

## 1 価弱酸の 1 価弱塩基による滴定曲線

哲猫

2007 年 10 月 31 日

1 価弱酸 HA(電離定数  $K_a$ ) と 1 価弱塩基 BOH(電離定数  $K_b$ ) の混合水溶液の水素イオン濃度を決定することができれば、1 価弱酸の水溶液を 1 価弱塩基水溶液で滴定した場合の滴定曲線を描くことができる。ここで、混合水溶液に於ける弱酸 HA および弱塩基 BOH の分析濃度を、それぞれ  $c_a$  mol/l 及び  $c_b$  mol/l とすると、水溶液中では酸及び塩基の電離平衡は平衡状態にあるので、質量作用の法則より

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

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

まず、酸・塩基それぞれについての物質均衡を考えると

$$c_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

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

が得られる。また、水溶液中での電荷均衡を考えると

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (5)$$

が得られる。よって、(1) 式と (3) 式より

$$c_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} + [\text{A}^-]$$

これを整理すると

$$[\text{A}^-] = \frac{c_a K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

が得られる。

また、(2) 式と (4) 式より

$$c_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{K_b} + [\text{B}^+]$$

これを整理すると

$$[\text{B}^+] = \frac{c_b K_b}{[\text{OH}^-] + K_b}$$

が得られる。これらを、(5) 式に代入すると

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

が得られる。この式を、 $[\text{H}^+]$  に関して、整理すると

$$K_b[\text{H}^+]^4 + (K_w + K_a K_b + c_b K_b)[\text{H}^+]^3 + (K_a K_w - K_b K_w + c_b K_a K_b - c_a K_a K_b)[\text{H}^+]^2 - (K_w^2 + K_a K_b K_w + c_a K_a K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w^2 = 0 \quad (6)$$

が得られる。この 4 次方程式を解けば、ある濃度の 1 価弱酸 HA の水溶液とある濃度の 1 価弱塩基 BOH の水溶液を任意に混合した場合の、混合水溶液の pH を求めることができるので、1 価弱酸水溶液を 1 価弱塩基水溶液で適定した場合 (このような適定は実際的ではないが) の適定曲線を描くことができる。

例えば、0.10mol/l の酢酸 ( $K_a = 2.75 \times 10^{-5}$  mol/l) 水溶液 10ml に、0.10mol/l のアンモニア ( $K_b = 1.74 \times 10^{-5}$  mol/l) 水を加えた場合、混合水溶液の pH がどうなるかを求めると、次のような結果になる。

加えたアンモニア水の体積 (ml)	混合水溶液の pH
0.00	2.78
5.00	4.56
9.00	5.51
9.90	6.49
9.99	6.85
10.00	6.90
10.01	6.95
10.10	7.31
11.00	8.24
15.00	8.94
20.00	9.24

これにより、1価弱酸水溶液を1価弱塩基水溶液で中和適定すると、中和の当量点近傍でのpHの変動幅が小さいので、当量点の確認を酸塩基指示薬を用いて行うことは難しいことが分かる。従って、このような中和適定は、実際的には有効ではないことが分かる。