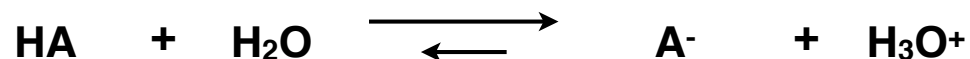


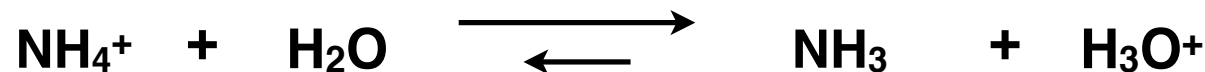
演習問題 の解説

アンモニア・アルコールはそれぞれ、
pH7の水中で主にどんな電荷状態で存在していると考えられるか？

pKaの実践的な解釈として、**水溶液のpHがpKaと等しい時、HAとA⁻とが等量存在する**、と言える
(これは、スライド42の式とpHがH₃O⁺濃度の対数であることから分かる)



アンモニアについて考えると、



NH₄⁺のpKaが9.2なので（スライド43）、
pH9.2の水溶液中において、NH₄⁺とNH₃の量は同じ。
pH7では、pH9.2よりもH₃O⁺の濃度が高いので、
上の平衡はより左に偏る。

よって、

アンモニアはpH7の水中では主に正電荷をもったNH₄⁺の状態が存在する。

アルコールについても同様に考えると（ROHのpKaは16）、
アルコールはpH7の水中では主に電荷的に中性なROHの状態が存在する。

解答

1. 次の化学種を塩基性の強い順に並べよ。

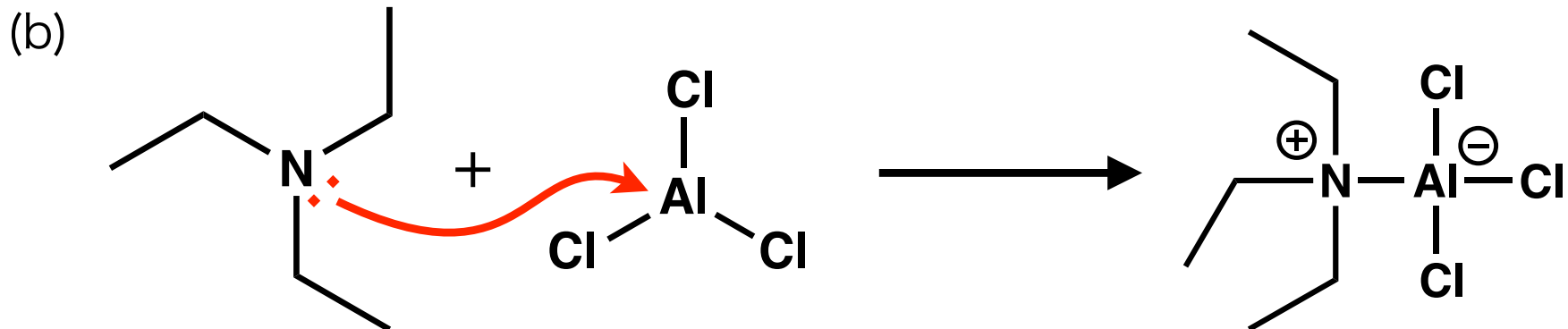
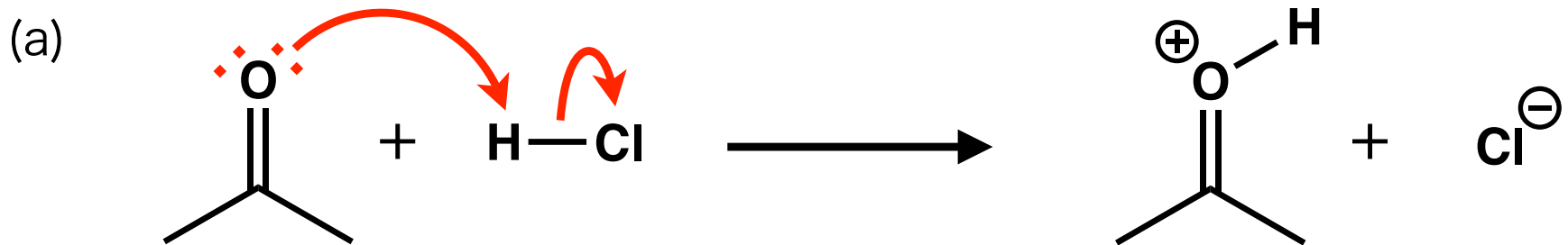
強い塩基の共役酸は弱い

$\text{ROH}_2^+ \cdot \text{ROH} \cdot \text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{HCCH} \cdot \text{CH}_4$ の pK_a を比べるので、



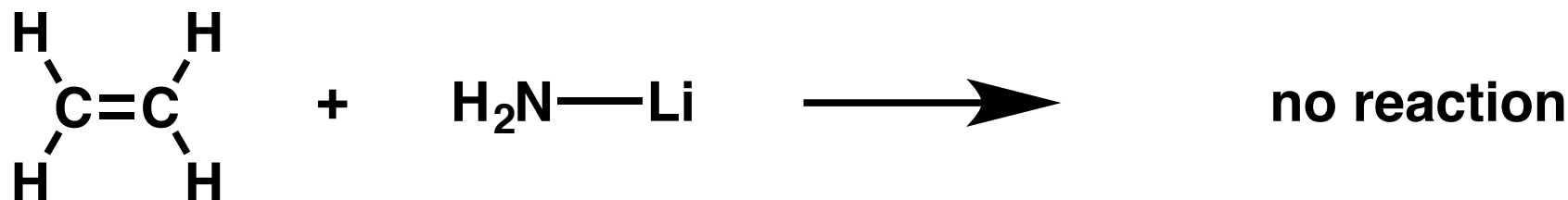
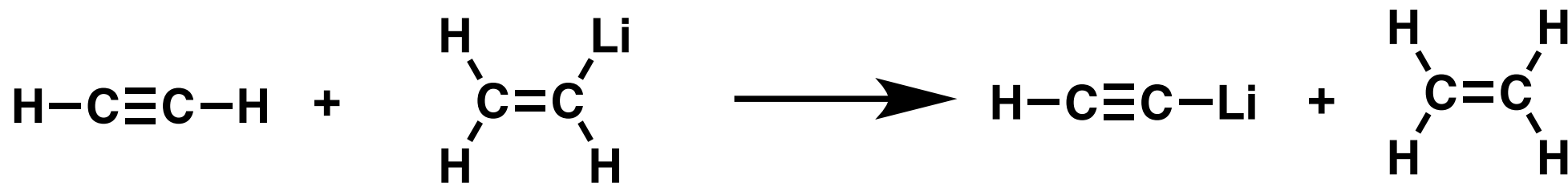
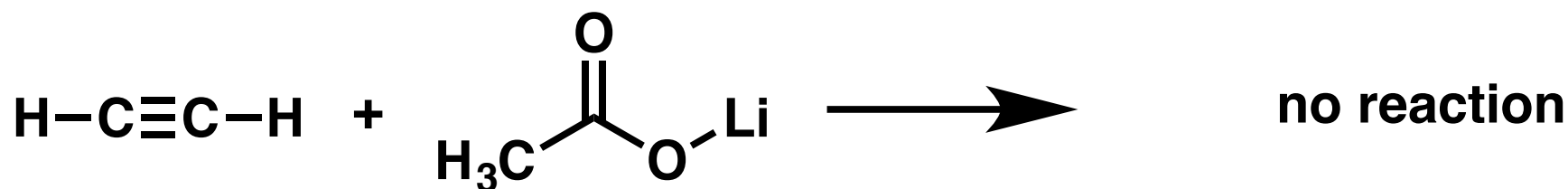
⋮

2. 次の酸塩基反応について、電子の矢印を示せ。



解答

3. 非プロトン性溶媒中での次の脱プロトン化反応の反応生成物を予測せよ
(反応が起きない場合もある)。



解答

(a) 上の図を元に、 $\text{HI} \cdot \text{HBr} \cdot \text{HCl}$ を酸性度の強い順に並べよ。

pK_a が小さい方が強い酸 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

(b) なぜこの三者の酸性度の強弱は(a)で答えた様になるのか。考察せよ。

共役塩基 (I^- 、 Br^- 、 Cl^-) の安定性を考える。

ヨウ素は臭素/塩素よりも原子半径が大きい。より広い範囲に負電荷が非局在化できるため、原子半径が大きい方が最外殻の電子状態による不安定性が低くなる。よって、 I^- が一番安定 = HI が一番強い酸。

(原子の大きさによる共役塩基の安定性の方が電気陰性度よりも影響が大きいことに留意)

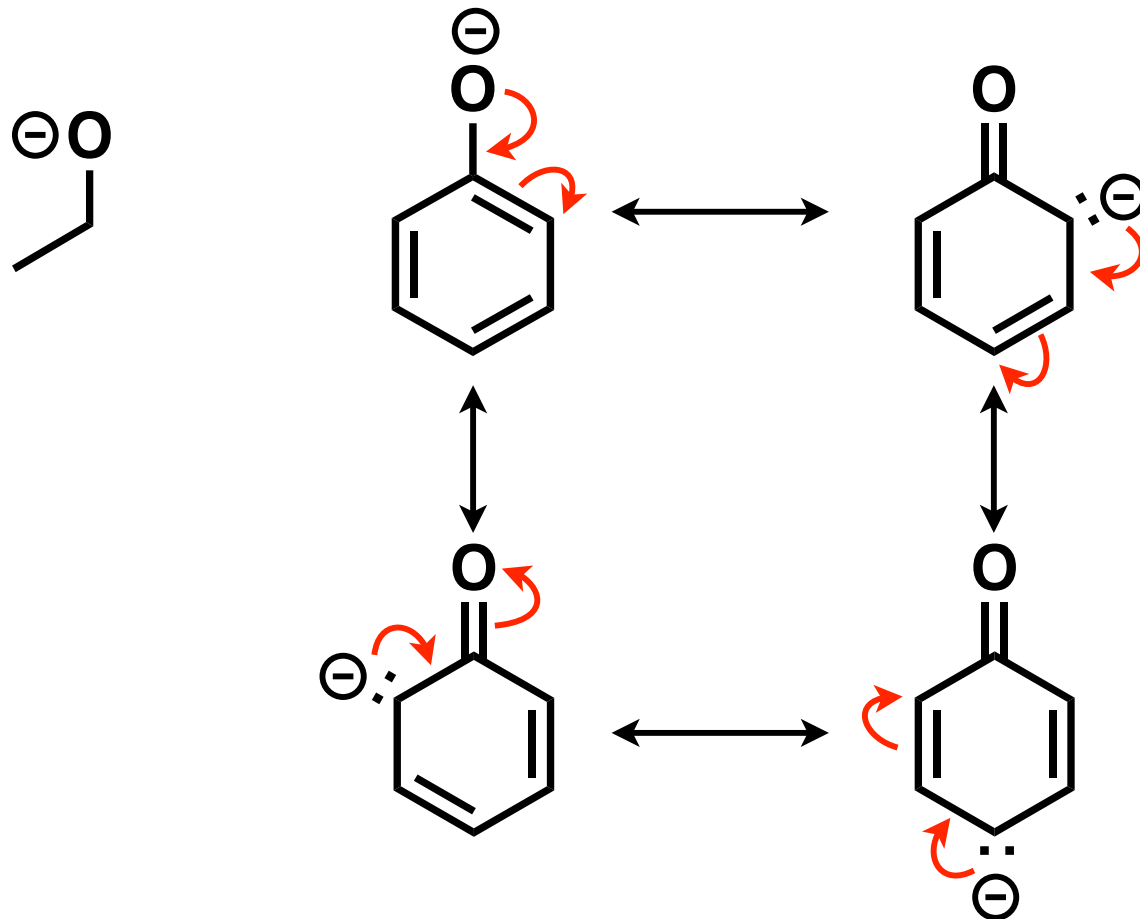
(c) アルコール (ROH) とチオール (RSH) では、どちらがより酸性度が強い。理由と共に答えよ。

チオール。共役塩基において、より原子半径の大きな硫黄原子上に負電荷が発生する方が安定である。

解答

5. エタノールとフェノールではどちらがより強い酸か？
その理由と共に答えよ。

共役塩基はアルコキシドイオンとフェノキシドイオン。



フェノキシドイオンは
共鳴構造式により
その負電荷が大きく非局
在化されており、安定。

解答

6. 次の反応条件での下記の化合物を反応させた際の生成物を示せ。

