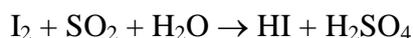


問題 16. 石油中の水分量の決定

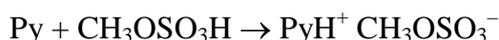
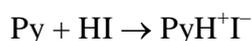
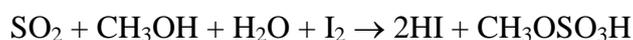
石油は、アゼルバイジャンにとって最も重要な採掘物である。化学的な観点で見ると、石油は異なった性質を持つ多数の有機・無機化合物の混合物である。石油精製の全ての過程において、水を含む無機不純物の量を抑制することは重要である。有機物中の水分量の決定法としてよく知られた方法の一つに、カール・フィッシャー (Karl Fischer) 滴定がある。この方法は、R. Bunsen が提唱した以下の反応に基づいている：



- 1.1. この反応における酸化剤と還元剤を示せ。
- 1.2. 反応式が成り立つように係数を入れよ。係数を最小の整数で示したとき、係数の総和は以下のどれか。

A) 14 B) 9 C) 7 D) 10

ドイツの化学者 Karl Fischer は、試薬としてピリジン(Py)・二酸化硫黄・ヨウ素・メタノールの混合物を使うことを提案した。この場合、滴定中は以下の反応が起こる：



- 2.1. フィッシャー試薬中のピリジンの役割を述べよ。
 - 2.2. ピリジンの代わりとして使うことのできる試薬をすべて選べ。
- A) イミダゾール B) ピロール C) ヒドラジン D) ブチルアミン
- 2.3. しかし、フィッシャー試薬を用いた滴定では、様々な副反応が起きると考えられる。以下の物質とフィッシャー試薬との間で起こりうる反応を書け。

- a) アルデヒド, RC(O)H
- b) ケトン, RC(O)R
- c)メルカプタン, RSH
- d) 有機過酸化物, ROOH

それぞれの場合において、水分量が多く見積もられるか少なく見積もられるかを示せ。

3.1. フィッシャー試薬を使用する前には、単位体積の試薬に対して反応する水の量（力価）を標定する必要がある。試薬を以下のように調製した：49 g のヨウ素を 158 g のピリジンに溶解させ、溶液を冷やしながらか 38.5 g の液体の二酸化硫黄を加えた。その後、メタノールで溶液を 1 L に希釈した。

- 上記のデータから、このフィッシャー試薬の力価(mg/mL)の理論値を計算せよ。
- このフィッシャー試薬を用いて、水を質量分率で 1% 含むメタノールと水の混合液 5 g を滴定したところ、終点までに 19 mL を要した。この結果から、実験的な力価(mg/mL)を計算せよ。
- 理論値と実験値とが異なる理由を挙げよ。
- 硫黄の含有量から計算されたメチルメルカプタンの含有量が 1 wt% である酸油 1.00 g をメタノールに溶解させて滴定したところ、終点までに 7.5 mL を要した。この実験結果から、酸油中の水分量(wt%)を計算せよ。（訳注：使用したメタノール中に含まれる水分は無視してよい。）

3.2. 現在、水分測定の手法としてよく用いられているのは、カール・フィッシャー電量滴定法である。滴定中に電気化学的にヨウ素を発生させ、終点までに電量計を通った電気量によって水分量を決定する。系中でヨウ素の発生が止まった時が滴定の終了となる。

- 10.0 g の石油試料について、終点までの電気量が 375.3 C であったとき、ファラデーの法則を用いて水の質量分率を計算せよ。
- 1.000 g の砂糖（訳注：スクロース）を、15 mL のメタノール・クロロホルム混合液に溶解させた。砂糖溶液の電量滴定では、終点までの電気量が 567.2 C となった。一方、溶媒のみの電量滴定では、終点までの電気量が 31.1 C となった。このときの、砂糖中の水分量（モル分率，質量分率）を計算せよ。