

水のイオン積

哲猫

2011年11月12日

(希薄)水溶液中に於ける水素イオン濃度 $[H^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ の積 $[H^+][OH^-]$ を水のイオン積といい、通常は K_w で表す。 K_w は、温度(・圧力)によって決まる定数であり、25℃、標準大気圧下では $K_w=1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ である。

純水な水も、ごく僅かであるが



と電離するので、純水中にも H^+ と OH^- がごく僅か存在し、電離平衡状態にある。よって、(1)式に質量作用の法則をあてはめると

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 $[H_2O]$ は、単位体積中に含まれる水の物質量 (mol) であるので、水の量には依存しない定数となる(ただし、温度に依存することになる)。よって、

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = \text{一定}$$

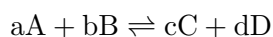
即ち

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (3)$$

が導き出される。

質量作用の法則

可逆反応



が平衡状態にあるとき (a,b,c,d は係数である)

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K(\text{一定})$$

となるというのが、質量作用の法則であり、この関係式は当初は経験的に導き出されたが、後に、熱力学的に証明されるようになる(反応速度式から導き出すのは誤りである)。尚、定数 K は、平衡定数と呼ばれ、その値は、反応の種類と温度によって定まる。

ここで、純水に酸を加えて酸性にすると、ル・シャトリエの原理より(1)式の平衡が右向きに移動するため、 $[H^+]$ は純水よりも大きくなるが、 $[OH^-]$ は純水よりもかなり小さくなるので、結局、水のイオン積の値は一定になる。純水に塩基を加えてアルカリ性にしても同じである。

これを定量的に説明したい。純水に酸を加えると、 $[H^+]$ は純水よりも大きくなるが、水の電離平衡は依然として成り立っているので、(2)式は成立する。ここで、水溶液が希薄であれば、単位体積当たりの水の物質量 $[H_2O]$ は酸を溶かしても一定であるので、この場合でも、(3)式が成り立つことになる。勿論、希薄な塩基の水溶液でも、同様である。

ところで、水のイオン積の値は、温度を高くすると大きくなるのであろうか、それとも小さくなるのであろうか。中和反応



は発熱反応なので、(1)式で示される水の電離は吸熱反応である。ル・シャトリエの原理より、吸熱反応では温度を高くすると生成物が増加する、即ち、 $[H^+]$ と $[OH^-]$ が増大するので、水のイオン積の値も大きくなることになる。

—— ル・シャトリエの原理 (平衡移動の法則) ——

可逆反応が化学平衡にある場合、平衡を決める条件 (物質の濃度、温度、圧力) の1つを変化させると、この変化の影響を打ち消す方向に平衡は移動する (平衡移動とは、ある平衡状態から新たな平衡状態に変化すること) というのがル・シャトリエの原理であり、これにより条件をどのように変化させれば平衡はどちら向きに移動するか (当座、どちらの向きの反応がより優勢になるか) が分かることになる。

例えば、右向き変化が吸熱反応であるような可逆反応が、ある温度で平衡状態にあったとする。この温度よりも温度を高くすると、ル・シャトリエの原理は、温度上昇を抑制する向きに平衡は移動する (温度上昇を抑える向きの反応が起こって別の平衡状態に達する) ということなので、吸熱反応が起これば温度低下をもたらす訳であるから、結局、温度を高くすると吸熱反応がより優勢になるということである。

—— 水のイオン積の値はどのようにして求めるのか? ——

水のイオン積の値は、電気伝導度 (Λ) の測定実験から求められる。普通の蒸留水 (or 脱イオン水) には空気中の二酸化炭素が溶け込んでいるので、電気伝導度は幾分大きな値を持つ。これを除く為に何度も精製を繰り返していくと電気伝導度は次第に減少していきやがて一定の値に収束することになる。25 に於ける超純水の電気伝導度の実測値は $9.9 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ である。この値は、間隔が 1cm の 2 枚の電極板の間に 1mol の水が存在するように電極板を調節して 1V の電位差を与えたときの、水中に流れる電流値 (A) である。これを水のモル伝導度または当量伝導度という。

一方、両電極板の間に 1mol の H^+ が存在しているときの電気伝導度 (H^+ の当量伝導度) は、 $350 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、 OH^- が 1mol 存在しているときの電気伝導度 (OH^- の当量伝導度) は別の実験より、 $198 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが求められるので、もし、1mol の H_2O が完全に H^+ と OH^- に電離しているとすると、水のモル伝導度 Λ_0 は

$$\Lambda_0 = 350 + 198 = 548 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

で与えられる筈である。従って、水の電離度 α は

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{9.9 \times 10^{-7}}{548} = 1.8 \times 10^{-9}$$

となる。ここで

$$[H^+] = [OH^-] \approx [H_2O] \alpha$$

であり、 $[H_2O] = \frac{1000}{18}$ であるから

$$[H^+] = [OH^-] = \frac{1000}{18} \times 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

が得られる。