酸度

塩の当量＝塩の分子量／塩 1 モルの生成に要した酸・塩基の当量数

酸化剤の当量＝酸化剤の分子量／酸化剤 1 モルから発生する発生機の酸素の当量数

還元剤の当量＝還元剤の分子量／還元剤 1 モルから発生する発生機の水素の当量数

1) 1l=1000ml=1000.027cm³(cc), 純水 1cc=1g(4°C) 比重 (SG) 1

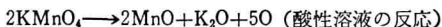
2) 希釈度を表わすのに無名数で表わしてもよいし、l を単位としてもよい。

3) 規定度=g 当量数 /l, 規定度=mg 当量数 /ml

当量に g をつけたものを**グラム当量**という。

(例) 1l 中に HCl 36.5g を含む溶液は 1N(HCl 36.5g が 1g 当量であるから, 36.5g/36.5g) である。

(例) 酸性溶液で酸化剤としての 1/10N 過マンガン酸カリウム溶液 100cc 中にある過マンガン酸カリウムの重量は次のように計算できる。



KMnO_4 の 1g 当量 = $\text{KMnO}_4/5 = 158/5 = 31.6\text{g}$

$$\text{求める } \text{KMnO}_4 \text{ の重量} = 31.6 \times \frac{1}{10} \times \frac{100}{1000} = 0.316\text{g}$$

1.1.4 ファクター (因数) による規定度

1N, 1/2N, 1/5N, 1/10N などの濃度に近い溶液の濃度の表現法を使うことが分析上便利である。そのため各濃度にファクターを乗じた形にする。

(例) 0.0983N の濃度を $\left(\frac{1}{10} \times 0.983\right) N$ として使う。

この 0.983 を**ファクター (因数)** という。

(例) 0.198 N は $\left(\frac{1}{5} \times 0.198 \times 5\right) = \left(\frac{1}{5} \times 0.99\right) N$ である。

1.1.5 グラムイオン濃度 (g イオン/l)

溶液 1l 中のイオンのグラムイオン数で表わす。1g イオンとは 1g 分子中の分子数と同じ数のイオンである。

(例) H^+ の 1g イオンは 6.02×10^{23} 個の H^+ である。

(例) 溶液 1l 中に HCl 2g 分子 (2 モル) が溶存するとき H^+ も Cl^- もともに 2g イオンである。 H_2SO_4 1g 分子があれば H^+ は 2g イオン, SO_4^{2-} は 1g イオンである。

1.1.6 比重による濃度

各物質の比重と濃度の関係は定数表に表わされている。**比重 (SG)²⁾ = 質量/体積**

[例題] 93% H_2SO_4 溶液を 35% 溶液に希釈³⁾するにはどうしたらよいか。

[解] 93% H_2SO_4 の濃度を左上に, これを希釈する水 (93% 濃度 0) の 0 を左下に, 中心に希釈後の濃度 35% を書き, 次のように計算する。

$$A \text{ (93\% } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の量)} = 35 - 0 = 35(\text{g})$$

93% } 35% { A (93% の量)
0% } { B (希釈水の量)

1) アボガドロ数 2) Specific Gravity

3) 硫酸を希釈するときは必ず水の中へ硫酸を溶かさなければならない。

B (希釈水の量) = $93 - 35 = 58(\text{g})$

【例題】2 38% HCl 溶液と 20% HCl 溶液を混合して 25% 溶液を得るにはどのような割合に混合したらよいか。

【解】 $A = 25 - 20 = 5(\text{g})$, $B = 38 - 25 = 13(\text{g})$ 38% $\searrow$ 25% $\swarrow$ A (38% の量)
20% $\nearrow$ 20% $\nwarrow$ B (20% の量)
38% HCl 溶液を 5g, 20% を 13g の割合

【例題】3 0.049 M H_2SO_4 の濃度は何 N か, また N/10 $\times$ 因数形で表わせ。

【解】 H_2SO_4 は 2 塩基酸であるから 1g 分子は 2g 当量である。

$$0.049M = 0.049 \times 2 = 0.098N$$

$$0.098N = \frac{1}{10} \times 0.098 \times 10 = \left(\frac{1}{10} \times 0.98 \right) N$$

【例題】4 比重 (SG) 1.180 HCl 溶液は 35.39% である。この溶液の濃度は何 N か, また何 M か。

【解】 比重 1.180 とは 1cc の重量が 1.180g で 1l の重量は 1180g である。1l 中に溶存する HCl の重量は $1180 \times 35.39/100 = 417.6\text{g}$ である。故に $417.6\text{g}/36.5\text{g} = 11.44(N)$ になる。

HCl は 1 塩基酸であるから 1g 分子は 1g 当量である。従って 11.44(M) である。

【例題】5 シュウ酸の結晶 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60g を水に溶かして 1l とした溶液の比重は 1.02 である。この溶液中のシュウ酸の濃度を④重量百分率(%), ③g/dl を単位とした濃度, ②モル濃度, ①重量モル濃度, ⑤モル分率, ⑥酸としての規定度, ⑦還元剤としての規定度で表せ。

【解】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子量は 126 である。

結晶 60g 中の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は $\frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times 60 = 42.9(\text{g})$ である。

比重は 1.02 であるから 1l の溶液の重さは 1020g である。

④ 重量百分率 = $\frac{42.9}{1020} \times 100 = 4.2\%$

③ g/dl は溶液 1 デシリットル (100ml) 中に溶存する溶質のグラム数である。

$$42.9 \times \frac{100}{1000} = 4.29\text{g/dl}$$

② モル濃度 = $60/126 = 0.476M/l$

⑩ 重量モル濃度とは溶媒 1kg 中に溶存する溶質のグラム分子数である。

溶媒 $1020 - 42.9 = 977.1\text{g}$

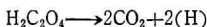
$$0.476 \times \frac{1000}{977.1} = 0.487 \text{ M/kg}$$

⑪ モル分率 = 溶質のグラム分子数 / 溶液のグラム分子数

$$0.476 / \left(0.476 + \frac{977.1}{18} \right) = 0.00869$$

⑫ シュウ酸は2塩基酸である $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ⑬ から $0.476 \times 2 = 0.952N$

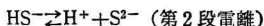
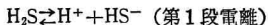
⑭ シュウ酸は次のような還元作用がある。



ゆえに $0.476 \times 2 = 0.952N$

【例題】6 0.04 M H_2S の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。ただし H_2S の第1電離定数は 9.1×10^{-8} である。第2段の電離を考えず計算せよ。

【解】 この計算法は後でのべる。(1・2・4 電離定数参照)



第1段の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を x とする。

$$[\text{H}^+] = x \quad [\text{HS}^-] = x \quad [\text{H}_2\text{S}] = 0.04 - x \approx 0.04$$

電離前の濃度	H_2S	$\rightarrow$	H^+	+	HS^-	$\left \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 9.1 \times 10^{-8} \right.$
電離後の濃度	$0.04 - x$	x	x	x	x	(第1段電離定数)

$$x^2 / 0.04 = 9.1 \times 10^{-8} \quad x = 6 \times 10^{-5}$$

演 習 問 題 [1]

- (1) $\frac{N}{10} \times 1.1025$ のか性ソーダ溶液の比重は 1.004 である。この溶液の濃度は何% か。
- (2) 希釈度 3.8l である硫酸溶液の濃度を規定度で表せ。
- (3) $N/10$ 炭酸ナトリウム溶液 500cc を作るには無水炭酸ナトリウム何 g を要するか。
- (4) 10% NaOH 溶液と 50% NaOH 溶液を混合して 40% 溶液を得るにはどのような割合に混合したらよいか。
- (5) 38% HNO_3 溶液と 75% HNO_3 溶液から 40% 溶液を得るとき両溶液を混合する

割合を求めよ。

(6) 74% H_2SO_4 溶液を希釈して 28% 溶液にするには蒸留水何 g とこの硫酸溶液何 g 使ったらよいか。

(7) 比重 1.4 H_2SO_4 溶液の濃度は 50.11% である。この H_2SO_4 溶液は何モル溶液か。

(8) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ から 1cc 中 Cu^{2+} 20mg を含む溶液 20cc をつくるには何 g の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が必要か。

(9) 1cc 中 Ag^+ 30mg が存在する溶液から 1cc 中 24mg を含む溶液を得るに、その 1cc をどの程度希釈¹⁾ したらよいか。

(10) 1cc 中 Na^+ 3mg を含む溶液をつくるには 0.2N NaOH 1cc を何 cc に希釈したらよいか。

(11) 酸性溶液中にある Fe^{2+} 168mg を酸化するに 0.2M KMnO_4 溶液何 cc 必要か。

(12) 塩酸性で、3M FeCl_3 30cc を還元するに金属亜鉛が何 g 必要であるか。

(13) 比重 1.4 の HNO_3 溶液は 65% の HNO_3 を含む。これは①1l 中に何 g の HNO_3 を含むか。②また何 N か。③それを希釈して 2N の HNO_3 溶液を得るにはどうするか。

(14) 1N の HCl 溶液 20cc を中和するのにか性ソーダ何 g 要するか。

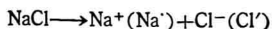
(15) 0.5M CH_3COOH 溶液は 0.6% 電離している。その溶液中にはそれぞれ H^+ と酢酸イオン CH_3COO^- は何 g イオン/l 存在するか。

1・2 電 離

1・2・1 電 解 質

水に溶けて電気を導くものを電解質（酸、塩基、塩）といい、導かないものを非電解質（砂糖、アルコール）という。

電解質物質はイオン結合からなっているものが多く、水溶液において電氣的に解離（電離）して電気を帯びた原子や原子団（イオン）²⁾ になっている。陽電荷を帯びたイオンを、陽イオン（カチオン）³⁾ 陰電荷を帯びたものを陰イオン（アニオン）⁴⁾ という。



1・2・2 電 離 度

1) 容積×濃度＝溶質の量（溶液の単位容積中の溶質量が濃度である。）

2) 1 単位は 1.6×10^{-19} クーロン

3) Cation, 4) Anion

電解質が水溶液中で陰、陽イオンに電離している割合を電離度という。

$$\text{電離度}(\alpha)^1) = \frac{\text{電離した溶質のモル数}}{\text{溶かした全溶質のモル数}} \times 100$$

電解質の電離度が約 50% 以上のものを強電解質、1~2% 以下のものを弱電解質といわれている。

(例) 100g の NaOH を蒸留水に溶解して、その 95g が電離するとき電離度は 95% (0.95) である。

(例) 強電解質の希薄溶液はそのほとんどが完全に電離しているので、そのイオン濃度は溶液の濃度から計算できる。



$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]^2) = 0.2 = 2 \times 10^{-1}$$

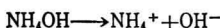


$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{NO}_3^-] = 0.01 = 10^{-2}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-2}, [\text{NO}_3^-] = 2 \times 0.01 = 2 \times 10^{-2}$$

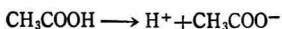
(例) 弱電解質では電離度を考えてイオン濃度を計算する。

0.1M NH_4OH 溶液, 電離度 1.3%



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0.1 \times 0.013 = 1.3 \times 10^{-3}$$

0.1M 酢酸溶液 電離度 1.34%



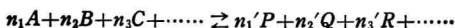
$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 \times 0.0134 = 1.34 \times 10^{-3}$$

(例) 0.1M HCl 溶液 電離度 91%

$$\text{イオン濃度 } [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.1 \times 0.91 = 9.1 \times 10^{-2}$$

1.2.3 質量作用の定律

どの化学反応においてもその反応が平衡に達すれば、反応生成物の分子濃度の積を反応する物質の分子濃度の積で除した商は、初めの反応物質の濃度にかかわらず一定である。



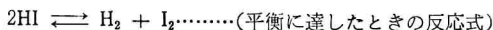
1) $\alpha = A/A_0$, A : 当量伝導度 ($A = 1000k/c$, ある電解質の比伝導度 k , その溶液の規定度 c), A_0 : 濃度が 0 に近づくときの極限の当量伝導度

2) $[\]$ はイオンの濃度を表し, 単位は M/l である。

$$\frac{[P]^{n_1'} \cdot [Q]^{n_2'} \cdot [R]^{n_3'} \cdot \dots}{[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \cdot [C]^{n_3} \cdot \dots} = K \text{ (平衡定数)}$$

平衡定数 (K) は一定温度では定数で、平衡になるまでの時間、反応系内に存在する物質には関係がない。

(例) ある温度において1モルのヨウ化水素が 0.21 モルだけ分解した。いまその体積をそのままにして生成した量と等しい量のヨウ素を反応系外から加えたとき、ヨウ化水素の量は次のように計算することができる。



$$1 - 0.21 \quad 0.21/2 \quad 0.21/2 \quad \dots \dots \text{(そのときそれぞれの量)}$$

$$\text{平衡定数 } K \text{ は } (0.21/2)^2 \div (1 - 0.21)^2, \quad K = 1/56.6$$

次に生成したヨウ素の量と同量だけ反応系外から加えるとときのそれぞれの量は

$\text{HI} = 0.79$ モル, $\text{H}_2 = 0.105$ モル, $\text{I}_2 = 0.21$ モル, となるので平衡が上式で右辺から左辺に移動する。このときヨウ素と水素は化合するが、変化したそれぞれのモル数を x モルとすれば生成するヨウ化水素は $2x$ モルになる。従って再び平衡になったときのそれぞれの量は $\text{HI} = 0.79 + 2x$, $\text{H}_2 = 0.105 - x$, $\text{I}_2 = 0.21 - x$ となり、これに質量作用の定律をあてはめれば次のようになる。

$$\frac{\left(\frac{0.21-x}{V}\right) \times \left(\frac{0.105-x}{V}\right)}{\left(\frac{0.79+2x}{V}\right)^2} = K = \frac{1}{56.6}$$

$$52.6x^2 - 20.98x + 0.624 = 0$$

これを解くと $x = 0.366$ モル, $x = 0.032$ モルになるが, 0.366 モルは不合理であるから $x = 0.032$ モルをとり, ヨウ化水素の量は次のようになる。

$$0.79 + 2x = 0.79 + 0.064 = 0.854 \text{ モル}$$

ル・シャトリエの法則 平衡状態にある反応系の濃度, 圧力, 温度等の条件を変えようとするれば, その変化を打ち消すような方向に平衡が移動する。

(例) 一方の濃度を増せば他方へ反応が進行して濃度を減ずる。(濃度の変化)

加熱すれば熱を吸収して温度上昇をさまたげようとする方向へ反応が進む。(温度の変化)

圧力を加えると体積が縮少する方向へ反応が進行する。(圧力・体積の変化)

1.2.4 電離定数

弱電解質が水溶液中で一部分電離して, イオンと非電離分子が平衡を保つ。この状態を電離平衡といい, この平衡に質量作用の法則が成立する。



$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] \quad [\text{A}^+]^2/[\text{AB}] = [\text{B}^-]^2/[\text{AB}] = k$$

この場合の k を電離定数という。

いまこの弱電解質溶液の濃度を c モルとすると次の関係が成立する。

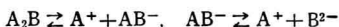
$$[AB] = c - [A^+] = c - [B^-] \quad [A^+]^2 / (c - [A^+]) = k$$

$$[A^+] = -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2}{4} + kc}$$

$[A^+]$ が c に比較して非常に小さいときは次の略計算法が便利である。 $[A^+]$ が c の 5% 以下の場合、実際上は不便ではない。

$$c - [A^+] \approx c \quad [A^+]^2 = kc \quad [A^+] = [B^-] = \sqrt{kc}$$

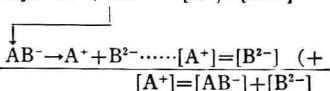
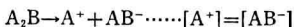
電解質が 2 段に電離する場合



$$[A^+][AB^-]/[A_2B] = k_1 \quad (\text{第1電離定数})$$

$$[A^+][B^{2-}]/[AB^-] = k_2 \quad (\text{第2電離定数})$$

電離している陽イオンと陰イオンの総量は等しいから、いまこの溶液の全濃度を c モルとすると次の関係がある。



$c = [A_2B] + [AB^-] + [B^{2-}]$ $[B^{2-}]$ は他の濃度と比較すると小であるから無視する。

$$[A^+] \approx [AB^-] \quad [A_2B] \approx c - [AB^-] \quad \text{これを前の } k_1, k_2 \text{ の式に代入する。}$$

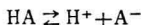
$$[AB^-]^2 / (c - [AB^-]) = k_1 \quad [B^{2-}] = k_2$$

$$[AB^-]^2 + k_1[AB^-] - k_1c = 0$$

$$[AB^-] = \frac{1}{2}(-k_1 \pm \sqrt{-k_1^2 + 4k_1c})$$

$$[A^+] = -\frac{k_1}{2} + \sqrt{\frac{k_1^2}{4} + k_1c}$$

(例) ある弱酸の 0.1 モルと 0.0001 モル溶液の $[H^+]$ の計算は次のようにする。ただし酸は一塩基酸で電離定数は 10^{-5} である。



$$[A^+] = [B^-] = \sqrt{kc} \quad \text{からの計算}$$

$$0.1 \text{ モル} \cdots \cdots [H^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3}$$

$$0.0001 \text{ モル} \cdots \cdots [H^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-4}} = 10^{-4.5}$$

1) 3 段に電離する平衡には第 3 電離定数がある。