

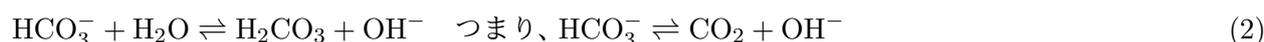
両性電解質水溶液の水素イオン濃度

2015年8月5日

炭酸水素ナトリウム水溶液中では、 NaHCO_3 は、 Na^+ と HCO_3^- に完全に電離している。ここで、 HCO_3^- は、



と電離して、水素イオンを放出できる(酸として働く)が、 HCO_3^- は弱酸 H_2CO_3 (つまりは、 CO_2) の共役塩基であるので、



と加水分解することもできる(塩基として働く)。 NaHCO_3 のように、その水溶液が酸としても塩基として働く電解質を両性電解質という。

では、両性電解質の水溶液の水素イオン濃度はどのように求めることができるのであろうか。ここでは、 c mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液の水素イオン濃度を求める手続きについて考えたい。ここで、二酸化炭素水溶液の二酸化炭素の電離平衡



の電離定数は分かっており、それぞれ K_1 、 K_2 であるとする。それぞれに質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_1 \quad (5)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \quad (6)$$

となる。因みに、 $K_1 = 7.76 \times 10^{-7}$ mol/L 及び $K_2 = 1.35 \times 10^{-10}$ mol/L である。(2) 式の加水分解定数(塩基電離定数)を K_b とすると

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_b$$

であるから、(5) 式より

$$K_b = \frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \times [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_1} \quad (7)$$

となる。 K_w は水のイオン積で、その値は 25°C で、 1.00×10^{-14} (mol/L)² であるから、 $K_b = 1.29 \times 10^{-8}$ mol/L である。

ここで、(4) 式 - (3) 式より



が得られる。この電離平衡式は、炭酸水素イオンが酸として働くことと塩基として働くことを併せて表したものである。この電離平衡に質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = K \quad (9)$$

が得られるが、(5) 式・(6) 式より

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K_2}{K_1} \quad (10)$$

となる。計算すると $K=1.74 \times 10^{-4}$ である。炭酸水素ナトリウム水溶液は弱塩基性であるから、電離として重要になるものは (2) 式と (8) 式の 2 つである。従って、水溶液中の HCO_3^- のうち $x \text{ mol/L}$ が (2) 式で加水分解し、 $y \text{ mol/L}$ が (8) 式の通り電離すると考えることにする。ここで、電離定数の値より $c \gg x, y$ であるから、水溶液中では $[\text{HCO}_3^-] \approx c$ として良い。(2) 式の加水分解より CO_2 と OH^- は $x \text{ mol/L}$ 増加し、(8) 式の電離より、 CO_2 と CO_3^{2-} は $y/2$ 増加するので、結局 $[\text{CO}_2]=x + \frac{y}{2}$ となる。これらを (10) 式に代入すると

$$\frac{(x + \frac{y}{2}) \times \frac{y}{2}}{c^2} = \frac{K_2}{K_1} \quad (11)$$

が得られ、更に、(7) 式に、これらの濃度を代入すると

$$\frac{(x + \frac{y}{2}) \times x}{c} = \frac{K_w}{K_1} \quad (12)$$

が得られる。(11) 式+(12) 式より

$$(x + \frac{y}{2})^2 = c^2 \times \frac{K_2}{K_1} + c \times \frac{K_w}{K_1} = \frac{c}{K_1} (c \times K_2 + K_w)$$

よって

$$x + \frac{y}{2} = \sqrt{\frac{c}{K_1} (c \times K_2 + K_w)}$$

これを、(12) 式に代入すると

$$x = \frac{cK_w}{\sqrt{cK_1(cK_2 + K_w)}}$$

従って

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{x} = \frac{\sqrt{cK_1(cK_2 + K_w)}}{c} \quad (13)$$

となる。

ここで、 $cK_2 \gg K_w$ であれば、(13) 式は

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (14)$$

で近似できることになる。

濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の炭酸水素ナトリウム水溶液の水素イオン濃度は、(14) 式で近似計算すると $1.02 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ となる ($\text{pH}=7.99$)。一方、(13) 式を用いて計算すると、 $1.03 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ となる ($\text{pH}=7.99$)。