

希硫酸を NaOH 水溶液で中和滴定した場合の滴定曲線

哲猫

2008 年 6 月 3 日

希硫酸と NaOH 水溶液の混合水溶液に於ける硫酸及び NaOH の分析濃度を c_a 及び c_b とする。
混合水溶液では質量均衡が成り立っているから

$$c_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (1)$$

が得られる。また、混合水溶液では電荷均衡が成立しているから、水のイオン積を K_w と記すと

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \\ c_b + [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned} \quad (2)$$

が得られる。更に、硫酸水素イオンの酸解離定数を K_a と記すと、混合水溶液では硫酸水素イオンに関して電離平衡が成り立つので、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = K_a \quad (3)$$

が得られる。

【第 1 中和点に於ける混合水溶液の pH】

第 1 中和点というのは、 $c_a = c_b$ のときであるから、(1) 式及び (2) 式より

$$\begin{aligned} c_b + [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + c_a + [\text{SO}_4^{2-}] \\ [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned} \quad (4)$$

また、(1) 式及び (3) 式より

$$\begin{aligned} c_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{K_a} + [\text{SO}_4^{2-}] \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{c_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (5)$$

よって、(4) 式及び (5) 式より、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{c_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \\ &\approx \frac{c_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (6)$$

これより、第 1 中和点に於ける混合水溶液の pH は計算できる。

因みに、 1.0×10^{-1} mol/L の希硫酸を同濃度の NaOH 水溶液で滴定する場合の第 1 中和点では、分析濃度は共に、 5.0×10^{-2} mol/L になっているので、pH=1.74 となる。

【第 2 中和点に於ける混合水溶液の pH】

第 1 中和点というのは、 $2 \times c_a = c_b$ のときであるから、(1) 式及び (2) 式より

$$\begin{aligned} c_b + [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + c_a + [\text{SO}_4^{2-}] \\ c_a + [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned} \quad (7)$$

が得られる。これに、(5) 式を代入すると

$$c_a + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{c_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (8)$$

が得られ、これより、第 2 中和点に於ける混合水溶液の pH は計算できる。

因みに、 1.0×10^{-1} mol/L の希硫酸を同濃度の NaOH 水溶液で滴定する場合の第 2 中和点では、硫酸の分析濃度は、 3.33×10^{-2} mol/L になっているので、pH=7.32 となる。

【滴定曲線】

希硫酸に任意の量の NaOH 水溶液を加えた場合の混合水溶液の水素イオン濃度は、(1) 式 ~ (3) 式より、

$$c_b + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + c_a + \frac{c_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (9)$$

で与えられることになる。つまり、混合水溶液の水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+]^3 + (c_b - c_a + k_a)[\text{H}^+]^2 + (c_b K_a - 2c_a K_a - k_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (10)$$

により得られることになる。例えば、 c_1 mol/L の希硫酸 v_1 L に、 c_2 mol/L の NaOH 水溶液 v_2 L を加えた場合は、分析濃度 c_a , c_b は

$$c_a = \frac{c_1 v_1}{v_1 + v_2}, \quad c_b = \frac{c_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

で与えられるので、これらを (10) 式に代入すれば、この混合水溶液の水素イオン濃度が得られる。

次のグラフは、 1.0×10^{-2} mol/L の希硫酸 10mL に 1.0×10^{-2} mol/L の NaOH 水溶液を滴下していった場合の滴定曲線である。

