

水溶液の pH と 1 価弱酸分子の電離度の関係

哲猫

2013 年 6 月 18 日

1 価弱酸 HA が水溶液中で電離平衡状態にあるときは、質量作用の法則より

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a (\text{酸解離定数})$$

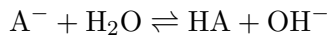
が成り立つ。

c mol/L の HA の水溶液に於ける HA の電離度 α は濃度が余り小さくなければ

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

で与えられる。例えば、 $K_a=3.0 \times 10^{-5}$ mol/L の 1 価弱酸の 0.10 mol/L 水溶液では、 $\alpha=1.7 \times 10^{-2}$ と極めて小さくなっている。

また、この弱酸水溶液を同濃度の 1 価強塩基水溶液で中和する場合、中和点では 1 価弱塩基である A^- の水溶液 (濃度は $c/2$ mol/L) になっている。よって



の加水分解が起こるので、中和点で水溶液は弱塩基性となる。この加水分解度が小さいとできれば

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{cK_w}{2K_a}} \quad (K_w \text{ は水のイオン積})$$

となる。従って、水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{2K_aK_w}{c}}$$

となるから、質量作用の法則の式より

$$\sqrt{\frac{2K_aK_w}{c}} \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

よって、中和点での弱酸の電離度は

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} = \frac{\sqrt{\frac{cK_a}{2K_w}}}{1 + \sqrt{\frac{cK_a}{2K_w}}} \quad \text{or} \quad \alpha = \frac{1}{\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} + 1} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2K_w}{cK_a}} + 1}$$

例えば、 $K_a=3.0 \times 10^{-5}$ mol/L の 1 価弱酸水溶液 (0.10 mol/L) を同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で中和した場合、中和点での水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{2 \times 3.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}}{0.10}} \text{ mol/L} = 2.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

となり、pH=8.6 となる。

また、中和点での電離度は $\alpha \approx 1.0$ であり、中和点ではほぼ完全に電離していることになる。

1 価弱酸 HA の電離度は、pH に依存するが、その関係は、質量作用の法則の式

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

から直ちに

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{\frac{K_a}{[H^+]}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

と導き出される。この式から、 $[H^+] = K_a$ の時に、 $\alpha = 0.50$ となることが分かる。また、 $[H^+] \gg K_a$ であれば、 $\alpha \approx 0$ となり、 $[H^+] \ll K_a$ であれば、 $\alpha \approx 1$ となることも分かる。

水溶液の pH と弱酸の電離度との関係は

$$\alpha = \frac{K_a}{10^{-\text{pH}} + K_a}$$

となる。この曲線 $\alpha(\text{pH})$ は、どのような曲線になるのであろうか？ この曲線について言えることは、単調増加であり、変曲点があるとうことである。変曲点を求めるには、 $\alpha(\text{pH})$ を 2 回微分すれば良い。従って

$$\alpha'(\text{pH}) = \frac{\ln(10) \cdot K_a \cdot 10^{-\text{pH}}}{(10^{-\text{pH}} + K_a)^2}$$

$$\alpha''(\text{pH}) = 2 \frac{K_a (10^{-\text{pH}})^2 (\ln(10))^2}{(10^{-\text{pH}} + K_a)^3} - \frac{K_a 10^{-\text{pH}} (\ln(10))^2}{(10^{-\text{pH}} + K_a)^2}$$

であるから、 $\alpha''(\text{pH}) = 0$ になる pH を求めると、 $\text{pH} = -\log_{10} K_a = \text{p}K_a$ であるから、電離度 $\alpha = 0.50$ になるときが、変曲点であることが分かる。実際のグラフは次の通りとなる。

