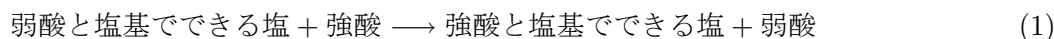


## 強酸による弱酸の遊離

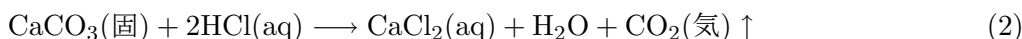
哲猫

2006年10月23日

大切な酸塩基反応 (=プロトン  $H^+$  の授受反応) として、

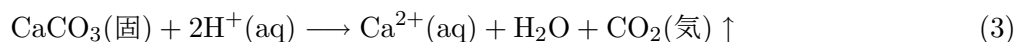


というパターンの反応がある。例えば、炭酸カルシウムに希塩酸を注ぐと



と二酸化炭素が気体となって発生するのは、このパターンの典型的な例である。炭酸カルシウムは弱酸である二酸化炭素と強塩基である水酸化カルシウム  $Ca(OH)_2$  とでできる塩であり、塩酸はもとより強酸であるから、この反応は (1) 式の典型的パターンである訳である。ここで注意しなければならないのは、この反応式の右辺の生成物として、炭酸  $H_2CO_3$  と書いてはいけないということがある。それは、炭酸なるものは、この場合は殆ど生成しないからである (大体に於いて二酸化炭素を水に溶かしても炭酸なるものは殆ど存在しないのであるけれど)。

次に、何が (2) 式の反応の推進力になるかということを考えてみることにする。炭酸カルシウムは水に不溶である固体で、 $Ca^{2+}$  と  $CO_3^{2-}$  でできているイオン性の物質である。そして、希塩酸中では塩化水素分子はほぼ完全に電離しているのだから、これは  $H^+$  (より正確にはオキソニウムイオン  $H_3O^+$ ) の水溶液である。従って、(2) 式は本質的には、イオン反応式

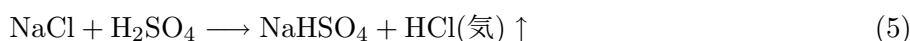


であり、 $Cl^-$  はこの反応には無関係である。固体中にある炭酸イオン  $CO_3^{2-}$  は、弱酸である  $CO_2(H_2O+CO_2)$  から生じた陰イオンであるから、プロトン  $H^+$  との結びつく力が大きい、換言すれば塩基性が大きなイオンである。これは、弱酸というのはそもそもプロトン  $H^+$  を与える力が弱い酸であるから、逆に言えば、弱酸は  $H^+$  とその残りの陰イオンとの結びつきが強い酸ということになり (尤も酸分子自体はイオン結合生成物ではないけれど)、この為弱酸から生じるところの陰イオンはプロトン  $H^+$  との結びつきが強くなるということになるのである (酸  $HA$  の強さが弱いほど、その共役塩基  $A^-$  の塩基性が強くなるということは重要である)。従って、 $CO_3^{2-}$  の塩基性と  $H^+$  の酸性とが、この反応の推進力となる。つまりは、これが (1) 式の中身である。しかし、これだけがこの反応を推進する原動力なのであろうか。(2) 式の反応では、反応物が固体と水溶液で不均一であるのに対して、生成物である  $CaCl_2$  や  $H_2O$  は水溶液中に均一に拡散していく。一般に、反応に於いて、不均一であるものが均一になれば、その反応は起こり易くなる。これは、熱力学の一般原理である。従って、この反応の推進力の1つに均一化があげられる。更にこの反応では、生成物である二酸化炭素が反応系の外に出て行く。一般に閉鎖系に於ける化学反応は可逆反応であり、ある可逆反応を



で示すと、反応物 (A と B) も生成物 (C と D) も反応系内に混在し、平衡状態に達したところで事実上反応は停止することになる。しかし、ここでもしも生成物である D が反応系の外に出ることが可能であれば、(4) 式は右に移動することになる。つまりは、この反応はどんどん進むということになる訳である。よって、(2) 式でも生成物である二酸化炭素が反応系の外に出る、つまりは水溶液から出ていくので、これも反応の推進力になるのである。

以上述べたことが反応の進行を考える上で大切であり、(1) 式のパターンのように見える反応が、実はそうではないということがいくつかある。例えば、塩化ナトリウムに硫酸を働かせると



と塩化水素が発生する。この反応は、(1) 式のパターンのように見えるが、実はそうではない。それは、塩酸 (塩化水素) も硫酸も強酸であり、水溶液中に於ける酸としての強さは同じであるからである (塩酸も硫酸もその酸性は、電離で生じる  $\text{H}_3\text{O}^+$  の酸性ということになるから)。この反応は、塩酸が揮発性であり、硫酸が不揮発性であるから起こるということになっている。つまり、 $\text{HCl}$ (気) が反応系の外に出て行くことが、この反応の推進力になるのである。だから、この反応では加熱すれば塩化水素がそれだけ発生することになる。

(1) 式のパターンで考えると説明がつかない反応の例として、硫酸銅水溶液に硫化水素を通すと、硫化銅が生成するという反応



がある。硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  は極めて弱い酸であり、硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は非常に強い酸であるから、(6) 式の逆反応こそが (1) 式のパターンとなる。しかし、この反応はちゃんと起こる。何故、強酸と弱塩基でできる塩 ( $\text{CuSO}_4$ ) の水溶液に、弱酸 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) を加えると、弱酸と弱塩基でできる塩 ( $\text{CuS}$ ) が生成して、強酸が遊離する形のこの反応が起こるのか。それは、この反応を推進させる要因となるのは、 $\text{CuS}$  が沈殿として反応系の外に出て行くということにある為である。従って、(6) 式を平衡で考えると、この平衡は右に移動することになり、実質的に右向きの反応が進行することになるのである。