



分析化学II No.3



東京大学 理学部化学科 岡林潤

jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp

2018.6.4

【16】《分配比》

ある中性分子 X のヘキサン-水間の分配係数は $K_D = 3.00$ である。

1. 濃度 C [mol/L] の X を含む水溶液 30.0 mL からヘキサン 30.0 mL に X を抽出したとき、水相に残る X の濃度を求めよ。
2. 1. と同じ水溶液から、ヘキサンを 10.0 mL ずつ用いて 3 回 X を抽出したとき、水相に残る X の濃度を求めよ。
3. 上の結果より、有機溶媒を一度に用いて抽出する操作と、少しずつ小分けにして繰り返し抽出する操作との優劣を比較せよ。

【17】《分配比》

ヘキサン/水の分配比が 3.0 の物質 S を体積が水相の 2 倍のヘキサンで抽出した。その時の抽出率はいくらになるか。また、同じ操作を 3 回繰り返すと、溶質 S の何 % をヘキサン相に抽出できるか。

【18】《 $\log D$ と pH の関係》

8-キノリノール (HQ) は、水溶液中で以下の酸解離平衡にある。

1. $\text{H}_2\text{Q}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HQ}$ $\text{p}K_{a1} = 4.95$
2. $\text{HQ} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Q}^-$ $\text{p}K_{a2} = 9.63$

また、HQ のトルエン-水間の分配係数は $K_D = 10^{2.21}$ である。これらのデータを用いて、トルエン-水間における HQ の $\log D$ と水相の pH との関係を図示せよ。

【19】《抽出平衡》

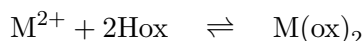
テノイルトリフルオロアセトン (HTTA) を用いるクロロホルムへの Cu^{2+} の抽出を考える。

1. 抽出平衡の式を記せ。
2. 次の数値を用いて、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ の安定度定数 β_2 を有効数字 2 桁で求めよ。

$$K_a = 10^{-6.21}, \quad K_{D,\text{HTTA}} = 10^{1.73}, \quad K_{D,\text{Cu}(\text{TTA})_2} = 10^{5.24}, \quad K_{\text{ex}} = 10^{-1.37}$$

【20】《抽出》

金属イオンのキレート抽出では、分配比 $\log_{10}D = 0$ となる pH を、半抽出 pH ($\text{pH}_{1/2}$) という。 $\text{pH}_{1/2}$ は、キレート剤の濃度で変わるが、濃度が一定なら、抽出可能な pH 域を金属イオンごとに比べる良い指標となる。たとえば、8-キノリノール (Hox) は、 M^{2+} と次のように反応してクロロホルムに抽出される。



クロロホルム中の Hox の濃度が 0.1 mol dm^{-3} のとき、 Zn^{2+} の $\text{pH}_{1/2}$ は 3.5 となる。 $\log_{10}K_{\text{ex}}$ はいくらか。また、定量的な抽出 ($\log_{10}D > 2$) ができる pH 域を求めよ。

【21】《抽出》

一塩基酸でもある抽出試薬 (HR) について、水相の pH をいろいろ変えて分配比を測定したところ、次の関係が得られた。抽出試薬の分配比 D は、pH 4 以下では $\log D = 3.0$ となり一定となった。また、 $\text{pH} \geq 8$ では $\log D$ と pH の傾き -1 の直線関係が得られ、 $\text{pH}=9.0$ では $D = 1.0$ となった。ただし、HR は有機相では、会合も解離もしないことが判っている。

この抽出試薬 (HR) を用いて、2 価の金属イオン (M^{2+}) を $[\text{HR}]_{\text{O}}=0.50 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH}=5.30$ ($[\text{H}^+]=5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) で抽出したところ抽出率は 20% であった。この抽出試薬により M^{2+} は $\text{MR}_2(\text{HR})_2$ としてのみ抽出され、水相では M^{2+} 以外の M の化学種は無視できることが確認されている。次の問いに答えよ。

1. この抽出試薬の酸解離定数と分配定数を求めよ。
2. $\text{MR}_2(\text{HR})_2$ の抽出定数を求めよ。
3. $\text{pH}=5.40$ ($[\text{H}^+]=4.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) として、この抽出試薬で、 M^{2+} を 99% 以上抽出するための条件を求めよ。

【22】《イオン交換》

弱酸 HX の共役塩基 X^- の陰イオン交換樹脂に対する分配比が 25 であった。同じイオン強度、 $[\text{H}^+]=1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol dm}^{-3})$ で分配比を求めたところ 5.0 となった。HX に酸解離定数を求めよ。

【23】《溶媒抽出》

I_2 の水溶液から四塩化炭素中への I_2 の分配比 D は分配係数 K_d と一致する。しかし、水溶液に NaI を添加すると、 D と K_d は一致しなくなる。この現象について、以下の問いに答えよ。

1. 分配比 D が NaI の添加で変化する様子を関係式を用いて説明せよ。
2. $\log D$ (縦軸) と $-\log[\text{I}^-]$ (横軸) との関係の概略をグラフに示せ。

○ 今回のレポートの締切は 6 月 25 日 (月) 14:40.

○ コメント, 感想, 質問等も記載してください。

○ http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/bunseki18_tmu.html に解法のヒントを載せます。後日, 解答も掲載します。