

極端に希薄な強酸水溶液の pH

希薄な強酸水溶液の pH の計算は、単純である。しかし、極端に希薄な強酸水溶液では、強酸分子から電離してできる水素イオンだけではなく、水の電離で生成する水素イオンを考慮しなければならない。このことを考慮しなければ、とんでもない間違いをすることにもなる。

例えば、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の塩酸の水素イオン濃度は、 $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ であり、この水溶液の pH は 3.00 となる。では、 $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ の塩酸の水素イオン濃度は、これと同様に考えて、pH 8.00 となるかという、そうはならない。何故ならば、pH 8.00 というのは、アルカリ性であり、酸の水溶液を希釈してもアルカリ性にはならないからである。この考えのどこに誤りがあるかという、水の電離を考慮していない点にある。酸を希釈した場合、水溶液中の水素イオン濃度が、純水中に存在する濃度よりも小さくなることなどあり得ないからである。塩酸を希釈していくと、その pH は 7 に限りなく近づくことになるのである。

では、1価強酸を極端に希釈した場合の、水溶液の pH を求める手続きについて考えてみることにする。ここで、 $c \text{ mol/l}$ の塩酸があり、その濃度が極端に小さいとする。即ち、 $c \approx 0$ とする。水溶液中では、電荷はつり合っているので、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

である。 $[\text{Cl}^-] = c$ であるから、上式は

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + c$$

となる。また、水の電離平衡に関して、質量作用の法則より

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

となる。ここで、 K_w は水のイオン積である。この2つの式より

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + c$$

が得られ、結局、極端に希薄な強酸水溶液の水素イオン濃度は、次の2次方程式を解くことで求まることになる。

$$[\text{H}^+]^2 - c[\text{H}^+] - K_w = 0$$

実際に、この方程式を解いて、 c の値と pH の関係を表にすると、次のようになる。

1価強酸水溶液の濃度 [mol/l]	水溶液の pH
1.00×10^{-6}	5.996
1.00×10^{-7}	6.791
1.00×10^{-8}	6.978
1.00×10^{-9}	6.998