

4章－1 電離平衡①

問題

■演習

【1】

解答

問1 ア； $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ イ； $C(1-\alpha)$ ウ； $C\alpha$ エ； $C\alpha$ オ； $\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ カ； $C\alpha^2$

問2 電離度； 1.0×10^{-2} $[\text{H}^+]$ ； $2.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ pH；2.7

解説

問1 酢酸は水溶液中でその一部が電離して(1)式に示す電離平衡となる。このときの電離定数 K_a は(2)式で表される。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots \dots \dots (2)$$

酢酸水溶液の濃度を C [mol/L], 電離度を α とすると, 電離平衡前後の量的関係は以下のように表される。

平衡前	C		
変化量	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$
平衡後	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$ [mol/L]

したがって、次の(3), (4), (5)式が得られる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1-\alpha) \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$[\text{H}^+] = C\alpha \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots (5)$$

(3)～(5)式を(2)式に代入すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots (6)$$

電離度が1に比べてきわめて小さい場合、 $1-\alpha \approx 1$ とすることができる。したがって、電離定数は近似的に以下のように表される。

$$K_a = C\alpha^2 \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots (7)$$

問2 $1 \gg \alpha$ の仮定が成立する場合の電離度 α は、(7)式および $\alpha > 0$ より

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5}}{0.20}} = 1.0 \times 10^{-2}$$

よって、 $1 \gg \alpha$ の仮定は正しいと考えられる。この α の値を用いて $[\text{H}^+]$ および pH を求めると

$$[\text{H}^+] = C\alpha = 0.20 \times (1.0 \times 10^{-2}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-3}) = -\log_{10}2.0 + 3 = -0.30 + 3 = 2.7$$

【2】

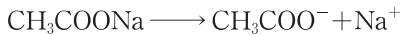
解答

問1 A ; (ケ) B ; (コ) C ; (ナ) D ; (ネ) E ; (エ) F ; (オ) G ; (タ)

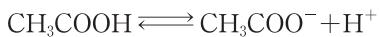
問2 (1) 2.8 (2) 4.6

解説

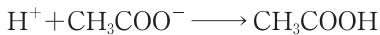
問1 酢酸と酢酸ナトリウムのような、弱酸と弱酸の塩(あるいは弱塩基と弱塩基の塩)の混合溶液を緩衝溶液という。混合溶液中で、酢酸ナトリウムは次のように完全に電離している。



そのため、溶液の $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が大きくなっているので、酢酸の電離平衡は、共通イオン効果によって大きく左に偏っている(つまり、 CH_3COOH の電離はごく微小)。



この溶液に少量の強酸を加えても、次のように加えた H^+ が消費されるため、 $[\text{H}^+]$ はほとんど増加しない。



また、この溶液に少量の強塩基を加えても、次のように加えた OH^- が消費されるため、 $[\text{OH}^-]$ はほとんど増加しない。



このように、緩衝溶液に少量の酸や塩基を加えても、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ および pH はほとんど変化しない。

問2 (1) $C_a \gg [\text{H}^+]$ (すなわち、 $C_a - [\text{H}^+] \approx C_a$)、および $C_a = 0.10 \text{ [mol/L]}$ 、 $C_b = 0 \text{ [mol/L]}$ を⑤式に適用する(⑦式を適用できるのは、「 C_a 、 C_b に対して $[\text{H}^+]$ が無視できる」場合であるので、 $C_b = 0$ のときは⑦式を適用できない)。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+](C_b + [\text{H}^+])}{C_a - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{10^{-4.6} \times 0.10} = 10^{-2.8} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}10^{-2.8} = 2.8$$

(2) $C_a = 0.10 \text{ [mol/L]}$ 、 $C_b = 0.10 \text{ [mol/L]}$ であるから、「 C_a 、 C_b に対して $[\text{H}^+]$ が無視できる」と仮定し、⑦式を適用する。

$$\text{pH} = -\log_{10}10^{-4.6} + \log_{10}\frac{0.10}{0.10} = 4.6$$

※ $\text{pH} = 4.6$ ということは、 $[\text{H}^+] = 10^{-4.6} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$ であるから、「 C_a 、 C_b に対して $[\text{H}^+]$ が無視できる」という仮定は正しいといえる。

《参考》③式、⑤式、⑦式の導出

・③式の導出

混合水溶液における酢酸、および酢酸ナトリウムの濃度を、それぞれ C_a [mol/L], C_b [mol/L] とし、酢酸の電離量を x [mol/L] とおく。水溶液中では、酢酸は一部が電離して電離平衡となり、一方、酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離する。



以上より、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - x$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_b + x$ であるから

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = (C_a - x) + (C_b + x) = C_a + C_b \quad \dots\dots\dots \text{③}$$

CH_3COOH の電離量に関係なく、③式は成り立つ。

・⑤式、⑦式の導出

④式を変形して

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] + C_b - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots \text{④}'$$

③式を変形して

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a + C_b - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

これに④'式を代入して $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ を消去する

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C_a + C_b - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_a + C_b - ([\text{H}^+] + C_b - [\text{OH}^-]) \\ &= C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots \text{③}' \end{aligned}$$

②式に、③'式と④'式を代入すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{([\text{H}^+] + C_b - [\text{OH}^-])[\text{H}^+]}{C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

水溶液が酸性であることを考えると $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ である。よって、 $[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+]$ の近似を用いると、 K_a は次のようにになる。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+](C_b + [\text{H}^+])}{C_a - [\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots \text{⑤}$$

また、 $C_a \gg [\text{H}^+]$, $C_b \gg [\text{H}^+]$ の状況においては、 $C_a - [\text{H}^+] \approx C_a$, $C_b + [\text{H}^+] \approx C_b$ の近似を用いることで、⑤式はさらに次のように表される。

$$K_a = [\text{H}^+] \times \frac{C_b}{C_a}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_b}$$

これを $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ (⑥式) に代入すると

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\left(K_a \times \frac{C_a}{C_b}\right) = -\log_{10}K_a - \log_{10}\frac{C_a}{C_b}$$

$$= -\log_{10}K_a + \log_{10}\frac{C_b}{C_a} \quad \dots\dots\dots \text{⑦}$$

[3]

解答

$$\text{問 1} \quad \text{あ ; } \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad \text{い ; } c\alpha^2 \quad \text{う ; } 1.00 \times 10^{-2} \quad \text{え ; } 0.224$$

問2 (i) 0.200 (ii) 3.97

問3 (i) 4.57 (ii) 4.75

解説

問1 酢酸は水溶液中でその一部が電離して①式に示す電離平衡となる。このときの電離定数 K_a は※式で表される。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.70 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots \ast$$

酢酸水溶液の濃度を c [mol/L], 電離度を α とすると, 電離平衡前後の量的関係は以下のように表される。



平衡前	c		
变化量	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$
平衡後	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

[mol/L]

これらの濃度を※式に代入すると

電離度が1に比べてきわめて小さい場合、 $1-\alpha \approx 1$ とすることができる。したがって、電離定数は近似的に以下のように表される。

$$K_a = c \alpha^2 \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$c=0.270$ [mol/L], $c=5.40 \times 10^{-4}$ [mol/L] のそれぞれについて電離度を求める

$$c=0.270 \text{ [mol/L]} \text{ のとき} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2.70 \times 10^{-5}}{0.270}} = \sqrt{1.00 \times 10^{-4}} = 1.00 \times 10^{-2}$$

$$c=5.40 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]} \text{ のとき} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2.70 \times 10^{-5}}{5.40 \times 10^{-4}}} = \sqrt{5.00 \times 10^{-2}} = 0.224$$

この計算結果から、 $c=0.270$ [mol/L] のときは $1 \gg \alpha$ の仮定は正しいといえる。しかし、 $c=5.40 \times 10^{-4}$ [mol/L] のときは $1 \gg \alpha$ の仮定に矛盾するので、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似してはならず。したがって③式を用いてはならなかつた(問2で電離度 α を正しく求める)。

問2 (i) ②式を使って電離度 α を求める。

$$2.70 \times 10^{-5} = \frac{5.40 \times 10^{-4} \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \therefore (4\alpha + 1)(5\alpha - 1) = 0$$

$\alpha > 0$ より

$\alpha = 0.200$

(ii) $[H^+] = c\alpha$ より

$$[H^+] = c\alpha = (5.40 \times 10^{-4}) \times 0.200 = 1.08 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$$\begin{aligned}\therefore pH &= -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(1.08 \times 10^{-4}) = -\log_{10}(2^2 \times 3^3 \times 10^{-6}) \\ &= -2\log_{10}2 - 3\log_{10}3 + 6 = 3.967\end{aligned}$$

問3 (i) 用意された酢酸、および滴下した水酸化ナトリウムの物質量は

$$\text{CH}_3\text{COOH} ; 0.270 \times \frac{10.0}{1000} = 2.70 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$\text{NaOH} ; 0.270 \times \frac{5.00}{1000} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	CH_3COOH	+	$\text{NaOH} \rightleftharpoons$	CH_3COONa	+	H_2O
反応前	2.70×10^{-3}			1.35×10^{-3}		
変化量	-1.35×10^{-3}			-1.35×10^{-3}	$+1.35 \times 10^{-3}$	$+1.35 \times 10^{-3}$
滴下後	1.35×10^{-3}			0	1.35×10^{-3}	1.35×10^{-3}

つまり、滴下後の水溶液には、 CH_3COOH と CH_3COO^- を等物質量含んでいるので、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ の緩衝溶液である。※式を利用すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}^+] = 2.70 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\begin{aligned}\therefore pH &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.70 \times 10^{-5}) = -\log_{10}(3^3 \times 10^{-6}) = -3\log_{10}3 + 6 \\ &= 4.569\end{aligned}$$

(ii) 計算を簡単にするために、水酸化ナトリウム水溶液を 6.00 mL 滴下した場合を考える。

用意された酢酸、および滴下した水酸化ナトリウムの物質量は

$$\text{CH}_3\text{COOH} ; 2.70 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$\text{NaOH} ; 0.270 \times \frac{6.00}{1000} = 1.62 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	CH_3COOH	+	$\text{NaOH} \longrightarrow$	CH_3COONa	+	H_2O
反応前	2.70×10^{-3}			1.62×10^{-3}		
変化量	-1.62×10^{-3}			-1.62×10^{-3}	$+1.62 \times 10^{-3}$	$+1.62 \times 10^{-3}$
滴下後	1.08×10^{-3}			0	1.62×10^{-3}	1.62×10^{-3}

滴下後の水溶液における CH_3COOH と CH_3COO^- の濃度比は、物質量比に等しいので

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1.62 \times 10^{-3}}{1.08 \times 10^{-3}} = 1.50$$

よって、※式を利用すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.50 \times [\text{H}^+] = 2.70 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.80 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\begin{aligned}\therefore pH &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.80 \times 10^{-5}) = -\log_{10}(2 \times 3^2 \times 10^{-6}) \\ &= -\log_{10}2 - 2\log_{10}3 + 6 = 4.745\end{aligned}$$

この結果から、緩衝溶液に少量の強塩基を加えても pH はほとんど変化しないとわかる。

添削課題

解答

問1 3

問2 (1) ; 3.0×10^{-2} (2) ; 3.0 (3) ; 4.6

解説

- 問1 1 NH_3 を取り除くと、 NH_3 生成の方向へ平衡が移動するので、右へ移動する(正)。
2 N_2 を添加すると、 N_2 減少の方向へ平衡が移動するので、右へ移動する(正)。
3 触媒を添加しても、平衡は移動しない(誤)。
4 減圧すると、気体の総分子数を増加させる方向へ平衡が移動するので、左へ移動する(正)。
5 加熱すると、吸熱反応の方向へ平衡が移動するので、左へ移動する(正)。

問2 酢酸の濃度を c [mol/L]、電離度を α とすると、電離平衡前後の量的関係は以下のように表される。

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$			
平衡前	c		
変化量	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$
平衡後	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

[mol/L]

(1) 電離定数より

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha}{1-\alpha} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

電離度 α が 1 に比べて著しく小さいと仮定*すると、 $1-\alpha \approx 1$ と近似できるので

$$c\alpha^2 = 2.7 \times 10^{-5}$$

ここに $c=3.0 \times 10^{-2}$ [mol/L] を代入して計算すると

$$\alpha = 3.0 \times 10^{-2}$$

*近似によって求めた電離度が十分に 1 より小さいため、仮定は正しく、近似してもよかったです
ことがわかる。

(2) $[\text{H}^+] = c\alpha$ より

$$[\text{H}^+] = c\alpha = (3.0 \times 10^{-2}) \times (3.0 \times 10^{-2}) = 9.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(9.0 \times 10^{-4}) = -2\log_{10}3.0 + 4 = -2 \times 0.48 + 4 = 3.04$$

(3) 以下の①、②を考慮すると、ここでは $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ とみなしてよい。

① 同濃度(3.0×10^{-2} mol/L)の酢酸と酢酸ナトリウム水溶液を同体積ずつ混合すると、濃度はともに半分(1.5×10^{-2} mol/L)になる。

② 酢酸はその一部が電離する($\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$)が、酢酸ナトリウムの完全電離($\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$)によって混合溶液中の CH_3COO^- が増加すると酢酸の電離平衡は左に移動して電離が抑制されてしまう。

これより、電離定数の式は

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}^+] = 2.7 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.7 \times 10^{-5}) = -3\log_{10}3.0 + 6 = -3 \times 0.48 + 6 = 4.56$$

4章-2 総合演習・無機

問題

■演習

【1】

解答

問1 ア；イオン化エネルギー イ；自由電子 ウ；体心 エ；面心 オ；2
カ；4 キ；12 ク；同素体

問2 $a = \frac{4}{3}\sqrt{3}r$, $b = 2\sqrt{2}r$

問3 $\frac{4}{9}\sqrt{6}$ 倍

問4 強度を高めたもの；鋼 原子半径の最大値； $(\sqrt{2}-1)r$

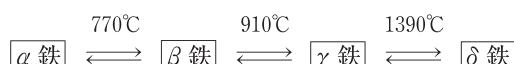
問5 ダイヤモンドと黒鉛，斜方硫黄と単斜硫黄，黄リンと赤リンなど

解説

問1 金属の原子は、イオン化エネルギーが小さいので価電子を放出して陽イオンになりやすい。そのため、放出された価電子は特定の原子に固定されず、すべての原子に共有されることで、結晶内を自由に動き回ることができる。このような電子を自由電子という。代表的な金属結晶格子には、単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造などがある。

単位格子に含まれる原子数	隣接する原子数	原子半径 (単位格子の1辺を a とする)	充填率 [%]
単純立方格子	1個	6個	$\frac{\pi}{6} \times 100 \approx 52\%$
体心立方格子	2個	8個	$\frac{\sqrt{3}}{8}\pi \times 100 \approx 68\%$
面心立方格子	4個	12個	$\frac{\sqrt{2}}{6}\pi \times 100 \approx 74\%$
六方最密構造	2個	12個	$\frac{\sqrt{2}}{6}\pi \times 100 \approx 74\%$

鉄原子の結晶構造は、温度や圧力の条件によって相転移する。鉄には結晶構造や結合様式の異なる α , β , γ , δ の4種類の同素体が存在する。 α , β , δ 鉄は体心立方格子、 γ 鉄は面心立方格子である。



問2 α 鉄(体心立方格子)では、単位格子の体対角線上で原子が接しているので

$$4r = \sqrt{3}a$$

$$\therefore a = \frac{4\sqrt{3}}{3}r$$

γ 鉄(面心立方格子)では、単位格子の面の対角線上で原子が接しているので

$$4r = \sqrt{2}b$$

$$\therefore b = 2\sqrt{2}r$$

問3 α 鉄(体心立方格子)の単位格子の体積は $\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}r\right)^3$, γ 鉄(面心立方格子)のそれは

$(2\sqrt{2}r)^3$ である。また、鉄の原子量を M , アボガドロ数を N_A , α 鉄の単位格子の質量を x , γ 鉄の単位格子の質量を y とする。 α 鉄の単位格子には鉄原子 2 個分, γ 鉄の単位格子には 4 個分含まれるので

$$M : N_A = x : 2 \quad \therefore x = \frac{2M}{N_A}$$

$$M : N_A = y : 4 \quad \therefore y = \frac{4M}{N_A}$$

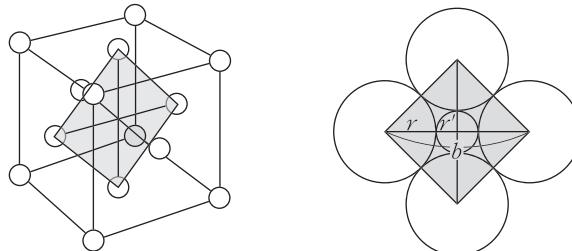
よって、 α 鉄と γ 鉄の密度をそれぞれ d_α , d_γ とすると

$$d_\alpha = \frac{\frac{2M}{N_A}}{\left(\frac{4}{3}\sqrt{3}r\right)^3}, \quad d_\gamma = \frac{\frac{4M}{N_A}}{(2\sqrt{2}r)^3}$$

$$\therefore \frac{d_\gamma}{d_\alpha} = \frac{4}{9}\sqrt{6}$$

問4 鉄の製錬により得られる炭素分を数%含むものを銑鉄という。銑鉄は不純物による凝固点降下によって、融点が低く、成形しやすい。それに対し、転炉で O_2 によって炭素を除去し、2 %以下にしたもの鋼という。

原子半径 r の面心立方格子の中心の隙間に入ることのできる原子の半径を r' とすると



$$r + r' = \frac{b}{2} = \frac{2\sqrt{2}r}{2} = \sqrt{2}r$$

$$\therefore r' = (\sqrt{2} - 1)r$$

【2】

解答

- (ア) ; ZnS (イ) ; 閃亜鉛鉱 (ウ) ; Si (エ) ; 28.1 (オ) ; Ar
 (カ) ; 0.295 (キ) ; 0.227

解説

(ア)～(ウ) Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} を含む水溶液にアンモニア水を多量に加えると, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿が生成する。そのろ液に硫化水素を通じると, ZnS の白色沈殿が生成する。 ZnS の結晶構造は, 閃亜鉛鉱型である。閃亜鉛鉱型の結晶構造は, 陽イオンと陰イオンを单一の原子に置き換えると, ダイヤモンド型の結晶構造となる。

(エ) 高純度のケイ素の単体は, 良導体と絶縁体の中間的な性質をもつ半導体となる。これにホウ素 B を微量添加することによって P 型半導体になり, ヒ素 As を微量添加することによって N 型半導体になる。ケイ素はダイヤモンド型の結晶構造を示すので, 単位格子中に 8 個の Si 原子を含む。よって, ケイ素の原子量を M , 単位格子の質量を x すると

$$M : 6.02 \times 10^{23} = x : 8$$

$$\therefore x = \frac{8M}{6.02 \times 10^{23}}$$

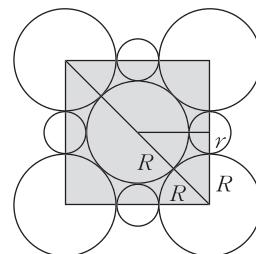
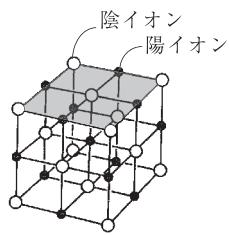
$$\text{密度} = \frac{\text{質量}}{\text{体積}} \text{より}$$

$$2.33 = \frac{\frac{8M}{6.02 \times 10^{23}}}{0.160 \times 10^{-21}}$$

$$\therefore M = 28.05$$

(オ) 第 1 イオン化エネルギーが大きいほど, 1 個の陽イオンになりにくく。第 3 周期の元素の中で, 最も第 1 イオン化エネルギーが大きいのは, 希ガスの Ar である。

(カ) NaCl 型の結晶格子において, 陰イオンどうしが接し, かつ, 陽イオンが周囲のすべての陰イオンに接するように位置している場合を考える(この場合, 陰イオンどうしが接しているので, 静電気的な反発力が働くため, 結晶としては安定に存在できない。このような陽イオンと陰イオンの半径の関係を, 限界半径比という)。



陽イオンの半径を r , 陰イオンの半径を R とすると

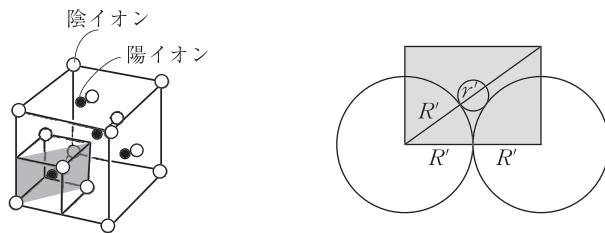
$$(R+r) : 2R = 1 : \sqrt{2}$$

$$\therefore r = (\sqrt{2} - 1)R$$

以上より

$$\frac{r}{r+R} = \frac{(\sqrt{2}-1)R}{(\sqrt{2}-1)R+R} = \frac{2-\sqrt{2}}{2} = 0.295$$

(キ) 陰イオンが正四面体の頂点に存在し、その中心に陽イオンが存在しているイオン結晶としては、ZnS型(閃亜鉛鉱型)イオン結晶の単位格子の $\frac{1}{8}$ の立方体を考えればよい(この構造でも、同様に陰イオンどうしが接し、陽イオンが周囲のすべての陰イオンに接している限界半径比を考える)。



陽イオンの半径を r' 、陰イオンの半径を R' とすると

$$2R' : 2(R'+r') = \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$\therefore r' = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})R'}{\sqrt{2}}$$

以上より

$$\frac{r'}{R'} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})R'}{\sqrt{2}R'} = \frac{(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{\sqrt{2}} = 0.2269$$

【3】

解答

- 問1 A ; ステンレス鋼 B ; 黄銅（真鍮） C ; ジュラルミン
- 問2 ア ; テルミット反応 イ ; 還元 ウ ; 両性 エ ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$
オ ; 不動態 カ ; ミョウバン キ ; 複塙 ク ; 面心立方
ケ ; 12 コ ; 1
- 問3 (a) ; $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$
(b) ; $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
(c) ; $2\text{Al} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$
- 問4 1.4
- 問5 1.2

解説

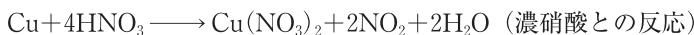
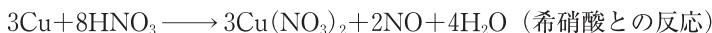
問1～問3 (1) ステンレス鋼(合金A)は、FeにCrやNiを添加させた合金であり、Feよりも不動態を形成しやすいCrやNiの特性によって、ち密で安定な酸化被膜を生じることで錆びにくいという特性をもつ。18-ステンレス(Cr 18%)や、18-8-ステンレス(Cr 18%, Ni 8%)などがある。

鉄は、湿った空气中で酸化され、水酸化鉄(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となる。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は水溶液中の酸素によって容易に酸化され、赤褐色の水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変化する。

また、Alの単体は非常に化学的に活発であり、酸素と結びつきやすく、非常に還元性が強い。そのため、Alと酸化鉄(III) Fe_2O_3 の混合物(テルミット)に点火すると、融解したFeが遊離する。これは、Alの燃焼で3000°C以上の高温が得られるからであり(燃焼熱は金属中で最大)、レールの溶接などに利用されている。



黄銅(真鍮)(合金B)は、CuとZnとの合金(Znを30～40%含む)である。適当な硬さをもち、加工性がよく機械的強度も大きい。機械部品や金管楽器に利用される。Znは酸とともに強塩基とも反応する両性元素である。一方、Cuはイオン化傾向がHよりも小さいので希酸とは反応せず、酸化力のある酸にしか溶解しない。



Cu^{2+} に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿を生じる。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を加熱すると、脱水して黒色の酸化銅(II) CuO になる。一般に、銅の酸化物としては CuO が安定であるが、1000°C以上の高温に熱すると、分解して赤色の酸化銅(I) Cu_2O を生成する。フェーリング液に還元剤であるアルデヒドを加えると、フェーリング液が還元されて Cu_2O の赤色沈殿が生じる。

ジュラルミン(合金C)は、Alを主成分としCuを4%、MgとMnを0.5%ずつえた合金である。軽くて機械的強度が大きいので、航空機の機体や自動車部品などに用いられている。アルミニウムも両性元素であるので、希酸や強塩基の水溶液に水素 H_2 を発生しながら

溶ける。



しかし、濃硝酸のような酸化力のある酸には、表面にち密な酸化被膜を形成して不動態となるため、溶解しない。

硫酸カリウムアルミニウム十二水和物 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ はミョウバンといい、2種類以上の塩からなる塩(複塩)である。

- (2) パラジウム Pd の結晶格子は、図1より面心立方格子である。よって、1個のPd原子は12個のPd原子と隣接している(配位数)。6個のPd原子に囲まれた空間を八面体間隙という。八面体間隙は、結晶格子中に存在する八面体間隙は

$$\frac{1}{4} \times 12 + 1 \times 1 = 4 \text{[個分]}$$

面心立方格子の単位格子に含まれるPd原子は

$$\frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 4 \text{[個分]}$$

よって、八面体間隙とPd原子は同数である。よって、八面体間隙に吸蔵されるH原子は、Pd原子1molにつき、H原子1molである。

- 問4 Hの原子半径を r_{H} とすると、Pdの原子半径 r_{Pd} は

$$r_{\text{Pd}} = 3.5r_{\text{H}} \quad \boxed{1}$$

図2において、三平方の定理より

$$2(r_{\text{Pd}} + r_{\text{L}}) : 4r_{\text{Pd}} = 1 : \sqrt{2}$$

$$\therefore r_{\text{L}} = (\sqrt{2} - 1)r_{\text{Pd}} \quad \boxed{2}$$

①、②より

$$r_{\text{L}} = (\sqrt{2} - 1) \times 3.5r_{\text{H}} = 1.4r_{\text{H}}$$

$$\therefore \frac{r_{\text{L}}}{r_{\text{H}}} = 1.4$$

- 問5 Pd原子の物質量と、吸蔵されるH原子の物質量は等しい。 H_2 1 mol から H原子 2 mol 生じることに注意すると、取り込まれた H_2 は

$$\frac{10.6}{106} \times \frac{1}{2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{[mol]}$$

求める体積を V [L] とすると、気体の状態方程式より

$$V = \frac{5.0 \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{1.0 \times 10^5} = 1.245 \text{[L]}$$

5章-1 電離平衡②

問題

■演習

【1】

解答

問1 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

問2 $\frac{K_w}{K_a}$

問3 ア; OH^- イ; Na^+

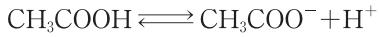
問4 $\sqrt{\frac{K_a \times K_w}{x}}$

問5 $-\frac{1}{2}(\log_{10}K_a + \log_{10}K_w - \log_{10}x)$

問6 8.37

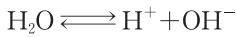
解説

問1 酢酸は次のように電離して電離平衡となり、電離定数 K_a は次式で表される。



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

水もわずかではあるが次のように電離して H^+ , OH^- を生成し、電離平衡となる。



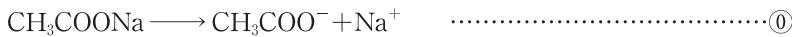
$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

水の電離はごくわずかであるため、 $[\text{H}_2\text{O}]$ はつねに一定と見なせるので、定数 $K'[\text{H}_2\text{O}]$ を K_w とおく(これを水のイオン積という)。

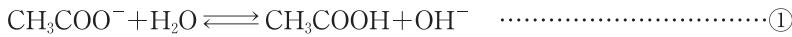
$$K_w = K'[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

25°C では $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] である。

問2, 問3 酢酸ナトリウムを水に溶かすと、完全電離して、酢酸イオンが多量に生成する。



酢酸は弱酸であるため、酢酸イオンの一部は水と加水分解する。



この加水分解反応における平衡定数 K は次のように表される。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

この式に $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ を乗じ、 K を K_a および K_w を用いて表すと、次のようなになる。

$$K = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \times [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{1}{K_a} \times K_w$$

また、 $[H_2O]$ はほとんど一定であるので、定数に含めて考えることができる。そこで K を表す式を次のように変形し、新たな定数 K_h (これを加水分解定数という)として表す。

CH_3COONa 水溶液中では、水の電離($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)により生じる OH^- は、①式の反応により生じる OH^- に比べるとごくわずかであるので、①式より

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq [\text{OH}^-] \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

また、水溶液中の CH_3COONa は完全電離していること、および①式の平衡は大きく左に傾いていることから、②式より

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq [\text{Na}^+] \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

問4、問5 CH_3COONa の濃度を x [mol/L] とすると、 CH_3COONa の完全電離によって生じる CH_3COO^- の濃度も x [mol/L] となる。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq x$$

これと②式, ③式, および $[\text{OH}^-] > 0$ を考慮すると

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \div \frac{[\text{OH}^-]^2}{x}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w x}{K_a}}$$

これを水のイオン積に代入すると

$$K_w = [H^+] [OH^-] = [H^+] \sqrt{\frac{K_w x}{K_a}}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{x}}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{x}} = -\frac{1}{2}(\log_{10} K_a + \log_{10} K_w - \log_{10} x) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

問6 $x=1.00 \times 10^{-2}$ [mol/L], $K_a=1.80 \times 10^{-5}$ [mol/L], $K_w=1.00 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] を⑤式に代入すると

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}\{\log_{10}(1.80 \times 10^{-5}) + \log_{10}(1.00 \times 10^{-14}) - \log_{10}(1.00 \times 10^{-2})\}$$

$$= -\frac{1}{2} \{ \log_{10}(2 \times 3^2 \times 10^{-6}) - 14 + 2 \} = -\frac{1}{2} (\log_{10}2 + 2\log_{10}3 - 18) = 8.37$$

【2】

解答

- 問 1 ア ; $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ イ ; $c(1-\alpha)$ ウ ; $c\alpha$ エ ; $c\alpha$ オ ; $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ カ ; $c\alpha^2$

問 2 中和反応式 ; $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
酢酸の濃度 ; 0.30mol/L

問 3 3.0×10^{-5}

問 4 2.5

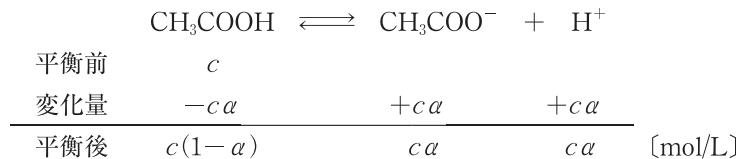
問 5 8.8

解説

- 問1 酢酸の電離平衡の様子、および電離定数 K_a は(1)式、(2)式で表される。



酢酸水溶液の濃度を c [mol/L], 電離度を α とすると, 電離平衡前後の量的関係は以下のように表される。



したがって、次の(3), (4), (5)式が得られる。

(3)～(5)式を(2)式に代入すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \text{ [mol/L]} \quad \dots \dots \dots (6)$$

電離度が1に比べてきわめて小さい場合、 $1-\alpha \doteq 1$ とすることができる。したがって、電離定数は近似的に以下のように表される。

- ## 問2 中和滴定の結果より

$$c \times \frac{10}{1000} \times 1 = 0.20 \times \frac{15}{1000} \times 1 \quad \therefore c = 0.30 \text{ [mol/L]}$$

- 問3 (7)式より

$$K_a = c \alpha^2 = 0.30 \times (1.00 \times 10^{-2})^2 = 3.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

- 問4 (5)式より

$$[\text{H}^+] = c\alpha = 0.30 \times 1.00 \times 10^{-2} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-3}) = -\log_{10}3.0 + 3 = -0.48 + 3 = 2.52$$

問5 中和点において、反応液は酢酸ナトリウム水溶液となっている。



この反応式より、酢酸ナトリウムの物質量は、滴下した水酸化ナトリウムの物質量に等しい。

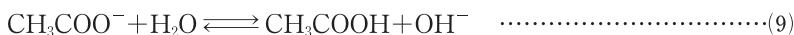
$$0.20 \times \frac{15}{1000} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

反応液の体積*は $25(=15+10)$ mL であるから、酢酸ナトリウムの濃度は

$$3.0 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{25} = 0.12 \text{ [mol/L]}$$

*中和で生じた水の体積はごくわずかであるので無視してよい。

次に、中和点のpHを求める。酢酸ナトリウムは完全電離して、酢酸イオンが生成する。そして、酢酸イオンの一部は水と加水分解する。



(9)式の反応における平衡定数 K は、 K_a および K_w を用いて表すと、次のようなになる。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{K_w}{K_a}$$

$$\therefore \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

CH_3COONa 水溶液中では、 H_2O の電離($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)により生じる OH^- は、(9)式の反応により生じる OH^- に比べると極小であるので、(9)式より

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq [\text{OH}^-] \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

(10), (11)式, および $[\text{OH}^-] > 0$ より

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \div \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times K_w}{K_a}}$$

これを水のイオン積に代入すると

$$K_w = [H^+] [OH^-] = [H^+] \sqrt{\frac{[CH_3COO^-] \times K_w}{K_a}}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}} \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

ところで、水溶液中の CH_3COONa は完全電離していること((8)式)、および(9)式の平衡は大きく左に傾いていることから、水溶液中の酢酸イオン濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、先に求めた酢酸ナトリウムの濃度に等しいとみなしてよく、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0.12 \text{ [mol/L]}$ である。また、 $K_a = 3.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$ (問3)、 $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ [mol}^2/\text{L}^2]$ であるから、これらを(12)式に代入する。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}} = \sqrt{\frac{3.0 \times 10^{-5} \times 1.00 \times 10^{-14}}{0.12}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-17}}{4}} = \frac{10^{-8.5}}{2}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\frac{10^{-8.5}}{2} = 8.5 + \log_{10}2 = 8.80$$

【3】

解答

問1 2.5

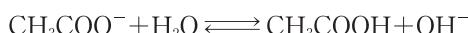
問2 (ア)

問3 酢酸；0.10mol/L, 酢酸ナトリウム；0.10mol/L

問4 4,6

問5 (イ) 理由：水酸化ナトリウムの電離によって生じる水酸化物イオンが酢酸と反応して消費されるため。

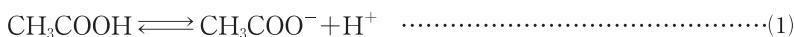
問6 (ウ) 理由; 中和によって生じた酢酸ナトリウムから生じる酢酸イオンの一部が次のように加水分解を起こし、水酸化物イオンを生じるため。



間7 (ウ)

解説

問1 酢酸の電離平衡の様子、および電離定数 K_a は(1)式、(2)式で表される。



酢酸水溶液の濃度を c [mol/L]、電離度を α とすると、電離平衡時の濃度は

(3)～(5)式を(2)式に代入すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)} \quad \dots(6)$$

電離度が1に比べてきわめて小さい場合、 $1-\alpha \approx 1$ とすることができる。したがって、電離定数は近似的に以下のように表される。

$$K_a = c \alpha^2 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]} \quad \therefore \quad \alpha = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{c}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

(5)式, (7)式より

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{c}} = \sqrt{2.8 \times 10^{-5}c} = \sqrt{2.8 \times 10^{-5} \times 0.40} = \sqrt{2.8 \times 2^2 \times 10^{-6}}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\sqrt{2.8 \times 2^2 \times 10^{-6}} = -\frac{1}{2}\{\log_{10}(2.8 \times 2^2 \times 10^{-6})\}$$

$$= -\frac{1}{2}(\log_{10}2.8 + 2\log_{10}2 - 6) = 2.475$$

問2 酢酸は弱酸であり、水酸化ナトリウムは強塩基である。酢酸と水酸化ナトリウムの中和の反応式は次のとおりである。



中和反応で生じた塩には、酸のHや塩基のOHは残っていないので、正塩である。

※正塩、酸性塩、塩基性塩は、塩の組成を区別するための形式的な分類法である。それぞれの塩の水溶液の性質とは必ずしも一致しないので注意する必要がある。

問3 用意された酢酸、および滴下した水酸化ナトリウムの物質量は

$$\text{CH}_3\text{COOH} ; 0.40 \times \frac{50.0}{1000} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{NaOH} ; 0.20 \times \frac{50.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	CH_3COOH	+	NaOH	→	CH_3COONa	+	H_2O	
反応前	2.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}					
変化量	-1.0×10^{-2}		-1.0×10^{-2}		$+1.0 \times 10^{-2}$		$+1.0 \times 10^{-2}$	
滴下後	1.0×10^{-2}		0		1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}	[mol]

(a)の水溶液の体積*は100.0(=50.0+50.0)mLであるから、酢酸と酢酸ナトリウムの濃度は

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{100.0} = 0.10 \text{ [mol/L]}$$

*中和で生じた水の体積はごくわずかであるので無視してよい。

問4 (a)の水溶液には、 CH_3COOH と CH_3COO^- を等物質量含んでいるので、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ の緩衝溶液である。(2)式を利用すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}^+] = 2.8 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.8 \times 10^{-5}) = -\log_{10}2.8 + 5 = 4.55$$

問5 計算を簡単にするために、水酸化ナトリウム水溶液を60.0mL滴下した場合を考える。

用意された酢酸、および滴下した水酸化ナトリウムの物質量は

$$\text{CH}_3\text{COOH} ; 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{NaOH} ; 0.20 \times \frac{60.0}{1000} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	CH_3COOH	+	NaOH	→	CH_3COONa	+	H_2O	
反応前	2.0×10^{-2}		1.2×10^{-2}					
変化量	-1.2×10^{-2}		-1.2×10^{-2}		$+1.2 \times 10^{-2}$		$+1.2 \times 10^{-2}$	
滴下後	8.0×10^{-3}		0		1.2×10^{-2}		1.2×10^{-2}	[mol]

滴下後の水溶液における CH_3COOH と CH_3COO^- の濃度比は、物質量比に等しいので

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1.2 \times 10^{-2}}{8.0 \times 10^{-3}} = \frac{3}{2}$$

よって、(2)式を利用すると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{3}{2} \times [\text{H}^+] = 2.8 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore [H^+] = 2.8 \times 10^{-5} \times \frac{2}{3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\left(2.8 \times 10^{-5} \times \frac{2}{3}\right) = -\log_{10}2.8 + 5 - \log_{10}2 + \log_{10}3 = 4.73$$

問6 (c)の水溶液は、酢酸ナトリウム水溶液となっている。酢酸ナトリウムは、弱酸と強塩基からなる塩であるから、その加水分解により、水溶液は塩基性($\text{pH} > 7$)を示す。

問7 中和点の液性は弱塩基性となるので、指示薬としてはフェノールフタレンを用いるのが適当である。

《参考》(c)の水溶液の pH 計算

(c)の水溶液は、ちょうど中和点に達したときのものであるから、酢酸ナトリウム水溶液そのものとなっている。その物質量は、用意した酢酸の物質量に等しい。

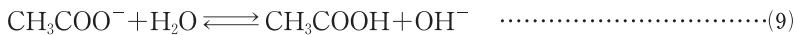
$$0.40 \times \frac{50.0}{1000} \times 1 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

また、中和点に達したときに滴下した水酸化ナトリウム水溶液は100.0mLである。よって、反応液の体積^{*}は $150(=50.0+100.0)\text{mL}$ であるから、酢酸ナトリウムの濃度は

$$2.0 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{150} = 2^2 \times 3^{-1} \times 10^{-1} \text{ [mol/L]}$$

*中和で生じた水の体積はごくわずかであるので無視してよい。

次に pH を求める。酢酸ナトリウムは完全電離して、酢酸イオンが生成する。そして、酢酸イオンの一部は水と加水分解する。



(9)式の反応における平衡定数 K は、 K_a および K_w を用いて表すと、次のようになる。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{K_w}{K_a}$$

$$\therefore \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

CH₃COONa 水溶液中では、H₂O の電離(H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻)により生じる OH⁻ は、(9)式の反応により生じる OH⁻ に比べると極小であるので、(9)式より

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \rightleftharpoons [\text{OH}^-] \quad \dots \quad (11)$$

(10), (11)式、および $[\text{OH}^-] > 0$ より

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \div \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \therefore \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times K_w}{K_a}}$$

これを水のイオン積に代入すると

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H^+] \sqrt{\frac{[CH_3COO^-] \times K_w}{K_a}}$$

ところで、水溶液中の CH_3COONa は完全電離していること((8)式)、および(9)式の平衡は大

きく左に傾いていることから、水溶液中の酢酸イオン濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、先に求めた酢酸ナトリウムの濃度に等しいとみなしてよく、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq 2^2 \times 3^{-1} \times 10^{-1}$ [mol/L] である。また、 $K_a = 2.8 \times 10^{-5}$ [mol/L], $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] (水のイオン積) であるから、これらを(12)式に代入する。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}}{2^2 \times 3^{-1} \times 10^{-1}}} = 2.8^{\frac{1}{2}} \times 2^{-1} \times 3^{\frac{1}{2}} \times 10^{-9} \text{ [mol/L]} \\ \therefore \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\left(2.8^{\frac{1}{2}} \times 2^{-1} \times 3^{\frac{1}{2}} \times 10^{-9}\right) \\ &= -\frac{1}{2}(\log_{10}2.8 + \log_{10}3) + \log_{10}2 + 9 = 8.835 \end{aligned}$$

5章-2 総合演習・有機

問題

■演習

【1】

解答

問1 3つ 問2 6つ 問3 4つ 問4 1つ 問5 (a), (c), (e)

解説

化合物A 51mgに含まれるC, H, Oの質量は

$$C : 110 \times \frac{12}{44} = 30[\text{mg}]$$

$$H : 45 \times \frac{2}{18} = 5[\text{mg}]$$

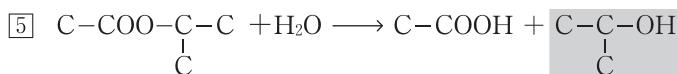
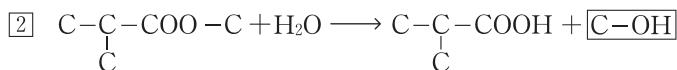
$$O : 51 - 30 - 5 = 16[\text{mg}]$$

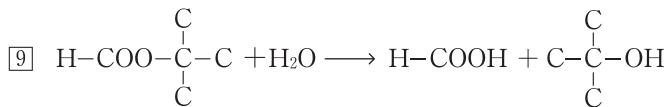
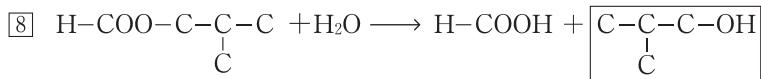
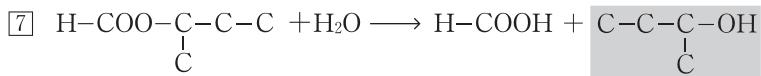
Aの組成比は

$$C : H : O = \frac{30}{12} : \frac{5}{1} : \frac{16}{16} = 5 : 10 : 2$$

よって、Aの組成式は $C_5H_{10}O_2$ (式量102)となる。この分子量は約100であることから、分子式も $C_5H_{10}O_2$ となる。

また、化合物Aを加水分解したところ、カルボン酸とアルコールが得られたとあるので、化合物Aはエステルである。さらに、その分子式から、Aの構造は $R_1-COO-R_2$ (R_1 はH原子または炭化水素基、 R_2 は炭化水素基)であると推測できる。Aとして考えられる構造と、その加水分解は以下のとおりである(炭化水素基は炭素骨格のみを示す)。





 ヨードホルム反応陽性のアルコール

 第1級アルコール

問1 ヨードホルム反応を示す物質は、共通して $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ または $\text{CH}_3\text{CO}-$ の部分構造をもつ。加水分解して得られるアルコールがヨードホルム反応を示すものは、[3], [5], [7]の3つである。

問2 アルコールを酸化したときに得られる化合物が銀鏡反応陽性であるのは、第1級アルコールを酸化しアルデヒドが得られるときである。加水分解して第1級アルコールが得られるものは、[1]~[4], [6], [8]の6つである。

問3 カルボン酸のうち、銀鏡反応陽性なのはギ酸 HCOOH のみである。加水分解してギ酸が得られるものは、[6]~[9]の4つである。

問4 問1, 問2ともに満たすものは、[3]のみである。

問5 それぞれの反応は次のとおりである。

(a) 酸化反応

(b) 分子間脱水(脱水縮合)



(c) ジアゾカップリング

(d) 縮合重合(脱水縮合の繰り返し)



(e) コルベ・シュミット反応

【2】

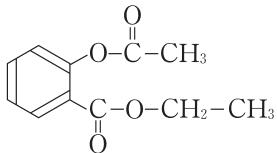
解答

問1 $C_{11}H_{12}O_4$

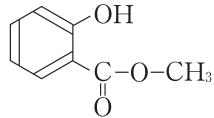
問2 エステル化



問4 A



E



解説

問1 芳香族化合物A(分子量208)の元素分析値は、C 63.45%，H 5.81%，O 30.74% (=100 - 63.45 - 5.81)なので、Aに含まれる各原子の数は

$$C : 208 \times 0.6345 \times \frac{1}{12} = 10.99 \quad \therefore C = 11$$

$$H : 208 \times 0.0581 \times \frac{1}{1} = 12.08 \quad \therefore H = 12$$

$$O : 208 \times 0.3074 \times \frac{1}{16} = 3.996 \quad \therefore O = 4$$

よって、Aの分子式は $C_{11}H_{12}O_4$ である。Aの不飽和度Uは

$$U = \frac{(C\text{の原子数}) \times 2 + 2 - (H\text{の原子数})}{2} = 6$$

フェニル基(ベンゼン環)だけで不飽和度4となるので(環状構造1つ、C=C結合3つ)、Aにはフェニル基(ベンゼン環)の他に、2つの不飽和結合をもつことがわかる。問題文より、Aに水酸化ナトリウムを加えて加熱したところ、加水分解(=けん化)によって、3種類の化合物ができたので、Aはエステル結合を2つもつジエステルであると推測できる。鎖状のジエステルを加水分解して生じる物質のパターンとしては、次の3つの可能性が考えられる。

- ① カルボン酸 + ヒドロキシ酸 + アルコール
- ② アルコール + ジカルボン酸 + アルコール
- ③ カルボン酸 + ジオール(2価アルコール) + カルボン酸

問2 化合物Bについて、それぞれの性質から次のことがわかる。

1. 弱酸(CO_2)の遊離 \Rightarrow カルボン酸(炭酸よりも強い酸)である
2. 塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色 \Rightarrow フェノール性ヒドロキシ基をもつ
3. アルコールとエステル化反応をする \Rightarrow カルボン酸

化合物Eは鎮痛消炎用塗布薬 \Rightarrow Eはサリチル酸メチル

以上より、Bはヒドロキシ酸であるサリチル酸($C_6H_4(OH)COOH$)と推測できる。よって、Aの加水分解で生じる物質のパターンは上記①に相当し、化合物Cと化合物Dの組合せは、(カルボン酸、アルコール)または(アルコール、カルボン酸)であると推測できる。

問3 ジエステルAの加水分解は以下のように表される。



B(サリチル酸)の炭素数は7であるから、CとDの炭素数の和は4(=11-7)となる。よって、CとDの炭素数の組合せとしては以下の3つが考えられる。

$$(C\text{の炭素数}, D\text{の炭素数}) = (1, 3), (2, 2), (3, 1)$$

ところで、化合物Cについては、問題文から次のことがわかる。

1. 弱酸(CO_2)の遊離 \Rightarrow カルボン酸である

2. 銀鏡反応陰性 \Rightarrow アルデヒド基をもたない(つまりギ酸 $HCOOH$ ではない)

これより、Cは炭素数2以上のカルボン酸である。また、化合物Dについては、問題文から次のことがわかる。

1. 金属Naと反応 \Rightarrow ヒドロキシ基をもつ(アルコールである)。

2. ヨードホルム反応陽性 \Rightarrow $CH_3CH(OH)^-$ または CH_3CO^- の部分構造をもつ。

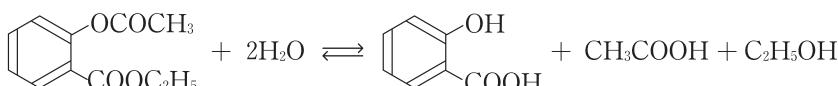
これより、Dは炭素数2以上のアルコールで、 $CH_3CH(OH)^-$ の部分構造をもつ。

以上より、(Cの炭素数, Dの炭素数)=(2, 2)であり、カルボン酸Cは酢酸 CH_3COOH 、アルコールDはエタノール CH_3CH_2OH であると決定できる。

D(エタノール)のヨードホルム反応を表す化学反応式は以下のとおりである。

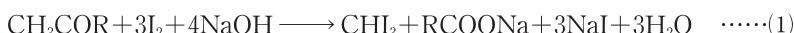


問4 Aは、B(サリチル酸)のヒドロキシ基とC(酢酸)、Bのカルボキシ基とD(エタノール)が、それぞれ脱水縮合したジエステルである。



《参考》ヨードホルム反応を表す化学反応式

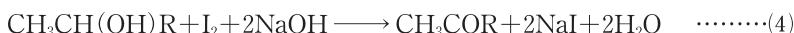
CH_3COR (R:炭化水素基)のヨードホルム反応を表す化学反応式は以下のとおりである。



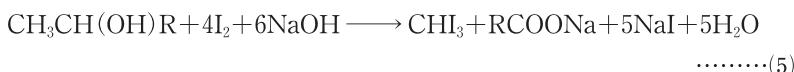
$CH_3CH(OH)R$ のヨードホルム反応では、まずこれが酸化されて CH_3COR になり、次いで(1)式の反応が起こる過程を踏む。 $CH_3CH(OH)R$ が塩基性条件(NaOHによる)で酸化されると、還元剤である $CH_3CH(OH)R$ と、酸化剤である I_2 のはたらきを表すイオン反応式(電子 e^- を含む)は



(2)式+(3)式を行い、両辺に $2Na^+$ を加えると、 $CH_3CH(OH)R$ の酸化を表す化学反応式ができる。



よって、 $CH_3CH(OH)R$ のヨードホルム反応を表す化学反応式は、(1)式+(4)式より



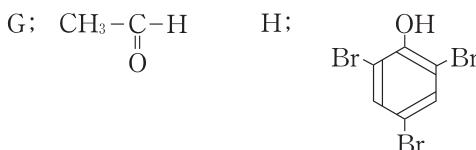
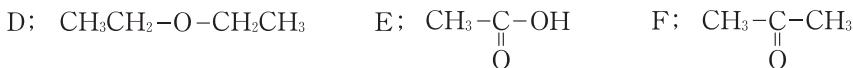
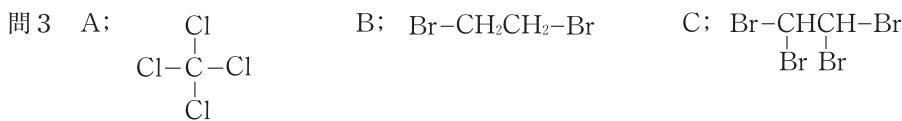
問3は、エタノールのヨードホルム反応を示す問い合わせであるから、(5)式に $R=H$ (水素原子)を代入すればよいことになる。

【3】

解答

問1 あ；置換 い；付加

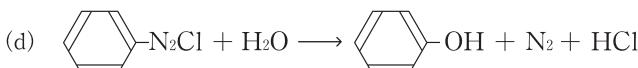
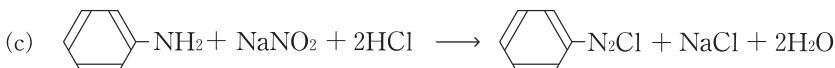
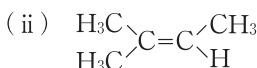
問2 う；水蒸気(水) え；ヒドロキシ お；亜硝酸ナトリウム か；塩化鉄(Ⅲ)



問4 (i) ベンゼン分子中のすべての炭素原子間の結合は、単結合と二重結合の中間的な状態であり、余った価電子が6個の炭素原子に均等に分布している。

(ii) 白金やニッケル触媒を用い、高温高圧でベンゼンに水素を付加させる。

問5 (i) 6種類



解説

問1～問3 メタン CH_4 は安定なアルカンであるため、ハロゲンと混合しただけでは反応しない。塩素に光(紫外線)を照射すると、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 結合が切れ、非常に反応性の高い Cl 原子が生成することで、置換反応が進行する。十分な量の塩素と反応すれば、メタン $\text{CH}_4 \rightarrow$ クロロメタン $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow$ ジクロロメタン $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ トリクロロメタン(クロロホルム) $\text{CHCl}_3 \rightarrow$ 四塩化炭素 CCl_4 と置換反応が連鎖していく。それに対し、不飽和結合をもつアルケンは、臭素と混合すると直ちに付加反応が起こる。エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ に臭素を付加すると、1,2-ジプロモエタン $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ が、アセチレンに十分な量の臭素を付加すると、1,1,2,2-テトラプロモエタン $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ が生成する。それに対し、ベンゼン C_6H_6 は不飽和炭化水素であるにも関わらず付加反応は起こりづらい。これは、ベンゼンにある3つの $\text{C}=\text{C}$ 結合が特定の炭素原子に固定されているのではなく、6個の炭素原子に均等に分布し共鳴構造をとっ

ているためで、単結合と二重結合の中間的な性質を示す。そのため、ベンゼンに臭素を混合しただけでは反応が起こらないが、鉄粉を触媒として加えると、置換反応が起こりプロモベンゼン C_6H_5Br が生成する。

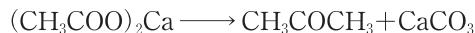
メタンと水蒸気に金属触媒を加え、高温高圧で反応させると、一酸化炭素と水素が得られる。



一酸化炭素と水素の混合気体を、 $ZnO-Cr_2O_3$ を触媒として、高温高圧で反応させるとメタノール CH_3OH が生成する。



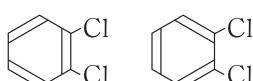
エチレンにリン酸を触媒として高温高圧で水蒸気を付加すると、エタノール C_2H_5OH が生成する。エタノールに濃硫酸を加え加熱すると、130～140°Cでは分子間脱水によってジエチルエーテル $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ が生成し、160～170°Cでは分子内脱水によってエチレンが生成する。エタノールを酸化すると、アセトアルデヒド CH_3CHO を経て、酢酸 CH_3COOH が得られる。酢酸カルシウムを乾留すると、アセトン CH_3COCH_3 が得られる。



塩化パラジウム(II) $PdCl_2$ と塩化銅(II) $CuCl_2$ を触媒として、エチレンを直接酸化すると、アセトアルデヒドが生成する(ヘキストワッカー法)。

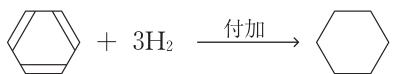
芳香族化合物は、ベンゼンとは異なる反応性を示す。フェノール性ヒドロキシ基を置換基としてもつフェノール C_6H_5OH は、ベンゼンよりも反応性が高く、臭素水を加えるとすみやかに置換反応が起こり、2,4,6-トリブロモフェノール $C_6H_2Br_3(OH)$ の白色沈殿が生成する。フェノールの製法には、アルカリ融解法(ベンゼンスルホン酸 $C_6H_5SO_3H$ 経由)、ダウ法(クロロベンゼン C_6H_5Cl 経由)、クメン法などがあるが、本問のように、アニリン $C_6H_5NH_2$ を経由する製法もある。ベンゼンを濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸という)と反応させると、置換反応が起きてニトロベンゼン $C_6H_5NO_2$ が生成する。ニトロベンゼンを Sn (Fe や Zn を用いることもある)と塩酸を用いて還元して、アニリンを得る。アニリンの希塩酸溶液を5°C以下に冷却しながら、亜硝酸ナトリウムと反応させると、ジアゾ化によって塩化ベンゼンジアゾニウム $C_6H_5N_2Cl$ が生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムは室温では不安定で、加温すると徐々に加水分解してフェノールを生成する。フェノール類は塩化鉄(III)水溶液と反応して、青～紫色の呈色反応を示す(2-ナフトールでは緑色の呈色反応になる)。

問4 ベンゼンの構造は、1866年、ケクレによって3つの二重結合をもった環状構造と提案された。しかし、3つの二重結合の位置が固定されているとすれば、1,2-ジクロロベンゼンに2つの異性体が存在することになるが、実際には1種類しか存在しない。

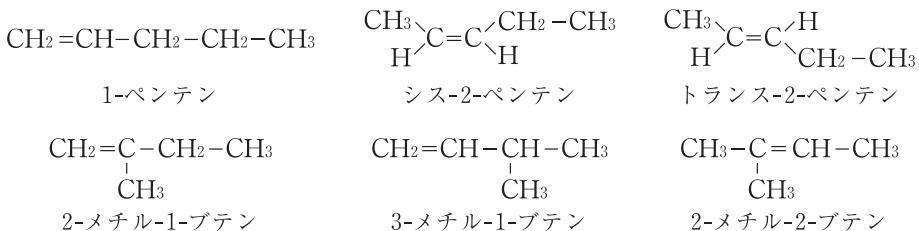


また、ケクレのベンゼン環では単結合と二重結合の長さが異なってくるが、実際のベンゼンの結合はすべて同じ長さであり、環は平面構造をとっている。ベンゼン環の内部では、余った価電子(π 電子)が非局在化しており、炭素原子間の結合も1.5結合といえるような、通常の単結合よりも短く、二重結合よりも長くなっている。

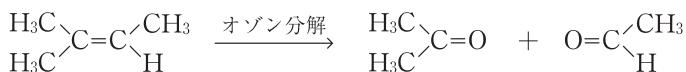
ベンゼン環内の6個の π 電子は非局在化しており、アルカンのような安定性を示す。しかし、ニッケルや白金触媒を用いて、高温高圧条件で水素を反応させると、シクロヘキサンが生成する。



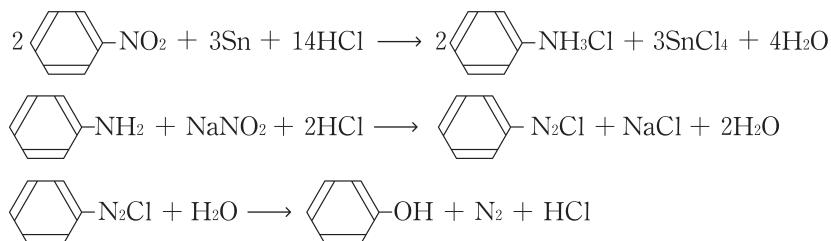
問5 C_5H_{10} のアルケンには、幾何異性体を含めて次の6種類の異性体が存在する。



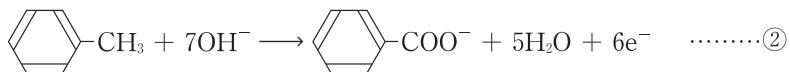
オゾン分解によって、アセトン(F)とアセトアルデヒド(G)が生成するのは、2-メチル-2-ブテンである。



問6 (b)~(d) ニトロベンゼンからフェノールを得る各段階の反応は次のとおりである。



(e) ベンゼン環に直接結合したアルキル基は、中性(塩基性)条件下で酸化すると、すべてカルボキシ基に変換される。その反応式は、酸化剤と還元剤の半反応式(電子 e^- を含むイオン反応式)から考えるとよい。



①式×2+②式を行い、両辺に $2K^+$ を加えると

