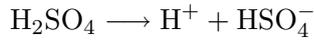


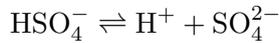
希硫酸の pH

2006 年 8 月 7 日

高校では、硫酸は 2 価の強酸であると教えられる。従って、 c mol/l の希硫酸の水素イオン濃度 $[H^+]$ は $2c$ mol/l になると教えられる。しかし、実際に硫酸は、その水溶液中では



と、その第 1 段目の電離は、硫酸の濃度がそれほど大きくなければ、ほぼ完全に起こると考えることができるが、第 2 段目の電離



は、希硫酸の濃度が極めて小さい場合を除けば、完全に起こる訳ではない。硫酸水素イオンは硫酸のように強酸ではないのである。従って、硫酸水素イオンの電離平衡には、質量作用の法則が適用できるから、硫酸水素イオンの電離定数を K mol/l とすると

$$\frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = K \quad (1)$$

が成立する。この関係を使って、 c mol/l の希硫酸の水素イオン濃度 $[H^+]$ が実際どうなるのかを考えることにしたい。

まず、希硫酸中でも電荷はつり合っているので

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

が成り立つ。ところで、希硫酸は強酸性であるから、極めて希薄な場合を除くと、 $[H^+] \gg [OH^-]$ は明かであるから、結局、電荷均衡式は

$$[H^+] \approx [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] \quad (2)$$

と近似できる。

次に、硫酸の 2 段目の電離を無視すると、 $c = [HSO_4^-]$ であるが、硫酸水素イオンは更に電離して硫酸イオンになる。しかし、ここで物質均衡を考えると

$$c = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (3)$$

が得られる。(3) 式に、(1) 式を変形させて得た

$$[SO_4^{2-}] = K \times \frac{[HSO_4^-]}{[H^+]}$$

を代入すると

$$c = [HSO_4^-] \left(1 + \frac{K}{[H^+]} \right) \quad (4)$$

が得られる。

一方、(2)-(3) から

$$[HSO_4^-] = 2c - [H^+] \quad (5)$$

が得られる。これを、先ほどの (4) 式に代入すると

$$c = (2c - [H^+]) \left(1 + \frac{K}{[H^+]} \right)$$

となるので、これを变形して、 $[H^+]$ について整理すると

$$[H^+]^2 + (K - c)[H^+] - 2cK = 0 \quad (6)$$

が最終的に得られる。これを解けば、極端に希薄な場合を除いて、任意の濃度 c に於ける希硫酸中の水素イオン濃度 $[H^+]$ が求まることになる。

ところで、希硫酸中での硫酸の2段目の電離度 α はどの程度なのであろうか。まず、この電離度は

$$\alpha = \frac{[SO_4^{2-}]}{c}$$

と記述できる。ここで、(1) 式より

$$[HSO_4^-] = \frac{[H^+]}{K} \times [SO_4^{2-}]$$

であるから、これを (3) に代入すると

$$c = [SO_4^{2-}] \times \frac{[H^+] + K}{K}$$

となり、これを变形すると

$$\frac{c}{[SO_4^{2-}]} = \frac{[H^+] + K}{K} \quad (7)$$

となる。ところで、(2)-(3) から

$$[H^+] - c = [SO_4^{2-}]$$

であるので、結局

$$[H^+] = c + [SO_4^{2-}]$$

が得られる。これを (7) 式に代入すると

$$\frac{c}{[SO_4^{2-}]} = \frac{c + [SO_4^{2-}] + K}{K}$$

となるので、ここに電離度と濃度の関係を代入すれば

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{c + c\alpha + K}{K}$$

が得られ、 α に関して整理すると、

$$c\alpha^2 + (c + K)\alpha - K = 0 \quad (8)$$

という、電離度と濃度の関係式が得られる。この2次方程式を解けば、極めて小さい場合を除く任意の濃度 c に於ける硫酸水素イオンの電離度 α が求まることになる。

では、実際に希硫酸の濃度と水素イオン濃度、電離度の関係を求めることにする。硫酸の第2段目の電離定数は、 $K = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であるから、これを (6) 式及び (8) 式に代入して計算した結果は、次の表に示す通りとなる。

このことから、希硫酸中では、その濃度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ と、かなり希薄な希硫酸まで希釈しない限り、硫酸分子からプロトンが2つ共外れることはないことが分かる。

表 1: 希硫酸の濃度と水素イオン濃度・電離度の関係

希硫酸の濃度 (mol/l)	水素イオン濃度 (mol/l)	電離度
2.0	2.010097523	0.005048761326
1.0	1.009998059	0.009998058626
0.5	0.5098075499	0.01961509982
0.1	0.1085868118	0.08586811822
1.0×10^{-2}	$1.418320692 \times 10^{-2}$	0.4183206923
1.0×10^{-3}	$1.846704585 \times 10^{-3}$	0.8467045845
1.0×10^{-4}	$1.980948924 \times 10^{-4}$	0.9809489243