

99-174

問題文

$pK_a=5.2$ の1価の弱酸性薬物水溶液に関する記述のうち、正しいのはどれか。1つ選べ。ただし、イオン形薬物はすべて溶解するものとする。

1. $pH5.2$ の溶液中では、分子形の薬物のみが存在する。
2. $pH7.2$ の溶液中では、イオン形薬物分率は約1%である。
3. $pH6.2$ における溶解度は、 $pH5.2$ と比較して約10倍である。
4. $pH7.2$ における溶解度は、 $pH5.2$ と比較して約50倍である。
5. $pH7.2$ における溶解度は、 $pH5.2$ と比較して約100倍である。

解答

4

解説

選択肢 1 ですが

ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

によれば、 $pH = 5.2$ 、 $pK_a = 5.2$ であれば \log の項が 0 つまり、 $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ なので、イオン形と分子形が 1 : 1 で存在します。分子形のみが存在するわけでは、ありません。よって、選択肢 1 は誤りです。

選択肢 2 ですが

ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式によれば、 $pH = 7.2$ 、 $pK_a = 5.2$ であれば \log の項が 2 つまり、 $\frac{[A^-]}{[HA]} = 100$ なので、イオン形と分子形が 100 : 1 で存在します。すると、イオン形が約 99 % です。よって、選択肢 2 は誤りです。

選択肢 3～5 ですが

「総溶解度は、溶解度を s とおくと、 $s \times (1 + 10^{pH-pK_a})$ 」と表すことができます。すると、 $pH = 5.2$ $pK_a = 5.2$ であれば $2s$ 、 $pH = 6.2$ $pK_a = 5.2$ であれば、大体 $10s$ 、 $pH = 7.2$ $pK_a = 5.2$ であれば、大体 $100s$ と表せます。

「」の公式を知らなかったり、忘れていた場合は 選択肢 1,2 を活用して、以下のように考えることが期待されていると思われます。

例えば、食塩のように、中性の物質で溶解度が 30 なら、水 100 g に食塩入れると、30 g 溶けて、それで終わりです。ところが、溶かす物質が **弱酸性薬物 HA** で、溶解度が 30 だったとします。すると、水 100 g に HA が、30 g まず溶けます。次に、水中で HA は、 H^+ と A^- に解離します。

ここで例えば、 $pH = pK_a$ であるような場合、つまり分子形とイオン形の比率が 1 : 1 になる環境だったとします。水中における HA の分子形は、固体の HA がたっぷりあるので溶解度分、つまり 30 だけいつも溶けていると考えられます。すると 1 : 1 で、イオン形も、30、水中にあるはずで、このイオン形は、HA が解離したものなのだから、あわせると $30 + 30 = 60$ **HA が、水中に溶けた** ということができます。

分子形と、イオン形の比率はヘンダーソン・ハッセルバルヒの式に従うので、 $pH = 7.2$ で、 $pK_a = 5.2$ だったら、選択肢 2 よりイオン形の方が 100 倍 存在します。この例でいえば 3000 溶けているということになります。このイオン形は、HA が解離したものなのだから、あわせると $30 + 3000 = 3030$ **HA が、水中に溶けた** ということができます。すると、 $pH = 7.2$ の時は、 $pH = 5.2$ の時の大体 50 倍の溶解度といえます。

以上より、正解は 4 です。