

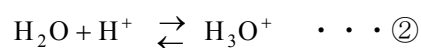
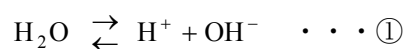
## 水の電離と pH

### 水の電離

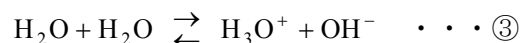
電解質溶液中の電流は、陽イオンの陰極への移動と陰イオンの陽極への移動による。  
しかし、電解質溶液ではない純水もわずかであるが電気伝導性を持ち、  
これは、純水にも陽イオンと陰イオンがごくわずかながら存在していることを意味する。

### 純水中の陽イオンと陰イオン

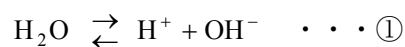
水と水が酸塩基反応し生成したオキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  が、  
純水に含まれている陽イオンと陰イオンである。



①+②より、



③が正しい反応式であるが、通常は、③の両辺から  $\text{H}_2\text{O}$  を除去し、



と表す。以後、オキソニウムイオン濃度  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  も  $[\text{H}^+]$  で表すことにする。

式①より、純水には、 $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) と  $\text{OH}^-$  が等量存在しているから、

純水中の  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) のモル濃度  $[\text{H}^+]$  と  $\text{OH}^-$  のモル濃度  $[\text{OH}^-]$  は等しい。

この2つイオンのモル濃度の積を水のイオン積といい  $K_w$  を用いて、

$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  と表す。

**補足：水のイオン積  $K_w$  と水の電離平衡定数  $K$**

平衡定数そのものは、 $K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$  であるが、

水の密度を  $1\text{g/cm}^3$  とすると、電離前の純粋のモル濃度は  $\frac{1000}{18} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx 56 \text{mol/L}$  もあり、

電離による濃度変化が無視できる。つまり定数として扱ってよい。

よって、 $K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

**25°Cの純水の水素イオン濃度**

水のイオン積も平衡定数の1つであるから、温度のみで決まる。

したがって、温度以外のどの条件を変えても温度が一定であれば $K_w$ 値は変化しない。

$K_w$ 値は、通常、25°Cにおける値を使う。

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

前述したように、純水の場合、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であるから、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = x$ とおくと、

$$x^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ より、 } x = (1.0 \times 10^{-14})^{\frac{1}{2}} = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\text{よって、 } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

したがって、25°Cの酸性でも塩基性でもない溶液、

すなわち中性溶液の水素イオン濃度は、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。

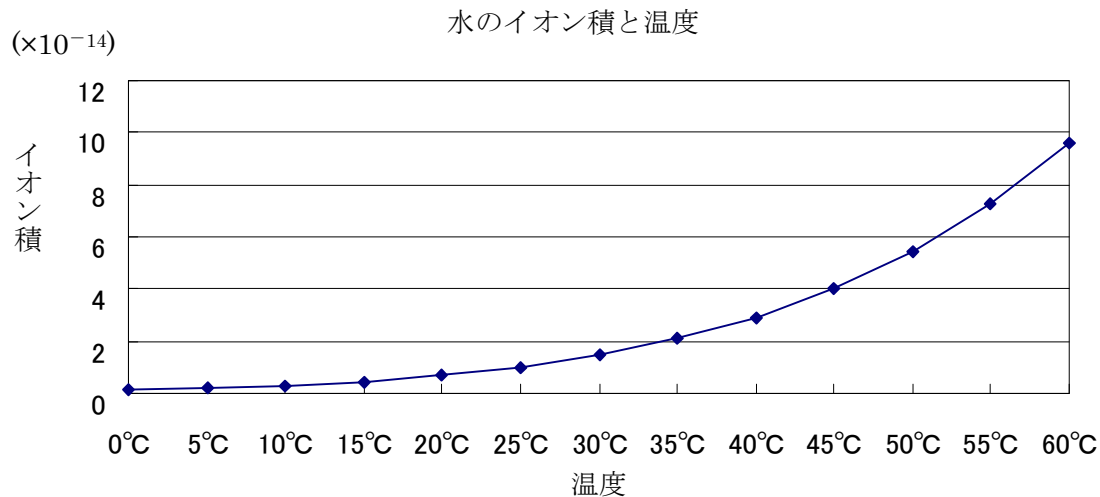
**参考**

温度が高いほど水のイオン積が大きいことから、

中性溶液の水素イオン濃度も温度が高いほど大きいことと、

水の電離反応は吸熱反応であることがわかる。

(くっついていたのが離されるわけだから、吸熱反応であると直感できるが・・・)



補) 正確には

$$24^\circ\text{Cの純水の } K_w = 1.000 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$25^\circ\text{Cの純水の } K_w = 1.008 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

## pH

水溶液がとる水素イオン濃度の範囲は非常に広く、  
たとえば、25°Cでは $1.0 \times 10^0 \sim 1.0 \times 10^{-14}$  mol/Lにもわたる。  
したがって、その濃度を数直線上にとるとなると、  
 $1.0 \sim 0.00000000000001$  の範囲でとらなければならない、  
そのままの値で表すのは不可能であるし、そもそも実用的でない。  
そこで、水素イオン濃度 $[H^+]$ を、10と底とする指数で表し、  
その指数の絶対値を水素イオン濃度の指標 pH とするということになった。  
まとめると、

- $[H^+] = 10^{-pH}$
- 水素イオン濃度の範囲を pH で表せば、 $pH = 0 \sim 14$  ですむ。
- pH が 1 増加すると、水素イオン濃度 $[H^+]$ は $\frac{1}{10}$ 倍になる。
- pH が 1 減少すると、水素イオン濃度 $[H^+]$ は 10 倍になる。
- 25°C中性溶液の pH は、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$  mol/L より、 $pH = 7$  である。

## 溶液の液性と pH・pOH

溶液が酸性か中性か塩基性か（これを「液性」という）は、水素イオン濃度  $[H^+]$  と水酸化物イオン濃度  $[OH^-]$  の大小関係で決められる。

つまり、

$[H^+] > [OH^-]$  ならば、液性は酸性

$[H^+] = [OH^-]$  ならば、液性は中性

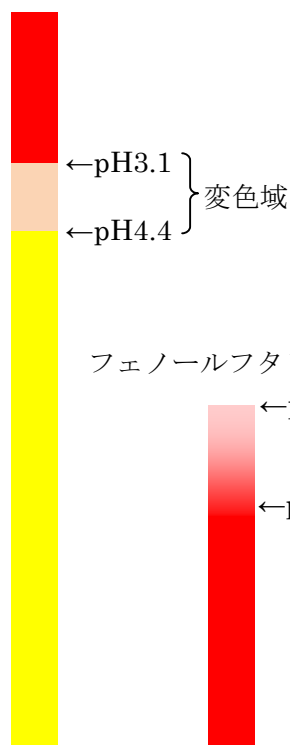
$[H^+] < [OH^-]$  ならば、液性は塩基性

溶液の温度が 25°C のときの pH, pOH,  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  の関係

$$[H^+] = 10^{-pH}, [OH^-] = 10^{-pOH}$$

pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	pOH	液性
0	$10^0 (=1)$	$10^{-14}$	14	酸性
1	$10^{-1}$	$10^{-13}$	13	酸性
2	$10^{-2}$	$10^{-12}$	12	酸性
3	$10^{-3}$	$10^{-11}$	11	酸性
4	$10^{-4}$	$10^{-10}$	10	酸性
5	$10^{-5}$	$10^{-9}$	9	酸性
6	$10^{-6}$	$10^{-8}$	8	酸性
7	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7	中性
8	$10^{-8}$	$10^{-6}$	6	塩基性
9	$10^{-9}$	$10^{-5}$	5	塩基性
10	$10^{-10}$	$10^{-4}$	4	塩基性
11	$10^{-11}$	$10^{-3}$	3	塩基性
12	$10^{-12}$	$10^{-2}$	2	塩基性
13	$10^{-13}$	$10^{-1}$	1	塩基性
14	$10^{-14}$	$10^0 (=1)$	0	塩基性

メチルオレンジ



## 身近な物質と pH

胃液 pH2, レモン汁 pH2.3, コーラ pH2.4, 食酢 pH3.0, ソース pH3.5, 炭酸水 pH4.6, 醤油 pH4.7, 酸性雨 pH<5.6 の雨, 尿 pH6, 牛乳 pH6.8, 血液 pH7.5, 涙 pH7.5, 石鹼水 pH9.6, 灰汁 pH10.3, 換気扇用洗剤 pH13.5

**補足**

酸をいくら薄めても中性や塩基性にならない。

また、塩基をいくら薄めても中性や酸性にならない。

たとえば、酸の溶液中には、

酸の電離由来の  $\text{H}^+$  と水の電離由来の  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  が存在しており、

水の電離による  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  は、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  より、等量だから、

$\text{H}^+$  の量は酸の電離  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  による  $\text{H}^+$  の分だけ  $\text{OH}^-$  より多く存在する。

酸の電離由来の  $\text{H}^+$  の濃度が希釈により減少すると、

水のイオン積は、溶液の温度が一定ならば不変であるため、

たとえば、溶液の温度が  $25^\circ\text{C}$  であれば、

$K_W = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  を保つべく水の電離が進行する。

その結果、

酸の電離由来の  $\text{H}^+$  の割合が減少し、水の電離由来の  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  が増加する。

つまり、 $\text{H}^+$  の濃度と  $\text{OH}^-$  の濃度が限りなく等しくなっていく。

すなわち限りなく中性に近づいていく。

しかし、 $\text{H}^+$  の濃度  $\leq \text{OH}^-$  の濃度になることは決して起こらない。