

2種類の1価弱酸の混合水溶液のpH(改訂版)

哲 猫

2007年7月20日

2種類の1価弱酸 HA と HA' の混合水溶液の水素イオン濃度は、HA に関して濃度とその電離定数から計算した水素イオン濃度と、HA' に関して濃度とその電離定数から計算した水素イオン濃度の単純な和にはならない。何故ならば、HA と HA' は互いにその電離を抑制し合うからである。

それでは、2種類の1価弱酸 HA 及び HA' の混合水溶液の pH がどうなるかを求めてみたい。ここで、HA 及び HA' の濃度をそれぞれ c_1 mol/l 及び c_2 mol/l とし、電離定数(酸解離定数)を、それぞれ K_1 mol/l 及び K_2 mol/l とすることにする。

混合水溶液中では、2つの弱酸は



と電離平衡状態にあるので、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_1 \quad (1)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}'^-]}{[\text{HA}']} = K_2 \quad (2)$$

が成立する。

また、HA 及び HA' に関して、それぞれ水溶液中での物質均衡を考えると

$$c_1 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

$$c_2 = [\text{HA}'] + [\text{A}'^-] \quad (4)$$

となる。

また、混合水溶液に於ける電荷の均衡を考えると、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{A}'^-]$$

が成り立つが、混合水溶液は、酸性であるから、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ は自明であるので、結局この式は

$$[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-] + [\text{A}'^-] \quad (5)$$

とすることができる。

ここで、(1)式と(3)式から、

$$c_1 = \frac{[\text{H}^+]}{K_1}[\text{A}^-] + [\text{A}^-] = [\text{A}^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 \right)$$

が得られるので、ここから

$$[\text{A}^-] = \frac{c_1 K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} \quad (6)$$

を得る。同様に、(2)式と(4)式から、

$$[\text{A}'^-] = \frac{c_2 K_2}{K_2 + [\text{H}^+]} \quad (7)$$

が得られる。

(6) 式及び (7) 式を、(5) 式に代入すると

$$[\text{H}^+] = \frac{c_1 K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} + \frac{c_2 K_2}{K_2 + [\text{H}^+]} \quad (8)$$

が得られる。この式を展開して、 $[\text{H}^+]$ に関して整理すると

$$[\text{H}^+]^3 + (K_1 + K_2)[\text{H}^+]^2 + (K_1 K_2 - c_1 K_1 - c_2 K_2)[\text{H}^+] - K_1 K_2 (c_1 + c_2) = 0 \quad (9)$$

となる。この 3 次方程式を解けば、任意の 2 種類の 1 価弱酸のどうしの混合水溶液の水素イオン濃度が求まるので、pH も計算できることになる。

では、具体的に計算してみることにしたい。例として、濃度が共に 0.10 mol/l であるギ酸 (酸解離定数 $2.82 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) と酢酸 (酸解離定数 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) の混合水溶液の場合は、(9) 式から、pH は 2.26 となる。ここで、 0.10 mol/l のギ酸と酢酸の水素イオン濃度を別々に求め、これを足した場合の混合水溶液の pH は 2.17 となるので、2 種類の 1 価弱酸を混合すると、お互いにその電離を僅かではあるが抑制し合うことが分かる。

ところで、電離定数 K が小さい弱酸の混合 (ただし、あまり希薄ではない場合) では、 $[\text{H}^+] \gg K_1$, $[\text{H}^+] \gg K_2$ が成り立つので、(8) 式は

$$[\text{H}^+] = \frac{c_1 K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{c_2 K_2}{[\text{H}^+]} \quad (10)$$

とできる。従って、この場合は、混合水溶液の水素イオン濃度の近似値は

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c_1 K_1 + c_2 K_2} \quad (11)$$

で求めることができることになる。先の例を (11) 式を用いて計算すると

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.10(2.82 \times 10^{-4} + 2.75 \times 10^{-5})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

となり、pH は 2.25 となり、3 次方程式である (9) 式を用いて計算した場合と殆ど差がないことが分かる。