

1価弱酸と1価強塩基の混合水溶液のpH

哲猫

2009年8月21日

c mol/L の1価弱酸 HA 水溶液 v mL に、 c' mol/L の NaOH 水溶液を v' mL 滴下したとき、この混合水溶液の水素イオン濃度は、一般にどうなるかを考えてみたい。尚、HA の酸解離定数は K_a 、水のイオン積は K_w であるとする。

混合直後は中和反応は起こらないとすると、HA 及び NaOH の分析濃度をそれぞれ c_a 及び c_b mol/L とすると

$$c_a = \frac{c \times v}{v + v'} \quad \text{及び} \quad c_b = \frac{c' \times v'}{v + v'}$$

となる。HA に関する質量均衡から

$$c_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \tag{1}$$

が得られ、水溶液に対する電荷均衡から

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

つまり、

$$c_b + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \tag{2}$$

(1) 式及び (2) 式より

$$[\text{HA}] = c_a - c_b - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \tag{3}$$

及び、

$$[\text{A}^-] = c_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \tag{4}$$

が得られる。よって、HA の電離平衡に関して、質量作用の法則を当てはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \tag{5}$$

が成り立つので、この式に (3)・(4) 式を代入すると

$$\frac{[\text{H}^+](c_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{c_a - c_b - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])} = K_a \tag{6}$$

が得られる。ここで、 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ であるから、(7) 式は

$$\frac{[\text{H}^+] \left(c_b + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)}{c_a - c_b - \left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)} = K_a \tag{7}$$

となるので、これを展開すると、3次方程式

$$[\text{H}^+]^3 + (c_b + K_a)[\text{H}^+]^2 - (K_w + K_a(c_a - c_b))[\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \tag{8}$$

が得られるので、この式を解けば、1価弱酸水溶液と NaOH 水溶液を任意に混合させたときの水素イオン濃度が計算できるので、混合水溶液の pH を求めることができる。

因みに、0.10mol/L の酢酸 ($K_a = 2.7 \times 10^{-5}$ mol/L) 10.0mL に、

◎ 0.10mol/L NaOH 水溶液を加えない場合、pH=2.79

- ⊙ 0.10mol/L NaOH 水溶液を 5.0mL 加えた場合、pH=4.57
- ⊙ 0.10mol/L NaOH 水溶液を 9.9mL 加えた場合、pH=6.56
- ⊙ 0.10mol/L NaOH 水溶液を 10.0mL 加えた場合 (当量点)、pH=8.63
- ⊙ 0.10mol/L NaOH 水溶液を 10.1mL 加えた場合、pH=10.70
- ⊙ 0.10mol/L NaOH 水溶液を 20mL 加えた場合、pH=12.52

となる。

しかし、(8) 式を用いなくとも、中和点では 1 価弱塩基水溶液の問題に帰結されるので、

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{c_a \times \frac{K_w}{K_a}}$$

と近似できる。この近似計算でも、pH = 8.63 が得られる。

また、中和点の直前 (NaOH 水溶液を 9.9mL 加えた点) では、 $\text{HA} : \text{A}^- = (0.10 \times 10.0 - 0.10 \times 9.9) : 0.10 \times 9.9$ とできるので、

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{\text{HA}}{[\text{A}^-]} = 2.7 \times 10^{-5} \times \frac{1}{99}$$

で近似でき、pH=6.56 が得られる。

さらに、中和の当量点の直後 (NaOH 水溶液を 10.1mL 加えた点) では、酢酸は全て電離しているので、 $[\text{OH}^-]$ は全て過剰の NaOH 水溶液に由来するとして構わないので、

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.10 \times 10.1 - 0.10 \times 10.0}{20.1}$$

より、pOH=3.30 即ち、pH=10.70 が得られる。