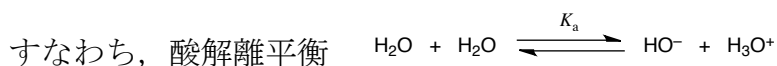


S6.3 水の酸性度： pK_a は 14.00 か 15.74 か？

溶液中における酸の酸性度は pK_a で表される。通常は水溶液中の溶質の酸解離定数 K_a で定義され、 pK_a で表している。しかし、水溶液中の水は溶媒であり、溶媒としての水の pK_a は 14.00 になる (25 °C)。



酸解離定数 $K_a = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]$ において、プロトン供与体 (酸) となる水も同じ溶媒の水なので $[\text{H}_2\text{O}]$ に純溶媒の活量 (1.0) を代入し、水のイオン積を用いると、

$$K_a = 10^{-14}/1.0 = 10^{-14} \text{ となる。}$$

すなわち、溶媒としての水の $pK_a = 14.00$ となり、同じように考えると、 H_3O^+ の $pK_a = 0.00$ が導かれる。

結論として、

溶媒としての H_2O の $pK_a = 14.00$ 、対応する H_3O^+ の $pK_a = 0.00$ である。

(T.P. Silverstein, S.T. Heller, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 690; K.C. Meister, M. Willeke, W. Angst, A. Togni, P. Walde, *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 1 参照.)

しかし、有機化学教科書には H_2O の $pK_a = 15.74$ 、 H_3O^+ の $pK_a = -1.74$ が載っている。それはどういうことなのか？

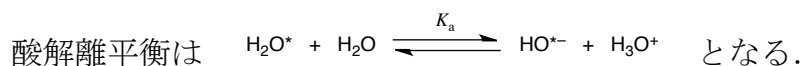
上の計算では、水は溶質と溶媒に区別できないので、分母の $[\text{H}_2\text{O}]$ に純溶媒の標準状態としての活量 (1.0) を用いている。一方、一般的な溶質の酸の pK_a は、標準状態として「質量モル濃度 1 mol/kg の仮想的な理想希薄溶液」をとり、 $[\text{HA}]$ の活量を HA のモル濃度で近似している。すなわち、標準状態が「水」と「溶質の酸」とで異なるので、これらの pK_a 値を厳密な意味で比較することはできない。

そこで、溶質の標準状態に準じて、水の酸解離定数の式における H_2O を他の酸 (HA) と同じように溶質の酸とみなして、 $[\text{H}_2\text{O}]$ に濃度 55.5 mol dm^{-3} を代入すると $K_a = 10^{-14}/55.5 = 10^{-15.74}$ となる。すなわち、仮想的な水溶媒中の溶質の水の $pK_a = 15.74$ として便宜的に他の酸の pK_a と比較することができるが、 55.5 mol dm^{-3} を希薄溶液の活量として使うのは合理的ではない。

M.L. Cambell と B.A. Waite (*J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 386) は、同じ $pK_a = 15.74$ の結果を次のように導いている。溶質の水を可視化するために“標識された”

H₂O*と表して、その pK_aを求める。

溶媒の H₂O に少量の酸としての “標識された” H₂O* が $m \text{ mol dm}^{-3}$ だけ溶けている状態を考える。



H₂O*を微量 $m \text{ mol}$ だけ 55.5 mol (1 リットル) の水に溶かすと、(体積変化は無視して) 溶液中に存在する HO⁻, H₂O と H₃O⁺の $m/(m + 55.5)$ がそれぞれ “標識された” ものであり、 $m \ll 55.5$ なので、近似的に $m/55.5$ が “標識された” もになっている (これらの化学種は、化学的には “標識された” ものと区別されないものとする)。H₂O 中では HO⁻の濃度は 25 °C で $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ だから、 $[\text{HO}^*] = (1.0 \times 10^{-7})(m/55.5) \text{ mol dm}^{-3}$ と計算できる。ここで、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ であり、 $[\text{H}_2\text{O}^*] = m \text{ mol dm}^{-3} - [\text{HO}^*] \approx m \text{ mol dm}^{-3}$ と近似できる。

したがって、H₂O*の酸解離定数は

$$\begin{aligned} K_a &= [\text{HO}^*][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}^*] = (1.0 \times 10^{-7})(m/55.5) (1.0 \times 10^{-7})/m \\ &= (1.0 \times 10^{-7}) (1.0 \times 10^{-7})/55.5 = 1.0 \times 10^{-14}/55.5 \end{aligned}$$

すなわち、

$\text{p}K_a = 14 + \log 55 = 15.74$ となる。これが H₂O の溶質としての pK_a ということになる。同じように考えれば対応する H₃O⁺の pK_a = -1.74 が求められる。したがって、次のように結論できる。

溶質としての H₂O の pK_a = 15.74, 対応する H₃O⁺の pK_a = -1.74 である。

現実的には溶質の水分子が溶媒と区別できるわけではないので、熱力学的には H₂O の pK_a = 14.00 である。しかし、現実主義的な有機化学者は、他の溶質の酸と pK_a 値を比較する場合には H₂O の仮想的な pK_a = 15.74 を使ってきた。有機化学教科書には一般的にこのような H₂O と H₃O⁺の pK_a 値が掲載されている。