

3 章

(1)

上式：右、 中式：右、 下式：左

(2)

(2-1)

0.1 M の酢酸水溶液の電離度が 0.01 なので、溶液中の

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-1} \times 10^{-2} = 10^{-3}$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = (10^{-3}) \times (10^{-3}) / (10^{-1}) = 10^{-5} \cdots (1)$$

$$\text{p}K_a = -\log_{10}[K_a] = 5$$

(2-2)

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PhO}^-$		$\xrightleftharpoons{K_{\text{eq}}}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{PhOH}$	
平衡前	0.10 mol/L	0.10 mol/L		0 mol/L	0 mol/L
平衡後	0.01 mol/L	0.01 mol/L		0.09 mol/L	0.09 mol/L

この反応の右から左への平衡定数を K_{eq} とすると、

$$K_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{PhO}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{PhOH}] = (0.01 \times 0.01) / (0.09 \times 0.09) \cdots (2)$$

フェノールの酸解離定数を $K_{\text{a(PhOH)}}$ とすると

$$K_{\text{a(PhOH)}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{PhO}^-] / [\text{PhOH}] \cdots (3)$$

式 (1)、(2)、(3) より

$$K_{\text{a(PhOH)}} = K_a \times K_{\text{eq}} = (1/0.81) \times 10^{-7} \text{ なので}$$

$$\text{p}K_{\text{a(PhOH)}} = -\log_{10}[K_{\text{a(PhOH)}}] = \text{約 } 6.9$$

(3)

水から水蒸気への変化は、液体が気体になるので乱雑さが増加して $\Delta S > 0$ 。

T は絶対温度なので $T > 0$ 。すなわち $T\Delta S > 0$ 。 $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ なので $\Delta H > 0$ 。

これは互いに水素結合をしていた液体の水から、水素結合がほとんどできない水蒸気になったためである。

(4)

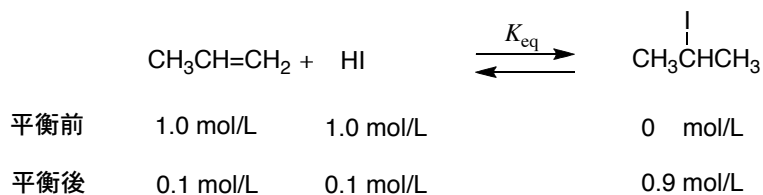
(4-1)

<切断される結合> プロペンの π 結合: 270 kJ/mol、H-I: 300 kJ/mol

<生成する結合> C-I: -200 kJ/mol、C-H: -400 kJ/mol

$$\Delta H = 270 + 300 - 200 - 400 = -30 \text{ kJ/mol}$$

(4-2)

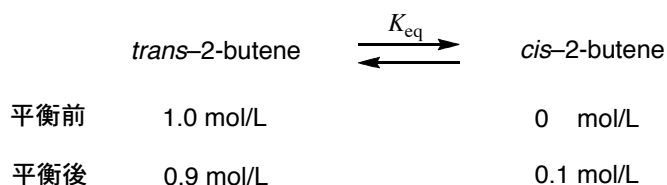


$$K_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{CH(I)CH}_3]/[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2][\text{HI}] = (0.9)/(0.1 \times 0.1) = 90 \cdots (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}} = -14965 \text{ J/mol} = -15 \text{ kJ/mol}$$

(5)

(5-1)



この反応の平衡定数は $K_{\text{eq}} = [\textit{cis}\text{-2-butene}]/[\textit{trans}\text{-2-butene}] = 0.1/0.9$ 。平衡前 *cis*-2-butene が 2 L 中に 1 mol 存在したとして、平衡後で *trans*-2-butene が x mol 生成したとすれば、*cis*-2-butene は 1-x mol 残ることになる。平衡定数を利用すれば $\{(1-x)/2\}/(x/2) = 0.1/0.9$ となり、 $x = 0.9$ 。すなわち *trans*-2-butene が 0.9 mol、*cis*-2-buten が 0.1 mol。

(5-2)

$$K_{\text{eq}} = 0.1/0.9, T = 273 \text{ なので、} \Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}} = 4987 \text{ J/mol} = 5 \text{ kJ/mol。}$$

(6)

1－5章の図16より、酸素は基底状態でジラジカルである。また3－3章の表3より、芳香環に隣接するC-Hの結合は弱く、しかも炭素の級数は上がれば上がるだけC-Hの結合は弱くなる。したがってクメンのベンゼン環に隣接するC-Hの結合はホモリシスしやすく、ラジカル酸素によって容易に以下の反応を受ける。

