

2価弱酸水溶液のpH

2価弱酸 H_2A の水溶液のpHが濃度によってどのように変化するかを調べることにする。 H_2A は水溶液中で、次のように2段階の電離をすることになる。



ここで、 H_2A の2つの電離定数を、それぞれ K_1 及び K_2 として、第1段階の電離平衡と第2段階の電離平衡に、質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = K_1 \quad (3)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = K_2 \quad (4)$$

が得られる。この2つの式(3)・(5)より

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = K_1 \cdot K_2 \quad (5)$$

が得られる。

濃度が c mol/l の H_2A 水溶液を考えると、溶かした H_2A は、 H_2A または HA^- または A^{2-} のいずれかの形で溶けているので、質量均衡より

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (6)$$

となる。また、水溶液は電氣的に中性になっているので、電荷均衡より

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] \quad (7)$$

となる。

(3)・(5)・(6)式をまとめると

$$c = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_1} + [\text{HA}^-] + \frac{K_2[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]}$$

即ち、

$$c = [\text{HA}^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) \quad (8)$$

が得られる。

一方、(5)・(6)式より

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{HA}^-] \left(1 + \frac{2K_2}{[\text{H}^+]} \right) \quad (9)$$

が得られ、(8)・(9)式をまとめると

$$\frac{c}{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} = \frac{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}}{1 + \frac{2K_2}{[\text{H}^+]}}$$

となる。これを展開すると、 $[\text{H}^+]$ に関する4次方程式

$$[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}^+]^3 + (K_1 \cdot K_2 - K_w - c \cdot K_1)[\text{H}^+]^2 - K_1(K_w + 2c \cdot K_2)[\text{H}^+] - K_1 \cdot K_2 \cdot K_w = 0 \quad (10)$$

が得られる。ここで、 K_w は水のイオン積である。(10) 式を解けば、任意の濃度 c に於ける H_2A 水溶液の pH を厳密に求めることができることになる。

しかし、ここで、この水溶液は酸性であるから、 $[H^+] \gg [OH^-]$ は明かであるので、電荷均衡の (7) 式は、次のように近似できる。

$$[H^+] \approx [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (11)$$

従って、

$$\frac{c}{[H^+]} = \frac{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}}{1 + \frac{2K_2}{[H^+]}}$$

であるから、(10) 式も 3 次方程式

$$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1(K_2 - c)[H^+] - 2c \cdot K_1 \cdot K_2 = 0 \quad (12)$$

で近似できることになる。

因みに、 $K_1 \gg K_2$ の場合は、更に近似することができ、この場合は 2 段目の電離で生じる H^+ は無視できるので、1 価弱酸の水溶液の水素イオン濃度を求める

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] - c \cdot K_1 = 0 \quad (13)$$

により、pH を計算できることになる。

シュウ酸 ($H_2C_2O_4$) 水溶液 ($K_1=9.12 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $K_2=1.51 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) について、水溶液の濃度と pH の関係を (10)・(12)・(13) 式をそれぞれ用いて求めた結果 (数式処理 Maple による) を示すと次のようになる。

表 1: シュウ酸水溶液の pH

濃度 (mol/l)	(10) 式による pH	(12) 式による pH	(13) 式による pH
1.0×10^0	0.585080840	0.585080840	0.585332939
1.0×10^{-1}	1.219125709	1.219125709	1.220208562
1.0×10^{-2}	2.034340105	2.034340105	2.041277199
1.0×10^{-3}	2.955428780	2.955428783	3.004685534
1.0×10^{-4}	3.823801647	3.823801812	4.000475419
1.0×10^{-5}	4.723807401	4.723818968	5.000047612
1.0×10^{-6}	5.700710833	5.701799656	6.000004762
1.0×10^{-7}	6.617469327	6.699257143	7.000000476

この結果より、シュウ酸水溶液の pH の計算は、第一近似式である (12) 式を解くことで、充分精度の良い結果が得られることが分かる。