

第8章

基本問題

1

$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ より

$$[\text{NH}_3] = \frac{1}{K_4} = 10^{-2.18} = 6.61 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

2 錯生成によるアンモニア濃度の変化は無視できる.

pH 9.00 でのアンモニアの α_0 は式(8.19)より

$$\alpha_0 = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = 0.365$$

したがって, $[\text{NH}_3] = 0.5 \times 0.365 = 0.183 \text{ M}$ である. 式(8.12)~(8.17)にこの値を代入すると,

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= 1.09 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] &= 3.72 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] &= 2.41 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] &= 3.49 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] &= 9.65 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ を得る.} \end{aligned}$$

3 シュウ酸 $(\text{COOH})_2$ は $(\text{COO}^-)_2$ の形で Cu^{2+} と錯生成する. $(\text{COO}^-)_2$ のシュウ酸の全濃

度に対する割合は $\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$ で表される.

したがって, pH 2,4,6 のときの α_2 はそれぞれ

$$\begin{array}{lll} \text{pH} 2 & \alpha_2 = 1.35 \times 10^{-2} & \log \alpha_2 = -1.87 \\ \text{pH} 4 & \alpha_2 = 0.602 & \log \alpha_2 = -0.220 \\ \text{pH} 6 & \alpha_2 = 0.993 & \log \alpha_2 = -0.00286 \end{array}$$

となる。条件付生成定数は、

$$\begin{array}{ll} \text{pH2} & \log \beta'_1 = 2.97 \qquad \log \beta'_2 = 5.47 \\ \text{pH4} & \log \beta'_1 = 4.62 \qquad \log \beta'_2 = 8.77 \\ \text{pH6} & \log \beta'_1 = 4.84 \qquad \log \beta'_2 = 9.20 \end{array}$$

となる。

4 当量点では EDTA 水溶液が 10.00 mL 入れられており、体積は 30.00 mL である。当量点では錯生成の進み方によらず、 $[M^{n+}] = [EDTA]$ が成り立つので、式 (8.28) より

$$K_f' = \frac{C_M - [EDTA]}{[EDTA]^2 A}$$

が成り立つ。

$$C_M = \frac{5.00 \times 10^{-3} \times 20}{30} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

したがって、未錯化の EDTA 濃度 $[EDTA]$ は

$$\begin{array}{ll} \log K_f' = 4.00 \text{ のとき} & [EDTA] = 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\ \log K_f' = 8.00 \text{ のとき} & [EDTA] = 5.78 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \\ \log K_f' = 12.00 \text{ のとき} & [EDTA] = 5.77 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \end{array}$$

となる。

5 (1) 式 (8.28) より

$$K_f' = \frac{C_M - [M^{n+}]}{[M^{n+}]^2}$$

$K_f' = 10^{8.00}$, $C_M = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ を代入すると、

$$[M^{n+}] = 3.17 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pM} = 5.50$$

を得る。

(2) EDTA 過剰であるので実質的にすべての M^{n+} が EDTA 錯体 MY^{n-4} を生成していると考えることができる。

$$K_f' = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} = \frac{1 \times 10^{-3}}{[M^{n+}] \times (2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3})}$$

$$[M^{n+}] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{pM} = 8.00$$

となる.

(3) (1), (2) の溶液の EDTA 濃度が高くなるといずれにも (2) の計算方法が当てはまる.

(1) では

$$K_f' = \frac{1 \times 10^{-3}}{[M^{n+}] \times 1 \times 10^{-4}} \quad \text{より } [M^{n+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{pM} = 7.00)$$

$$(2) \text{ では } K_f' = \frac{1 \times 10^{-3}}{[M^{n+}] \times 1.1 \times 10^{-3}} \quad \text{より}$$

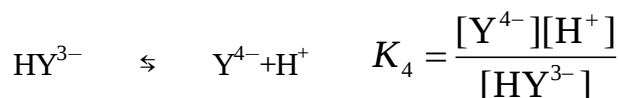
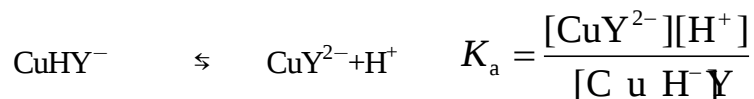
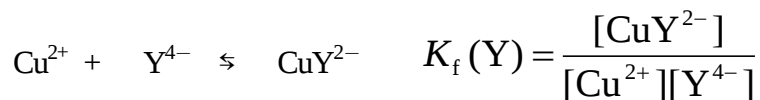
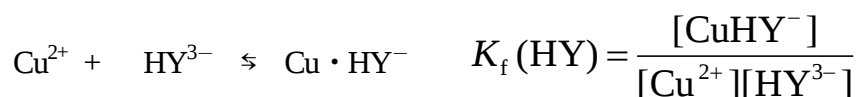
$$[M^{n+}] = 9.09 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{pM} = 8.04)$$

したがって, (2) の方が pM の変化が小さく金属緩衝溶液として機能している.

発展問題

1 付録 A-3 参照

2 (1)



より

$$K_a = K_f(Y)K_4/K_f(HY) = 10^{18.83} \cdot 10^{-10.34} \cdot 10^{-11.91} = 10^{-3.42}$$

(2) (1) の計算から CuHY^- は $\text{p}K_a = 3.42$ のブレンステス酸である。したがって、 $\text{pH} \gg \text{p}K_a$ ($\text{pH} \geq \text{p}K_a + 2$) ではほとんど CuY^{2-} に解離しており、その存在は無視できる。

第9章

基本問題

1 BaCrO₄ の場合, $K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = S^2 = 10^{-9.92}$ より

$$S = 1.10 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ag₂CrO₄ の場合, $K_{\text{SP}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2S = 4S^3 = 10^{-11.6}$ より

$$S = 8.56 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

2 (1) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{SP}} = 5.5 \times 10^4$

298 K では $K_{\text{SP}} = 2.26 \times 10^{-10}$ ($\text{p}K_{\text{SP}} = 9.65$)

(2) $K_{\text{SP}} = S^2$ より $[\text{Ag}^+] = S = 1.50 \times 10^{-5} \text{ M}$

(3) 式(9.10)より $I_c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ での活量補正を行うと

$$\text{p}K_{\text{sp}} = 9.65 - \frac{1.02\sqrt{1}}{1 + \sqrt{1}} = 9.14$$

したがって $[\text{Ag}^+] = (10^{-9.14})^{0.5} = 2.69 \times 10^{-5} \text{ M}$

(4) イオン強度は(3)と同じであるので

$$K_{\text{SP}} = 10^{-9.14} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$[\text{Cl}^-] = 1$ を代入すると

$$[\text{Ag}^+] = 7.24 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

3 PbS と MnS の溶解度積はそれぞれ 10^{-28} , 10^{-16} である.

また硫化水素の $\text{p}K_1 = 7.0$, $\text{p}K_2 = 14$ であるので, 全濃度 0.1 mol dm^{-3} の硫化水素水溶液中の $[\text{S}^{2-}]$ は

pH 1 のとき $[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3}$

pH 5 のとき $[\text{S}^{2-}] = 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$

である. pH 1 のとき, この水溶液に溶存できる金属イオン濃度は

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-28} / 10^{-19} = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-16} / 10^{-19} = 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$$

となり, PbS は沈殿するが MnS は沈殿しない.

一方, pH 5 では, 溶存できる金属イオン濃度が

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1.01 \times 10^{-17} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

となり，両方共に硫化物を沈殿する．

4 (1) AgCl の $\text{p}K_{\text{SP}} = 10.0$ とする．当量点は AgCl の飽和溶液であるので

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

(2) 当量点でのクロム酸イオン濃度は

$$\frac{1.00 \times 10^{-3} \times 25}{50} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ag_2CrO_4 の $K_{\text{SP}} = 10^{-11.6} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$ から $[\text{Ag}^+] \geq 7.09 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ を超えると Ag_2CrO_4 が沈殿し始めることが分かる．(1) から当量点での $[\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ であり， Ag_2CrO_4 は沈殿しない．

(3) 10% のクロム酸が沈殿すると

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 4.50 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+] \times 4.50 \times 10^{-4} = 10^{-11.6} \text{ より，}$$

$$[\text{Ag}^+] = 7.47 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

この濃度の $[\text{Ag}^+]$ を達成するのに必要な $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ag}^+$ 水溶液の体積は 0.02 dm^3 程度である．したがって当量点より若干滴定剤を過剰に加えることになるが，過剰量の割合は $0.02 / 25 = 8 \times 10^{-4}$ であり，大きな誤差原因にはならない．

発展問題

1 MnS の $K_{\text{sp}} = 10^{-16}$ であるので， $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の Mn^{2+} が沈殿しない S^{2-} 濃度は $1 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下である．

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{0.1K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \leq 1 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

これを解くと，

$$[\text{H}^+] \geq 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} \leq 5.00$$

上の式は，

$$\frac{c_{\text{H}_2\text{S}}K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \leq \frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{M}_n}}$$

であり, c_{M_n} が $1 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度の極端に希薄なときを除くと, $[\text{H}^+] > K_1$ が成り立つ. このとき, 以下のように簡略化できる.

$$[\text{H}^+] \geq \frac{c_{\text{H}_2\text{S}}K_1K_2c_{\text{M}_n}}{K_{\text{sp}}} = 10^{-5} c_{\text{H}_2\text{S}}c_{\text{M}_n}$$

$c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ では

$$[\text{H}^+] \geq 10^{-3} c_{\text{M}_n}^{1/2}$$

$$\text{pH} \leq 3 - \frac{1}{2} \log c_{\text{M}_n}$$

2 AgCl , AgBr , AgI の K_{sp} はそれぞれ $10^{-10.0}$, $10^{-12.4}$, $10^{-16.1}$ である. 0.01 mol dm^{-3} の Br^- が沈殿しない $[\text{Ag}^+]$ は

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-12.4}}{0.01} = 10^{-10.4}$$

この条件で I^- が定量的に沈殿していなければならない.

$$[\text{I}^-] = \frac{10^{-16.1}}{10^{-10.4}} = 10^{-5.7}$$

99%以上の I^- が AgI として沈殿していなければならないので

$$a \geq 10^{-5.7} \times 99 = 1.98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

一方, Br^- の 99%が沈殿したときの $[\text{Ag}^+]$ は

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-12.4}}{0.01 \times 0.01} = 10^{-8.4}$$

このとき Cl^- は 99%以上溶液中になければならないので

$$0.99c_{\text{Cl}} \leq \frac{10^{-10}}{10^{-8.4}} \text{ より}$$

$$c_{\text{Cl}} \leq 2.49 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

を得る.

第10章

基本問題

1 (1) $c_{\text{NH}_3} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき

式(10.9)から $[\text{NH}_3] = 2.21 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ を得る. このとき各化学種濃度は

$$[\text{Ag}^+] = 4.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 1.88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 4.06 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 6.27 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

である. アンモニアの総濃度は $1.03 \times 10^{-2} \text{ M}$ となり, 仕込み濃度から若干ずれている.

ソルバーを用いると $[\text{NH}_3] = 2.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で収束し, このときの化学種濃度は

$$[\text{Ag}^+] = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 1.88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 3.92 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 6.17 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

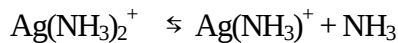
図 10.1b の $c_{\text{NH}_3} = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のところに縦線を引いてみると, 概ね上の値の点を通っていることが確認できる.

(2) $c_{\text{NH}_3} = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき

図 10.1b からはほぼすべて $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ であることがわかる.

多塩基酸の解離との類似性から

$$1/K_2$$



の平衡だけが起こると仮定すると

$$[\text{NH}_3]^2 + \frac{1}{K_2}[\text{NH}_3] - \frac{1}{K_2}c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 0$$

が成り立つ.

$$[\text{NH}_3] = 9.62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

このときの各化学種濃度は

$$[\text{Ag}^+] = 4.57 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 9.18 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 8.63 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1.31 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

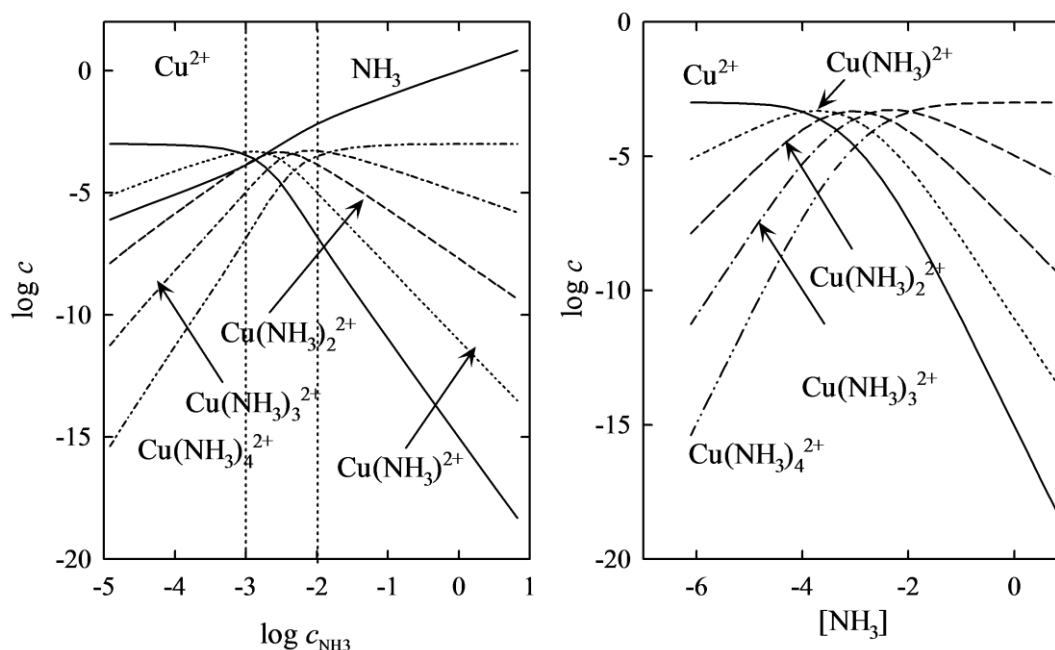
となり, 総アンモニア濃度は $1.93 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ となる. この値は仕込み濃度より少し小さい.

ソルバーを利用すると, $[\text{NH}_3] = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ であり, このとき

$$\begin{aligned}
[\text{Ag}^+] &= 2.39 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\
[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] &= 7.57 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\
[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= 8.94 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \\
[\text{OH}^-] &= [\text{NH}_4^+] = 1.47 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}
\end{aligned}$$

を得る.

2



左図から $c_{\text{NH}_3} = 10^{-2}$ および $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき(縦の点線), $\log [\text{NH}_3]$ はそれぞれ -2.24, -3.88 と読み取れる.

3 pH10 で NH_3 の存在割合は 0.79. したがって,

$$1 + K_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 = 4.75 \times 10^7$$

(1) EDTA はすべて Cu^{2+} 錯体と考えられる. 残りの Cu^{2+} 濃度は $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
このうちアンモニア錯体を生成していない濃度を求めればよい.

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{5 \times 10^{-3}}{4.75 \times 10^7} = 1.05 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

(2) ほぼすべての Cu^{2+} は EDTA 錯体であり, その濃度は 0.01 mol dm^{-3} . アンモニアの錯生成による消費は無視できるので, 0.1 mol dm^{-3} ($\alpha = 0.79$) の存在下での Cu^{2+} EDTA の条件

付生成定数は次の式で与えられる.

$$\begin{aligned} K'_f &= K_f \alpha_4 \omega_0 = 10^{18.83} \times 0.35 \times \frac{1}{4.75 \times 10^7} \\ &= 4.98 \times 10^{10} \end{aligned}$$

したがって、次の関係が成り立つ.

$$\begin{aligned} 4.98 \times 10^{10} &= \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{([\text{C}_{\text{Cu}}] - [\text{CuY}^{2-}]) C_{\text{EDTA}}^{\text{未}}} \\ &= \frac{0.01}{x^2} \end{aligned}$$

$$x = 4.48 \times 10^{-7}$$

NH_3 と未錯化の Cu^{2+} 濃度は

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{4.48 \times 10^{-7}}{4.75 \times 10^7} = 9.43 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$$

となる.

4 $\cdot 2 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl でのイオン強度 ($I_c = 2$) を考慮した K_{sp} は

$$\text{p}K_{\text{sp}} = 9.74 - \frac{1.02\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} = 9.14$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} (1 + K_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2) \\ &= \frac{10^{-9.14}}{2} (1 + 10^{3.23} \times 2 + 10^{5.15} \times 2^2) \\ &= 2.06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$\cdot 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ アンモニア存在下では見かけの K_{sp}' を次のように書ける.

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}' &= C_{\text{Ag}}[\text{Cl}^-] \\ &= ([\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])[\text{Cl}^-] \\ &= (1 + K_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_2]^2)[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= 2.06 \times 10^3 K_{\text{sp}} \end{aligned}$$

AgCl の溶解度 S は

$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}'} = 6.12 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

となる.

発展問題

1 (1) 0.1mol dm^{-3} NH_3 水溶液での AgCl の見かけの溶解度積は,

$$K'_{\text{sp}} = 2.04 \times 10^5 K_{\text{sp}} = 3.71 \times 10^{-5}$$

である. 溶解度は,

$$S = \sqrt{K'_{\text{sp}}} = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の AgCl の溶解には

$$\frac{1 \times 10^{-3}}{6.09 \times 10^{-3}} = 0.164 \text{ dm}^3$$

の溶液が必要である.

(2) $I_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の 補正を行うと

$$\text{p}K'_{\text{sp}} = 9.74 - \frac{1.02\sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = 9.49$$

アンモニアの存在割合は 0.5 なので,

$$[\text{NH}_3] = [\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

AgCl の見かけの溶解度積は

$$\begin{aligned} K'_{\text{sp}} &= ([\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+])[\text{Cl}^-] \\ &= (1 + K_{1,\text{Cl}}[\text{Cl}^-] + \beta_{2,\text{Cl}}[\text{Cl}^-]^2 + K_{1,\text{NH}_3}[\text{NH}_3] + \beta_{2,\text{NH}_3}[\text{NH}_3]^2)[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= 2.06 \times 10^5 K_{\text{sp}} \\ &= 6.66 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

となる. 溶解度は

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K'_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{6.66 \times 10^{-5}}{0.01} = 6.66 \times 10^{-3}$$

であるので, 必要な水溶液の体積は

$$\frac{1 \times 10^{-3}}{6.66 \times 10^{-3}} = 0.150 \text{ dm}^3$$

2 溶解した Ca^{2+} と F^- の総濃度には次の関係がある.

$$2c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{F}^-}$$

$$2([\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+]) = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + [\text{CaF}^+]$$

また電荷均衡式は

$$2([\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaF}^+]) + [\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{OH}^-]$$

と書ける. それぞれは平衡定数を置換すると,

$$\frac{2K_{\text{sp}}}{[\text{F}^-]^2} + \frac{K_{\text{sp}}K_{\text{w}}K_{\text{f}}(\text{CaOH})}{[\text{H}^+][\text{F}^-]^2} + \frac{K_{\text{sp}}K_{\text{f}}(\text{CaF})}{[\text{F}^-]} = [\text{F}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_{\text{a}}}$$

$$\frac{2K_{\text{sp}}}{[\text{F}^-]^2} + \frac{K_{\text{sp}}K_{\text{w}}K_{\text{f}}(\text{CaOH})}{[\text{H}^+][\text{F}^-]^2} + \frac{K_{\text{sp}}K_{\text{f}}(\text{CaF})}{[\text{F}^-]} + [\text{H}^+] = [\text{F}^-] + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

下の式から $[\text{H}^+]$ を $[\text{F}^-]$ の関数として解いて上の式にに入れて, $[\text{F}^-]$ を求めることはできるが, 非常に複雑である. そこで, それぞれの式をエクセルバーに入れて, $[\text{H}^+]$ を適当に与えて見る. CaF_2 の溶解度は小さいので, pH は 7 程度と見当がつく. この pH 付近で, 2 つの式を満たす $[\text{F}^-]$ をそれぞれ求め, その差が最小になる値を求める.

$$\text{pH } 7.1 \quad [\text{F}^-] = 3.99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

が求める値であることがわかる.

したがって, 各化学種濃度は

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CaF}^+] = 3.41 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CaOH}^+] = 5.01 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HF}] = 4.68 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

と計算できる.