

1 価弱酸の濃度が何 mol/L 以上であれば、 $1 - \alpha \approx 1$ の近似ができるか
2014 年 12 月 6 日

1 価弱酸 HA (酸解離定数 K_a) 水溶液が電離平衡状態にあるときは、質量作用の法則より

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

が成り立つ。ここで、水溶液の濃度を c 、電離度を α とすると

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

である。ただし、厳密には、水の電離の寄与分があるので、 $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$ である。

これらを (1) 式に代入すると

$$\frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} = K_a \quad (2)$$

が得られる。ここで、 c が一定値以上であれば、 $1 \gg \alpha$ となる (電離度 α は濃度が小さくなると大きくなる。希釈すると電離する方向に平衡移動するので、逆に言うと濃度が大きいときは α は非常に小さくなる) ので、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似できる。従って、この近似が出来る場合は、(2) 式は

$$c\alpha^2 = K_a \quad (3)$$

となる。これより、 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ 及び $[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{cK_a}$ が得られる。

では、濃度 c が何 mol/L 以上であれば、 $1 - \alpha \approx 1$ の近似ができるのであろうか。通常は、5%以下であれば近似して良いと考えるので、 α が 5.0×10^{-2} 以下の場合、 $1 - \alpha \approx 1$ とできるということになる。 $\alpha = 5.0 \times 10^{-2}$ となる濃度 c は、 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ から求められそうである。この式から c を求めると、 $400K_a$ となるが、これはあくまでも近似式から得られた濃度であることに注意すべきである。実際にこの値を (2) 式に代入すると

$$\frac{400K_a\alpha^2}{1 - \alpha} = K_a$$

となり、これを解くと、 $\alpha = 4.88 \times 10^{-2}$ となる。つまり、 c は $400K_a$ よりも小さくても、 $1 - \alpha \approx 1$ の近似が可能であるということである。その値は、勿論、(2) 式より、直接求めることができる。つまり、 $\alpha = 5.0 \times 10^{-2}$ を、(2) 式に代入するのである。これより、求める c は $380K_a$ である。

$$c \geq 380K_a$$

であれば、 $1 - \alpha \approx 1$ の近似ができるということになる。