

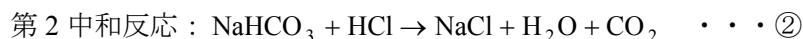
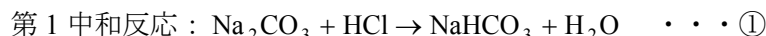
より強い塩基（酸）から中和される理由

塩基も酸も理屈は同じなので、入試問題頻出の炭酸ナトリウムの2段階中和反応および炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合液を例に考えることにする。

炭酸ナトリウムの2段階中和

塩基（酸）は強い塩基（酸）から順に中和されていく。

このことを入試問題頻出の炭酸ナトリウムの2段階中和反応



を例に考えてみよう。

第1中和点までの反応： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の途中過程において、

反応物 Na_2CO_3 と生成物 NaHCO_3 が共存しているが、

このとき、第2中和反応がどの程度起きているのかについては、

電離平衡定数から知ることができる。

イオン反応式では、

①の反応で、 HCO_3^- が生成する。

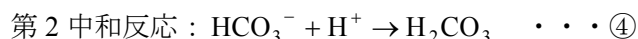
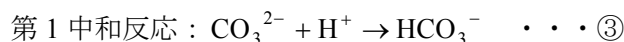
②の反応では、 H_2O と CO_2 が生成するが、

これは、 H_2CO_3 は、ある濃度以上になると、 H_2O と CO_2 に分解されるためである。

そこで、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ を H_2CO_3 とし、

第2中和反応では、 H_2CO_3 が生成するものとする、

2段階中和の各段階のイオン反応式は、



となる。

第1中和反応において、④の反応がどの程度起こるのかの指標は、

反応物 HCO_3^- と生成物 H_2CO_3 の濃度比

$$X = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

から知ることができる。

つまり、 $X = \frac{\text{③の反応の起こりやすさ}}{\text{④の反応の起こりやすさ}}$ を意味しており、

X が大きいほど③の反応割合が高いことになる。

次に、 X と pH の関係について考えてみよう。

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ の電離平衡定数 (25°C) は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \text{ である。}$$

これを变形すると、
$$X = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{[\text{H}^+]}$$

第 1 中和点 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) の pH は約 9 であるから、

第 1 中和点における $X = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{10^{-9}} = 4.4 \times 10^2$ となり、

これは、第 1 中和点において、 HCO_3^- は H_2CO_3 の 440 倍も存在することを意味する。
よって、第 1 中和点の pH において、

NaHCO_3 の中和反応は、 Na_2CO_3 の中和反応の $\frac{1}{440}$ 程度しか起こらないことになる。

第 1 中和反応の途中過程の pH はさらに大きいから、

NaHCO_3 の中和はさらに起こりにくいことになるから、

第 1 中和反応において、第 2 中和反応は起こらないと見なしてよい。

NaOH と Na₂CO₃ の混合液の場合

炭酸ナトリウムの中和反応 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ がどの程度起こっているかについては、

$$Y = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

から知ることができる。

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ の電離平衡定数 (25°C) は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

であるから、

$$Y = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]}$$

0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の pH は 13 だから、

このとき、

$$Y = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-13}} = 4.7 \times 10^2$$

よって、

pH13 では、 CO_3^{2-} が HCO_3^- の約 500 倍も存在することになる。

CO_3^{2-} の中和反応のイオン反応式 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ は、

加水分解反応式 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ と中和反応式 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

を合わせたものであり、 CO_3^{2-} が HCO_3^- の約 500 倍も存在することは、

pH13 では、加水分解反応 (OH^- の生成) が非常に起こりにくいことを意味する。

したがって、pH13 の溶液中の OH^- のほとんどは水酸化ナトリウムからのものであり、

より強い塩基である水酸化ナトリウムから中和されていくことになる。