

## ポリプロトン酸 (n 価弱酸) の組成の pH 依存

2006 年 8 月 19 日 (改訂版)

ポリプロトン酸 (n 価の弱酸) 水溶液中では、ポリプロトン酸は分子や逐次電離して様々な形のイオンの形で存在するが、水溶液中に於けるこれらの化学種 (分子やイオン) の組成は水溶液の pH によって変化することになる。ポリプロトン酸の組成が水溶液の pH でどのように変化するかを知ることは有益である。

$c$  mol/l のポリプロトン酸  $H_nA$  の各成分  $H_nA$ ,  $H_{n-1}A^-$ ,  $H_{n-2}A^{2-}$ ,  $\dots$ ,  $A^{n-}$  の各モル分率が溶液の pH を変えることでそれぞれどのように変化していくかを調べることにする。

初濃度  $c$  に対する各成分のモル分率を  $\alpha_i$  で示すことにする。各成分のモル分率は

$$\alpha_0 = \frac{[H_nA]}{c}, \alpha_1 = \frac{[H_{n-1}A^-]}{c}, \alpha_2 = \frac{[H_{n-2}A^{2-}]}{c}, \dots, \alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{c} \quad (1)$$

で示すことができるが、ここで、各成分の濃度の和は初濃度に等しくなる (物質均衡) ので、

$$c = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + \dots + [A^{n-}] \quad (2)$$

となる。

更に各段階での電離定数 (酸解離定数) は

$$K_1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]}, K_2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]}, \dots, K_n = \frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \quad (3)$$

である。さて、ここで、(1) 式と (3) 式より、

$$K_1 = [H^+] \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \quad \text{よって} \quad \alpha_1 = \frac{K_1}{[H^+]} \alpha_0$$

$$K_2 = [H^+] \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \quad \text{よって} \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \alpha_0$$

となり、以下順次同様に変換していくと、

$$\alpha_n = \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n} \alpha_0$$

となる。

さらに、(2) 式の両辺を  $c$  で割り、これに (1) 式を代入すると

$$1 = \alpha_0 + \alpha_1 + \dots + \alpha_n$$

が得られる。この式の両辺を  $\alpha_0$  で割ると

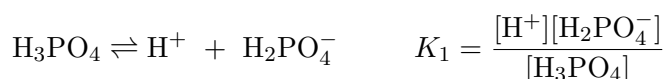
$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0} + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} + \dots + \frac{\alpha_n}{\alpha_0}$$

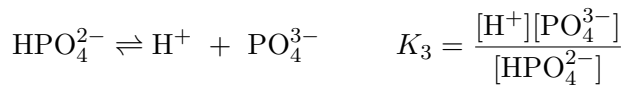
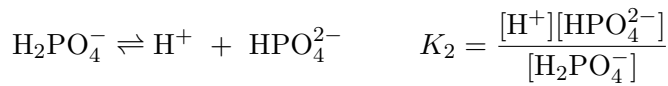
となる。この式に先ほどの各変換式を代入すると、

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n} \quad (4)$$

が得られ、これより、水溶液の pH が分かれば、 $\alpha_0$  が計算できることになり、従って各変換式から、結局全ての  $\alpha_i$  が計算できることになる。

例として、リン酸水溶液の各成分が pH と共にどう変化するかを見ることにする。各段階の電離平衡に質量作用の法則を当てはめると、





となる。ここで、 $K_1 = 7.08 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $K_2 = 6.31 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ,  $K_3 = 4.47 \times 10^{-13} \text{ mol/l}$  である。

(4) 式より、 $\alpha_0(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ のモル分率})$  は

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}$$

従って、 $\alpha_1 \sim \alpha_3$  は

$$\alpha_1 = \frac{K_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}$$

pH を変えたとき、 $\alpha_0 \sim \alpha_3$  がどうなるかを、数式処理システム Maple を使って描き、図 1 に示した。この図では、赤が  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の 緑が  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の 黄色が  $\text{HPO}_4^{2-}$  の 青が  $\text{PO}_4^{3-}$  の各モル分率を示している。

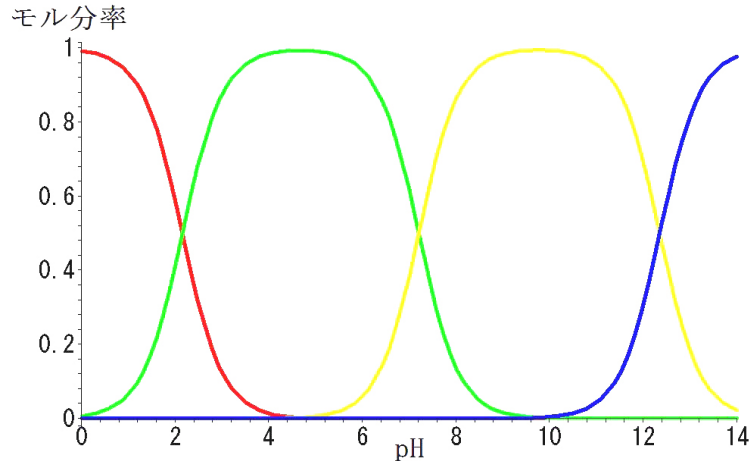


図 1: リン酸水溶液の pH を変化させた場合の各化学種のモル分率の変化

因みに、 $\alpha_1 = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \alpha_0$  の関係にあるから、 $\alpha_0 = \alpha_1$  になるのは、 $[\text{H}^+] = K_1$  のとき、即ち、pH 2.15 のときリン酸分子とリン酸二水素イオンのモル分率が等しくなる。それ以外も、これと同様に求めることができる。