

【注意】 必要があれば、次の数値を用いよ。原子量 H 1.00, C 12.0, N 14.0, O 16.0, Na 23.0

気体定数  $R = 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}$   $\log 2 = 0.30$ ,  $\log 3 = 0.48$ ,  $\log 5 = 0.70$

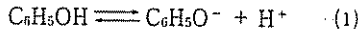
次の文を読み、問1～4に答えよ。(20点)

フェノール(右図)は、樹脂、染料、あるいは医薬品などの原料として使用される。



フェノールの構造式

また、フェノールにメチル基を付加したクレゾールなどのフェノール類は消毒、殺菌にも使用されることがある。しかし、フェノール類は毒性が強く、取り扱いには注意が必要である。フェノールは水に難溶であるが、それでもおおむね  $0.70 \text{ mol/l}$  程度までは水に溶ける。上図の構造式のように水酸基をもつが、水酸基は水溶液中でわずかに電離している。



電離平衡における電離定数  $K_a$  は、(1)式をもとにすると、次のように表すことができる。

$$K_a = \frac{\boxed{\text{ア}} \times \boxed{\text{イ}}}{\boxed{\text{ウ}}} \quad (2)$$

ただし、 $\boxed{\text{ア}}$  や  $\boxed{\text{イ}}$  などは水溶液中のそれぞれの成分の濃度を表す。

ここで、濃度  $C \text{ mol/l}$  になるようにフェノールを水に溶かした水溶液について考えてみる。電解度を  $\alpha$  とすると、水溶液中のそれぞれの成分濃度は  $C$  と  $\alpha$  を用いて、それぞれ  $\boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{イ}} = \boxed{\text{エ}}$ 、また、 $\boxed{\text{ウ}} = \boxed{\text{オ}}$  と表すことができるので、(2)式は次のように書き換えることができる。

$$K_a = \frac{\boxed{\text{エ}} \times \boxed{\text{エ}}}{\boxed{\text{オ}}} \quad (3)$$

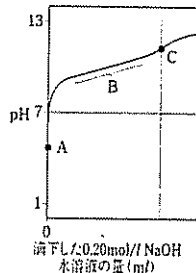
フェノールのような弱酸の電離度はきわめて小さい値になるので、 $1 - \alpha$  は1に近似させることができる。したがって、(3)式は以下のように単純化することができる。  $K_a = \boxed{\text{カ}}$  (4)

このことから、電離定数  $K_a$  がわかっている物質を濃度  $C \text{ mol/l}$  になるように溶かしたとき、電解度  $\alpha$  は右の式により簡単に計算できる。  $\alpha = \boxed{\text{キ}}$  (5)

また、pH は次式のようにして求めることができる。

$$\text{pH} = -\log \boxed{\text{イ}} = -\log \boxed{\text{エ}} = -\log C \boxed{\text{キ}} = -\log \sqrt{CK_a} \quad (6)$$

それでは、実際にフェノールを水に溶かし、中和反応を行ったときの pH 変化について考えてみよう。右図は、 $0.060 \text{ mol/l}$  のフェノール水溶液  $100 \text{ ml}$  に、 $0.20 \text{ mol/l}$  の水酸化ナトリウム水溶液を加えていったときの pH の変化を記録したグラフである。なお、反応開始時点における水溶液の温度は  $25^\circ\text{C}$  であり、水酸化ナトリウムを滴下する間も温度を調節して、常に  $25^\circ\text{C}$  を保った。ただし、 $25^\circ\text{C}$  におけるフェノールの電離定数は  $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$  とする。



滴下した  $0.20 \text{ mol/l}$  NaOH 水溶液の量 (ml)

問1 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ～  $\boxed{\text{オ}}$  を埋めよ。

問2 空欄  $\boxed{\text{カ}}$  と  $\boxed{\text{キ}}$  を埋め、グラフ中の点 A (まだ水酸化ナトリウム水溶液を加えていないとき) におけるフェノールの電離度と水溶液の pH を有効数字 2 桁で求めよ。

問3 もし、B の範囲で水酸化ナトリウム水溶液の滴下をやめ、代わりに少量の希塩酸を加えたとしても、pH 変化はどのように予想されるか。反応式を用いて説明せよ。

問4 点 C は中和点である。このときまでに加えた水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml) を有効数字 2 桁で求めよ。