

無機・物理化学

【問1】酸・塩基に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

ブレンステッドの酸・塩基における $M-H$ の酸性度は、水素イオン (H^+) を遊離した際、原子あるいは原子団 M に残された負電荷の安定性に大きく依存する。そのため、電子を引き寄せる強さの相対的な尺度である電気陰性度は、酸性度の議論でも重要な役割を果たす。ア の電気陰性度のほか、マリケンは イ と ウ の平均として電気陰性度を定義した。しかし、これらの電気陰性度は、原子がその原子状態でのものである。そこで、化合物中の原子の電気陰性度を定義することで、その化合物の酸・塩基性をより精確に議論することが可能となる。化合物中の原子の電気陰性度に及ぼす効果には、“混成効果”と“電荷効果”の2つがある。始めに混成効果について、例えば、化合物中の炭素原子の電気陰性度は結合にあずかる混成軌道の種類で異なる。混成軌道の電気陰性度は、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道の電気陰性度の加重平均で与えられ、その大きさの順は_(A) $sp > sp^2 > sp^3$ である。これに対し、電荷効果は、例えば、金属の酸性酸化物では金属の酸化数が エ ほど pK_a が小さくなる。酸化数が エ と、金属原子（イオン）の電気陰性度が実効的に大きくなるためである。

一方、例えば、オキソ酸の酸性度については、中心原子に二重結合で結合している酸素原子 ($O=$) の数 (p) と pK_a の間には良い相関があり、一般に ア の規則として知られている。具体的には、_(B) 塩素のオキソ酸 を pK_a の値が オ 順に並べると、 $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$, $HClO$ となる。この傾向は、 p の値が増大すると、塩素原子の酸化数が大きくなり、電気陰性度が実効的に大きくなる効果の他に、共鳴効果を考慮することで、より良く説明される。

1) 文章中の ア ～ オ に入る最も適切な語句を答えよ。ただし、イ と ウ の語句は順序不同であり、エ と オ には、“大きい”または“小さい”のいずれかの語句が入る。

2) 下線部(A)について、以下の i), ii) に答えよ。

- i) これは、 $2s$ 軌道の電気陰性度が $2p$ 軌道のそれより大きいためである。
その理由を述べよ。

ii) C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 を, それらの水素の酸性度の強い順に並べよ。

3) 下線部(B)について, 以下の i)~iii) に答えよ。

i) 亜塩素酸イオン $[\text{ClO}_2]^-$ の最も支配的なルイス構造式を示せ。また, その2つの塩素-酸素の結合距離は等しい。その理由を述べよ。

ii) 臭素のオキソ酸 HBrO の $\text{p}K_a$ は, HClO のそれより大きい小さいか答えよ。

iii) 塩素のオキソ酸は強い酸化剤でもある。酸化剤として使用するとき, 酸性あるいは塩基性水溶液中のどちらがより強い酸化剤として作用するか答えよ。

【問2】次の文を読んで以下の設問に答えよ。表記記号、単位の関係、テイラー展開については末尾の表にまとめて示した。必要に応じて参照せよ。

浸透現象は純溶媒が自発的に半透膜を通過して、溶液へ流入する現象である。半透膜は溶媒を通すが溶質を通さない。浸透圧 Π は、溶媒の流入を阻止するために溶液にかかる必要のある圧力である。溶媒 A と溶質 B からなる溶液について、希薄条件下ではファンツホッフの式 (式(1)) が成立する。

$$\Pi = [B]RT \quad (1)$$

以下に式(1)を導出する。温度 T が一定で、圧力 p の下で純溶媒の化学ポテンシャルは $\mu_A^*(p)$ である。一方、溶液については溶媒のモル分率は x_A であり、圧力 $p + \Pi$ の下での化学ポテンシャルは $\mu_A(x_A, p + \Pi)$ である。平衡では両者は等しく、

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi) \quad (2)$$

となる。理想溶液であると仮定すると

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

となる。つぎに $\mu_A^*(p + \Pi)$ を $\mu_A^*(p)$ と Π の関数とで表すことを考える。熱力学の基本式 (式(4))

$$dG = Vdp - \boxed{\text{イ}} dT \quad (4)$$

において、定温下であるから、 p_i から p_f まで圧力を変化させたときのモルギブズエネルギー $-G_m$ は

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \boxed{\text{ウ}} \quad (5)$$

となる。これを用いれば、

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \boxed{\text{エ}} \quad (6)$$

となる。式(2), (3)および(6)を総合して、

$$-\boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{エ}} \quad (7)$$

が得られる。希薄溶液では $x_B \ll 1$ であるから、

$$-\boxed{\text{ア}} \approx \boxed{\text{オ}} x_B \quad (8)$$

と近似できる。一方、 p から $p + \Pi$ への圧力変化は小さいので、その間、溶媒のモル体積 V_m は一定と仮定でき、

$$\boxed{\text{エ}} = \boxed{\text{カ}} V_m \quad (9)$$

となる。式(8)および(9)を(7)に代入すると

$$\boxed{\text{オ}} x_B = \boxed{\text{カ}} V_m \quad (10)$$

となる。溶液が希薄なので

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx \boxed{\text{キ}} \quad (11)$$

となる。さらに溶媒の体積 V は

$$V = \boxed{\text{ク}} V_m \quad (12)$$

である。希薄溶液であるので溶液の体積は V と等しいとみなせる。以上から

$$x_B / V_m = \boxed{\text{ケ}} \quad (13)$$

となる。これを式(10)にあてはめ、式(1)が得られる。

- 1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{ケ}}$ に入る文字式をそれぞれ答えよ。
- 2) スクロースの希薄水溶液について 298 K で浸透圧を測定したところ 47.6 kPa であった。ただし、この希薄水溶液は理想溶液とみなせるものとする。
- i) スクロースの濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ を求めよ。
- ii) この水溶液の水蒸気圧は純水の水蒸気圧に比べて小さくなる。その理由を答えよ。
- 3) 2) の i) で求めた濃度と等しい濃度の塩化ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液の浸透圧を求めよ。ただし、この塩化ナトリウム水溶液は理想溶液とする。

表 表記記号, 単位の関係, テイラー展開

Π : 浸透圧	μ : 化学ポテンシャル	*: 純物質
$[X]$: 溶質 X のモル濃度	x_X : 成分 X のモル分率	i: 始状態
R : 気体定数, 8.31 J K ⁻¹ mol ⁻¹	n_X : 成分 X の物質質量	f: 終状態
T : 絶対温度	G : ギブズエネルギー	
p : 圧力	G_m : モルギブズエネルギー	
V : 体積	S : エントロピー	
V_m : モル体積		1 Pa = 1 kg m ⁻¹ s ⁻²
		1 J = 1 kg m ² s ⁻²

$$\ln(1+x) = x - (1/2)x^2 + (1/3)x^3 - \dots$$

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots$$