

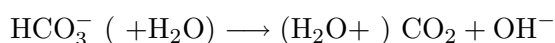
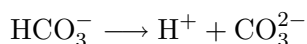
両性電解質の水溶液

2006年8月6日

両性電解質というのは、 H^+ を与えたり受け取ったりできる電解質である。つまり、両性電解質は、ブレンステッド酸としても塩基としても働ける物質ということになる。例えば、炭酸水素ナトリウム $NaHCO_3$ 、リン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 、グリシン H_2N-CH_2-COOH などが両性電解質である。

今回は、両性電解質を水に溶かした場合、その水溶液の pH がどうなるかを、厳密に求める手続きについて解説し、併せて、近似的に求める手続きにも言及し、更に、両性電解質水溶液にその共役酸を溶かした場合、水溶液の pH がどうなるかを調べることにする。両性電解質の例としては、炭酸水素ナトリウムを取り上げて解説したい。

濃度が $cmol/l$ になるように $NaHCO_3$ を水に溶かすと、水溶液中で $NaHCO_3$ は完全に電離するが、電離で生じる HCO_3^- は両性イオンであるから、次のように電子を受け取ったり与えたりすることができる。



従って、炭酸水素ナトリウムを水に溶かすと、炭酸水素イオンの一部が加水分解して炭酸イオンや二酸化炭素分子に変化することになるが、これらの総物質量は溶かす前と後では変化しない(物質均衡)なので、

$$c = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1)$$

が成り立つ。また、水溶液中では電荷はつり合っている(電荷均衡)ので

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

が成り立つが、 $[Na^+] = c$ であるから、

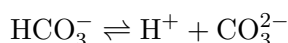
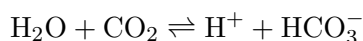
$$[H^+] + c = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (2)$$

となる。この(1)式と(2)式より、直ちに

$$[H^+] + [CO_2] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] \quad (3)$$

が得られる。

さて、ここで炭酸水に於ける二酸化炭素の電離平衡を考えると、二酸化炭素は2価の弱酸であるから



と、それぞれ電離することになる。ここに、二酸化炭素の第1電離定数を $K_1 mol/l$ 、第2電離定数を $K_2 mol/l$ として、質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = K_1 \quad (4)$$

及び

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 \quad (5)$$

が成立する。(4)式及び(5)式を変形すると、

$$[CO_2] = [HCO_3^-] \times \frac{[H^+]}{K_1}, [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] \times \frac{K_2}{[H^+]} \quad (6)$$

となり、 $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ なので、これらを (3) 式に代入すると

$$[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] \times \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{HCO}_3^-] \times \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \quad (7)$$

が得られる。これを変形すると

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{\frac{K_2}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+]}{K_1}} \quad (8)$$

が得られる。

一方、(6) 式を (1) 式に代入して整理すると

$$c = \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) [\text{HCO}_3^-] \quad (9)$$

が得られるので、(8) 式と (9) 式から、最終的に $[\text{H}^+]$ に関する 4 次方程式

$$[\text{H}^+]^4 + (c + K_1)[\text{H}^+]^3 + (K_1K_2 - K_w)[\text{H}^+]^2 - K_1(cK_2 + K_w)[\text{H}^+] - K_1K_2K_w = 0 \quad (10)$$

が得られる。この 4 次方程式を解けば、任意の濃度 c に於ける炭酸水素ナトリウム水溶液の水素イオン濃度が求まるから、pH 値も計算できることになる。

一般に 4 次方程式 (10) を解くのは、それほど易しくはないので、 $c \text{ mol/l}$ の炭酸水素ナトリウム水溶液の pH 値を求める近似手続きについて考えてみることにする。そこで、濃度が極端に小さくない場合は、水溶液中での HCO_3^- の電離も加水分解もさほどは起こらないとして良いので、 $c \approx [\text{HCO}_3^-]$ が大抵の場合適用できる筈である。従って、これを、(8) 式に代入して整理すると、

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{cK_1K_2 + K_1K_w}{K_1 + c} \quad (11)$$

が得られ、これより、pH も計算できる。

炭酸水素ナトリウム水溶液の濃度がそれほど小さくない場合は、即ち、 $c \gg K_1$ であれば、(11) 式よりも簡単に pH を計算することができる。この場合は、 $c \gg \frac{K_w}{K_2}$ であるから、(11) 式は更に

$$[\text{H}^+]^2 = K_1K_2 \quad (12)$$

とすることができる。

それでは、これらの近似がどれくらい有効となるかを、実際に (10) 式を厳密に解いた場合と比較してみることにしたい。結果を表示すると、次の表の通りとなる。ただし、二酸化炭素の電離定数は $K_1 = 4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ 、 $K_2 = 4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$ として計算した。

この表から、(12) 式による pH の近似計算値は、炭酸水素ナトリウム水溶液の濃度がある程度濃くなければ使えないが、(12) 式による pH の近似計算値は、水溶液の濃度が充分小さくとも、厳密な理論値に極めて近いことが分かる。これは、水溶液の濃度が小さい場合でも、水溶液中の炭酸水素イオンの電離及び加水分解の影響は小さいことを物語っている。

最後に、 $c \text{ mol/l}$ の炭酸水素ナトリウム水溶液に二酸化炭素が溶解出した場合、水溶液の pH がどうなるかを調べることにする。ただし、炭酸水素ナトリウムは塩基なので、実際には、その水溶液は徐々に二酸化炭素を吸収していく筈であるから、炭酸水素ナトリウム水溶液が二酸化炭素に接していれば、そ

表 1: 炭酸水素ナトリウム水溶液の pH

NaHCO ₃ 水溶液の濃度 (mol/l)	(10) 式による pH	(11) 式による pH	(12) 式による pH
1.0×10 ⁻¹	8.347	8.347	8.348
1.0×10 ⁻²	8.343	8.343	8.348
1.0×10 ⁻³	8.306	8.307	8.348
1.0×10 ⁻⁴	8.101	8.104	8.348
1.0×10 ⁻⁵	7.677	7.687	8.348

のまま放置すると pH は刻々と変化する筈であるけれど、この変化は考慮しないものとして、pH を求めることにしたい。

今、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶ける二酸化炭素の濃度を c_g mol/l とすると、物質均衡式は

$$c + c_g = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

となり、電荷均衡式は

$$[\text{H}^+] + c = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

であるから、これらより

$$[\text{H}^+]^4 + (c + K_1)[\text{H}^+]^3 + (K_1K_2 - K_w - K_1c_g)[\text{H}^+]^2 - K_1(cK_2 + K_w + 2K_2c_g)[\text{H}^+] - K_1K_2K_w = 0$$

が得られる。27℃で二酸化炭素の溶解度は、二酸化炭素の圧が 1atm の場合、 3.2×10^{-2} mol/l である。尤も、この値は純水に対する溶解度であるから、炭酸水素ナトリウム水溶液に対しては、これ以上溶ける筈であるが、今仮に、溶解度に変化ないものとして扱うと、0.10mol/l の炭酸水素ナトリウムが 1atm の二酸化炭素と接している場合、水溶液の pH は計算上は 6.871 となる。