

第2章 酸・塩基 問題の解答

予習 ★★授業の前にやっておこう!!★★

解答1 水に溶けると電離し、水素イオン (H^+) を放出する物質が酸であり、水酸化物イオン (OH^-) を放出する物質が塩基である.

- (1) HCl は水に溶けて、 $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ と電離し水素イオン (H^+) を放出するので酸である.
- (2) NaOH は水に溶けて、 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ と電離し、水酸化物イオン (OH^-) を放出するので塩基である.
- (3) NaCl は水に溶けて、 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ と電離し、水素イオン (H^+) も水酸化物イオン (OH^-) も放出しないのでいずれでもない.
- (4) H_2SO_4 は水に溶けて、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ と電離し、水素イオン (H^+) を放出するので酸である. また、2段階に解離し、水素イオンを2個放出するので2価の酸である.

解答2 式(2-2)の係数 a, b, c, d はすべて1とするので、濃度平衡定数、 $K_c = ([\text{C}][\text{D}]) / ([\text{A}][\text{B}])$ と書ける. ここで、 $[\text{A}] = 0.100 \text{ mol/L}$, $[\text{B}] = 0.0100 \text{ mol/L}$, $[\text{C}] = 0.0500 \text{ mol/L}$, $[\text{D}] = 0.0200 \text{ mol/L}$ を代入すると、 $K_c = \{(0.0500 \text{ mol/L}) \times (0.0200 \text{ mol/L})\} / \{(0.100 \text{ mol/L}) \times (0.0100 \text{ mol/L})\} = 1.00$ となる.

解答3 水素イオン指数は式(2-3)で与えられる. $[\text{H}^+]$ に数値を代入して求める.

- (1) $\text{pH} = -\log (1.0 \times 10^{-3}) = -(-3) = 3$
- (2) $\text{pH} = -\log (1.0 \times 10^{-1}) = -(-1) = 1$

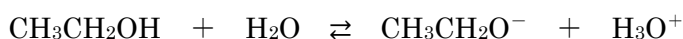
解答4 3と同様に、水素イオン指数は式(2-3)で与えられる. pH から $[\text{H}^+]$ を求める場合には、式を $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ のように変形し、 pH の値を代入する.

- (1) $[\text{H}^+] = 10^{-3.0} = 1 \times 10^{-3}$, よって、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- (2) $[\text{H}^+] = 10^{-1.0} = 1 \times 10^{-1}$, よって、 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$
- (3) $[\text{H}^+] = 10^{-10.0} = 1 \times 10^{-10}$, よって、 $1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

★★問の解答★★

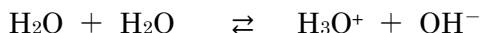
問1

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ は水の中で、次のような平衡になる.



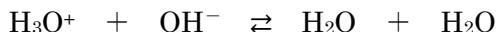
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ はブレンステッド・ローリーの酸として働き、 H^+ を与えて $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ になる。したがって、共役塩基は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ である。

- (2) H_2O は水の中で次のように電離して平衡に達する。



H_2O はブレンステッド・ローリーの酸として働いて H^+ を与えて、 OH^- となっているので、共役塩基は OH^- である。

- (3) H_3O^+ は水の中で、次のような平衡になる。



H_3O^+ はブレンステッド・ローリーの酸としてはたらしき、 H^+ を与えて H_2O になるので、共役塩基は H_2O である。

問2

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ は、酸素原子上に孤立電子対をもっており、これはプロトンとの結合を作る能力がある。よって、硫酸のような強酸に対しては、プロトン受容体すなわち塩基として振る舞う。一方、アルコールの $-\text{OH}$ は弱いながらも分極した構造にあり、強塩基に対しては、プロトンを放出する。従って、エタノールは、水素化ナトリウム（註：水酸化ナトリウムではない）のような強い塩基に対しては酸として振る舞う。

問3

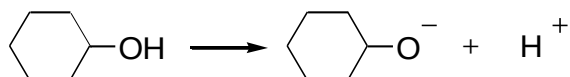
K_a と $\text{p}K_a$ との間には、式（2-7）のような関係が成り立つ。

$$\text{p}K_a = -\log K_a = \log (1/K_a)$$

- (1) $\text{p}K_a = -\log(1.00 \times 10^{-7}) = -(-7) = 7$
 (2) $\text{p}K_a = -\log(5.00 \times 10^{-10}) = -\{\log 5 + \log(10^{-10})\} = -\{0.699 + (-10)\} = 9.30$

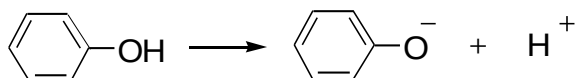
問4

- (1) ClCH_2COOH と CH_3COOH の $\text{p}K_a$ はそれぞれ、2.86 と 4.76 であり、 ClCH_2COOH の方が強い酸である。これは、 ClCH_2COOH は電子吸引基である塩素が置換しているため誘起効果により酸性が強くなる。
 (2) シクロヘキサノールは次のように酸解離する。

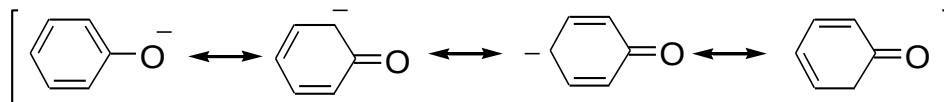


生成した共役塩基はシクロヘキシルオキシドイオンである。

一方、フェノールは次のように酸解離する。



生成した共役塩基はフェノキシドイオンであり、次のような共鳴極限構造が書ける。



負電荷がベンゼン環へ非局在化して安定化される．つまり，生成した共役塩基の安定性が大きく，酸性は強くなる．

問5

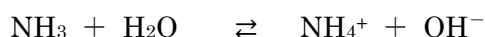
(CH₃)₃N の窒素原子 (N) の電子対 (曲がった矢印の根元) が AlCl₃ のアルミニウム原子 (Al) (曲がった矢印の先) へ供与されるので，AlCl₃ がルイスの酸であり，(CH₃)₃N がルイスの塩基である．



▲▲演習問題A 基本を確認しましょう▲▲

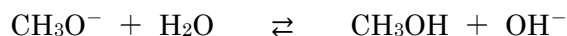
2-A 1

(1) NH₃ は水の中で次のように電離して平衡に達する．



NH₃ はブレンステッド・ローリーの塩基として働いて H₂O から H⁺を受け取って，NH₄⁺ となっているので，共役酸は NH₄⁺ である．

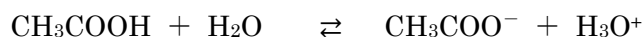
(2) CH₃O⁻ は水の中で次のように平衡に達する．



CH₃O⁻ はブレンステッド・ローリーの塩基として働いて H₂O から H⁺を受け取って，CH₃OH となっているので，共役酸は CH₃OH である．

2-A 2

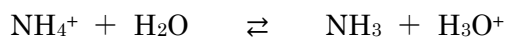
CH₃COOH は水の中で下記のように解離する．



したがって，酸性度定数， $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ は次のように表される．

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = ([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

一方，NH₄⁺ は水の中で次のように平衡に達する．



したがって，酸性度定数， $K_a(\text{NH}_4^+)$ は次のように表される．

$$K_a(\text{NH}_4^+) = ([\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{NH}_4^+]$$

ここで， $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$ の平衡定数 (K) は

$$K = ([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]) / ([\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3])$$

である。これを变形すると,

$$K = \{ ([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{CH}_3\text{COOH}] \} \times \{ [\text{NH}_4^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]) \} \\ = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) / K_a(\text{NH}_4^+)$$

2-A 3

ヘンダーソン-ハッセルバルヒ式 (式 (2-8)) より,

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log ([\text{HA}] / [\text{A}^-])$$

式を变形して, $[\text{HA}] / [\text{A}^-] = 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})}$

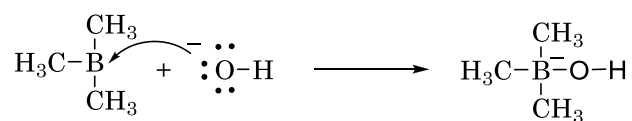
ここで, HA に RCOOH , A^- に RCOO^- , $\text{p}K_a$ に 5.0, pH に 3.0 を入れると, 次のようになる。

$$[\text{RCOOH}] / [\text{RCOO}^-] = 10^{(5.0 - 3.0)} = 10^{2.0} = 100$$

したがって, RCOOH の方が RCOO^- より 100 倍多い。

2-A 4

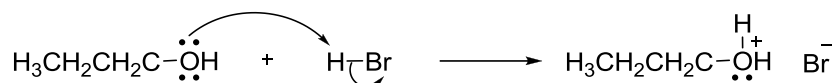
ルイスの塩基 (OH^-) の電子対 (曲がった矢印の根元) がルイスの酸 ($(\text{CH}_3)_3\text{B}$) の B 原子 (曲がった矢印の先) へ供与されることにより生成物を与える。よって,



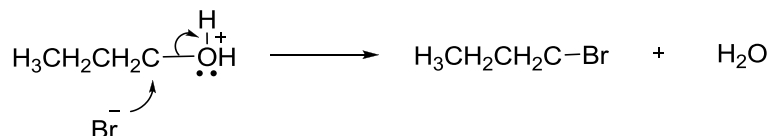
▲▲演習問題B もっと使えるようになりましょう▲▲

2-B 1

アルコールの酸素原子上の孤立電子対は求核的であり, 求電子的な HBr のプロトンが付加する。



次いで, 臭化物イオン (Br^-) がオキソニウムイオンとなった酸素原子の隣の炭素原子を求核的に攻撃し, 水が脱離基として抜けて, 1-ブロモプロパンが生じる。



2-B 2

分液ロート中で, 混合有機溶媒と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を混ぜて, 2 層 (有機層, 水層) 分離する。有機層にはフェノールが, 水層には安息香酸がナトリウム塩の状態で溶解している。そこで, 得られた水層を希塩酸で酸性に戻せば, 安息香酸として取り出せる。

註) フェノールは、炭酸イオンより酸性度が低いため、炭酸水素ナトリウム水溶液中では反応は起きない。一方、安息香酸は、フェノールに比べれば酸性が強いので、炭酸水素ナトリウム水溶液中で反応して、安息香酸ナトリウムと炭酸になる。炭酸は、不安定ですぐに炭酸ガスと水になる。

2—B 3

プロトンを持たないが、空軌道を持つ化合物を挙げればよい。

例えば、塩化アルミニウム(AlCl_3)、三フッ化ホウ素(BF_3)、塩化亜鉛(ZnCl_2)など。