

3470 : 酸の強度を支配する因子

(化合物の酸の強度を支配する因子を取り上げます)

キーポイント： pK_a ；負イオンの水和エネルギーが多きいほど酸の強度は大；イオン半径

酸 (HA) は水溶液では次のような反応が起こっています。HA と H_2O との反応で生成する

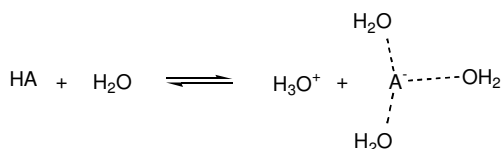


図 1. 水溶液中での酸の解離反応

A⁻イオンは溶媒の水分子と水素結合で水和します。水和によって生成するエネルギー（水和エネルギー）が多きいほど、平衡は右に傾き酸は強いということになります。

ハロゲン化水素の電気陰性度の差（ハロゲンの電気陰性度－水素の電気陰性度）、ハロゲンイオン半径および pK_a 値を表 1 に示します。もちろん、低い値ほど酸性は強くなります。卑近な酸の pK_a 値は、酢酸 (CH_3COOH :4.6)、硫酸 (H_2SO_4 :1.9)、水 (H_2O :14.7) です。

表 1. 水溶液中での HX の pK_a 値

X	電気陰性度の差 ^a	HX の pK_a 値	X ⁻ のイオン半径 ^b
F	1.9	3.2	1.19
Cl	0.9	-8	1.67
Br	0.7	-9	1.82
I	0.4	-10	2.06

^a ポーリングの電気陰性度の差（電気陰性度表 2170）、^b 単位は Å。イオン半径は、イオンの相対的大きさと理解してください。

電気陰性度の差が多きいほど、 $H^{\delta+}-X^{\delta-}$ の分極が多くなり、その分 H^+ として脱離しやすくなると考えがちですが、実際は全く逆になります。フッ化水素 (HF) の酸性度は弱く酢酸よりわずかに強い程度ですが、ヨウ化水素 (HI) は硫酸よりはるかに強く、酸としてはもっとも強いもののひとつです。

一方、イオンの大きさを見るとイオン半径が多くなるほど酸は強くなります。図 1 の A⁻ に水和する分子はイオンが多きいほどその数が多くなると考えるとこの現象は説明できます。