

2価弱塩基水溶液を1価強酸水溶液で中和する場合の滴定曲線

哲猫

2007年10月27日

濃度が c mol/l である 2 価弱塩基 $B(OH)_2$ の水溶液 v ml に、濃度が c' mol/l である 1 価強酸 HA 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。例えば、炭酸ナトリウム水溶液を希塩酸で中和する場合の適定曲線は、これを元に描くことができる。

2 価弱塩基の分析濃度 c_b は

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

であり、1 価強酸の分析濃度 c_a は

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

である。ここで、2 価弱塩基 $B(OH)_2$ 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

$$\frac{[BOH^+][OH^-]}{[B(OH)_2]} = K_1 \quad (1)$$

$$\frac{[B^{2+}][OH^-]}{[BOH^+]} = K_2 \quad (2)$$

が得られる。この (1)・(2) の式をまとめると

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

となる。質量均衡より

$$c_b = [B(OH)_2] + [BOH^+] + [B^{2+}] \quad (4)$$

が得られる。また、電荷均衡より

$$[H^+] + [BOH^+] + 2[B^{2+}] = [OH^-] + [A^-]$$

即ち、

$$[H^+] + [BOH^+] + 2[B^{2+}] = [OH^-] + c_a \quad (5)$$

が得られる。

従って、(1)・(2)・(4) 式より

$$c_b = \frac{[BOH^+][OH^-]}{K_1} + [BOH^+] + \frac{K_2[BOH^+]}{[OH^-]}$$

となるが、これを变形すると

$$c_b = [BOH^+] \left(\frac{[OH^-]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[OH^-]} \right) \quad (6)$$

が得られる。

ここで、

$$\beta = \frac{[OH^-]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[OH^-]}$$

とおくと、

$$[\text{BOH}^+] = \frac{c_b}{\beta} \quad (7)$$

とできる。これを (1) 式及び (2) 式に代入すると

$$[\text{B(OH)}_2] = \frac{c_b \cdot [\text{OH}^-]}{K_1 \cdot \beta} \quad (8)$$

$$[\text{B}^{2+}] = \frac{c_b \cdot K_2}{[\text{OH}^-] \cdot \beta} \quad (9)$$

が得られる。

一方、(5)・(8)・(9) 式より、

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

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

即ち、

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

となる。

ここで、

$$\beta = \frac{K_w}{K_1 [\text{H}^+]} + 1 + \frac{K_2 [\text{H}^+]}{K_w} = \frac{K_w^2 + K_1 K_w [\text{H}^+] + K_1 K_2 [\text{H}^+]^2}{K_1 K_w [\text{H}^+]}$$

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

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

が得られる。この 4 次方程式を解けば、任意の 2 価弱塩基と 1 価強酸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。