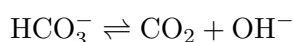
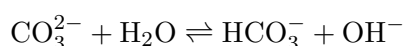


Na₂CO₃ 水溶液の水素イオン濃度

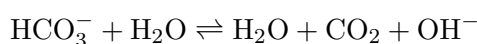
2015年2月16日

ある濃度 (c mol/L としよう) の Na₂CO₃ 水溶液がある。この水溶液の水素イオン濃度 [H⁺] を求めるにはどうしたらよいのであろう。ここで、二酸化炭素 (炭酸) の第1電離定数 (第1酸解離定数) K_1 と第2電離定数 (第2酸解離定数) K_2 は既知であるものとする。因みに、 $K_1=7.8 \times 10^{-7}$ mol/L で、 $K_2=1.4 \times 10^{-10}$ mol/L であり、 $K_1 \gg K_2$ である。

Na₂CO₃ 水溶液中では、炭酸イオン CO₃²⁻ (弱酸から生じる陰イオンであるから塩基である) が、次のように2段階で加水分解するので、その水溶液は塩基性 (アルカリ性) を示すことになる。



2段目の電離は



であるが、両辺の H₂O を省略して記したのが、前にある式である。これらは電離平衡状態にあるので、質量作用の法則より

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = K_{b1} \quad \text{及び} \quad \frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{b2}$$

が成り立つ。ここで、 K_{b1} と K_{b2} は、それぞれ CO₃²⁻ の第1加水分解定数 (第1塩基解離定数) 及び第2加水分解定数 (第2塩基解離定数) である。尚、酸や塩基の解離定数には [H₂O] が含まれる。

ここで、 K_{b1} と K_{b2} は、CO₂ の K_1 及び K_2 より求めることができる。 K_1 及び K_2 は

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_1 \quad \text{及び} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2$$

であるから

$$K_1 \cdot K_{b2} = K_w \quad \text{及び} \quad K_2 \cdot K_{b1} = K_w$$

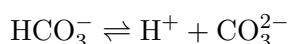
である。ここで、 K_w は水のイオン積である。

つまり、CO₂(H₂CO₃) の共役塩基が HCO₃⁻ で、HCO₃⁻ の共役塩基が CO₃²⁻ なのである。逆に言えば、CO₃²⁻ の共役酸が HCO₃⁻ であり、HCO₃⁻ の共役酸が CO₂(H₂CO₃) ということである。塩基の強さ (塩基解離定数) は共役酸の強さ (酸解離定数) が小さい程大きいので、 $K_1 \gg K_2$ であれば、 $K_{b1} \gg K_{b2}$ ということになる。従って、CO₃²⁻ は2価の弱塩基であるけれども、その水溶液中の [OH⁻] は、第1段目の加水分解 (電離) によって生じる OH⁻ に大きく依存し、第2段目の電離で生じる OH⁻ は殆ど寄与しないことになる。よって、[OH⁻] を求めるには、電離定数 (加水分解定数) が $K_{b1} = \frac{K_w}{K_2}$ の1価弱塩基の水溶液であるとして良いことになる。従って、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_{b1}} = \sqrt{c \cdot \frac{K_w}{K_2}}$$

であり、これより水溶液中の [H⁺] も計算できることになる。

ところで、S 学院高校2年生の S 野君が、HCO₃⁻ は



と電離して、酸としても働く筈であるから、この分だけ水溶液中の H⁺ は増加するのではないかと質問してきた。なかなか鋭い質問である。そして、厳密に言えば、まさに HCO₃⁻ の両性 (酸性及び塩基性) を

考慮しなければならないということにはなる。しかし、水溶液の濃度 c が極めて小さくなければ、水溶液中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ が大きいので、上の式で右向きの変化は抑制されることになる。つまり、 HCO_3^- の電離は抑制 (阻止) されると考えて良いのである。

尚、 HCO_3^- は両性 (酸性及び塩基性) を併せ持つイオンであり、塩基としての HCO_3^- の共役酸は $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$ であり、酸としての HCO_3^- の共役塩基は CO_3^{2-} である。因みに、 HCO_3^- の電離定数 (酸解離定数) は CO_2 の第 2 電離定数 (第 2 酸解離定数) K_2 であるから、 HCO_3^- の酸としての強さは $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ となり、これはかなり弱い酸ということになる。一方、 CO_3^{2-} の電離定数 (塩基解離定数) は $\frac{K_w}{K_2}$ で、その値は $7.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であるから、 CO_3^{2-} はそれほど弱い塩基ではないということになる。