



2024 年度 東京大学

【 講 評 】

第 1 問の有機化学では、例年のような構造決定の出題形式は見られなかった。I では見慣れない実験の本質を見抜けるかが勝負の分かれ目である。II ではフルクトースの構造式さえ分かればその場で対処できる問題である。初めて見る設定であっても与えられた情報から基本知識をもとにして論理的に解を求められるかが問われている。東大ホームページのアドミッション・ポリシーに記載されていることがそのまま具現化された問題であった。

第 2 問は両性元素，11 族元素からの出題である。Sn や Au など，受験生にとってはやや見慣れない元素や化合物が登場したが，こちらも教科書の知識で十分解ける内容である。半反応式から e^- を消去してイオン反応式を立てる問題が複数あり，基礎の重要性を再確認させられる。グラフの読み取りは，これまでしっかりと演習を積んできた受験生にとっては難しくないレベルである。

第 3 問はヘンリーの法則，リン酸の電離平衡からの出題であった。解き方自体は演習経験がしっかりあれば分かった受験生も多いと思われるが，計算量が多いため時間はかかったと思われる。I はなるべくスマートに解くようにして時間をかけすぎないようにし，より典型題が多い II で得点できるようにしよう。

初見問題への対処法はもちろん，有機化学の立体配置，酸化還元滴定，電離平衡をよく訓練していた受験生であれば高得点を取れたであろう。計算が複雑な問題も全体としては多くなかった。教科書記載の内容を，表面上の理解に留まらず自分なりに深く考えて習得した後で，過去問等の演習により見慣れない設定への対応力を身に付けたい。

【 解 答 】

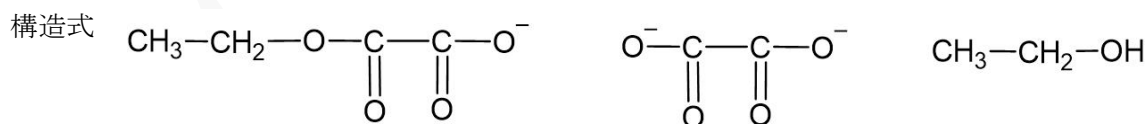
第 1 問

I



イ エステル化の反応は可逆反応であり，生成した水が存在すると加水分解も起こってしまうため。

ウ a けん化



エ 反応後の液体を加熱し，シュウ酸ジエチルの沸点である 185°C 付近で生じた蒸気のみを集めて冷却し液体を得る。

オ シュウ酸二水和物 42.0g に含まれる水は $42.0\text{g} \times \frac{36.0}{126.0} \times \frac{1}{1.00\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} = 12.0\text{mL}$ であり，95.0%

エタノール 100mL に含まれる水は 5.0mL である。

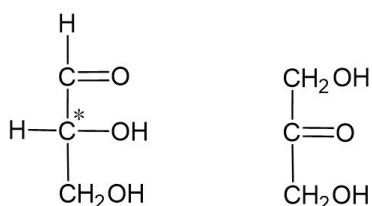
水とエタノールの混合物 52.0mL には水とエタノールが 1:1 の比で含まれるので、エステル化によって生じた水は、 $26.0 - (12.0 + 5.0) = 9.0\text{mL}$ である。

$$\text{一方、エステル化が完全に進行すると } \frac{42.0\text{g}}{126.0\text{g/mol}} \times 2 \times 18.0\text{g/mol} \times \frac{1}{1.00\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} = 12.0\text{mL}$$

$$\text{生じるので、求める割合は } \frac{9.0\text{mL}}{12.0\text{mL}} \times 100 = 75\%$$

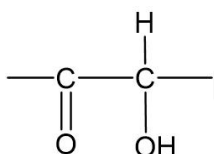
カ ^{16}O のみからなる酢酸と ^{18}O のみからなるエタノールを用意し、濃硫酸を用いてエステル化させる。生成した水の分子量を測定し、それが 18 であればエタノール由来の酸素原子はすべてエステルに存在することがわかる。

II
キ



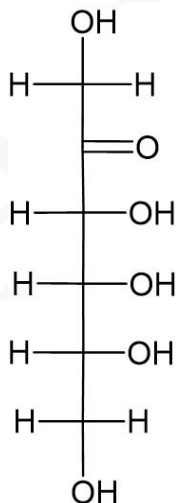
ク b : 9, c : 1

ケ 構造 :



理由：カルボニル基の隣の炭素に水素とヒドロキシ基が結合していないと酸化されやすい中間体の構造に変化できないため。(53 字)

コ



第 2 問

I

ア Zn

イ Sn

ウ 難溶性の硫酸鉛(II)の膜を形成したため。

エ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$

オ PbCrO_4 の溶解度が小さいため、 PbCrO_4 の沈殿にともない、溶液中の CrO_4^{2-} 濃度が減少し、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$ で示される平衡が右に移動するため。

カ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{B}^{2+} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{B}^{4+} + 7\text{H}_2\text{O}$

キ $4.5 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

II

ク a 面心立方格子 b イオン化エネルギー

ケ $2\text{Au} + \text{I}_3^- + \text{I}^- \longrightarrow 2[\text{AuI}_2]^-$

$2\text{Au} + 3\text{I}_3^- \longrightarrow 2[\text{AuI}_4]^- + \text{I}^-$

コ K_1 (い) K_2 (え)

サ AgCl (計算過程は解説)

シ 5.8×10 秒

第3問

(解説を参照)

【 解 説 】

第1問 I

ア シュウ酸がもつ2つのカルボキシ基がエタノールとエステルを形成する反応である。

イ エステル化の反応は一般に可逆反応であるため、完全に進行させることは難しい。改良後の実験装置でエステル化がほぼ完全に進行したのはシュウ酸ジエチルと水が分離されているからである。そこで、問イの解答としては「水が分離されていない」旨を加えるのが良いだろう。改良前後の対比関係を読み取るべきである。

ウ 塩基は加水分解反応の触媒としてはたらくため、過剰に加えるとエステルの収率は低下する。塩基による加水分解反応をけん化という。シュウ酸ジエチルにはエステル結合が2つ含まれるため、片方のみ加水分解された化合物も生成する。また、塩基性条件では加水分解により生成したカルボキシ基は中和され、イオンの状態になっていることに気をつけたい。解答に Na^+ を含めても当然正解である。 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa})$ は不可。) また、本問では構造式の例が記載されていないため、ある程度自由に表記しても許されるだろう。

エ 溶媒を用いた抽出以外の分離方法として適切なのは蒸留である。各液体の沸点が与えられているのは本問へのヒントだと考えられる。シュウ酸ジエチルと他の液体の沸点は離れているためシュウ酸ジエチルの沸点付近の温度の蒸気だけを集めると極めて純度の高いシュウ酸ジエチルが得られる。なお、より低い温度で蒸留するため容器内を減圧することもあり、減圧蒸留と呼ばれる。

オ 液だめに存在する水は、エステル化により生じる水、シュウ酸二水和物に含まれる水および95%エタノールに含まれる水の合計と考えられる。それぞれを計算し、エステル化により生じる水を求めることができる。

カ 酢酸とエタノールがエステル化して生成した水に含まれる酸素原子は、化学反応式だけでは酢酸由来かエタノール由来か判断することはできない。酸素原子の同位体 ^{18}O を用いた実験により、生じた水は酢酸由来であることが分かり、酢酸エチル内の炭素-酸素単結合の酸素はエタノール由来と判断できる。

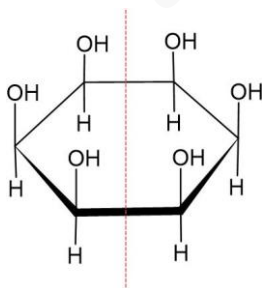
II

キ 本文によると単糖とは直鎖の炭素すべてに1つつつヒドロキシ基が結合した分子を酸化したものである。炭素数が3の場合、「直鎖の炭素すべてに1つつつヒドロキシ基が結合した分子」はグリセリンにあたる。すなわちグリセリンを酸化した分子を考えればよい。分子式が $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ という情報から、酸化される炭素は1つ(2か所以上酸化されると不飽和度が合わない)であり、アルデヒドまたはケトン(カルボン酸までは酸化されない)であることが分かる。

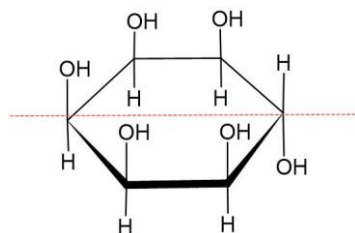
ク シクロヘキサンの環構造に対するヒドロキシ基の位置で場合分けをする。

以下、構造式内の破線(赤)は対称面の一つを、点(赤)は対称点を表す。

(i) すべてのヒドロキシ基がシクロヘキサンの環に対して同じ側にある場合

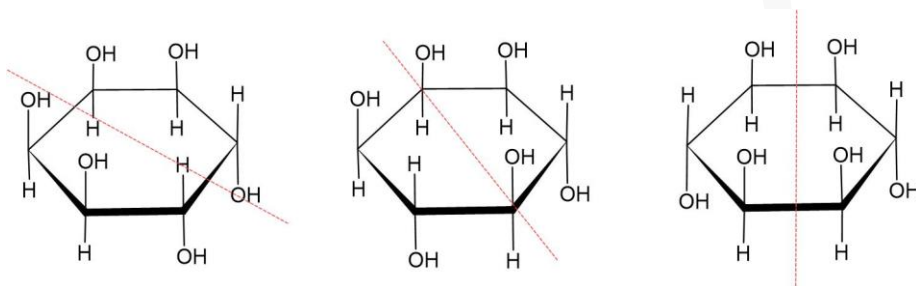


(ii) 1つのヒドロキシ基のみシクロヘキサンの環に対して反対側にある場合



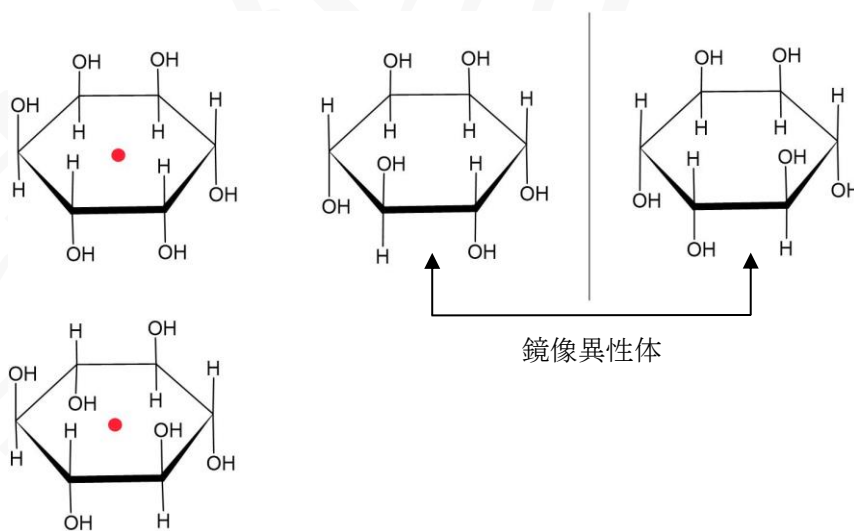
(iii) 2つのヒドロキシ基がシクロヘキサンの環に対して反対側にある場合

ベンゼンの2置換体と同様に考えると3種類想定される。



(iv) 3つのヒドロキシ基がシクロヘキサンの環に対して反対側にある場合

ベンゼンの3置換体と同様に考えると3種類が想定されるが、そのうちの1つには分子内に対称面・対称点を持たず、鏡像異性体が存在する(注)。



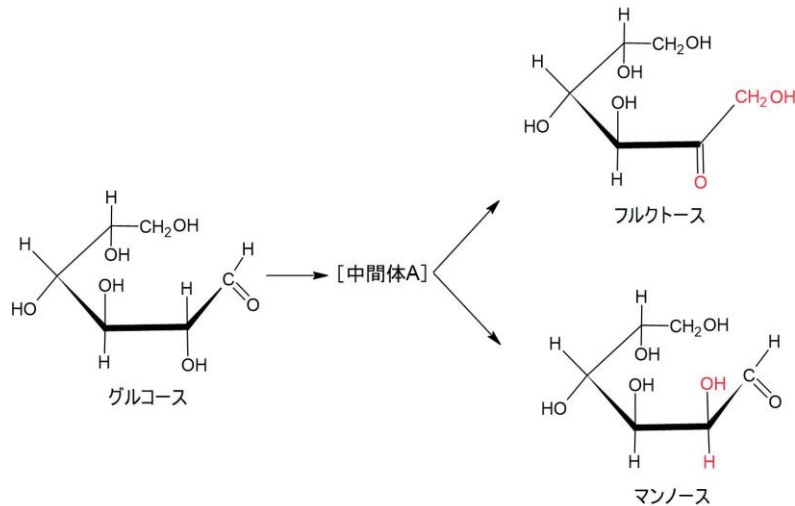
(注) 分子内に対称面や対称点を持たない化合物には鏡像異性体が存在する。一般に不斉炭素原子を持つ化合物には対称面や対称点がなく鏡像異性体が存在する。ただし、不斉炭素原子を持っていても分子内に対称面や対称点が存在するものもある。このような化合物をメソ体といい、メソ体には鏡像異性体が存在しない。

なお、問題文の配座異性体を考慮しないという注意書きは2023年度第1問Ⅱの出題が背景にあると考えられる。

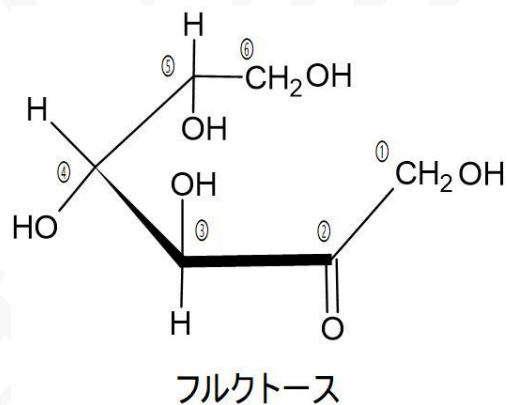
ケ 化合物 C, D, E の共通点および相違点に注目する。化合物 C と D に共通して E とは異なる点は、カルボニル基の隣の炭素 (α 炭素という) に結合している H (α 水素という) の有無である。化合物 C と D に

は α 水素が存在しているが化合物 E にはない。この点に着目して解答を組み立てる。また、 α 炭素にヒドロキシ基が結合しているのはフルクトースと同様であり、還元性を示す要因と考えられる。

コ 中間体 A および B の構造が分からなくても正解を導くことは可能である。(中間体 A および B の構造式自体は問われていない。) グルコースから中間体 A を経てフルクトースとマンノースに変化する過程に注目する。



反応前後を見比べると、カルボニル基の隣の炭素に結合している水素原子とヒドロキシ基の位置が入れ替わるか、カルボニル基が隣に移動していることが分かる。この結果をフルクトースにも適用する。



フルクトースが中間体を経てカルボニル基が移動するとき、①位に移動する場合と③位に移動する場合が考えられるが、①位に移動するとアルドースであるグルコースまたはマンノースに変化する。

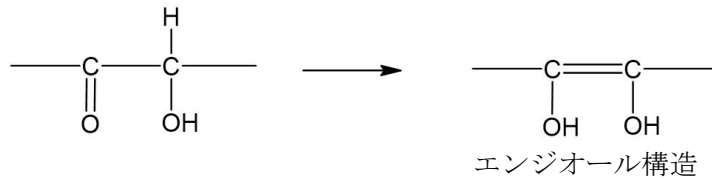
問題文よりプシコースのカルボニル基の位置はフルクトースと同じであるので、カルボニル基の隣の炭素に結合する原子の位置が入れ替わると考えられる。①位の炭素は不斉炭素原子ではないため、位置が入れ替わったとしても元のフルクトースに戻る。したがって、③位の炭素に結合する水素原子とヒドロキシ基の位置が入れ替わったものがプシコースである。

なお、フルクトースの③位にカルボニル基が移動したものが、図 1-4 中の「他の単糖類(ケトース)」であると考えられる。

(参考) エンジオール構造

本問で求められてはいないが、中間体 A および B の構造を考えてみよう。

カルボニル基の隣にある炭素に水素およびヒドロキシ基が結合している場合、次の反応によりエンジオールと呼ばれる構造に変化することができる。これは、ケト-エノール互変異性の反応に類似である。

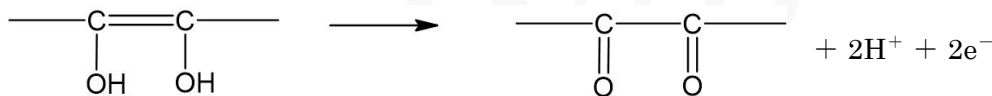


※エンジオールとは、炭素間二重結合（アルケンの「エン」）と 2 つ（「ジ」）のヒドロキシ基（アルコールの「オール」）を意味する。

中間体 A と B にはこのエンジオール構造が含まれている。単糖の①位と②位の間で炭素間二重結合が形成されたものが中間体 A、②位と③位の間で炭素間二重結合が形成されたものが中間体 B であると考えられる。

エンジオール構造からカルボニル基を持つ構造に戻る際、どちらの炭素もカルボニル基になることが出来るので、複数の生成物が得られる。また、カルボニル基にならない炭素に結合する水素とヒドロキシ基の立体的な位置も 2 通りあり得るので、例えばフルクトースからであればグルコースとマンノースが得られるのである。

また、以下の反応によりエンジオールは容易に酸化される。



エンジオール構造を持つ化合物として、アスコルビン酸（ビタミン C）が有名であり、酸化防止剤として広く利用されている。

第2問

I

ア, イ

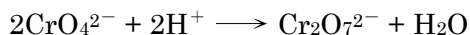
A, Bは両性元素という記述から Al, Zn, Sn等が候補にあがる。硫化物の沈殿が白色であることから Aは Znである。Bは2価と4価の陽イオンをとなることから Snであると分かる。(Bの硫化物が灰黒色であることや、B⁴⁺の溶液が暗緑色であることなどは、教科書に記載の無い内容なので、逆に戸惑った受験生もいたかもしれない。)

ウ

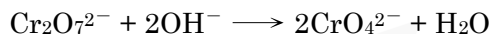
鉛は水素よりもイオン化傾向の大きい金属であるが、塩酸や硫酸に対しては、難溶性の PbCl₂, PbSO₄の膜を形成するため、反応が止まる。

エ

クロム酸イオンと二クロム酸イオンは水溶液中で平衡状態で存在する。クロム酸イオンを含む水溶液に酸を加えた場合は、



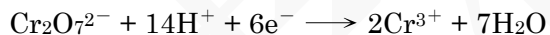
二クロム酸イオンを含む水溶液に塩基を加えた場合は、



となる。

カ

Cr₂O₇²⁻が酸化剤、B²⁺(Sn²⁺)が還元剤としてそれぞれ下式のようにはたらく。



これらから、e⁻を消去すればよい。

キ

過マンガン酸カリウムが奪う e⁻の物質量と、チオ硫酸ナトリウムが与える e⁻の物質量が等しくなればよいので、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を C mol/L とすると、

$$C \text{ mol/L} \times 3.00 \text{ mL} \times 5 = 2.00 \text{ mol/L} \times 3.40 \text{ mL}$$

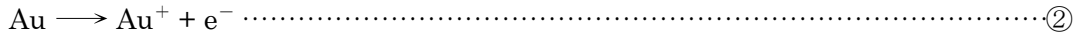
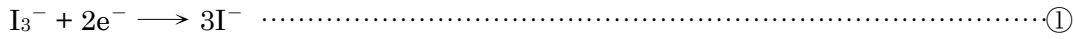
$$C = 0.453 \text{ mol/L}$$

ク

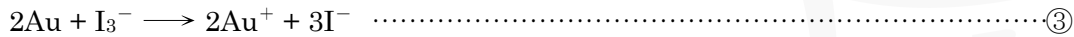
11 族元素(Cu, Ag, Au)の単体は面心立方格子をとる。(アルカリ金属の単体が体心立方格子をとること, Zn や Mg が六方最密構造をとること等と併せて覚えておきたい。)

ケ

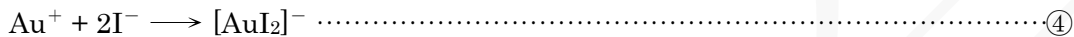
I_3^- が酸化剤, Au が還元剤として Au^+ になるとき, それぞれ下式①, ②のようにはたらく。



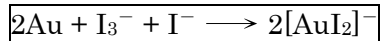
①+②×2 より, e^- を消去すると, 以下のイオン反応式が得られる。



さらに下式④のように, Au^+ は I^- を配位子として, $[AuI_2]^-$ を生じる。



③+④×2 より,



一方, Au が還元剤として Au^{3+} になるとき, 下式⑤のようにはたらく。



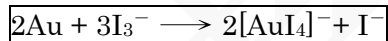
①×3+⑤×2 より, e^- を消去すると, 以下のイオン反応式が得られる。



さらに下式⑦のように, Au^{3+} は I^- を配位子として, $[AuI_4]^-$ を生じる。



⑥+⑦×2 より,



コ

グラフより, Ag^+ と $[Ag(NH_3)_2]^+$ の濃度が一致するとき, 各イオンの濃度比は,

$$[Ag^+] : [Ag(NH_3)^+] : [Ag(NH_3)_2]^+ = 40 : 20 : 40 \quad \text{である。}$$

また, $K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$ より, $[Ag^+] = [Ag(NH_3)_2]^+$ のとき, $K = \frac{1}{[NH_3]^2}$ である。

したがって, $[NH_3] = \frac{1}{\sqrt{K}}$ のとき,

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = \frac{20}{40 \times \frac{1}{\sqrt{K}}} = \frac{\sqrt{1.11 \times 10^7}}{2} = 1.66 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = \frac{40}{20 \times \frac{1}{\sqrt{K}}} = 2\sqrt{1.11 \times 10^7} = 6.66 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

サ

反応した Ag は 7.00mg, 生じた沈殿は 9.30mg なので, 沈殿の式量を M とすると,

$$\frac{7.00\text{mg}}{107.9\text{g/mol}} = \frac{9.30\text{mg}}{M\text{g/mol}}$$

$$M = 143.4$$

この式量から考えられる銀の組成式は, AgCl である。

シ

亜硫酸イオン 3.00×10^{-4} mol が与える電子の物質量は, 与式より 6.00×10^{-4} mol である。Au³⁺を含む水溶液の電気分解でも同じ物質量の電子が陰極から与えられればよいので, 電解時間を t [s] とすると,

$$1.00\text{A} \times t[\text{s}] = 6.00 \times 10^{-4}\text{mol} \times 9.65 \times 10^4\text{C/mol}$$

$$t = 57.9$$

第3問

I

ア a: 高(温) b: 低(圧) c: 分子間力 d: 分子自身の体積

イ 全 CO_2 は 6.00 mol であり、ヘンリー定数を踏まえると最初は全部水に溶解している ($k_{\text{H}}=0.0600 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ より $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 100 L のとき, $0.0600 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \times 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 100 \text{ L} = 6.00 \text{ mol}$ 溶解)。

気体 CO_2 を $x \text{ mol}$, 圧力を $P \times 10^5 \text{ Pa}$ とすると、理想気体の状態方程式より、

$$P \times 10^5 \text{ Pa} \times 69.8 \text{ L} = x \text{ mol} \times (8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 280 \text{ K} \quad \therefore x \approx 3.00 P \quad \cdots \text{(i)}$$

水に溶解したままの CO_2 は $(6.00-x) \text{ mol}$ であり、ヘンリーの法則より、

$$(6.00-x) \text{ mol} = 0.0600 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (P \times 10^5 \text{ Pa}) \times 100 \text{ L} \quad \therefore 6.00 - x = 6.00 P \quad \cdots \text{(ii)}$$

$$\text{(i)を(ii)に代入すると, } 6.00 - 3.00 P = 6.00 P \quad \therefore P = \frac{2.00}{3.00} \quad \text{(i)に代入すると, } x \approx \underline{2.00 \text{ mol}}$$

<注> (i)は設問から読み取っても構わない。

ウ

<解 1> 気体部分の体積が実験 1 と同じ 69.8 L のとき、理想気体の圧力が $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 280 K なので気体部分の mol は合計で 3.00 mol となる。Ar が 1.00 mol なので、 CO_2 は $\underline{2.00 \text{ mol}}$ (CO_2 に関しては設問イと同じ状況)。→(2)

Ar を 3.00 mol のとき、気体部分の CO_2 を $3m \text{ mol}$ とすると、気体部分の mol は合計で $3.00(1+m) \text{ mol}$ となるので、上の状況と比べて気体部分の体積は $1+m$ 倍になる。気体部分の CO_2 の mol は $\frac{3m}{2}$ 倍であり、理想気体の状態方程式より、 CO_2 分圧は $\frac{3m}{2(1+m)}$ 倍である。すると、ヘンリーの法則より水に溶解する CO_2 の mol も $\frac{3m}{2(1+m)}$ 倍となる。合計

$$\text{CO}_2 \text{ は } 6.00 \text{ mol} \text{ で同じなので, } 2.00 \times \frac{3m}{2} + 4.00 \times \frac{3m}{2(1+m)} = 6.00 \quad \therefore m=1 \quad (\because m>0) \quad \text{つまり, } \text{CO}_2 \text{ は } \underline{3.00 \text{ mol}} \rightarrow (3)$$

<解 2>

Ar を $n \text{ mol}$, Ar の分圧を $P_{\text{Ar}} \times 10^5 \text{ Pa}$, 気体部分の体積を $V \text{ L}$ とすると、Ar についての状態方程式より、 $P_{\text{Ar}} \times 10^5 \text{ Pa} \times V \text{ L} = n \text{ mol} \times (8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 280 \text{ K}$

$$\therefore P_{\text{Ar}} V = 8.31 \times 2.80 n \quad \cdots \text{(iii)}$$

気体 CO_2 を $y \text{ mol}$, CO_2 の分圧を $P_{\text{CO}_2} \times 10^5 \text{ Pa}$ とすると、理想気体の状態方程式より、

$$P_{\text{CO}_2} \times 10^5 \text{ Pa} \times V \text{ L} = y \text{ mol} \times (8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 280 \text{ K} \quad \therefore P_{\text{CO}_2} V = 8.31 \times 2.80 y \quad \cdots \text{(iv)}$$

水に溶解したままの CO_2 は $(6.00-y) \text{ mol}$ であり、ヘンリーの法則より、

$$(6.00-y) \text{ mol} = 0.0600 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (P_{\text{CO}_2} \times 10^5 \text{ Pa}) \times 100 \text{ L} \quad \therefore y = 6.00(1 - P_{\text{CO}_2}) \quad \cdots \text{(v)}$$

$$\text{さらに, } (P_{\text{Ar}} + P_{\text{CO}_2}) \times 10^5 \text{ Pa} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \therefore P_{\text{Ar}} + P_{\text{CO}_2} = 1.00 \quad \cdots \text{(vi)}$$

$$\text{(iii)~(vi)を連立して解く。} V^2 - 23.27nV - 3248n = 0, y = \frac{6.00V}{139.6+V} \text{ を得る。}$$

$$n=1.00 \text{ mol のとき二次方程式}(V>0)\text{を解くと, } V=69.8 \text{ L, } y=2.00 \text{ mol}$$

$$n=3.00 \text{ mol のとき二次方程式}(V>0)\text{を解くと, } V=139.6 \text{ L, } y=3.00 \text{ mol}$$

エ 気体 CO_2 を $z \text{ mol}$, 温度を $T \text{ K}$ とすると、理想気体の状態方程式より、

$$1.25 \times 10^5 \text{ Pa} \times 69.8 \text{ L} = z \text{ mol} \times (8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times T \text{ K} \quad \therefore z \approx 1045 \frac{1}{T} \quad \cdots \text{(vii)}$$

水に溶解したままの CO_2 は $(6.00-z) \text{ mol}$ であり、ヘンリーの法則より、

$$(6.00-z) \text{ mol} = k_{\text{H}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (1.25 \times 10^5 \text{ Pa}) \times 100 \text{ L} \quad \therefore 6.00 - z = 125 \times 10^5 k_{\text{H}} \quad \cdots \text{(viii)}$$

(vii), (viii)より, $k_H = \left(48 \times 10^{-3} - 8.36 \frac{1}{T}\right) \times 10^{-5}$

あとは図3-2(下)で該当するものを選べばよい。(2)すなわち $1/T$ が $3.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 程度($T=320 \text{ K}$)のとき, k_H が $0.022 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 程度になり, 該当する。

<注> 直線のグラフを書いて, 交点がどの範囲に含まれるかを考えても良い。

II

オ 中性付近では H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} が多く, H^+ を加えた場合は $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ となり, 加えた H^+ が消費されるのに対し, OH^- を加えた場合でも, $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ となり, 加えた OH^- が消費されるから。

カ

$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ この加水分解反応を K_h とすると, $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}}$

また, リン酸水溶液中のリン酸濃度を $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とすると, $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \doteq \frac{K_w}{\sqrt{cK_h}} = \sqrt{\frac{K_{a2}K_w}{c}}$ 本問では $c = 0.0100 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} \times \frac{10.0}{10.0+20}$ なので, $\text{pH} = -\frac{1}{2}(\log_{10}K_{a2} + \log_{10}K_w - \log_{10}\frac{10^{-2}}{3}) = \frac{7.20+14-2-0.477}{2} \doteq 9.4$

<注> K_{a2} , K_{a3} の平衡定数の式を辺々掛け合わせると, $K_{a2}K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}[\text{H}^+]^2$

もし $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ は同程度である場合, $K_{a2}K_{a3} \doteq [\text{H}^+]^2 \therefore \text{pH} = -\frac{1}{2}(\log_{10}K_{a2} + \log_{10}K_{a3}) = \frac{7.20+12.35}{2} \doteq 9.8$ となる。今回, K_{a3} を考えないものとしているので, この解答は不適。

キ 緩衝作用が大きい緩衝液では $[\text{HA}] \doteq [\text{A}^-]$ であるから, $K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}[\text{H}^+] \doteq [\text{H}^+]$ 。したがって, K_a が $10^{-5.0}$ 程度のとき, $\text{pH} 5.0$ 付近で緩衝作用を示す。

ク $K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}[\text{H}^+]$ $\text{pH} 7.0$ 付近はグラフより第一中和点と第二中和点の間であり, 緩衝作用を示している。 K_{a2} のと

きを考え, $[\text{H}^+] = 10^{-7.0}$ を代入すると, $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0.630$ ($\text{HA} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{A}^- = \text{HPO}_4^{2-}$ として考える)。

ここで, リン酸水溶液と同じ濃度の NaOH を $(10+x) \text{ mL}$ ($0 < x < 10$) 加えたとき, $[\text{HA}]:[\text{A}^-] \doteq (10-x):x$ であるから, 上式に代入すると, $\frac{x}{10-x} = 0.630 \therefore x \doteq 3.9 \text{ (mL)}$

つまり, e: $10+3.9 \doteq 14 \text{ mL}$

ケ $\text{pH} 6.7$ 付近のリン酸緩衝液を冷やすと, ルシャトリエの原理より第二電離(吸熱反応)の平衡は左に移動するため, K_{a2} は小さくなる。 $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ は緩衝液では大きく変動しないため, 温度を小さくすると K_{a2} の低下に伴い $[\text{H}^+]$ は小さくなる。よって, pH は大きくなる。

お問い合わせは☎0120-302-872

<https://keishu-kai.jp/>