

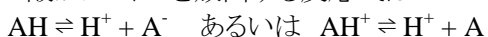
補足説明

酸塩基反応と酸化還元反応の二つは、代表的な化学反応のタイプである。多くの化学反応はこのどちらかに分類される。

ブレンステッドの酸

酸塩基反応の定義は歴史的にも様々になされているが、現在普通に酸塩基と言えば、ブレンステッド(Brønsted)の定義に従うものを呼ぶ。ブレンステッドの酸とは水素イオン(プロトン、すなわち陽子のこと)を放出するもの、ブレンステッドの塩基とはプロトンを受け取るもののことである。水溶液中では水素イオンは H_3O^+ となっているので、本来以下の議論では(水中であれば)水素イオンの代わりに H_3O^+ を使うべきであるが、ここでは H^+ で代用する。

酸がプロトンを放出する反応式は



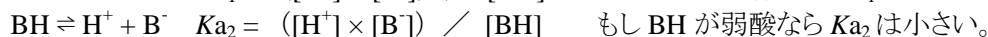
のように表すことができるが、ここで最初の式の A^- あるいは2番目の式の A はプロトンを受け取ってもとの酸になるので、これらが HA などに対応する塩基(共役塩基という)であると考えることができる。

酸の強さを表すには、酸解離定数がもちいられる。これは酸 HA が解離して H^+ と A^- を与える反応式の平衡定数のことであり、この対数に -1 をかけたものが pKa と呼ばれる値である。

酸が強い \rightarrow K_a は大 \rightarrow pKa は小

という関係にあり、いわゆる強酸は pKa が負であり、弱酸は pKa が正である。酸が強ければ上の反応式が右に行きやすいので、共役塩基 A^- 又は A は水素イオンを受け取りにくいことになり、共役塩基の塩基としての性質は弱いことになる。一般に多価の酸(硫酸やリン酸のように複数のプロトンを放出しうる酸)では、最初の水素イオンを放出する反応の K_a が、さらに2個目の水素イオンを放出する反応の K_a より大きい。

さて AH と BH の2つの酸があるとすると、



ここで、上の式から下の式を引くと



となり、この時の平衡定数 K は

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}]}{[\text{AH}][\text{B}^-]} = K_{a1} / K_{a2}$$

となる。よって上記のように AH が強酸、 BH が弱酸なら $K > 1$ であり、反応式 \star は右に進みやすいことになる。つまり、「弱酸の塩の溶液に強酸を入れると弱酸が遊離する」ことになる。

このように K_a を使うことによって酸塩基反応がどのように進みやすいかを予測することができる。

ルイスの酸

Lewis はブレンステッド酸の概念を拡張して、新たな酸塩基反応の概念を確立した。今日ルイス酸、ルイス塩基と呼ばれているものである。非共有電子対を受け入れる物質がルイス酸、非共有電子対を供与する物質がルイス塩基である。電子対を「供与する」とは、電子対をあげちゃうのではなくて「一緒に使わせてあげる」ぐらいの感じである。 $\text{A} + \text{:B} \rightarrow \text{A}:\text{B}$ のようにルイス酸とルイス塩基は結合するが、これは配位結合が生じると考えればよい。例えば、金属イオンと配位子が錯体を作る反応においては、金属イオンがルイス酸で配位子がルイス塩基となる。ブレンステッドの酸、塩基はこの定義の酸、塩基に含まれることになり(例えば最も単純なブレンステッド酸とブレンステッド塩基の反応 $\text{H} + \text{:OH}^- \rightarrow \text{H}:\text{OH}$ を考えると分かるであろう)、ルイスの酸、塩基の定義はブレンステッドの定義を拡張したものになっている。

固い酸と軟らかい酸、塩基

ルイスの酸には固い酸と軟らかい酸があり、塩基も同様に固い塩基と軟らかい塩基があるということを Pearson が提唱した。詳しくは省略するが、酸又は塩基の原子やイオンのまわりで電子があまり広がっていないものを「固い」と称し、広い範囲に広がっている(電子の軌道がフワフワしている)のを「軟らかい」という。彼は、固い酸は固い塩基と反応しやすく、逆もまたしかりであることを示した。固いもの(下図では小さな軌道)同士、軟らかいもの(大きな軌道)同士が結合すると、電子の軌道の重なりが大きくなるが、硬い軌道と軟らかい軌道が重なったときは重なり割合は(大きな軌道に占める重なり部分の割合は)少ないとして理解できる。



酸化還元反応

電子の授受が行われる反応。電子を放出しやすい物質が還元剤であり、電子を受け取りやすい物質が酸化剤である。例えば $A + ne^- \rightarrow A^n$ のような反応を考えるとAは電子を受け取って還元されたことになる。このような反応が進みやすいかどうかは、標準還元電位(標準酸化還元電位とも言う)で考えることができる。つまり、酸塩基反応の進みやすさを酸解離定数で議論したごとく、酸化還元反応の進みやすさは標準還元電位で予測できる。

これは例えば



のような反応が、左右どちらに進みやすいかを表したものである。標準還元電位 E° が(例えば+1.5Vのように)大きければ①~④のような反応が右へ進みやすく、(例えば-2Vのように)小さければ左に進みやすことを示している。¹

この標準還元電位は、反応式とセットで定義されるものであり、例えば「鉄の標準還元電位」のような言い方は意味がない。「鉄(II)イオンが鉄に還元される反応の標準還元電位」ならOKである。

これを使うと酸化還元反応の予測ができる。例えば、2つの金属M1とM2があり、どちらも+2価の陽イオンになりうとする。例えばM1とM2という2つの金属があつて



M1より、M2の方が酸化されやすい、すなわち陽イオンになりやすいことが分かる。

この時、この反応式を引き算して



標準還元電位から判断するに、この反応式は非常に右に進みやすいことが分かる。

つまり、 $M1^{2+}$ に $M2$ を反応させると速やかに電子が移動し、M1と $M2^{2+}$ を与える。例えば銅イオンに亜鉛を反応させるとよりイオン化傾向の大きな亜鉛がイオンとなり、銅イオンは単体になる。逆に銅に亜鉛イオンを反応させようとしても何も起こらない。

今回の講義をまとめると以下ようになる。

酸塩基反応と酸化還元反応は、それぞれ最も単純な粒子である水素イオン(陽子)と電子のやりとりが行われる最も基本的な反応である。それぞれの反応が左右どちらに進みやすいかは、pKaや標準還元電位から判断することができる。

問題

1. ブレンステッド酸とルイス酸の定義を述べ、実例を挙げよ。
2. いくつかの酸の解離の反応式とその平衡定数の式を書け。pKaはどのように定義されるか。
3. 固い酸と軟らかい酸とは何か。その実例は?
4. 標準還元電位の定義は?
5. 標準還元電位の表から2つの反応式を選び、この2つを組み合わせた反応式が左右どちらに進みやすいかを考えよ。

¹ 熱力学では $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ のような式を習うであろう。 ΔG° は標準ギブスエネルギーと呼ばれ、反応が生じるときの系の(ある条件下での)エネルギー変化を表している。 E° が正であれば ΔG° は負であり、おおざっぱに言ってエネルギーが減少することを示しており、これすなわちその方向(反応式の右方向)に減少がすすむということを表している。