



## 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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\beta_2$  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、 $\text{M}^{2+}$  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  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  のとき、 $\text{Zn}^{2+}$  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 ( $\text{M}^{2+}$ ) 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  $\text{M}^{2+}$  は  $\text{MR}_2(\text{HR})_2$  としてのみ抽出され、水相では  $\text{M}^{2+}$  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、 $\text{M}^{2+}$  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  $\text{X}^-$  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》

$\text{I}_2$  の水溶液から四塩化炭素中への  $\text{I}_2$  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](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。