

## 強酸と強塩基の混合水溶液の pH

1 価の強酸 (塩酸など) の水溶液に 1 価の強塩基 (水酸化ナトリウム) の水溶液を加えると、速やかに中和反応し、水溶液の pH は変化する。この変化が一般的にどうなるかを、厳密に調べることにする。

そこで、 $c_1$  mol/l の塩酸が  $v_1$  l あり、これに  $c_2$  mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を  $v_2$  l 加えた後の混合水溶液の水素イオン濃度がどうなるかを考えたい。便宜上、両者を混合した瞬間は中和反応は起こらないと考え、このとき、塩酸の濃度 (分析濃度) を  $c_a$  mol/l、水酸化ナトリウムの濃度 (分析濃度) を  $c_b$  mol/l とし、次の瞬間中和反応が速やかに起こり、水溶液の水素イオン濃度が変化するものとする。先ず、 $c_a$  と  $c_b$  はそれぞれ次の式で示されることは容易に理解できると思う。

$$c_a = \frac{c_1 \times v_1}{v_1 + v_2}$$

$$c_b = \frac{c_2 \times v_2}{v_1 + v_2}$$

混合した瞬間は、塩酸も水酸化ナトリウムも上記の濃度であるが、次の瞬間中和反応することになる。しかし、混合水溶液は電氣的に中性となっている (これを電荷均衡という) から、

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

が成り立つ。ところで、中和反応後も、水溶液中に残るナトリウムイオンや塩化物イオンの濃度は、中和反応前と変わらないので、結局、この式は

$$[\text{H}^+] + c_b = [\text{OH}^-] + c_a$$

と変形できる。更に、 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  (水のイオン積) であるから、電荷均衡の式は

$$[\text{H}^+] + c_b = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + c_a \quad (1)$$

と書き直すことができる。よって、この式を変形すると、 $[\text{H}^+]$  に関する次の 2 次方程式が得られる。

$$[\text{H}^+]^2 + (c_b - c_a)[\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (2)$$

この 2 次方程式を解けば、任意の濃度・体積の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を混合し中和させた後の混合水溶液の水素イオン濃度が求まるから、pH も直ちに算出できることになる。

次に、この 2 次方程式 (2) を解かずに、近似的に pH を計算できる場合について考えてみることにする。ここで、 $c_a \gg c_b$  であれば、即ち、中和点の少し手前 (酸の方が少し過剰にある場合) であれば、混合水溶液中では  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  であるから、電荷均衡式 (1) は

$$[\text{H}^+] + c_b \approx c_a$$

と近似できるので、直ちに

$$[\text{H}^+] \approx c_a - c_b \quad (3)$$

で水素イオン濃度 (近似値) が求まる。また、中和点の少し後 (塩基の方が少し過剰にある場合) であれば、混合水溶液中では  $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$  であるから、電荷均衡式 (1) は

$$c_b \approx \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + c_a$$

と近似できるので、直ちに

$$[\text{H}^+] \approx \frac{K_w}{c_b - c_a} \quad (4)$$

表 1: 1.0mol/l塩酸 10mlに 1.0mol/lNaOH 水溶液を加えた場合の pH

| 加える NaOH 水溶液の体積 ml | (2) 式による pH | (3) 式・(4) 式による pH |
|--------------------|-------------|-------------------|
| 5.0                | .4771212546 | .4771212546       |
| 9.0                | 1.278753601 | 1.278753601       |
| 9.9                | 2.298853079 | 2.298853079       |
| 9.99               | 3.300812712 | 3.300812729       |
| 9.999              | 4.301006544 | 4.301008281       |
| 9.9999             | 5.300856382 | 5.301029996       |
| 10.0               | 7.000000000 | —                 |
| 10.0001            | 8.699143618 | 8.698970004       |
| 10.001             | 9.698950895 | 9.698949158       |
| 10.01              | 10.69875299 | 10.69875298       |
| 10.1               | 11.69680394 | 11.69680394       |
| 11.0               | 12.67778071 | 12.67778071       |

で水素イオン濃度 (近似値) が求まる。

最後に、(2) 式を解いた場合と、(3) 式や (4) 式を使って計算した場合で、どれほどの差が生じるのかを検討することにした。一例として、1.0mol/lの塩酸 10.0mlに、1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して行った場合の pH を比較してみる (数式処理システム Maple による) と、次の表のような結果となる。

この表を見ると、1価強酸と1価強塩基の混合水溶液の pH の計算は、それぞれの濃度が極端に小さくなければ、(3) 式や (4) 式を使って充分正確な値を算出できることが分かる。ただし、中和点に於ける pH だけは計算できないが。