

(W ~ Z の電荷のようすをわかりやすくするために、Z ~ W の右下に  $W_+$  のような記号を入れて表記した。)

ここで、 $\text{pH} = 3.2 \iff [\text{H}^+] = 10^{-3.2}$  を代入すると

$$(6)' \text{ より } [\text{W}_+] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \cdot [\text{X}_{+-}] = 10^{-1} [\text{X}_{+-}] \quad \dots\dots\dots (6)''$$

$$(7)' \text{ より } [\text{Y}_{+-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{X}_{+-}] = 10^{-1} [\text{X}_{+-}] \quad \dots\dots\dots (7)''$$

$$(8)' \text{ と上式より } [\text{Z}_{--}] = \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{Y}_{+-}] = 10^{-7.5} [\text{X}_{+-}] \quad \dots\dots\dots (8)''$$

これらより、 $\boxed{\text{Z}}$  は極めて少ないことがわかる。また(6)''と(7)''より  $\boxed{\text{W}}$  と  $\boxed{\text{Y}}$  は等しいことがわかる。

そして、W ~ Z の mol 比は

$$\text{W} : \text{X} : \text{Y} : \text{Z} = 10^{-1} : 1 : 10^{-1} : 10^{-7.5}$$

であるから、 $\boxed{\text{X}}$  のモル分率は

$$\frac{1}{10^{-1} + 1 + 10^{-1} + 10^{-7.5}} \approx \frac{1}{1.2} = 0.83 \Rightarrow \text{C} \boxed{83} \%$$

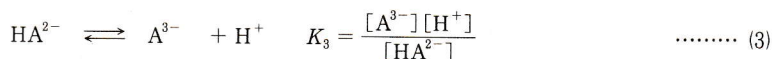
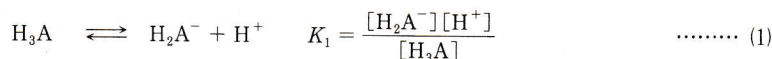
である。この pH では、アミノ酸由来の

$$\text{正電荷} = 1 \times [\text{W}_+]$$

$$\text{負電荷} = 1 \times [\text{Y}_{+-}] + 2 \times [\text{Z}_{--}]$$

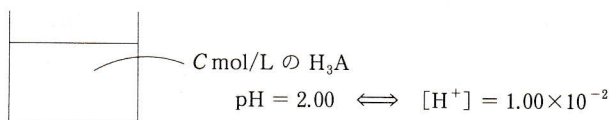
であるが、 $[\text{Z}_{--}]$  が無視できるほど小さいことと、 $[\text{W}_+] = [\text{Y}_{+-}] = 10^{-1} [\text{X}_{+-}]$  であることより、アミノ酸由来の電荷の総和については、0 になっていることがわかる。つまり、この pH がグルタミン酸の等電点である。アラニンの等電点 ( $\text{pH} = 6.0$ ) に比べて、グルタミン酸の等電点 ( $\text{pH} = 3.2$ ) はかなり酸性側にあることがわかるであろう。

66.\* リン酸を  $\text{H}_3\text{A}$  とすると、水中では電離平衡に関し、次の関係が成り立つ。



$$\therefore K_1 = 7.08 \times 10^{-3}, K_2 = 6.31 \times 10^{-8}, K_3 = 4.47 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}$$

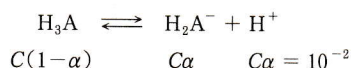
問 1



この液では、上の(1)~(3)が成り立ち

$$[\text{H}^+]_{\text{全}} = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 + [\text{H}^+]_3$$

の関係がある。しかし、 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$  であるので、第2電離、第3電離による  $\text{H}^+$  は全体では無視できる。よって、ここでは第1電離のみを考えればよい。



$[H^+] = C\alpha = 1.00 \times 10^{-2}$  であるので、 $C$  と  $\alpha$  に関してもう 1 つの式があれば  $C$  と  $\alpha$  が求まる。

$K_1 \sim$  の式に代入すると

$$K_1 = \frac{[H_2A^-][H^+]}{[H_3A]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$(7.08 \times 10^{-3})$

であるのでこの式を使ってもよいが、この場合二次式となる。 $[H^+] = C\alpha = 1.00 \times 10^{-2}$  を入れると

$$7.08 \times 10^{-3} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \times 1.00 \times 10^{-2} \Rightarrow \alpha = 0.4145 \Rightarrow \boxed{0.415}$$

$$C = \frac{[H^+]}{\alpha} = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{0.4145} = \boxed{2.41 \times 10^{-2}}$$

問2 塩基を加えていくと中和が起こり、まず  $H_2A^-$  が増え、次に  $HA^{2-}$ 、そして最後に  $A^{3-}$  が増えてくる。この途中で、以下の pH を通る。

$$[H_3A] = [H_2A^-] \text{ のとき } K_1 = [H^+] \iff \text{pH} = 2.15$$

$$[H_2A^-] = [HA^{2-}] \text{ のとき } K_2 = [H^+] \iff \text{pH} = \boxed{7.20}$$

$$[HA^{2-}] = [A^{3-}] \text{ のとき } K_3 = [H^+] \iff \text{pH} = 12.35 \Rightarrow \boxed{12.4}$$

問3 酸と塩基の完全中和点に関する定量関係では、その強弱は考えなくてよく、また、リン酸は3価の酸である。よって、中和に必要な NaOH の量 (mmol) は

$$n_{\text{NaOH}} = 2.41 \times 10^{-2} \times 10 \times 3 \text{ (mmol)}$$

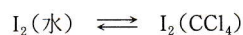
一方、 $\text{pH} = 2.00$  の塩酸  $\iff [H^+] = 1.00 \times 10^{-2}$  の塩酸は完全に電離しているので、 $C = 1.00 \times 10^{-2}$  (mol/L) である。よって、中和には

$$n'_{\text{NaOH}} = 1.00 \times 10^{-2} \times 10 \text{ (mmol)}$$

の NaOH が必要である。

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{n'_{\text{NaOH}}} = \frac{2.41 \times 10^{-2} \times 10 \times 3}{1.00 \times 10^{-2} \times 10} = \boxed{7.23} \text{ 倍}$$

67.\*



$$K = \frac{[I_2(\text{CCl}_4)]}{[I_2(\text{水})]} = 85$$

..... ①

今、濃度の単位を mg/mL として計算する。

問1 水に  $x$  mg,  $\text{CCl}_4$  に  $y$  mg 溶けているとすると、

$$\left. \begin{aligned} x + y &= 100 && \text{..... ①} \\ \text{また、①より、} &&& \\ \frac{\frac{y}{20}}{\frac{x}{100}} &= 85 \Rightarrow y = 17x && \text{②} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &&& \text{①, ②より} \\ 18x &= 100 \\ x &= \boxed{5.6} \text{ mg} \end{aligned}$$

(別解) 水層の  $I_2$  の量を ③,  $\text{CCl}_4$  層の  $I_2$  の量を ④ で表すすると、

$$\frac{\frac{\text{④}}{20}}{\frac{\text{③}}{100}} = 85 \Rightarrow \frac{\text{④}}{\text{③}} = 17$$

これより、全体 = 1 + 17 = 18 の中の 1、つまり 1/18 が水に残る。よって、

$$100 \times \frac{1}{18} = \boxed{5.6} \text{ mg}$$

問2



①

2回目

°x₂

°

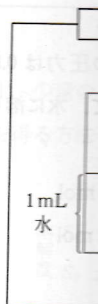
(別解)

これよ

回操作

これらよ

68.



10 mL 水

20