

問題 8 化学平衡

多くの無機化合物は液体状態で自己解離を起こす。液体のフッ化水素(密度, $\rho=1.002 \text{ g/cm}^3$)では, 自己プロトリシスとして下記の平衡反応を記述することができる: (訳者注:プロトリシスとは水素陽イオンが付加することで始まる開裂反応のこと)



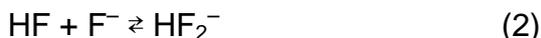
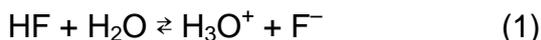
この反応の平衡定数は 8.0×10^{-12} である。

- a) 液体 HF 中の陽イオン化学種中に存在するフッ素の割合を計算せよ。ただし, 溶液中には 3 つの化学種のみが存在するとする。

液体 HF 中で様々な反応を起こすことができる。

- b) 液体 HF と次の化合物との化学反応式を書け: H_2O , SiO_2 , アセトン。

水の中では, HF は中程度の強さの酸として働き, 一部が解離している。溶液の平衡状態を決める最も重要な反応は次の平衡反応である:



この二つの反応の平衡定数は

$$K_1 = 1.1 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 2.6 \times 10^{-1}$$

である。

- c) $\text{pH}=2.00$ である水溶液中の HF の濃度を計算せよ。

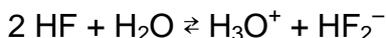
HF 水溶液に関する初期の研究では, 平衡(2)は考慮されていなかった。しかしながら, pH の大きさは平衡(1)のみ考えただけでは, 矛盾を引き起こした。

- d) 実際に平衡(1)だけを考えると, pH 測定では, (1)について濃度に依存する平衡定数が導かれることを示せ。

2人の化学者が, 濃度既知のまったく同一の溶液から HF の酸性度定数(K_1)を求めようと思った。彼らは, 溶液の pH を測定し, 計算により K_1 値を得た。しかしながら, 賢明な化学者は平衡(2)のことを知っており, さらに, もう一人の化学者は平衡(2)のことを知らないことを知っていた。そのため, 2人が同じ K_1 値を得たことに驚いた。

e) HF 水溶液の濃度はどれだけであったか.

f) 次式の平衡定数を計算せよ. :



適当な物質を溶液に加えることにより, 溶媒中の溶質の解離平衡を, 大きく移動させることができる.

g) 水中の HF の解離を増加させる異なる 3 つの無機化合物を提案せよ.

適当な化合物は液体の HF の自己プロトリス反応の平衡をオーダー単位で大きく移動させることもできる. そのようなよく知られた化合物は SbF_5 である.

h) SbF_5 はどのように液体 HF の自己プロトリス平衡を移動させるか示せ.

自己解離反応の平衡の移動は, 溶媒のブレンステッド酸としての酸性度が変化するという重要なことも意味している. 事実, 自己解離で生成したプロトンの溶媒和の程度は本来, 溶媒のブレンステッド酸性度に影響を及ぼす. (訳者注:プロトンとは水素陽イオンのことである)

i) ある溶媒のブレンステッド酸性度は, プロトン溶媒和の程度からどのようにして決定されるか.

HF-SbF_5 混合物は超強酸の一種である. これらの酸は非常に弱い塩基にプロトンを付加するため, プロトン付加による珍しい化学種を調製することが可能である. 言い換えると, これらは新しい合成過程への道を開いた.

j) 超強酸である HF-SbF_5 とメタンおよびネオペンタン(訳者注:2,2-ジメチルプロパンのこと)の反応を化学反応式で示せ. 両反応において気体状の反応生成物ができることに注意せよ.