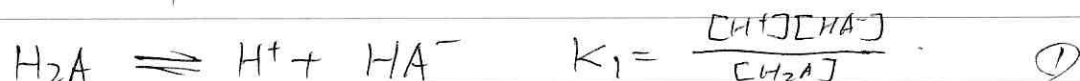
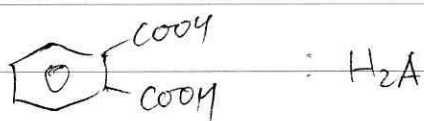


第4回 クイズ解答 (演習3・8)

No. /



物質収支 $C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (3)$

①より, $[\text{HA}^-] = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{A}] \quad (4)$

①, ②より,

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$\therefore [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} [\text{H}_2\text{A}] \quad (5)$$

④, ⑤を③に代入

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$\therefore \alpha_{\text{H}_2\text{A}} \equiv \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_A} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{H}^+]^{-1} + K_1 \cdot K_2 [\text{H}^+]^{-2}} \quad (6)$$

又, ④, ⑥より

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{HA}^-} &= \frac{[\text{HA}^-]}{C_A} \\ &= \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_A} \times \frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{K_1 [\text{H}^+]^{-1}}{1 + K_1 [\text{H}^+]^{-1} + K_1 \cdot K_2 [\text{H}^+]^{-2}} \end{aligned} \quad (7)$$

同様にして, ⑤, ⑥より

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} \equiv \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_A} = \frac{K_1 \cdot K_2 [\text{H}^+]^{-2}}{1 + K_1 [\text{H}^+]^{-1} + K_1 \cdot K_2 [\text{H}^+]^{-2}} \quad (8)$$

なお,

$$\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{A^{2-}} = 1$$

である

。計算結果は次の通り

。 $\alpha_{HA^-} = 1$ となる理由

溶液 pH を酸性側から塩基性側へ変化させる場合, 第一段階目の酸解離定数が $pH=1$ から始まる。



$pH = pK_a(2.95)$ で 50% 程度 (9) が進行するが, pK_{a2} が pK_{a1} に接近しているため, pH 3.5 付近から次の反応 (10) が開始する。



つまり H_2A の全てが解離して HA^- を生じないうちに HA^- の A^{2-} への解離が始まる。第一段目(9)と第二段目(10)が独立に扱えるのである。

。 pK_{a1} , pK_{a2} がどの程度離れているかは (9)(10) が独立に扱えるか, 考えてみよう (演習 3.15)。

二塩基酸の分布

pKa1= 2.95

Ka1= 0.001122

pKa2= 5.41

Ka2= 3.89E-06

pH	[H+]	x_H ₂ A	x_HA ⁻	x_A ²⁻
1	1.00E-01	9.89E-01	1.11E-02	4.32E-07
1.5	3.16E-02	9.66E-01	3.43E-02	4.22E-06
2	1.00E-02	8.99E-01	1.01E-01	3.92E-05
2.5	3.16E-03	7.38E-01	2.62E-01	3.22E-04
3	1.00E-03	4.70E-01	5.28E-01	2.05E-03
3.5	3.16E-04	2.18E-01	7.73E-01	9.51E-03
4	1.00E-04	7.90E-02	8.87E-01	3.45E-02
4.5	3.16E-05	2.45E-02	8.69E-01	1.07E-01
5	1.00E-05	6.38E-03	7.15E-01	2.78E-01
5.5	3.16E-06	1.26E-03	4.48E-01	5.51E-01
6	1.00E-06	1.82E-04	2.04E-01	7.95E-01
6.5	3.16E-07	2.12E-05	7.52E-02	9.25E-01
7	1.00E-07	2.23E-06	2.51E-02	9.75E-01
7.5	3.16E-08	2.27E-07	8.06E-03	9.92E-01
8	1.00E-08	2.28E-08	2.56E-03	9.97E-01
8.5	3.16E-09	2.29E-09	8.12E-04	9.99E-01
9	1.00E-09	2.29E-10	2.57E-04	1.00E+00
9.5	3.16E-10	2.29E-11	8.13E-05	1.00E+00
10	1.00E-10	2.29E-12	2.57E-05	1.00E+00

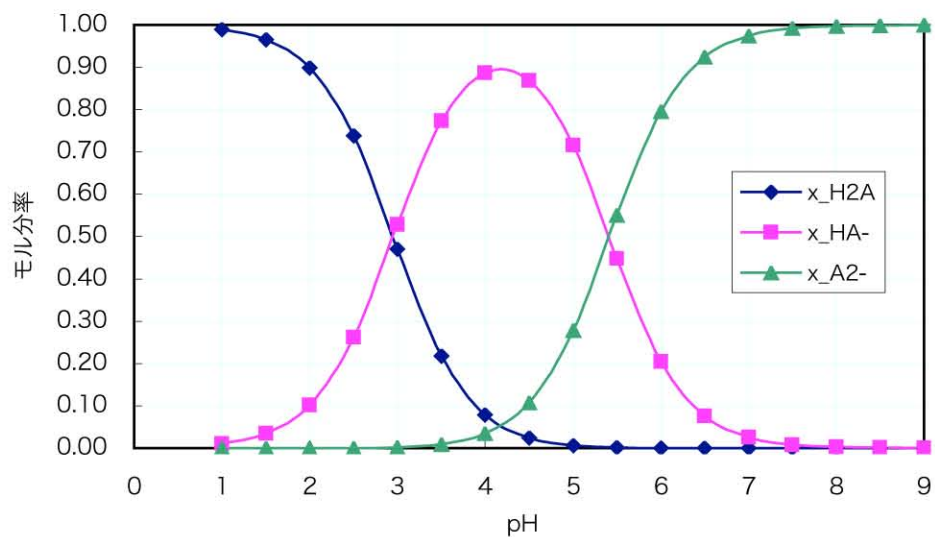


図 フタル酸化学種の分布