

強者の戦略

2017 年度「強者への道」、化学の第 1 回は電離平衡からの出題です。

良問という意味でも、難問という意味でも、有名な問題なのでご存知の方もいらっしゃるかもしれません。未習の部分が含まれていますが、そこについては脚注を入れましたので理解できるかと思います。

次回の解説では、単に解法の提示をするだけでなく、さまざまな解釈を試みていこうと思っています。では、頑張っ
て考えてみてください。

次の文章(a),(b)を読んで、問 1～問 7 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。また、計算の過程におい

て $\left| \frac{y}{x} \right| < 0.01$ であるとき、 $x+y=x$ と近似せよ。また、 $[X]$ は mol/L を単位とした分子またはイオン X の濃度を表す。

(a)

2 価のカルボン酸であるシュウ酸は、水溶液中で図 1 のように 2 段階に電離し、その電離定数はそれぞれ $K_1=5.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_2=5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。ここで、 H_2A , HA^- , A^{2-} はそれぞれ分子型、1 価のイオン、2 価のイオンのシュウ酸を表す。

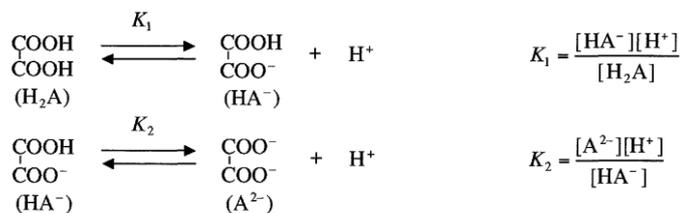


図 1

$8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のシュウ酸水溶液 100mL に対して、 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下したところ、図 2 に見られるように、8mL および 16mL 滴下したときをそれぞれ第 1 中和点、第 2 中和点とする滴定曲線を得た。また、加えた水酸化ナトリウム水溶液の量が 12mL 付近では pH は 4 程度で変化量は小さい。このような作用を緩衝作用と呼ぶ。

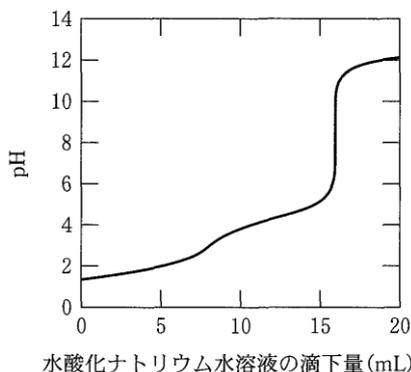


図 2

強者の戦略

水溶液の pH に依存して H_2A, HA^-, A^{2-} の存在比がどのように変化するか考えよう。水溶液中に存在するシュウ酸のモル濃度を c とすると、

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (1)$$

となる。ここで、 $[HA^-], [A^{2-}]$ を $[H_2A], [H^+], K_1, K_2$ を用いて表すと、 $[HA^-] = \boxed{\text{ア}}$ 、 $[A^{2-}]$ と表される。これらを式(1)に代入し整理すると、 $\frac{[H_2A]}{c} = \boxed{\text{ウ}}$ を得る。同様に、2 種類のシュウ酸イオンについても $\frac{[HA^-]}{c}$ 、 $\frac{[A^{2-}]}{c}$ を $[H^+]$ 、 K_1 、 K_2 の関数として表すことが可能である。

以上から、緩衝作用が現れている pH4 における濃度の比を算出すると、 $[H_2A]:[HA^-]:[A^{2-}] = 1:\boxed{\text{あ}}:\boxed{\text{い}}$ となる。

問 1 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$ の空欄を埋めて式を完成させよ。

問 2 $\boxed{\text{あ}}$ 、 $\boxed{\text{い}}$ に入る適切な数値を有効数字 2 けたで記入せよ。

問 3 下線部について、シュウ酸水溶液が緩衝作用を示す理由を解答欄の枠の範囲(4.8×12cm)内で記入せよ。

(b)

アミノ酸の一種であるグリシンは、弱塩基性のアミノ基($-NH_2$)と弱酸性のカルボキシル基($-COOH$)を 1 つずつもつ。そのため、水溶液の pH に依存して電離状態が変化し、+1, 0, -1 のいずれかの価数をもつイオンまたは分子となる。プレンステッドとローリーの定義によれば、価数+1 のグリシンを 2 価の酸としてみなすことができる。実際にグリシンの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると反応は 2 段階で進行し、2 つの電離定数($K_1 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_2 = 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$)が求められる。ところが、正味の電荷をもたないグリシンには、アミノ基もカルボキシル基も電荷をもたない分子型と、アミノ基の電荷とカルボキシル基の電荷が互いに打ち消し合っている双性イオン(両性イオン)型の 2 種類が存在するため、その電離平衡は図 3 に示すように 4 つの電離定数 K_a, K_b, K_c, K_d で記述される。ここで、 G^+, G^\pm, G^0, G^- はそれぞれ陽イオン型、双性イオン型、分子型、陰イオン型のグリシンを表す。

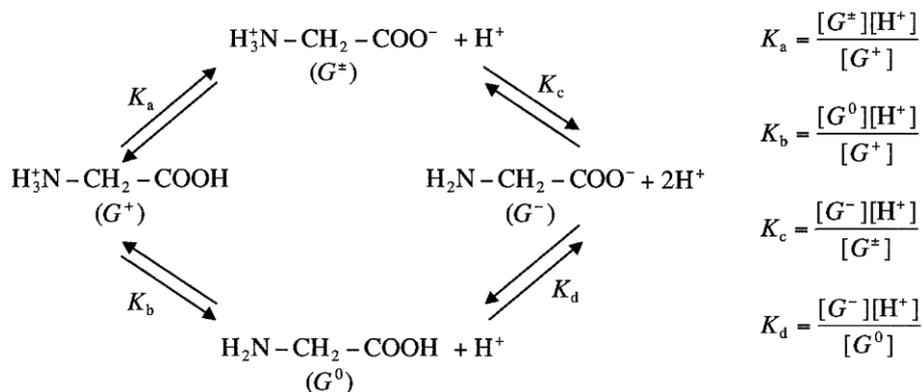
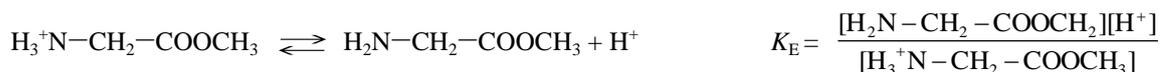


図 3

強者の戦略

滴定実験から得られる電離定数 K_1, K_2 とこれら 4 つの電離定数 K_a, K_b, K_c, K_d の間には $K_1 = \boxed{\text{エ}}$, $K_2 = \boxed{\text{オ}}$ の関係があるが、この 2 つの式から 4 つの電離定数の値を決定することは不可能である。ここで、解離基を 1 つしかもたないグリシンのメチルエステルの電離定数 ($K_E = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$)_(注) と $\boxed{\text{カ}}$ が等しいと仮定することにより、4 つの値すべてを求めることができる。得られた電離定数の値をもとに、pH7 における双性イオン型と分子型のグリシンの濃度比を計算すると、 $\frac{[G^\pm]}{[G^0]} = \boxed{\text{う}}$ となり、双性イオン型のグリシンが大多数を占めることがわかる。

(注) グリシンのメチルエステルは $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ である。この電離定数は以下の通りである。



問 4 $\boxed{\text{エ}}$, $\boxed{\text{オ}}$ の空欄を埋めて式を完成させよ。

問 5 $\boxed{\text{カ}}$ には K_a, K_b, K_c, K_d のいずれかが入る。最も適切なものを選択し記入せよ。

問 6 $\boxed{\text{う}}$ に入る適切な数値を有効数字 2 けたで記入せよ。

問 7 K_d の値 [mol/L] を算出し、有効数字 2 けたで答えよ。