

2価弱酸水溶液を1価強塩基水溶液で中和する場合の滴定曲線

2006年8月9日(改訂版)

濃度が c mol/l である 2 価弱酸 H_2A の水溶液 v ml に、濃度が c' mol/l である 1 価強塩基 BOH の水溶液を v' ml 加えた場合、この混合溶液の水素イオン濃度を求めることができれば、目的の滴定曲線を描くことが可能となる。

2 価弱酸の分析濃度 c_a は

$$c_a = \frac{c \times v}{v + v'}$$

であり、1 価強塩基の分析濃度 c_b は

$$c_b = \frac{c' \times v'}{v + v'}$$

である。ここで、2 価弱酸 H_2A の第 1 電離定数と第 2 電離定数をそれぞれ、 K_1 及び K_2 とし、各段階の電離平衡に質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = K_1 \quad (1)$$

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

が得られる。この (1)・(2) の式をまとめると

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = K_1 \cdot K_2 \quad (3)$$

となる。質量均衡より

$$c_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (4)$$

が得られる。また、電荷均衡より

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2 \times [\text{A}^{2-}]$$

即ち、

$$[\text{H}^+] + c_b = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2 \times [\text{A}^{2-}] \quad (5)$$

が得られる。

従って、(1)・(2)・(4) 式より

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

となるが、これを変形すると

$$c_a = [\text{HA}^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) \quad (6)$$

が得られる。

ここで、

$$\beta = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}$$

とおくと、

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_a}{\beta} \quad (7)$$

とできる。これを (1) 式及び (2) 式に代入すると

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_a \cdot [\text{H}^+]}{K_1 \cdot \beta} \quad (8)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_a \cdot K_2}{[\text{H}^+] \cdot \beta} \quad (9)$$

が得られる。

一方、(5)・(8)・(9) 式より、

$$c_b + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{c_a}{\beta} + \frac{2 \cdot c_a \cdot K_2}{\beta \cdot [\text{H}^+]}$$

即ち、

$$c_b \beta [\text{H}^+] + \beta [\text{H}^+]^2 = \beta K_w + c_a [\text{H}^+] + 2c_a K_2$$

となり、これを整理すると、 $[\text{H}^+]$ に関する 4 次方程式

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

が得られる。この 4 次方程式を解けば、任意の 2 価弱酸と 1 価強塩基の混合水溶液の水素イオン濃度を求めることができるので、目的の中和滴定曲線も描くことが可能となる。

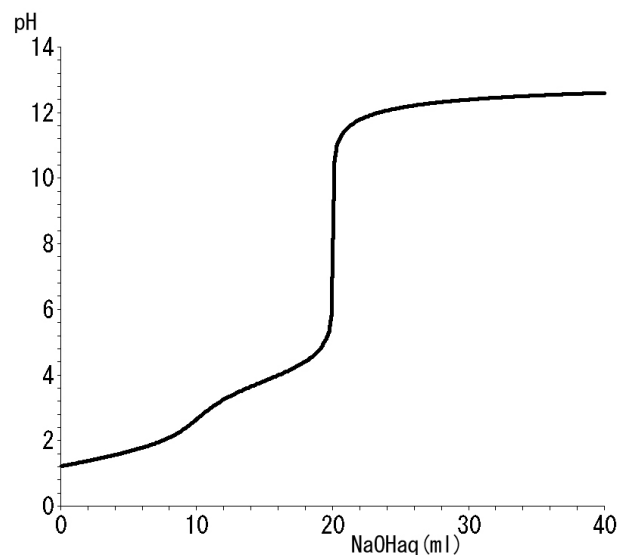


図 1: 0.1M シュウ酸水溶液 10ml を 0.1M NaOH 水溶液で滴定したときの滴定曲線

図 1 は、0.10mol/l のシュウ酸水溶液 10ml を 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した場合の滴定曲線であり、数式処理システム Maple により作成した。