

1 価弱酸水溶液の pH

哲猫

2013 年 1 月 20 日

1 価弱酸水溶液の pH が濃度によって、どのように変化するかを調べることにする。濃度が c mol/L である 1 価の弱酸 HA (酸解離定数を K_a mol/L とする) の水溶液の pH を計算する手続きを考えることにする。

まず、高校の教科書などに記述される方法を確認することにしたい。弱酸 HA は、水溶液中では



と電離するから、弱酸 HA の電離度を α とおくと

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c\alpha \text{ (mol/L)}, [\text{HA}] = c(1 - \alpha) \text{ (mol/L)}$$

となる (水の電離による H^+ はごく僅かであるから無視する)。この電離平衡に質量作用の法則をあてはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (1)$$

が成り立つので、ここに、先ほどの式を代入して整理すると

$$\frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} = K_a \quad (2)$$

が得られる。ここで、弱酸 HA の濃度が極端に希薄ではない限り α は 1 に比べて充分小さい筈だから、即ち、 $1 - \alpha \approx 1$ とできるから、(2) 式は、この近似が成り立つ場合は

$$c\alpha^2 = K_a$$

と書き換えることができる。よって、弱酸水溶液中に於ける HA の電離度は

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (3)$$

で与えられるから、弱酸水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{c \cdot K_a} \text{ mol/L} \quad (4)$$

となり、この値から pH を計算することができる。

高校の教科書などによく見られる上記の方法は、余り厳密ではないので、1 価弱酸水溶液の水素イオン濃度を厳密に求める手法について考えたい。

濃度 c mol/L の 1 価弱酸 HA の水溶液では、HA は必ず分子 HA が電離した A^- のいずれかの状態で存在するから

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (5)$$

が成立する。(5) 式を質量均衡式という。

また、水溶液は全体として電氣的に中性であるから、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (6)$$

が必ず成り立つ。(6) 式を電荷均衡式という。

更に、希薄な水溶液では

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \text{ (水のイオン積)} \quad (7)$$

が成り立つから、(5)~(7) 式を 1 つにまとめると、 $[\text{H}^+]$ に関する 3 次方程式

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (c \cdot K_a + K_w)[\text{H}^+] - K_a \cdot K_w = 0 \quad (8)$$

が得られ、この 3 次方程式を解くことで、任意の濃度 c に於ける 1 価弱酸水溶液の水素イオン濃度が求まるので、ここから pH も計算できることになる。

しかし、弱酸の水溶液は、当然乍ら酸性であるから、大抵の場合は必ず、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ である。従って、(6) 式は

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

と近似できることになる。この近似を使うと、(8) 式は

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - c \cdot K_a = 0 \quad (9)$$

で近似できることになる。

更に、HA 水溶液が極端に希薄ではない限り、(5) 式は

$$c \approx [\text{HA}] \quad (10)$$

と近似できる (これは、 $1 - \alpha \approx 1$ に対応する) ので、

$$[\text{H}^+]^2 = c \cdot K_a \quad (11)$$

という、高校の教科書などで記述される形と同一の式が得られるのである。

酢酸 CH_3COOH ($K_a=2.75 \times 10^{-5}$ mol/L) について、その水溶液の濃度と pH の関係について、(8)・(9)・(11) の 3 つの式から計算した結果 (数式処理システム Maple による) を比較すると、次の通りとなる。

表 1: 酢酸水溶液の pH

| 濃度 (mol/L) | (8) 式による pH | (9) 式による pH | (11) 式による pH |
|----------------------|-------------|-------------|--------------|
| 1.0×10^0 | 2.281472381 | 2.281472382 | 2.280333653 |
| 1.0×10^{-1} | 2.783934591 | 2.783934591 | 2.780333653 |
| 1.0×10^{-2} | 3.291719638 | 3.291719646 | 3.280333653 |
| 1.0×10^{-3} | 3.816302214 | 3.816302315 | 3.780333653 |
| 1.0×10^{-4} | 4.392938958 | 4.392940621 | 4.280333653 |
| 1.0×10^{-5} | 5.108286350 | 5.108344929 | 4.780333653 |
| 1.0×10^{-6} | 6.010562357 | 6.014994707 | 5.280333653 |
| 1.0×10^{-7} | 6.792146149 | 7.001570708 | 5.780333653 |

これより、大抵の場合は、近似式である (9) 式より pH を計算しても極めて満足のいく結果が得られることが分かるが、(11) 式では、濃度が 1.0×10^{-3} mol/L (ここでの電離度 $\alpha \approx 0.153$ であるから、この濃度ではもはや $1 - \alpha \approx 1$ とすることに無理がある) あたりからずれが目立ってくる事が分かる。