

## 問題 19. 酸と塩基

ブレンステッドとローリーの定義（1923 年）によると，酸塩基反応はプロトン（ $H^+$ ）のドナー（酸）からアクセプター（塩基）への移動と定義される．



フッ化水素（HF）はブレンステッド酸の例であり，アンモニアはブレンステッド塩基の例である．一方，水（ $H_2O$ ）は両性，すなわちブレンステッド酸としてもブレンステッド塩基としても振る舞う．酸塩基反応が平衡にあるとき，その反応式は(1)，(2)のように 2 つの片矢印で結ばれる．HF がプロトンを  $H_2O$  に供与すると， $F^-$  と  $H_3O^+$  がそれぞれ共役塩基，共役酸として生成する．ブレンステッド酸性は酸性度定数により定量的に評価でき，また (a) 共役塩基の安定性にに基づき定性的に評価することもできる．

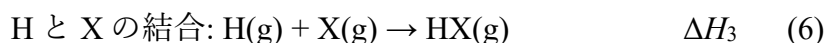
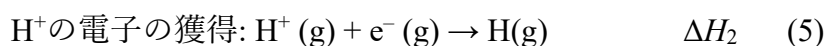
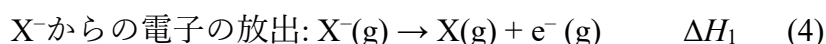
1. 下線部(a)を参考に，以下のブレンステッド酸を酸性度の増加する順に並べ替えよ．



ハロゲン化水素（HX, X = F, Cl, Br, I）のブレンステッド酸性度は，共役塩基（ $X^-$ ）のプロトン化反応に伴う標準エンタルピー変化（ $\Delta H_{HX}$ ）により評価できる．



この反応は 3 段階に分割できる．



ゆえに， $\Delta H_{HX}$  は  $\Delta H_{HX} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  という式により計算される．

2. F のプロトン化反応の熱力学サイクルを描いて， $\Delta H_{HF}$  の絶対値  $|\Delta H_{HF}|$  を  $\text{kJ mol}^{-1}$  単位で計算せよ．必要ならば以下の値を用いよ．

H-F 結合解離エンタルピー:  $567 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; 水素のイオン化エンタルピー:  $1312 \text{ kJ mol}^{-1}$

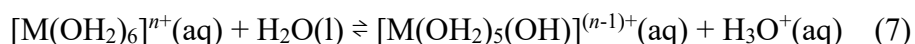
フッ素の電子取得エンタルピー:  $-328 \text{ kJ mol}^{-1}$

3. I のプロトン化反応の熱力学サイクルを描いて， $\Delta H_{HI}$  の絶対値  $|\Delta H_{HI}|$  を  $\text{kJ mol}^{-1}$  単位で計算せよ．必要ならば以下の値を用いよ．

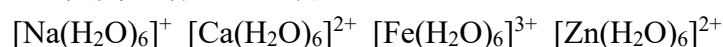
H-I 結合解離エンタルピー:  $298 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; ヨウ素の電子取得エンタルピー:  $-295 \text{ kJ mol}^{-1}$

4. Q2 と Q3 より  $|\Delta H_{\text{HI}}|$  (a)  $\_ |\Delta H_{\text{HF}}|$  であるため、ハロゲン化水素のブレンステッド酸性度は次のような順となる。HF (b)  $\_ \text{HCl}$  (b)  $\_ \text{HBr}$  (b)  $\_ \text{HI}$ . 空白(a), (b)に当てはまる不等号 ('<'か'>') を選べ (訳注: 3 か所の(b)には同じ記号が入る) .

金属イオンは水溶液中で水和を受ける。一般に、金属イオンの第一水和殻 (訳注: 金属原子と直接相互作用している水分子のこと) は 6 個の水分子からなる。水分子の酸素原子が金属イオンに強く配位しているとき、配位水は式(7)に示されるようにプロトンのドナーとしてはたらく。

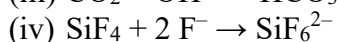
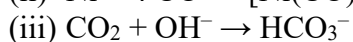
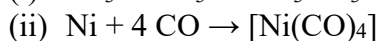


5. 以下のアクア酸を酸性度の増加する順に並べ替えよ。



プロトンが関与しない反応にも適用できるような、より一般化された酸塩基の概念がルイスの定義である。ルイスの定義では、酸塩基反応は電子対のドナー (ルイス塩基) から電子対のアクセプター (ルイス酸) への電子対の授受である。ブレンステッド酸 HA はルイス酸  $\text{H}^+$  とルイス塩基  $\text{A}^-$  の間に形成された錯体であることを踏まえると、全てのブレンステッド酸、ブレンステッド塩基はそれぞれルイス酸性、ルイス塩基性を持つと言える。

6. 以下の反応におけるルイス酸とルイス塩基を答えよ。



7. リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )とホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )はともに 3 個の水素原子を含む酸である。リン酸が三塩基酸として反応するのに対し、ホウ酸は一塩基酸として反応する。ホウ酸と水との反応を考えて、ホウ酸の共役塩基のルイス構造式を描け。(訳注: 一塩基酸は 1 個のみプロトン进行与できるブレンステッド酸のことである。一方、三塩基酸は最大 3 個のプロトン进行与できるブレンステッド酸のことである。)