

**3460 : 水溶液中の酸-塩基反応**

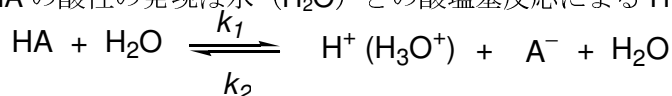
(化合物の酸性の強度の指標である  $pK_a$  についての説明です)

キーポイント : 水溶液中の酸-塩基反応過程には遷移状態がない ;  $pK_a$ ,  $pK_b$  の定義, それらの和が  
14

水溶液中の酸-塩基反応は基本的, 反応過程に遷移状態を持ちません. 理由は, 移動する  $H^+$  は体積が小さいため, 立体障害が無視できるほど小さいことによります. 化学反応のポテンシャルエネルギー曲線の観点からは, **3320** の図 1 の Type D の反応になります.

 $pK_a$  とは

分子 HA の酸性の発現は水 ( $H_2O$ ) との酸塩基反応による  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) の生成によります.



HA は求電子試薬,  $H_2O$  は求核子薬です.

この反応で, 平衡が右に傾くほど,  $H^+$  が多くなるから酸性は強いということになります. 右方向の反応速度を  $v_1$ , 反応速度定数を  $k_1$ , 左方向のそれらを  $v_2$ ,  $k_2$  として, 平衡状態 ( $v_1 = v_2$ ) におけるそれらの比 ( $=K_{eq}$  : 平衡定数) を求めましょう.  $K_{eq}$  は酸の強さを表し, 他の平衡反応の定数と区別するため,  $K_a$  で表します.

$$v_2 = v_1 \Rightarrow k_1 [AH] \cdot [H_2O] = k_2 [A^-] \cdot [H_3O^+] \cdot [H_2O] - [H_3O^+] \Rightarrow k_2 [A^-] \cdot [H_3O^+] \cdot [H_2O]$$

上の式で,  $H_2O$  は  $H_3O^+$  となるため, 少し消費されますが, 溶媒として  $H_2O$  は大量にあるので  $H_2O$  の濃度変化は無視できる ( $[H_2O] - [H_3O^+] \approx [H_2O]$ ) ため, 右式を採用します.  $k_1$ ,  $k_2$  の比を取ります.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow K_a$$

実際の化合物に適用してみると,  $K_a$  値は,  $10^{-50} \sim 10^{10}$  の広範囲の値となります. 酸性は, 小さな値は弱く, 大きな値ほど強いことを意味します.

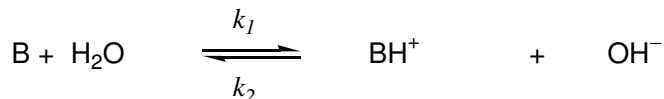
$K_a$  値は広範囲の値となるため利用する上で不便ですので,  $K_a$  の常用対数を取り, 負の符号をつけたものを  $pK_a$  とします. 酸の強さの比較にはこの値を用います.

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

$pK_a$  値の取りうる範囲は,  $-10 \sim 50$  であり, 値が低いものは強酸, 高いものは弱酸です. 代表的な化合物の  $pK_a$  値は次のとおり :  $CH_4$  の H : 48,  $H_2C=CH_2$  の H : 44,  $HC \equiv CH$  : 25,  $H_2O$  : 15.8,  $C_2H_5OH$  : 16,  $C_6H_5OH$  : 9.9,  $CH_3COOH$  : 4.8, HF : 3.2, HCl : -7,  $H_2SO_4$  : -9.8, HI : -10. (概略の数値は覚えておくことをお勧めします.)

 $pK_b$ 

$pK_a$  の定義と同様に, 水 ( $H_2O$ ) と分子 B との酸塩基反応で, 分子の塩基の強さを示す  $pK_b$  が定義することができます.



この場合、B は求核試薬、H<sub>2</sub>O は求電子試薬です。

この平衡反応式で、右に傾くほど B の塩基性は強いこととなります。右方向の反応速度を  $v_1$ 、反応速度定数を  $k_1$ 、左方向のそれらを  $v_2$ 、 $k_2$  として、平衡状態 ( $v_1 = v_2$ ) おけるそれらの比 ( $=K_{eq}$ : 平衡定数) を求めます。  $K_{eq}$  は塩基の強さを表し、他の平衡反応の定数と区別するため、 $K_b$  で表します。

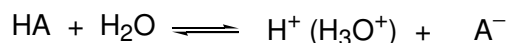
$$v_2 = v_1 \Rightarrow k_1[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = k_2[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \left[ [\text{H}_2\text{O}] - [\text{OH}^-] \right] \cong k_2[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \Rightarrow K_b$$

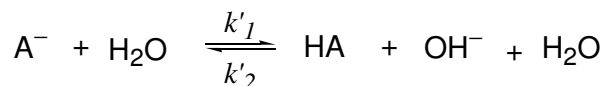
$K_b$  の値は大きいほど塩基性は強くなります。実際の化合物に適用すると、 $K_b$  値のとりうる範囲は大きすぎ不便ですので、 $K_b$  の常用対数を取り負の符号をつけたものを  $pK_b$  とします ( $pK_b = -\log_{10}K_b$ )。  $pK_b$  は低いほど塩基性は強いということになります。

### $pK_a$ と $pK_b$ との関係

水 (H<sub>2</sub>O) と分子 HA との酸塩基反応で生成する A<sup>-</sup> を **共役塩基 (conjugate base)** といいます。



A<sup>-</sup> と水との酸塩基反応は、



で、 $K_b$  は、

$$K_b = K'_{eq} = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

となります。一方、HA の  $K_a$  は、

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

です。  $K_a$  と  $K_b$  の積をとります。

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \text{ (at } 25^\circ\text{C)}$$

$K_a$  と  $K_b$  の積は水のイオン積 (定数値) に等しくなるのです。積の  $-\log_{10}$  をとると、

$$pK_a + pK_b = 14$$

です。すなわち、HA の  $pK_a$  値が与えられれば、その共役塩基の塩基性の強さがわかります。この結果から次の結論が得られる。

強い酸の塩 (または共役塩基) は弱い塩基であり、弱い酸の塩 (または共役塩基) は強い塩基である。 (これは、非常に重要!)