

## 2種類の弱酸の混合水溶液

哲猫

2013年6月17日

2種類の1価弱酸 HA 及び HA' の混合水溶液の水素イオン濃度及びそれぞれの弱酸の電離度 ( $\alpha, \alpha'$ ) がどうなるかを求めてみたい。それぞれの酸の分析濃度を  $c$  及び  $c'$  mol/L とすると、質量均衡より

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \text{及び} \quad c' = [\text{HA}'] + [\text{A}'^-]$$

が成り立つ。また、それぞれの弱酸の電離定数を  $K_a$  及び  $K'_a$  とすると、質量作用の法則より

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad \text{及び} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{A}'^-]}{[\text{HA}']} = K'_a$$

である。従って、これらの式から

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

$$c' = \frac{[\text{H}^+][\text{A}'^-]}{K'_a} + [\text{A}'^-] = \frac{[\text{A}'^-]( [\text{H}^+] + K'_a )}{K'_a}$$

が得られる。さらに、電荷均衡より

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

であるから、結局

$$[\text{H}^+] = \frac{c \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} + \frac{c' \cdot K'_a}{[\text{H}^+] + K'_a}$$

となる。ここで、弱酸の解離定数が  $[\text{H}^+]$  に比べて十分小さい場合は、つまりは十分に弱い酸であれば

$$[\text{H}^+] \approx \frac{c \cdot K_a}{[\text{H}^+]} + \frac{c' \cdot K'_a}{[\text{H}^+]}$$

と近似できるので、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}$$

となる。この近似ができるときは

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{\sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}} \quad \text{及び} \quad \frac{[\text{A}'^-]}{[\text{HA}']} = \frac{K'_a}{\sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}}$$

であるので、電離度は

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{[\text{A}^-]/[\text{HA}]}{1 + [\text{A}^-]/[\text{HA}]} = \frac{\frac{K_a}{\sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}}}{1 + \frac{K_a}{\sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}}}$$

$$\alpha' = \frac{[\text{A}'^-]}{[\text{HA}'] + [\text{A}'^-]} = \frac{[\text{A}'^-]/[\text{HA}']}{1 + [\text{A}'^-]/[\text{HA}']} = \frac{\frac{K'_a}{\sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}}}{1 + \frac{K'_a}{\sqrt{c \cdot K_a + c' \cdot K'_a}}}$$

である。

例えば、分析濃度が共に 0.10 mol/L の 2 種類の弱酸 ( $K_a=1.0\times 10^{-7}$  mol/L 及び  $K'_a=1.0\times 10^{-10}$  mol/L) の混合水溶液で考えると、水素イオン濃度は、近似計算により

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.10 \times 1.0 \times 10^{-7} + 0.10 \times 1.0 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

が得られるが、この値は  $[\text{H}^+] \gg K_a, K'_a$  であるから、十分正確であることになる。

電離度は、 $\alpha = 1.0 \times 10^{-3}$ 、 $\alpha' = 1.0 \times 10^{-6}$  となる。

0.10 mol/L の弱酸 ( $K_a = 1.0 \times 10^{-7}$  mol/L) だけの水溶液の場合、 $[\text{H}^+]=1.0\times 10^{-4}$  mol/L で、電離度  $\alpha = 1.0 \times 10^{-3}$  となるから、更に弱い弱酸の共存に影響されない。しかし、0.10 mol/L の弱酸 ( $K'_a = 1.0 \times 10^{-10}$  mol/L) だけの水溶液の場合、 $[\text{H}^+]=3.2\times 10^{-6}$  mol/L で、電離度  $\alpha' = 3.2 \times 10^{-5}$  であるから、相対的に強い酸によって、弱酸の電離度が抑制されることになる。