

水のイオン積にまつわる誤解

高等学校化学の教科書で水のイオン積 K_w はおおむね次のように示されている。

『水はわずかではあるが電離している ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)。』

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{ここで } K \text{ は平衡定数を表す。}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$ は水の電離で生じる $[\text{H}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ に比べてかなり大きく (約 55.6 mol/L), ほぼ一定であるとみなせるため, 両辺に $[\text{H}_2\text{O}]$ をかけると $K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ と書くことができる。これを水のイオン積とよび, K_w で表す。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = \text{定数} = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{』} \text{ } ^1)$$

こうした記述は 1970 年代に 2 社の教科書で現れ, いわゆるゆとり教育の段階を経て 2012 年検定改訂ではついにほとんどの教科書で使われるようになった ²⁾。

しかし熱力学的議論に照らすと上記の式は誤りを含んでおり, 『 $K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$, すなわち $K \neq K_w$ 』 (←誤り) が正しいと誤解してしまう点で問題である。ではなぜ『 $K \neq K_w$ 』は誤りだといえるのだろうか？

この疑問に対し, (高校化学の教科書と同じように) 熱力学的議論を避けては正しい理解にはどうしても至らないと認識した筆者は, この問題を 10 年以上にわたって世に訴えておられる山崎勝義らの「物理化学 Monograph シリーズ」³⁾ を参照しつつ別の文献も渉猟した。それらの記述を踏まえると, 高校教科書に上記のような説明があるのはこのような議論を避けているからではないか, という懸念を強く抱いた。

高校では活量の概念を扱っていないが, 活量に基づく水の電離における平衡定数は以下のように表すことができる。

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \cong 1.00 \times 10^{-14}$$

野口 大介
長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部

ところで, 水のイオン積を実験的に決定した値⁴⁾と, 上記の式のように $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ を代入して求められる値は一致しており, $[\text{H}_2\text{O}]$ が平衡定数の式に現れるのが誤りであることは明らかである。

教科書の表記は古典的速度論的な考え方に基づいた流れであり, 高校課程にあつては熱力学的展開が困難であるため止むを得ないものであったとの意見もある²⁾。しかし, 「熱力学という学問では, 平衡定数の式において溶媒の濃度項は現れない」と解説し, その上で, 水の電離における平衡定数は $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ で表され, これがすなわち水のイオン積である ($K = K_w$), という趣旨の表現を高校化学の教科書に示すような修正を行うべきであると考えられる⁵⁾。

謝辞

広島大学大学先進理工系科学研究科 教授 山崎 勝義 先生より丁寧かつ建設的なご教示を頂いたことに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 竹内敬人ほか, 高等学校 改訂化学基礎, 東京書籍, 2018, p. 170.
- 2) 松川利行, 化学と教育 2013, 61, 582.
- 3) 山崎勝義, 小口達夫, 梶本興臣, 物理化学 Monograph シリーズ (下) 17. 化学ポテンシャルと平衡定数, 広島大学出版会, 2016.
- 4) 芝田 学, 化学と教育 2014, 62, 376.
- 5) 山崎勝義, 化学と教育 2013, 61, 586.

2019年7月受付

Daisuke NOGUCHI 長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部 技術職員
[連絡先] 852-8521 長崎県長崎市文教町1-14 (勤務先)