

## 問題22: 緩衝溶液

緩衝溶液は、pHの変化に抵抗するような溶液のことである。緩衝溶液は通常、弱酸とその共役塩基(例： $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ )、もしくは弱塩基とその共役酸(例： $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ )で構成される。緩衝溶液は強塩基による弱酸の部分的な中和、もしくは、強酸による弱塩基の部分的な中和によって得られる。それらはまた、予め調製された成分同士を混合させることによっても得られる。弱酸HAとその共役塩基で構成される緩衝溶液のpHは、ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

で表わされる。ここで、 $K_a$ は弱酸HAの解離定数であり、 $[\text{HA}]$ と $[\text{A}^-]$ はそれぞれ緩衝溶液中でのHAと $\text{A}^-$ の濃度を表している。

問

- 0.200 Mのギ酸( $K_a = 2.1 \times 10^{-4}$ )と0.150 Mのギ酸ナトリウムからなる緩衝溶液のpHを計算せよ。
- 上の1の問題で述べた緩衝溶液に0.01000 Mの水酸化ナトリウム溶液を加えたときのpHの変化を計算せよ。
- 100.0  $\text{cm}^3$ の0.150 M酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )に加えてpH = 5.00の緩衝溶液を作るのに必要な、0.200 M水酸化ナトリウム水溶液の体積を求めよ。
- 0.0100 Mの安息香酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $K_a = 6.6 \times 10^{-5}$ )と0.0100 Mの安息香酸ナトリウムを含んだ緩衝溶液のpHは: a. 5.00, b. 4.18, c. 9.82, d. 9.00。

以下の問題では、溶液Aと溶液Bを同体積で混合するものとする:

- A: 0.100 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ), B: 0.0500 M NaOH  
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。  
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 3.02, b. 4.44, c. 3.17, d. 7.00。
- A: 0.100 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ), B: 0.150 M NaOH。  
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。  
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 12.00, b. 12.70, c. 13.18, d. 12.40。
- A: 0.150 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , B: 0.100 M NaOH。  
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。  
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 3.17, b. 3.02, c. 2.78, d. 3.22。
- A: 0.100 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , B: 0.100 M NaOH。  
(i) 最終的には、溶液は: a. 弱酸を含んでいる, b. 強塩基を含んでいる, c. 緩衝溶液になっている, d. a-cのどれでもない。  
(ii) 最終的な溶液のpHは: a. 7.00, b. 13.00, c. 2.87, d. 3.02。

## 問題 23 : 弱酸の滴定

弱酸を濃度既知の強塩基溶液(標準液)で滴定する。弱酸溶液(分析対象)を250  $\text{cm}^3$ のコニカルビーカーに入れ、強塩基溶液(滴定液)をビュレットから滴下する。加

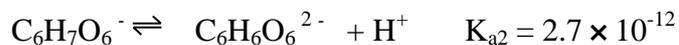
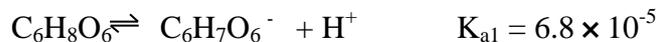
えた滴定液の量が滴定される分析対象の量と化学当量となったときに滴定における当量点に達する。加えた滴定液の量に対する pH の変化を示したグラフを滴定曲線という。滴定における当量点は理論的なものであり、実験的には決められない。すなわち、滴定の過程で観察される何らかの物理的变化から推定することしかできない。酸 - 塩基滴定では、終点は酸/塩基指示薬により検出する。

## 問題

1. 0.1000 M の酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )  $50.00 \text{ cm}^3$  を 0.1000 M の水酸化ナトリウムで滴定する際の滴定曲線を、計算で求められるいくつかの点を結ぶことで描きなさい。また、適切な指示薬を選択しなさい。下表を参考にしてよい。

試薬名 (通常使われる名称)	変色域の pH	色の变化
メチルオレンジ	3.2-4.4	赤 - 橙
メチルレッド	4.2-6.2	赤 - 黄
ブロモチモールブルー	6.0-7.6	黄 - 青
フェノールレッド	6.8-8.2	黄 - 赤
フェノールフタレイン	8.0-9.8	無色 - 赤
チモールフタレイン	9.3-10.5	無色 - 青

2. アスコルビン酸 (ビタミン C,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) は弱酸であり以下のように解離する。



これより、アスコルビン酸は第一段の酸解離については水酸化ナトリウムで滴定できる。

0.1000 M のアスコルビン酸  $50.00 \text{ cm}^3$  を 0.2000 M の水酸化ナトリウムで滴定する場合を考えると、

(i) 初めの pH の値は

a. 7.00, b. 2.58, c. 4.17, d. 1.00

(ii) 当量点に達するのに必要な滴定液の量は

a.  $50.00 \text{ cm}^3$ , b.  $35.00 \text{ cm}^3$ , c.  $25.00 \text{ cm}^3$ , d.  $20.00 \text{ cm}^3$

(iii)  $12.5 \text{ cm}^3$  の滴定液を滴下後の溶液の pH は

a. 4.17, b. 2.58, c. 7.00, d. 4.58

(iv) 当量点の pH は

a. 7.00, b. 8.50, c. 8.43, d. 8.58, e. 9.68

(v) この滴定を行うのに適当な指示薬は

a. ブロモチモールブルー, b. フェノールレッド, c. フェノールフタレイン, d. チモールフタレイン

(vi)  $26.00 \text{ cm}^3$  の滴定液を滴下後の溶液の pH は

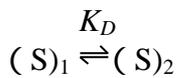
a. 13.30, b. 11.30, c. 11.00, d. 11.42

## 問題 24：抽出による分離

抽出は最も一般的な分離操作のひとつである。これは、互いに溶解せずかつ密度が異なるために混合してもあとで容易に分離するような二種類の溶媒に対する物質の分配平衡に基づくものである。

最も一般的な例は、有機溶媒を用いた水溶液からの抽出であり、この場合、無機イオンおよび極性有機化合物は主に水相に、また非極性有機化合物は主に有機相に、それぞれ存在することになる。また、無機イオンを適切な試薬と反応させて非極性化合物とすることで、有機相に移すこともできる。

ある溶質種  $S$  が二種の溶媒 1 と 2 に分かれて溶けているとき、次のような関係が成り立つ。



ここで  $K_D$  は以下の式で与えられる分配係数である。

$$K_D = \frac{(a_s)_2}{(a_s)_1} \quad (1.1)$$

$(a_s)_1$  および  $(a_s)_2$  は相 1 および 2 における  $S$  の活量である。与えられた溶媒および  $S$  の系においては、 $K_D$  は実質的にはほぼ温度にのみ依存する。抽出による分離は、一般的に図 1 に示すような

分液ろうとにより行われている。これは使いやすいガラス器具であり、たいていの化学系の実験室には備えられているものである。式 1.1 は溶質  $S$  が両相に同じ状態で存在するときのみ成り立つ。それ以外の場合、たとえば溶質の解離、二量化、錯化などが起こっている場合は、以下に示す分配比  $D$  が用いられる。

$$D = \frac{(C_s)_2}{(C_s)_1} \quad (1.2)$$

$(C_s)_1$  および  $(C_s)_2$  は相 1 および 2 に存在する  $S$  の分析濃度である（平衡濃度ではない）。一般に溶液相の一方が水の場合、式 1.2 において水相中の濃度が分母に、有機溶媒相中の濃度が分子に示される。 $D$  は、 $S$  およびそれと平衡状態にある任意の化学種のそれぞれの相における濃度をはじめとした種々の実験パラメータに依存する定数である。例えば  $S$  が酸塩基型の平衡に関与しているなら、水相の pH が大きな影響因子となる。

ここで、 $W_0$  g の  $S$  が始め体積  $V_1$  mL の溶媒 1 中に存在しており、これが体積  $V_2$  mL の溶媒 2 で繰り返し抽出される場合を考える。このような抽出操作を  $n$  回行った後に溶媒 1 中に残存している  $S$  の重さを  $W_n$  とすると、

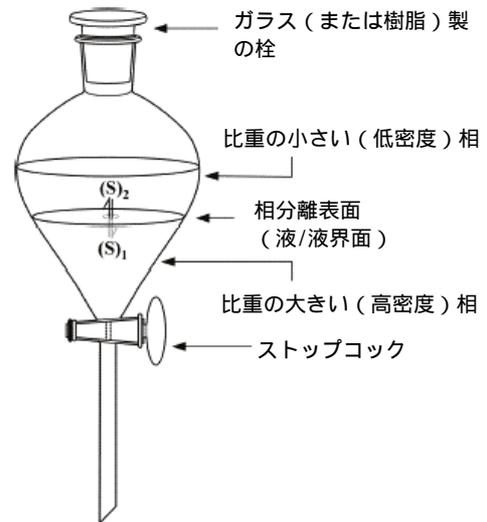


図 1 典型的な分液ろうとの例

$$W_n = \frac{V_1}{DV_2 + V_1}^n W_0 \quad (1.3)$$

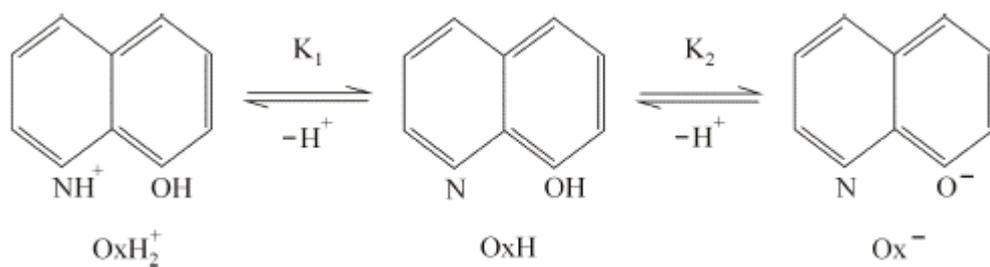
あるいは

$$f_n = \frac{W_n}{W_0} = \frac{V_1}{DV_2 + V_1}^n \quad (1.4)$$

ここで  $f_n$  は  $n$  回の抽出操作後に溶媒 1 中に残存する  $S$  の分率である。式(1.3)および(1.4)から、抽出に用いる溶媒の全量が決まっている場合、全部を使って 1 回抽出を行うより、少量に分けて多数回の抽出を行う方が効果的であることを示すことができる。

1. 式(1.3)を証明しなさい。
2. ある物質  $S$  は、水とクロロホルムに分配比  $D = 3.2$  で分配される  $S$  の水溶液  $50 \text{ cm}^3$  から (a)  $100 \text{ cm}^3$  のクロロホルムで 1 回抽出する場合、および (b)  $25 \text{ cm}^3$  ずつのクロロホルムで 4 回抽出する場合について、それぞれ最終的に抽出される  $S$  は何パーセントになるか求めなさい。
3. ある物質  $X$  を  $0.500 \text{ g}$  含む水溶液  $100 \text{ cm}^3$  に対し、1 回につき  $25.0 \text{ cm}^3$  のヘキサンを用いて  $X$  の抽出操作を行う場合、99% 以上を水相から除去するのに必要な抽出操作の回数は最低何回か。ただし分配係数を  $9.5$  とする。
4. 解離定数 (水相中)  $K_a$  の有機弱酸  $HA$  が有機相と水相からなる系に溶けている。有機溶媒で抽出可能な化学種が未解離の  $HA$  (分配係数  $K_D$  とする) であり、有機相の中ではこの化学種のみが存在すると仮定し、分配比  $D$  の  $[H^+]$  に対する依存性を示す式を導くとともに、これを図示しなさい。
5. 安息香酸とフェノールは一価の有機酸であり、解離定数はそれぞれ  $6.6 \times 10^{-5}$  および  $1 \times 10^{-10}$  である。どちらの化合物も、未解離状態のもののみが水相からジエチルエーテルを用いて抽出できる。  
(a) 両化合物について、 $D/K_D$  比が  $\text{pH}$  に対しどのような依存性を示すかプロットするとともに、(b) このプロットに基づき、これら両化合物の混合物を分離する方法を考えて説明しなさい。
6. 8-ヒドロキシキノリン  $C_9H_6(OH)N$  ( $OxH$  と略記) は「オキシシン」としても知られているが、酸性溶液中ではカチオン  $C_9H_6(OH)NH^+(OxH_2^+)$  を生成し、アルカリ性溶液中ではアニオン  $C_9H_6(O^-)N(Ox^-)$  を生成する。クロロホルムが中性分子であるオキシシンのみを分配係数  $K_D = 720$  にて抽出できるとき、  
(a) 水相中の  $[H^+]$  に対する 8-ヒドロキシキノリンの分配比  $D$  の依存性をあらわす式を導きなさい。  
(b) 水相の  $\text{pH}$  に対する  $D$  の依存性をプロットにて示しなさい。  
(c)  $D$  が最大となるときの  $\text{pH}$  を算出しなさい。

カチオン酸  $C_9H_6(OH)NH^+$  の連続解離定数は  $K_1 = 1 \times 10^{-5}$ ,  $K_2 = 2 \times 10^{-10}$  である。



## 問題 25: 質量分析法

質量スペクトル分析法は，通常高エネルギーの電子を試料分子に衝突させることでイオンフラグメントビームが生成することに基づく測定法である．生成するフラグメントは静電場，磁場，あるいはその両方を作用させることによって分離することができる．この分離はそれぞれのイオンフラグメントの質量と電荷の比に依存する．多くの場合フラグメントは一価に荷電しているので( $Z = 1$ )，分離の仕方はそれぞれのイオンの質量に依存する．

質量の違いをどこまで区別できるかという質量分析計の能力は，分解能によって表される．分解能とは  $R = m / \Delta m$  で定義され，ここで  $m$  は区別しうる最小の隣接した2つのピークの質量差で， $\Delta m$  は小さい側のピークで名目質量(整数値で表した質量の概数値)である．例えば，同じ名目質量 ( $m=28$ ) を持っているが，正確な質量は異なる(それぞれ 28.0313 と 28.0187)， $C_2H_4^+$  と  $CH_2N^+$  のイオンを識別するためには少なくとも  $R = 28 / (28.0313 - 28.0187) = 2200$  の分解能を持つ装置が必要である．低価格で低分解能の質量分光計( $R = 300-1000$ )は，(比較的)小さい相対質量の異なる名目質量を持つ単純なイオンの区別を行うことができる．

### 質量分析法における同位体ピーク

低分解能の質量分析計でも，同じ化学式であるが異なる同位体組成を持つイオンのに起因する多数の隣接したピークが同じイオンフラグメント生じることがある．例えば， $CH_3^+$  イオンは 15 ( $^{12}C^{1}H_3^+$  のフラグメント) から 19 ( $^{13}C^{2}H_3^+$  のフラグメント) にわたる名目質量のフラグメントから成る．

同位体ピークの相対強度は，各元素の天然同位体組成に依存する．C に関しては， $^{12}C$  が 98.90%， $^{13}C$  が 1.10% で，H に関しては， $^1H$  が 99.985%， $^2H$  が 0.015% である．したがって，最も強いピーク ( $M=15$ ) は，最も多く存在する  $^{12}C^{1}H_3^+$  に帰属され，2 番目に強い (しかし  $M$  よりはずっと小さい) ピーク ( $M+1=16$ ) は， $^{13}C^{1}H^+$  と  $^{12}C^{1}H_2^2H^+$  の両方に帰属される．それに対し， $^{13}C^{2}H_3^+$  に帰属される  $M+4$  のピークは極端に小さい存在確率のために事実上ゼロ強度となる．

下に，C と H，そして，Cl ( $^{35}Cl$  は 75.77%， $^{37}Cl$  は 24.23%) の同位体存在比を考慮に入れたイオンフラグメント  $CH_2Cl^+$  の質量ピークの相対強度がどのように正確に(近似なしに)計算されるかを示す．

Fragment M = 49	$^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$ :	$0.989 \times (0.99985)^2 \times 0.7577 =$	0.7491
Fragments M+1 = 50	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}$ :	$0.011 \times (0.99985)^2 \times 0.7577 =$	0.00833
	$^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ :	$0.989 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.7577 =$	0.00011
	$^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ :	$0.989 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.7577 =$	<u>0.00011</u> 0.00855
Fragments M+2 = 51	$^{13}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ :	$0.011 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.7577 =$	$1.25 \times 10^{-6}$
	$^{13}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ :	$0.011 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.7577 =$	$1.25 \times 10^{-6}$
	$^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{37}\text{Cl}$ :	$0.989 \times (0.99985)^2 \times 0.2423 =$	<u>0.240</u> 0.240
Fragments M+3 = 52	$^{13}\text{C}^2\text{H}_2^{35}\text{Cl}$ :	$0.011 \times (0.00015)^2 \times 0.7577 =$	$1.9 \times 10^{-10}$
	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{37}\text{Cl}$ :	$0.011 \times (0.99985)^2 \times 0.2423 =$	0.00266
	$^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$ :	$0.989 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.2423 =$	$3.59 \times 10^{-5}$
	$^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ :	$0.989 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.2423 =$	<u><math>3.59 \times 10^{-5}</math></u> 0.0027
Fragments M+4 = 53	$^{13}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ :	$0.011 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.2423 =$	$4.0 \times 10^{-7}$
	$^{13}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$ :	$0.011 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.2423 =$	$4.0 \times 10^{-7}$
	$^{12}\text{C}^2\text{H}_2^{37}\text{Cl}$ :	$0.989 \times (0.00015)^2 \times 0.2423 =$	<u><math>5.4 \times 10^{-9}</math></u> $8.1 \times 10^{-7}$
Fragment M+5 = 54	$^{13}\text{C}^2\text{H}_2^{37}\text{Cl}$ :	$0.011 \times (0.00015)^2 \times 0.2423 =$	$6 \times 10^{-11}$

それぞれのピークの強度(M から M+5 まで)は、それぞれのフラグメントの相対的な存在数に比例していて、そして、存在比の計算は同じ名目質量を持つことになる全ての組み合わせの存在確率の合計に基づいている。最も強いピークはベースピークとよばれ、そして、他のピークの相対強度は一般にベースピークの%として表される。

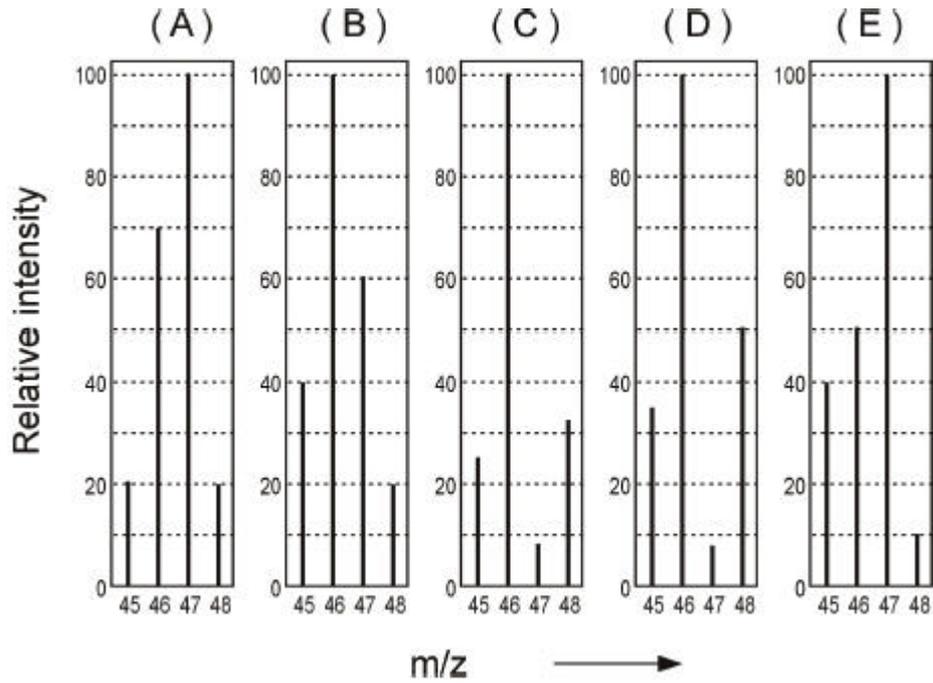
明らかに、上の例(イオンフラグメント  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ )では、フラグメント M=49 がベースピークである(相対強度 100%)。他のフラグメントの相対強度は容易に計算することができて、次のようになる。

Relative intensity for M = 49:			100%
Relative intensity for M+1 = 50:	$(0.00855/0.7491) \times 100$	=	1.14%
Relative intensity for M+2 = 51:	$(0.240/0.7491) \times 100$	=	31.98%
Relative intensity for M+3 = 52:	$(0.0027/0.7491) \times 100$	=	0.36%
Relative intensity for M+4 = 53:	$(8.1 \times 10^{-7}/0.7491) \times 100$	=	$1 \times 10^{-4}\%$
Relative intensity for M+5 = 54:	$(6 \times 10^{-11}/0.7491) \times 100$	=	$8 \times 10^{-9}\%$

[質量スペクトル分析の原則で遭遇する同位体ピークを示してくれる Java のソフトウェアを次のインターネットサイトで見ることができる

[http://www.chem.uoa.gr/applets/appletMS/appl\\_MS2.html](http://www.chem.uoa.gr/applets/appletMS/appl_MS2.html)]

- 天然のケイ素は、次の3つの安定な同位体： $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  から成るのに対して、天然の塩素は次の2つの安定な同位体： $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  から構成されている。イオンフラグメント  $\text{SiCl}_2^+$  についていくつの同位体のピークが予想されるか？
- ホウ素の同位体存在比は、 $^{10}\text{B}$  19.9%、 $^{11}\text{B}$  80.1%で、塩素の同位体存在比は  $^{35}\text{Cl}$  75.77%、 $^{37}\text{Cl}$  24.23%である。次の質量スペクトルパターン(A-E)の中でイオンフラグメント  $\text{BCl}^+$  に対応するのはどれか？



3. 次のイオンフラグメント(a)N<sub>2</sub><sup>+</sup>,(b)CO<sup>+</sup>,(c)CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>,(d)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>は全て質量はM=28であり,これらは低分解能の質量分析計では分離できない.しかし,M+1ピークの相対強度に基づけば区別することもできる.M+1ピークが1.15の相対強度を持つイオンフラグメントを表せ.ここで次のように同位体存在比が与えられているものとする.

H:	<sup>1</sup> H: 99.985%	<sup>2</sup> H: 0.015%	
C:	<sup>12</sup> C: 98.9%	<sup>13</sup> C: 1.1%	
N:	<sup>14</sup> N: 99.634%	<sup>15</sup> N: 0.366%	
O:	<sup>16</sup> O: 99.762%	<sup>17</sup> O: 0.038%	<sup>18</sup> O: 0.20%