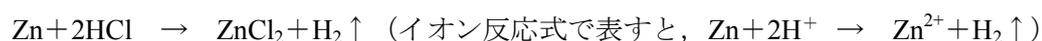


酸・塩基の定義のいろいろ

酸と塩基の性質

酸の水溶液の性質

- ① すっぱい味がする。
- ② 青色リトマス紙を赤色に変える。
- ③ BTB (ブロムチモールブルー) 溶液を黄色に変える。
- ④ 多くの金属 (Mg : マグネシウム, Zn : 亜鉛, Fe : 鉄など) と反応し, 水素を発生。



酸の水溶液が以上の性質をもつのは,

水溶液中にオキソニウムイオン (H_3O^+) が比較的高い濃度で存在するためであり,

このような水溶液を酸性水溶液という。

酸素の「酸」は酸性の「酸」に由来する。

塩酸など酸素原子を含まない酸が発見されるまでは,

「化合物が酸であるための必要条件は酸素が成分元素であること」とされていたからである。

注意

オキソニウムイオン (H_3O^+) は通常 H^+ (水素イオン) と略記される。

水溶液中のイオンで H^+ (水素イオン) 表されているのは,

実はオキソニウムイオン (H_3O^+) であることに注意しよう。

塩基の水溶液

- ① 苦い (渋い) 味がする。
- ② 赤色リトマス紙を青色に変える。
- ③ BTB (ブロムチモールブルー) 溶液を青色に変える。
- ④ 手につけるとヌルヌルする。

塩基の水溶液が以上の性質をもつのは,

水溶液中に OH^- (水酸化物イオン) が比較的高い濃度で存在するためであり,

このような水溶液を塩基性水溶液という。

補足

中学校では塩基性ではなくアルカリ性という表現を使って学習する。

アルカリはアラビア語 (al qily) で、

アル (al) は定冠詞、カリ (qily) はオカヒジキ属の植物を焼いた灰の意味。

植物の灰には Na, K, Ca などの金属元素が含まれており、それに水を加えて溶かすと、NaOH, KOH, Ca(OH)₂ などが溶けた混合液ができる。

したがって、この混合液のもつ性質がアルカリ性ということになる。

しかし、この性質は灰の水溶液に限らず、アンモニア水などにも見られる。

そこで、高校では「アルカリ」ではなく「塩基」(塩のもととなる基をもつもの) を使う。

また、

周期表第1族の金属は、水に溶けると強塩基性を示し、「アルカリ金属元素」と総称される。

ちなみに、アルカリ金属の融点は 100°C より低い。

周期表第2族の Ca, Sr, Ba, Ra は、水に溶けると強塩基性を示すことに加え、融点が 800°C 程度と高いことから、土のように熱に強いアルカリ金属ということで、「アルカリ土類金属元素」と総称される。

さらに、どうでもいいことだが、

アルカリ性食品か酸性食品かは、燃やした食品の灰に水を加え、その液性で判断する。

苦いからアルカリ性食品とか、すっぱいから酸性食品というわけではない。

植物性食品の多くは、その灰にアルカリ金属やアルカリ土類金属が相対的に多く含まれているので、アルカリ性食品である。

肉など動物性食品の多くは、その灰に塩素・リン・硫黄などが相対的に多く含まれているので、酸性食品である。

酸と塩基の定義のいろいろ

酸と塩基の定義にはアレニウスの定義、ブレンステッド・ローリーの定義、ルイスの定義、ウサノヴィッチの定義などがある。

高校で学ぶのは、アレニウスの定義とブレンステッド・ローリーの定義である。

A. アレニウスの酸と塩基の定義

水溶液中で H^+ を放出するものを酸、 OH^- を放出するものを塩基という。

解説

古くは、酸味を示す一群の物質を酸、酸の性質を打ち消す物を塩基と呼び、酸の性質の原因となる成分元素は酸素であると考えられていた（「酸の素」だから酸素）。ところが、1810年にHClの水溶液（塩酸）にも酸の性質があることがわかり、「酸の性質を持たせる成分元素は何か？」について再度検討したところ、酸の性質をもつ物質が共通にもつ元素はどうやら水素元素らしいということになった。しかし、水素元素をもつ物質ならば酸というわけではなかった。つまり、成分元素として水素を含むことは物質が酸であるための必要条件に過ぎなかった。そこで、酸や塩基であるための必要十分条件は何だろう？ってことになり、1887年に「電離説」の提唱者であるスウェーデンの化学者かつ天文学者のアレニウスは酸と塩基を以下のように定義した。

酸：水溶液中で電離して H^+ （水素イオン）を放出する物質

塩基：水溶液中で電離して OH^- （水酸化物イオン）を放出する物質

補足

電離説

電解質水溶液が電流を通すのは、電解質が溶液中で陽イオンと陰イオンに電離し、陽イオンが陰極へ、陰イオンが陽極へ移動するためであるという説。

電解質

水に溶けて、陽イオンと陰イオンに分かれる物質のことをいう。

電解質溶液は電流を通す性質をもつ。

A-1. アレニウスの酸

水溶液中で電離して H^+ （水素イオン）を放出する物質

強酸の場合

HCl が水に溶けるときの電離反応が起こる。



電離

イオン化ともいう。

原子や分子が電子を放出または受け取ることによって、正や負に帯電すること。

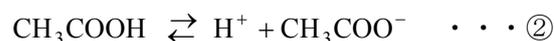
つまり、陽イオンや陰イオンになること。

HCl の水溶液（塩酸）中では、HCl 分子のほとんどが H^+ と Cl^- に電離している。

HCl 分子のように、水に溶けるとほぼ完全に電離する酸を**強酸**という。

弱酸の場合

酢酸（ CH_3COOH ）が水に溶けるときの電離反応が起こる。



\rightleftharpoons は、右向きの反応と左向きの反応が同時に起こっていて、

それらの反応の速さがつり合っていることを、

すなわち見かけ上何の変化も起こっていない状態を表し、

このような状態を平衡状態という。

ちなみに、平衡の衡とは天秤ばかりの棒のことをいい、

平衡とは、それが水平になっている、つまり、つり合っていることをいう。

酢酸（ CH_3COOH ）の水溶液中では、ほとんどの酢酸分子は電離せず、

CH_3COOH のままで存在しており、 H^+ と CH_3COO^- に電離するのはごく一部に過ぎない。

酢酸分子のように、水に溶けてもごく一部しか電離しない酸を**弱酸**という。

電離によって生じた水素イオンの行方

以下の解説は、後述するブレンステッド・ローリーの酸と塩基の定義と関連する。

H^+ は電子不足のため反応性が高く、 H_2O と化合してオキソニウムイオン H_3O^+ になる。



したがって、酸が水に溶けたときに起こる全反応は、

HCl では、

①+③より、



酢酸（ CH_3COOH ）では、

②+③より、

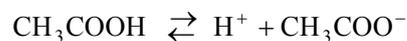


となる。

しかし、化学反応式では、習慣上 H_2O を略することが多く、

④、⑤とせず、①、②のまま、

あるいは、④、⑤の両辺から H_2O を除き、



と表すのがふつうである。

A-2. アレニウスの塩基

水溶液中で電離して OH^- (水酸化物イオン) を放出する物質

強塩基の場合

NaOH が水に溶けるときの電離反応が起こる。



NaOH の水溶液中では、 NaOH のほとんどが Na^+ と OH^- に電離している。

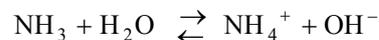
NaOH のように、水に溶けるとほぼ完全に電離する塩基を**強塩基**という。

強塩基に分類されるのは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物である。

弱塩基の場合

NH_3 およびアルカリ金属またはアルカリ土類金属でない金属の水酸化物は弱塩基である。

NH_3 が水に溶けるときの反応が起こる。



イオンが生成することに注目すれば電離反応であり、

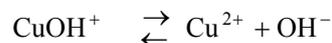
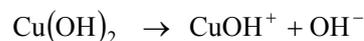
水が分解されることに注目すれば加水分解反応である。

NH_3 は水によく溶けるが、ほとんどが NH_3 のままで存在し、

電離して OH^- を生じるのはごく一部に過ぎない。

このように、水に溶けてもごく一部しか塩基の性質を示さない物質を弱塩基という。

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ が水に溶けると次の反応が起こる。



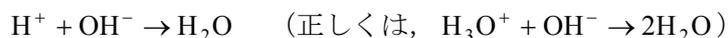
金属の水酸化物の多くはイオン性化合物であり、水に溶けるときは電離するが、

アルカリ金属・アルカリ土類金属を除くと、ほとんど水に溶けないため、

水溶液中に存在する OH^- はごくわずかである。したがって、これも分類上弱塩基となる。

A-3. アレニウスの酸と塩基の中和

酸と塩基が反応すると、酸からの H^+ （正しくは H_3O^+ ）と塩基からの OH^- が反応し、 H_2O を生成する。



つまり酸と塩基が反応し、互いの性質を打ち消し合う。

これを中和という。

B. ブレンステッド・ローリーの酸と塩基の定義

H^+ を与えるのが酸、 H^+ を受け取るのが塩基

解説

アレニウスの酸と塩基の定義は、水溶液にしか適用できないという適用限界があった。そこで、1923年に、デンマークの化学者ブレンステッドとローリーは共同研究ではなく、独立に、酸と塩基定義を拡張し、水溶液以外にも適用できるようにした。

つまり、

陽子 (H^+ , プロトン, 水素の原子核) を相手に与えることができる分子やイオンを酸、逆に陽子を相手から受け取ることができる分子やイオンを塩基と定義した。

したがって、この定義に従えば、酸は陽子供与体であり、塩基は陽子受容体である。

補足

H^+ のまぎらわしさ

陽子は H が電子を放出または奪われ、 H^+ となったものと同一物だから、

電子は記号 e^- を用いて表すように、陽子は H^+ を用いて表す。

オキソニウムイオン H_3O^+ も H^+ と略して表されるので陽子と区別できなければならない。

H^+ と表された物質がオキソニウムイオンなのか陽子なのかの判断は、

水溶液中に安定に存在しているイオンのことをいっていればオキソニウムイオン H_3O^+ 、物質間で授受される物質をいっているのであれば陽子 H^+ である。

B-1. ブレンステッド・ローリーの酸と塩基の例**例 1****HCl (気体) の反応の場合**

ブレンステッド・ローリーの定義に従えば、気体反応についても酸と塩基が定義される。

塩化水素 HCl (気体) とアンモニア NH₃ (気体) が反応すると、塩化アンモニウム NH₄Cl の固体の微粒子が生じ、それに光が当たって散乱すると白煙に見える。

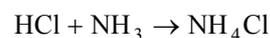


この反応を 2 つの反応に分解すると、



であり、

①+②より、



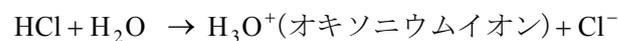
となる。

よって、H⁺の授受から、HCl が酸、NH₃ が塩基であることがわかる。

例 2**HCl が水に溶ける反応の場合**

HCl (塩化水素) の水溶液を塩酸という。

ブレンステッド・ローリーの定義に従えば、塩酸ができる過程も酸と塩基の反応である。

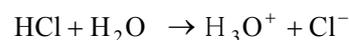


この反応を 2 つの反応に分解すると、



であり、

③+④より、



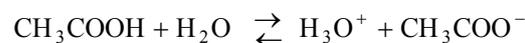
となる。

よって、H⁺の授受から、HCl が酸、H₂O が塩基である。

例 3**酢酸の水溶液の反応の場合 (共役酸と共役塩基)**

酢酸の融点は 16.7°C なので、冬場になると凍って氷のようになるので、純粋な酢酸のことを氷酢酸と呼び、酢酸水溶液と区別する。

酢酸が水に溶けてしばらくすると、



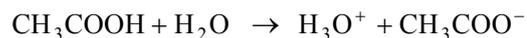
という状態になる。

\rightleftharpoons は右向きの反応と左向きの反応の速さが等しくなった状態を表し、実際に反応は起こっているのだが、見かけの上では、何の反応も起こっていない。これを平衡状態という。

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ を2つの反応に分解すると、



であり、 $\textcircled{5} + \textcircled{6}$ より、



となる。

よって、 H^+ の授受から、 CH_3COOH が酸、 H_2O が塩基である。

一方、その逆反応

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ を2つの反応に分解すると、



であり、 $\textcircled{7} + \textcircled{8}$ より、



となる。

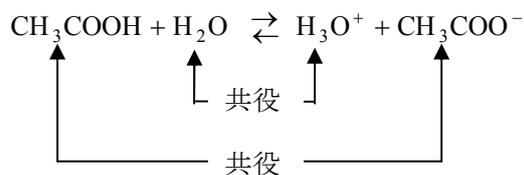
よって、 H^+ の授受から、 H_3O^+ が酸、 CH_3COO^- が塩基である。

また、 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ より、

CH_3COOH と CH_3COO^- は共役の酸と塩基の関係にある。

同様に、 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ より、

H_2O と H_3O^+ は共役の塩基と酸の関係にある。



補足

共役酸と共役塩基

ブレンステッド・ローリーの定義によれば、

酸 HA は水溶液中で水に H^+ を与えオキソニウムイオンを生じる。



上式において、



HA は H_2O に陽子 H^+ を与え、 H_2O は HA から H^+ を受け取ったことになるから、

HA が酸、 H_2O が塩基となる。



H_3O^+ は A^- に H^+ を与え、 A^- は H_3O^+ から H^+ を受け取ったことになるから、

H_3O^+ が酸、 A^- が塩基となる。

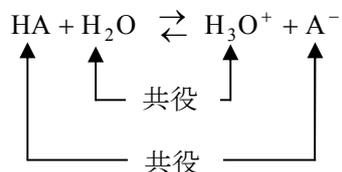
また、

酸 HA が H^+ を放出すると塩基 A^- に、塩基 A^- が H^+ を受け取ると酸 HA に相互変化する。

このように相互に転化し合う関係を共役（きょうやく）というので、

「HA は A^- の共役酸である。」「 A^- は HA の共役塩基である。」という。

同様に、 H_3O^+ は H_2O の共役酸、 H_2O は H_3O^+ の共役塩基である。



例 4

NaOH が水に溶ける反応の場合

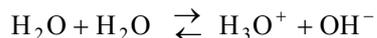
NaOH は、 Na^+ と OH^- からなるイオン結晶であり、これを水に加えると、

Na^+ と OH^- に電離する。



後で詳しく述べるが、

水もごくわずかながら電離し、次のような平衡状態にある。



ここで、 $H_2O + H_2O \leftarrow H_3O^+ + OH^-$ に注目すると、

この反応は、



に分解でき、 H^+ の授受から、

OH^- はブレンステッド・ローリーの定義においても塩基である。

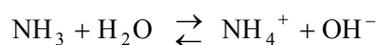
よって、

OH^- をもつ $NaOH$ は塩基である。

例 5

アンモニア NH_3 の水溶液の反応の場合

アンモニア水溶液中では、次の平衡が成立している。



$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ を 2 つの反応に分解すると、



であり、 $\textcircled{9} + \textcircled{10}$ より、



となる。

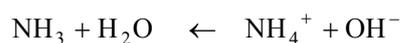
よって、 H^+ の授受から、 NH_3 が塩基、 H_2O が酸である。

一方、その逆反応

$NH_3 + H_2O \leftarrow NH_4^+ + OH^-$ を 2 つの反応に分解すると、



であり、 $\textcircled{11} + \textcircled{12}$ より、



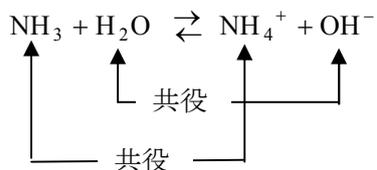
となる。

よって、 H^+ の授受から、 NH_4^+ が酸、 OH^- が塩基である。

また、 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ より、

NH_3 と NH_4^+ は共役の塩基と酸の関係、

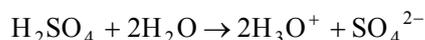
H_2O と OH^- は共役の酸と塩基の関係にある。



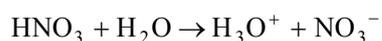
B-2. 酸か塩基かは相対的なものである。

硫酸 H_2SO_4 と硝酸 HNO_3 の混液（混酸）の反応の場合

硫酸が水に溶けるときの反応は、



硝酸が水に溶けるときの反応は、



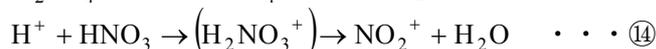
であり、

いずれの場合も硫酸、硝酸が酸、水が塩基としてはたらく。

ところが、混酸では、塩基となる水がほとんど存在しないので、強い方の酸が酸としての、弱い方の酸が塩基としての反応をする。

硫酸と硝酸では、硫酸の方が強い酸なので、

それらの混酸では、硫酸が酸、硝酸が塩基である。



したがって、 $\textcircled{13} + \textcircled{14}$ より、



となる。

このことから、酸であるか塩基であるかは相手次第ということがわかる。

つまり、「酸か塩基か？」や「酸の強弱」は相対的なものである。

このような例は他に、

酢酸と硫酸の混酸

酢酸が塩基、硫酸が酸

アルコールと水

アルコールが塩基、水が酸（といってもほとんど差がないが）

アルコールと強塩基

アルコールが酸、強塩基が塩基

補足

有機化学反応では、有機化合物から H^+ を放出しやすくし、反応性を高める目的で、溶液を塩基性にする場合がよくある。

濃硫酸

硫酸が酸と塩基の両方のはたらきをする。

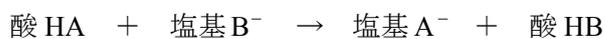


よって、濃硫酸の酸塩基反応は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3\text{H}^+$

B-3. 酸塩基反応の向き

より強い酸 + より強い塩基 → より弱い塩基 + より弱い酸

酸塩基反応が,



ならば,

酸の強さ: HA > HB (HAの方がH⁺を放出しやすい。)

塩基の強さ: B⁻ > A⁻ (B⁻の方がH⁺を受け取りやすい。)

C. ルイスの酸と塩基の定義

電子対を受容するものが酸, 電子対を供与するものが塩基と定義し,

H⁺にしか適用できなかったブレンステッド・ローリーの酸と塩基の定義を,

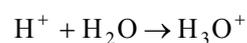
H⁺以外にも適用できるように拡張したのがルイスの酸と塩基である。

この定義に従えば, 錯イオンなど配位結合ができる反応も酸塩基反応に含まれる。

ルイスの酸: 相手から電子対を供与してもらう物質

ルイスの塩基: 相手に電子対を供与する物質

たとえば,



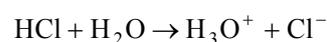
において,

H⁺はH₂Oの電子対(非共有電子対)を供与してもらったから酸,

H₂OはH⁺に電子対(非共有電子対)を供与したから塩基

である。

よって,



においては,

酸H⁺をもつHClも酸である。

よって, ルイスの定義に, ブレンステッド・ローリーの酸・塩基も含まれてしまう。

また, 同様に,



AlCl₃は酸, Cl⁻は塩基である。

D. ウサノヴィッチの酸と塩基の提案

ルイスの定義をさらに拡張し, 電子1個の授受によっても酸と塩基を定義しようと提案。

この提案に従えば, 酸化還元反応も酸塩基反応に含まれてしまうことになる。

現在のところ, 一部の分野以外ではまだ定着していない。

酸と塩基の定義のまとめ

