

[実験27] 物理化学実験 分配係数の測定 2010年1版

1. 実験の目的 水-トルエン系に対する安息香酸の分配係数を求め、トルエン溶媒中での会合状態を調べる。電離平衡および会合平衡を考慮した分配係数および会合平衡定数も求める。

2. 理論 互いに溶け合わない2つの液相1と2, 例えば水とトルエン, が相分離しているとする。2つの液相の各々に第3の物質Aを溶解させるとき, 物質Aが両液相中で同じ分子として存在するならば, 両液相中の物質Aの濃度の比は一定である。このことを**Nernstの分配の法則**といい, またその濃度の比を**分配係数**という。いくつかの場合について詳しく検討する。

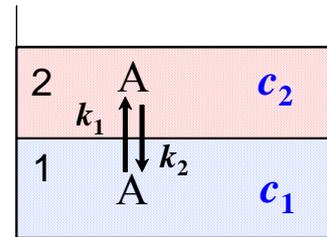


図1. 互いに溶け合わない2液相の間で、同じ分子Aが分配平衡にある場合

1

分配係数を学習して何の役に立つのか？

分配係数は、化学物質の疎水性の指標である。 疎水性は、化学物質が生物の体内や自然環境中でどのような挙動を示すかを予測するための性質の一つである。

したがって、分配係数は、**化学物質の構造と生物学的な活性との間の相関(構造活性相関)の指標**となる。また、疎水性は生体内での濃縮性と関係するので、**生物濃縮性が高いかどうかの判定基準**として分配係数が用いられており、試験方法が「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」で定められている。

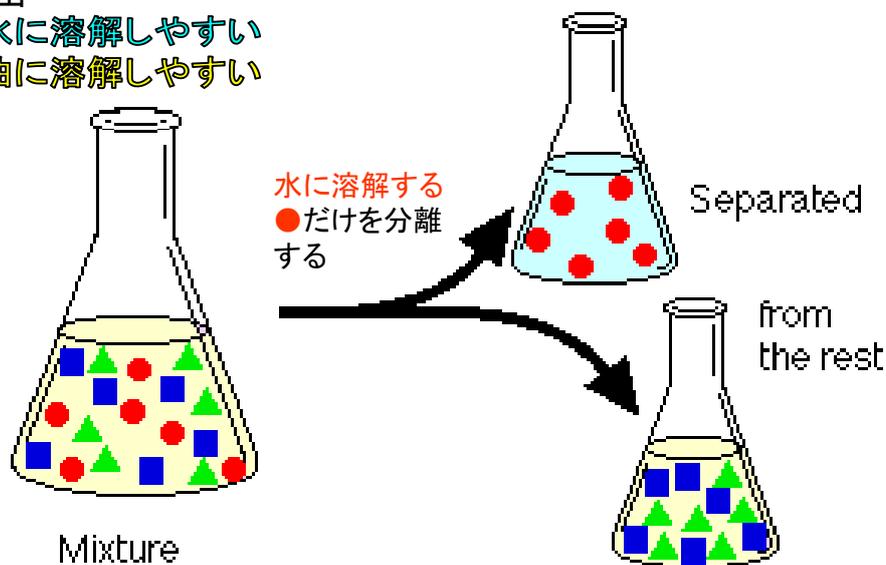
配布資料では一部省略してある。説明資料はホームページで見てください。 <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/>

2

ある物質の溶媒間の溶解度の差は、「分配係数」として定量的に表すことができます。そして、溶解度の差を利用して混合物中の成分(化合物)を分離する方法に液-液抽出があります。

液-液抽出

例 ●: 水に溶解しやすい
■▲: 油に溶解しやすい



南西オクラホマ州立大学の有機化学実験資料から抜粋

SOUTHWESTERN OKLAHOMA STATE UNIVERSITY

ORGANIC CHEMISTRY I LABORATORY (MAJOR'S), CHEM 3015L, FALL 2007

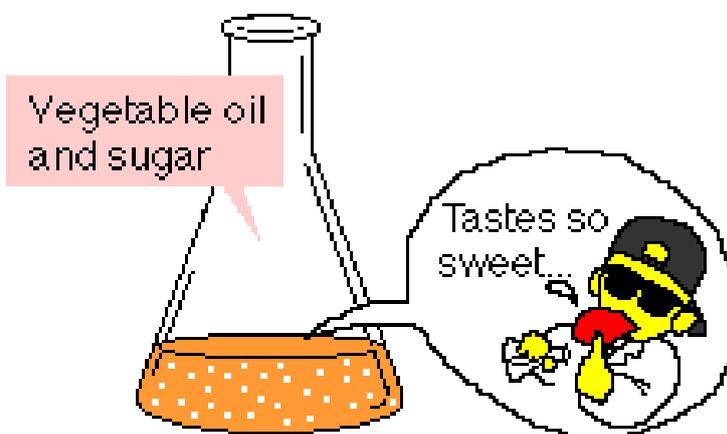
<http://faculty.swosu.edu/william.kelly/org1ML.htm>

3

例を見てみよう。

ベジタブルオイル(甘い!)の中に砂糖が混ざっていて、あなたはオイルから砂糖を分け取りたいとしよう。砂糖の粒はあまりに小さくてフィルターで分けることはできないけれども、ベジタブルオイルの中には砂糖はほんの少ししか溶けないことに気づくだろう。

さて、あなたはどのようにして砂糖を分け取りますか？

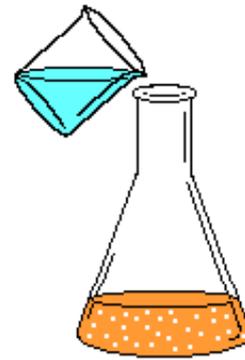


4

水と混ぜて振ってみたらどうだろう。

そうすると、砂糖をオイルから分け取ることができるだろうか？

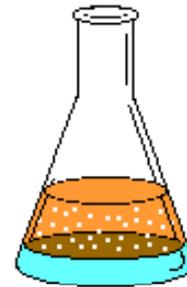
砂糖はベジタブルオイルに溶けるよりも、ずっと水に溶けやすく、そして、水はオイルとは溶け合いません。



静かに水を入れるとどうなるか、その結果が分かりますか？

水相は下層に、オイル相は上層に分かれます、なぜなら、水はオイルよりも密度が大きいからです。

*まだフラスコを振り混ぜていないので、砂糖はオイル相の中にあります。



5

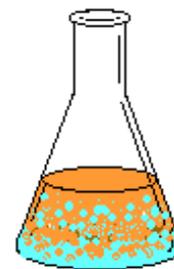
2つの層(相)を良く振り混ぜることによって、2つの相の間の接触面積を大きくしよう。砂糖は、より良く溶ける相、すなわち水層に移ることができます。

さて、振り混ぜることによって砂糖は水相に移ったので、水相は甘くなっています。

あなたは、水を使って油から砂糖を抽出したことになります。

この例では、水は抽出溶媒です；元の油-砂糖混合物は抽出される溶液です；そして、砂糖はある相から、もう一つの別の相へ抽出される物質です。

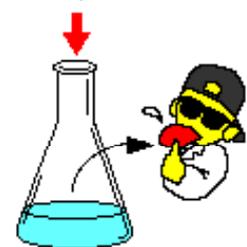
2つの相を分けることによって、ベジタブルオイルから砂糖を分離することができます。



Oil Phase



Water phase



Now the water layer tastes sweet...

6

液-液抽出の概念を理解できましたか？

液-液抽出は、溶解度にしたがって溶質が一方の液相から他方の液相へ移動することに基づいている。適切な溶媒を選べば、液-液抽出は非常に便利な手段である。混合物から選択的にある物質を分離すること、あるいは溶液から不要な不純物を除去することができる。実際の場合には、一方の液相は水または水溶液であり、他方は水が溶解しない有機溶媒であることが普通である。

この方法が成功するかどうかは、種々の溶媒中でのその物質の溶解度の差に依存している。ある物質の溶媒間の溶解度の差は、「分配係数」として定量的に表すことができます。

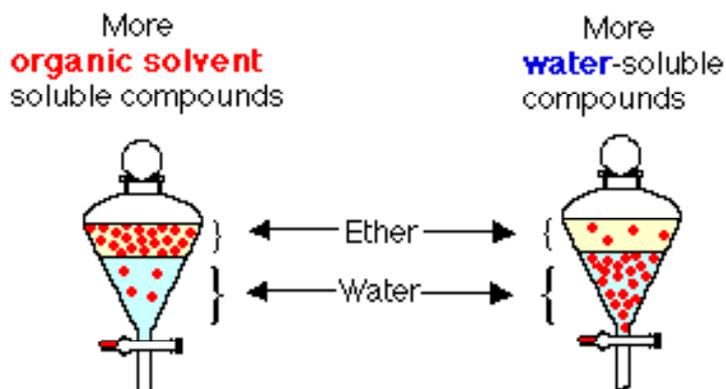
7

分配係数 K_p

2種類の互いに溶け合わない溶媒を入れた「分液ろうと」に物質を入れて振り混ぜると、その物質は2つの溶媒の間で分配される。

通常は、一方の溶媒は水であり、他方は水に溶解しない有機溶媒である。

水の方により多く溶解する有機化合物もあるが、多くの有機化合物は有機溶媒の方により多く溶解する。



8

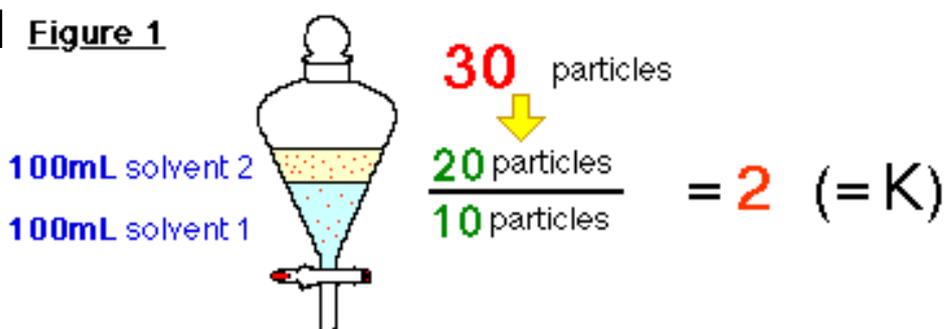
溶媒1と溶媒2が互いに溶け合わないとき、温度が一定であれば、それぞれの溶媒中の溶質の濃度比は常に一定である。この比は分配係数、 K と呼ばれる。

$$K = \frac{\text{溶媒 2 中の溶質濃度}}{\text{溶媒 1 中の溶質濃度}}$$

例えば、ある物質の溶媒1と溶媒2の間の分配係数 $K=2$ であったとすると、

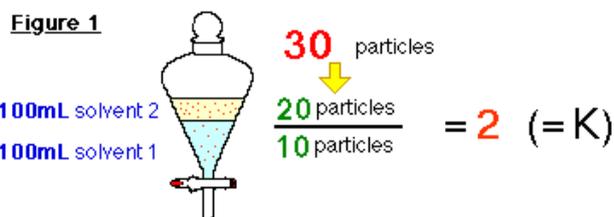
$$K = \frac{[\bullet]_{\text{溶媒 2}}}{[\bullet]_{\text{溶媒 1}}} = 2$$

[例] Figure 1

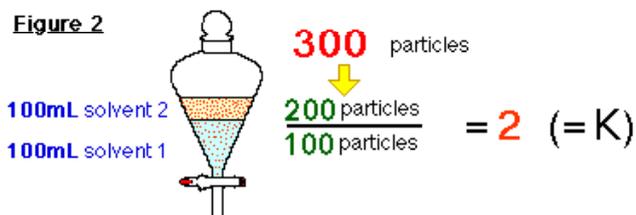


9

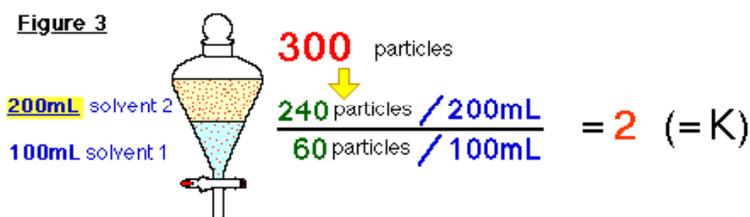
- (1) 溶質分子が30個あるとすると、同じ体積の溶媒1と溶媒2の間に2:1の比率で分配されます。



- (2) 溶質分子が300個あるとすると、同じ体積の溶媒1と溶媒2の間に2:1の比率で分配されます。



- (3) 溶媒2の体積を2倍にすると（溶媒2が200ml, 溶媒1が100ml）300個の溶質分子は右図のように分配されます。



抽出溶媒を多くすればするほど、より多くの溶質を抽出できます。

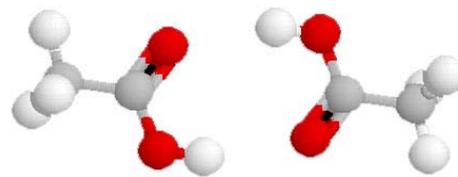
10

○カルボン酸二量体

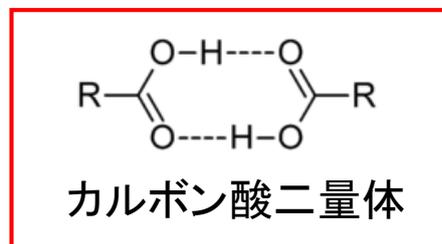
酢酸や安息香酸などのカルボン酸はカルボキシル基同士で水素結合を形成して二量体を形成することができる。



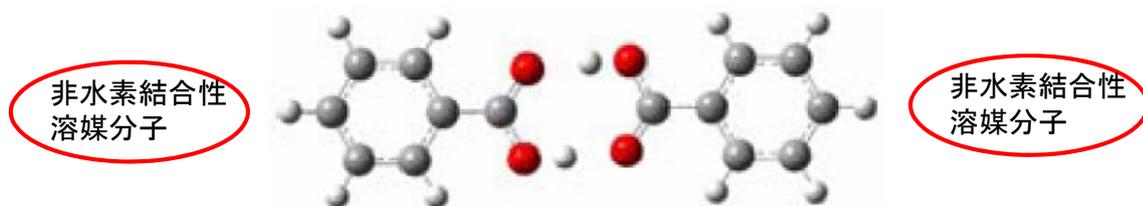
安息香酸二量体



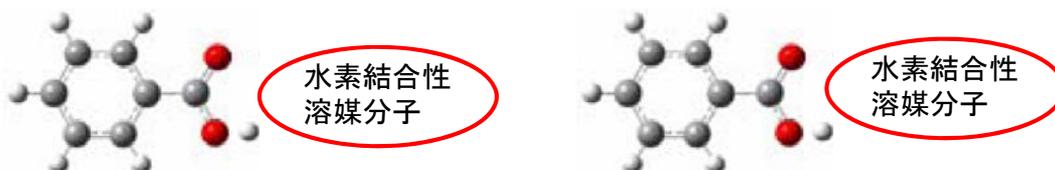
酢酸二量体



11



非水素結合性溶媒(四塩化炭素 CCl_4 , クロロホルム CHCl_3 , ベンゼン C_6H_6)中では安息香酸分子は安息香酸二量体を形成する。



水素結合性溶媒(テトラヒドロフランTHF, アセトン $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, アセトニトリル CH_3CN)中では安息香酸分子は溶媒分子と水素結合を形成するので、単量体として存在する。

12



非水素結合性溶媒($\text{CCl}_4, \text{CDCl}_3, \text{C}_6\text{H}_6$)
 中ではBA二量体を形成し、同じ吸収
 スペクトルを示す。

水素結合性溶媒($\text{THF}, (\text{CH}_3)_2\text{CO}, \text{CH}_3\text{CN}$)
 中ではBAは溶媒分子と水素結合を形成し、
 ピーク波数は溶媒により変化する。

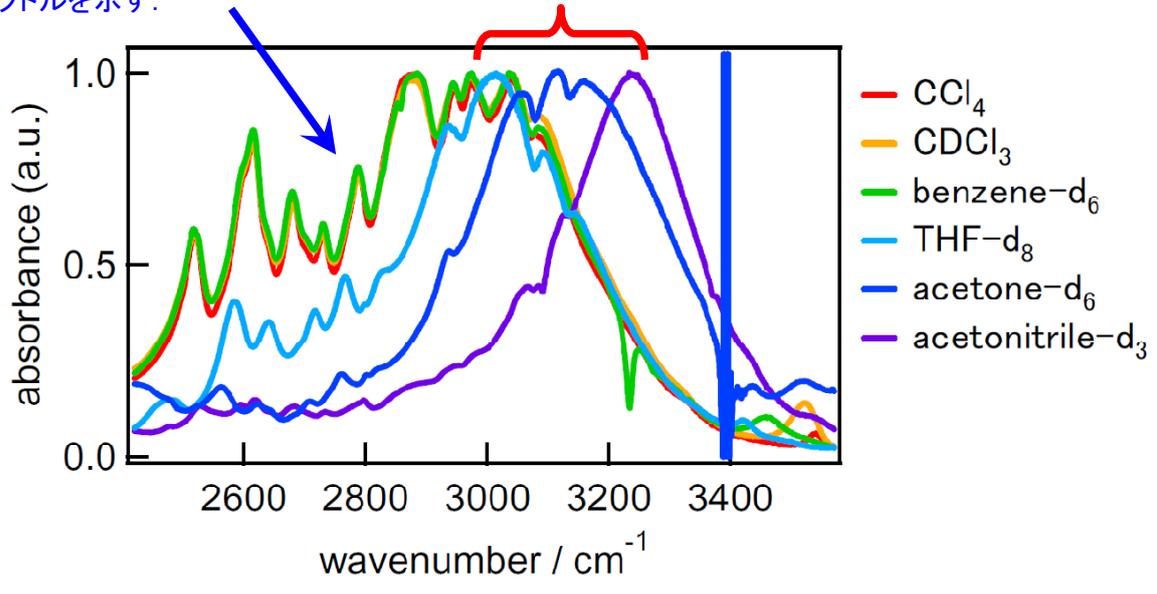
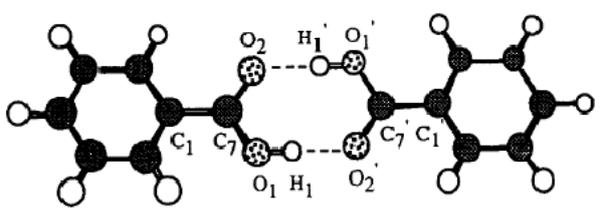


図2. BA の OH 伸縮振動領域の吸収スペクトル

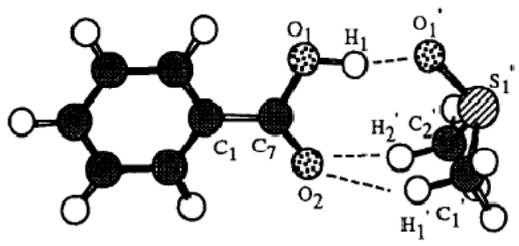
サブピコ秒時間分解赤外分光法による溶液中における安息香酸の振動ダイナミクス, 山口 小百合, 伴野 元洋, 太田 薫, 富永 圭介, 第1回分子科学討論会(2007), 3D16

安息香酸二量体および,
 安息香酸-アセトン, 安息香酸-DMSO, 安息香酸-メタノール二量体

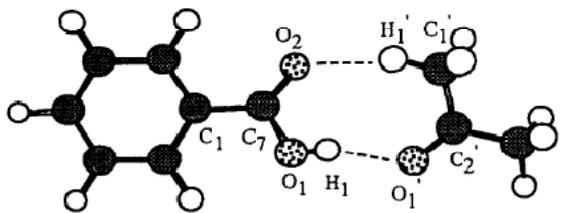
(a) Benzoic acid dimer



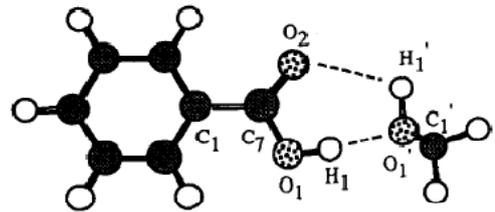
(c) Benzoic acid - dimethylsulfoxide complex



(b) Benzoic acid - acetone complex



(d) Benzoic acid - methanol complex



“Investigation of hydrogen bond structure in benzoic acid solutions”, P. Novak, *et al.*,
J. Mol. Struct., 356, 131-141(1995)

「化学平衡と反応速度」, E. A. モイルウィン-ヒューズ著 ; 宮原豊訳, 培風館, pp76-79 (1968)

76

21. 不均一系化学平衡

相互溶解しない二溶媒間の溶質の分配; Nernst の法則

一定温度の系において相互に溶解しない二溶媒間に溶質が分配される場合には, 二相中のその濃度のある一定の比が存在する。平衡状態では第一の溶媒から第二の溶媒へ単位時間に界面のある一定面積を通過する溶質分子の数は第一の溶媒中の濃度に比例し, 単位時間に同じ面積を逆方向に通過する溶質分子の数に等しくなければならないから, 速度論的な見地からもこれは明白な結論である。ただこの場合には溶液が十分希薄で両過程がたがいに独立であると仮定する。熱力学的な立場からは第一の溶媒中の希薄溶液における溶質の化学ポテンシャルを $\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln c_1$, 第二の溶媒中のそれを $\mu_2 = \mu_2^0 + kT \ln c_2$ と表わす。ここで c の項は平衡濃度である。二つの化学ポテンシャルは等しくなければならないから次式が得られる。

$$\frac{c_2}{c_1} = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/kT} = e^{-\Delta\mu^0/kT} = K \quad (16)$$

これは Berthelot と Jungfleisch (1872) の簡単な分配法則であって, ふつうには Nernst²⁷⁾ のものとされている。

15

互いに溶け合わない2つの液相1と2, 例えば水とトルエン, が相分離しているとする. 2つの液相の各々に第3の物質HAを溶解させるとき, 次の3つの場合が考えられる.

(1) 2液相中で同じ分子HAとして存在する場合



(2) 一方の液相中では単分子HAとして存在するが, 他方の液相中では2分子が会合((HA)₂)している場合

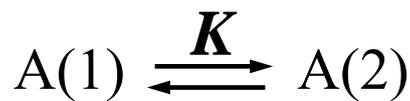
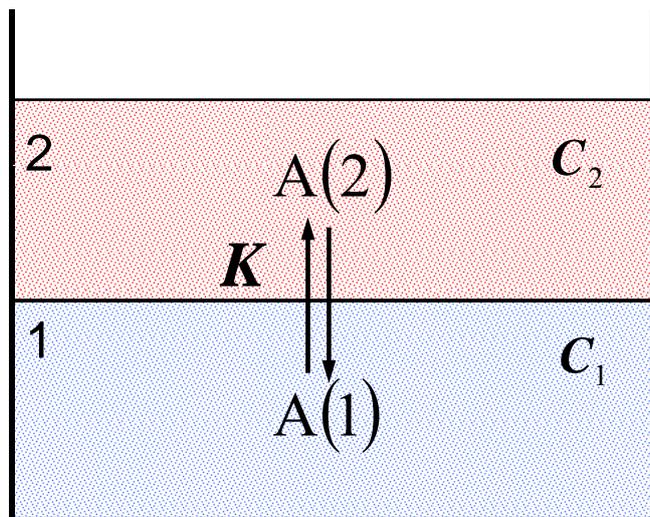


(3) 2つの液相間で分配平衡が成り立っているが, さらに一方の液相中では電離平衡が成り立ち, 他方の液相中では会合平衡が成り立つ場合



16

場合1. 2液相中で同じ分子として存在する場合



$$\frac{c_2}{c_1} = K$$

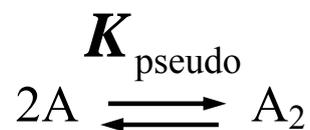
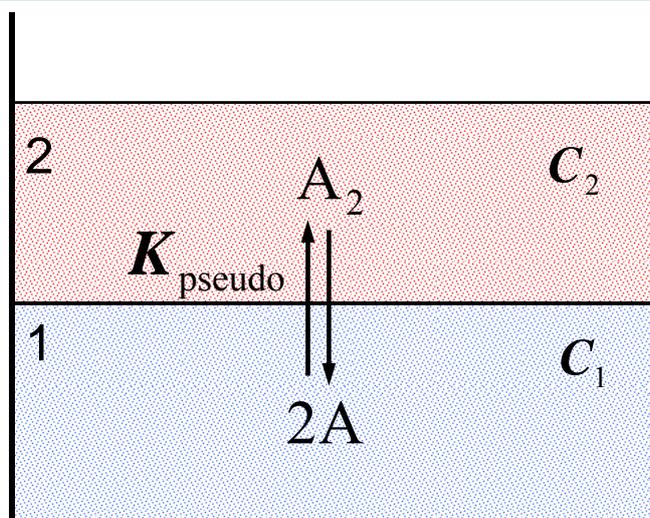
$$c_2 = Kc_1$$

K を分配係数という。

互いに溶け合わない液相1－液相2間の単分子A(1)と単分子A(2)の間の分配平衡

17

場合2. 一方の液相中では単分子として存在するが、他方の液相中では2分子が会合している場合



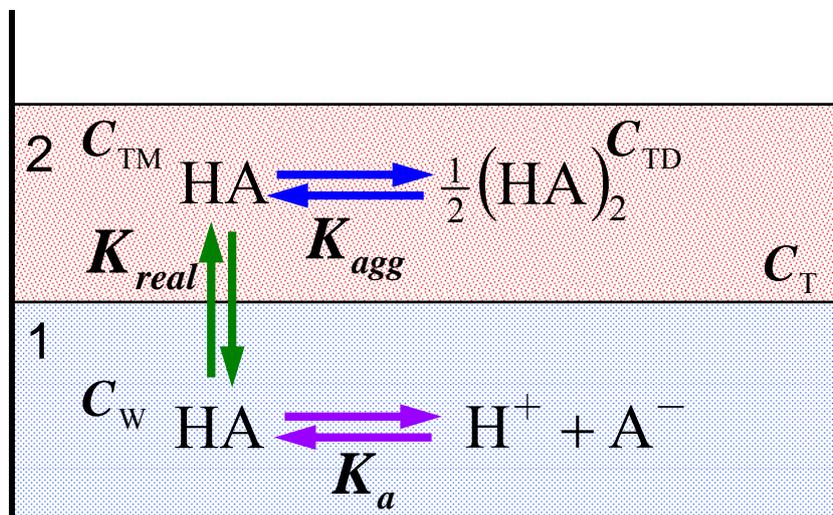
$$\frac{c_2}{c_1^2} = K_{\text{pseudo}}$$

$$\log c_2 = \log K_{\text{pseudo}} + 2 \log c_1$$

互いに溶け合わない液相1－液相2間の単分子Aと2量体 A_2 の間の分配平衡(会合平衡)。(液相2の中での会合平衡が生成側に大きく傾いている場合には、近似的に成り立つ。)

18

場合3. 2つの液相間で分配平衡が成り立っているが、さらに一方の液相中では電離平衡が成り立ち、他方の液相中では会合平衡が成り立つ場合



$$C_T = C_{TM} + 2C_{TD}$$

C_T :トルエン相中の全濃度

C_{TM} :単量体濃度

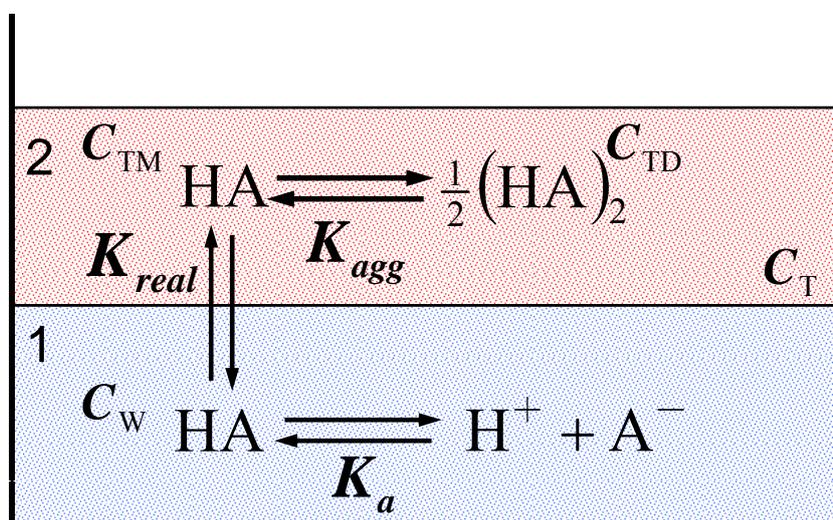
C_{TD} :二量体濃度

1:トルエン相

2:水相

互いに溶け合わない2液相での、(1)液相1－液相2間のHAの分配平衡、(2)液相2でのHAの会合平衡、(3)液相1での電離平衡

19



$$C_T = C_{TM} + 2C_{TD}$$

C_T :トルエン相中の全濃度

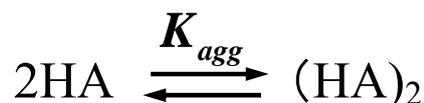
C_{TM} :単量体濃度

C_{TD} :二量体濃度

1:トルエン相

2:水相

(1)トルエン相 会合平衡



(2)水相－トルエン相 分配平衡



(3)水相 酸解離(電離)平衡



20

これらの3つのモデルには次の仮定が含まれている。

①水とトルエンは相互に溶解しない。つまり、水相に溶解しているトルエン、およびトルエン相に溶け込んでいる水は無視する。

根拠：トルエンの水への溶解度は約0.5g/Lである。

②水相での安息香酸の二量体形成は無視する。

根拠：安息香酸二量体は疎水性が大きく、水中では単量体として水和する、つまり溶媒の水との水素結合を形成する、方がエネルギー的に有利である。

③トルエン相での安息香酸の酸解離は無視する。

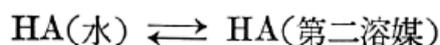
根拠：トルエンはほぼ無極性であるので、カルボン酸の酸解離、つまりイオンの生成はエネルギー的に不利である。

一方の溶媒中で二重分子または二量体の生成を伴う、相互溶解しない二溶媒間の溶質の分配

Nernst²⁷⁾ は安息香酸がベンゼンと水とに分配する場合に、ベンゼン中の濃度の平方根が水中の濃度に比例することを見だし、

$$\sqrt{c_B}/c_W = K \quad \text{実験書(14)・(17)} \quad (17)$$

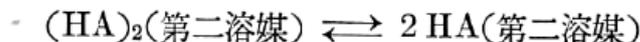
このことから この有機溶媒層では安息香酸が完全に二量体の形で存在すると結論した。しかしながら この比例性は厳密なものではなく、その後の多くの研究者は Nernst の式 (17) を実験的に改良しようと努めてきた。しかしながら Nernst の弟子の一人、Hendrixon²⁸⁾ が指摘したように 有機溶媒層中の溶質全部が二重分子の形で存在すると仮定することは不合理であり、不必要であるように思われる。多くの組の結果をとりあげて多数の二次式を解くことによって、Hendrixon は二量体化度と この過程を支配する平衡定数の値とを算出した。この問題を扱っているもっと簡単な方法²⁹⁾によって二重分子の生成の平衡定数と単一分子の分配定数とを直接に計算することができる。溶質を HA で表わそう。そうすると分配平衡



から

$$K_1 = [\text{HA}]_s / [\text{HA}]_w$$

がえられ、二重分子の解離



から次式がえられる。

$$K_2 = [\text{HA}]_s^2 / [(\text{HA})_2]_s$$

つぎに部分的に二量体化していてもいなくても単量体の mole/l として計算された溶質の形式的全濃度を c とする。そうすると水溶液層中の全溶質は単量体とみなされるから

$$c_w = [\text{HA}]_w$$

また第二溶媒中の形式的全濃度は あきらかに

$[(\text{HA})_2]$ は二量体なので濃度は2倍

$$c_s = [\text{HA}]_s + 2[(\text{HA})_2]_s$$

である。これを前者で除して $[\text{HA}]_s$ の項を消去すると次式がえられる。

$$\frac{c_s}{c_w} = K_1 + \left(\frac{2 K_1^2}{K_2} \right) c_w \quad (18)$$

$$\frac{c_s}{c_w} = K_1 + \left(\frac{2 K_1^2}{K_2} \right) c_w \quad (18)$$

この形式的分配比 c_s/c_w を水溶液層中の濃度 c_w に対して図示すれば直線関係がえられ、縦軸上の切片から K_1 が、またその勾配 $2 K_1^2/K_2$ から K_2 が求められる。水と、比較的水と相互溶解しない溶媒との間の、アンモニア、アミン類および有機酸のような極性溶質の分配に関する、Landolt-Börnstein の恒数表にのせられている数値は、水溶液濃度 1 mole/l 以下の範囲でこの式に従うことが見いだされてきた。この方法で解析された Nernst 自身の、20°C における水とベンゼンとの間の安息香酸の分配に関する結果 (図 16 参照) は $K_1=1.80$ および $K_2=5.70 \times 10^{-3}$ mole/l をあたえる。同じ二溶媒間に分配された酢酸に関するいくつかの数値を表 5 に例として引用する。

表 5 297.23°K における水とベンゼン
との間の酢酸の分配 (濃度は溶液 1 l
中のモル数)

c_s	c_w	$100(c_s/c_w)$	
		実測	式 (18) による
0.00303	0.2291	1.32	1.32
0.00776	0.4328	1.79	1.79
0.01551	0.6661	2.32	2.32
0.02480	0.8855	2.80	2.82
0.03586	1.0900	3.29	3.29

$$\frac{c_s}{c_w} = K_1 + \left(\frac{2 K_1^2}{K_2} \right) c_w \quad (18)$$

式 (18) の第 1 項が無視されると

$$\sqrt{\frac{c_s}{c_w}} = K_1 \sqrt{\frac{2}{K_2}} = K$$

であるから Nernst の関係式 (17) になる。水溶液層中の単量体の電離度が α である
とすると分配法則の修正形は次式になる³⁰⁾。

$$\frac{c_s}{c_w(1-\alpha)} = K_1 + \left(\frac{2 K_1^2}{K_2} \right) c_w(1-\alpha) \quad \text{実験式(31)} \quad (19)$$

「化学平衡と反応速度」, E. A. モイルウィン-ヒューズ著; 宮原豊訳, 培風館, pp76-79 (1968)

25

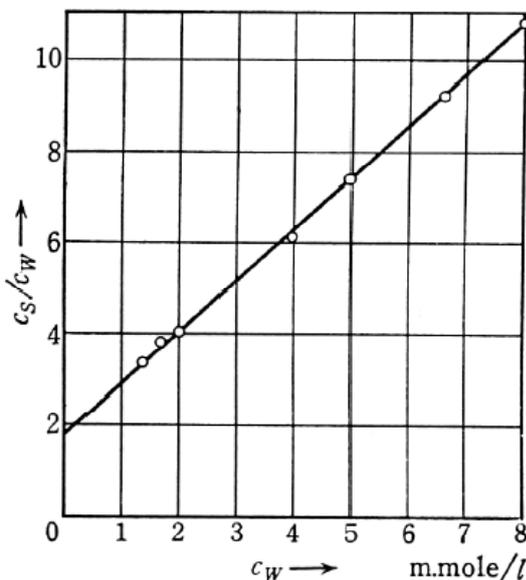


図 16 ベンゼンと水との間の安息
香酸の分配

The Journal of Physical Chemistry
Volume 70, Number 5 May 1966

**Distribution of Benzoic Acid between Benzene and Water and
Dimerization of Benzoic Acid in Benzene^{1a}**

by A. K. M. Shamsul Huq^{1b}

Chemistry Department, Karachi University, Karachi, Pakistan

and S. A. K. Lodhi

Physics Division, Pakistan Council of Scientific and Industrial Research, Karachi, Pakistan
(Received May 14, 1965)

物理化学雑誌(アメリカ化学会)70巻5号(1966)

論文題目: ベンゼン-水間の安息香酸の分配とベンゼン中での
安息香酸の二量体化

26

Distribution of benzoic acid between water and benzene has been determined at seven temperatures between 5 and 35°. The distribution ratio of undissociated monomeric benzoic acid molecules between water and benzene ($[HA]_B/[HA]_W$) and the equilibrium constant for the dissociation of benzoic acid dimers in benzene have been evaluated for each of the seven temperatures. Standard enthalpy, Gibbs free energy, and entropy values have been evaluated at the standard temperature of 25°. The values of ΔH° , ΔG° , and ΔS° for the distribution process are, respectively, 2100 ± 100 cal/mole, -241 ± 11 cal/mole, and 7.88 ± 0.35 cal/mole deg, and for the dissociation process are, respectively, 7500 ± 350 cal/mole, 3260 ± 35 cal/mole, and 14.2 ± 1.2 cal/mole deg.

ベンゼン-水系における安息香酸の分配が5° から35° の間の7つの温度で決定された。会合していない単量体の安息香酸分子の水-ベンゼンの間における分配則($[HA]_B/[HA]_W$)と、ベンゼン相における安息香酸二量体会合の平衡定数が7つの温度で測定された。標準エンタルピー、標準ギブズエネルギーと標準エントロピーが標準温度である25° で測定された。

27

At a constant temperature, the ratio of total concentrations of benzoic acid in benzene, C_B , and in water, C_W , is given by

$$C_B/C_W(1 - \alpha) = C_B/[HA] = \frac{K_1}{K_1 + 2K_1^2/K_2[HA]} \quad (1)$$

実験書の
(31)式

where K_1 ($[HA]_B/[HA]_W$) is the equilibrium constant for distribution of benzoic acid monomers between water and benzene, K_2 is that for dissociation of benzoic acid dimers in benzene, and α is the degree of ionization of benzoic acid in water. $[HA]$, the concentration of unionized benzoic acid molecules in water, is given by

一定の温度において、安息香酸のベンゼン相中の全濃度 C_B と水相中での全濃度 C_W の比は(1)式で与えられる。ここで、 $K_1([HA]_B/[HA]_W)$ は水-ベンゼン間の安息香酸単分子の分配平衡定数、 K_2 はベンゼン相中での安息香酸二量体の会合平衡定数、 α は水中での安息香酸の解離度である。

28

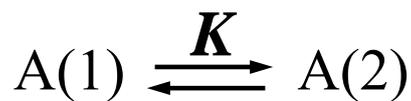
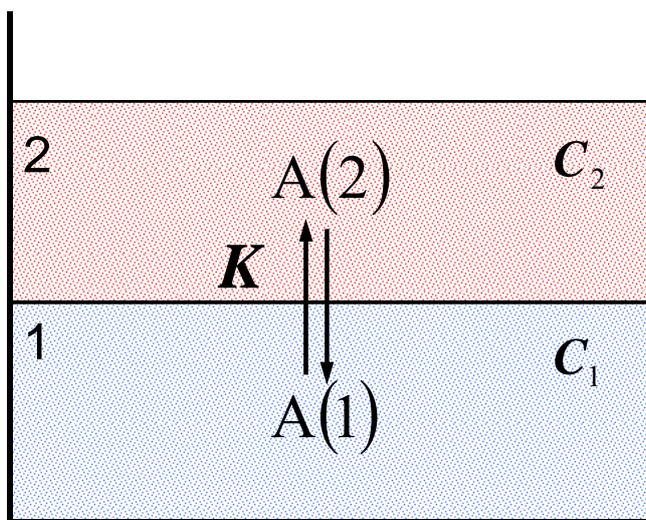
$$[\text{HA}] = \alpha^2 C_w^2 \gamma_{\pm}^2 / K_a \quad (2)$$

where K_a is the ionization constant of benzoic acid in water and γ_{\pm} is the mean activity coefficient of ionized benzoic acid. The activity coefficient of un-ionized benzoic acid molecules is taken as unity. A plot of $C_B/[HA]$ vs. $[HA]$ thus yields the value of K_1 from the intercept and of K_2 from the slope of eq 1. Gibbs free energy values, ΔG° , are obtained from the corresponding K values. Temperature coefficients of K values give the corresponding values of ΔH° and ΔS° through the usual thermodynamic relations.

$C_B/[HA]$ を $[HA]$ に対してプロットすると、切片が K_1 を、傾きが K_2 を与える。

29

場合1. 2液相中で同じ分子として存在する場合



$$\frac{c_2}{c_1} = K$$

$$c_2 = Kc_1$$

K を分配係数という。

互いに溶け合わない液相1－液相2間の単分子A(1)と単分子A(2)の間の分配平衡

30

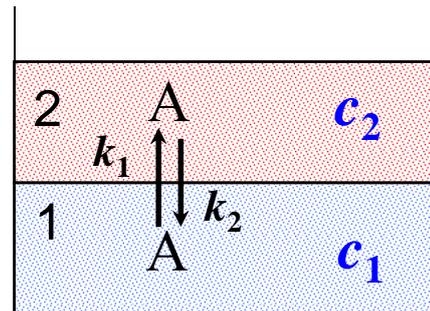
一定温度条件下で、物質Aが第1液相および第2液相から、他の相へ溶解しようとする速度 k_1 と k_2 と、各相中の濃度 c_1 と c_2 の間には、質量作用の法則が成り立つ。

$$k_1 c_1 = k_2 c_2 \quad (1)$$

速度 k_1 と k_2 が、ともに一定であるとする、

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (2)$$

この K を分配係数という。



互いに溶け合わない2液相

(1)の証明

溶解の速度と濃度の間には、次式が成り立つ。

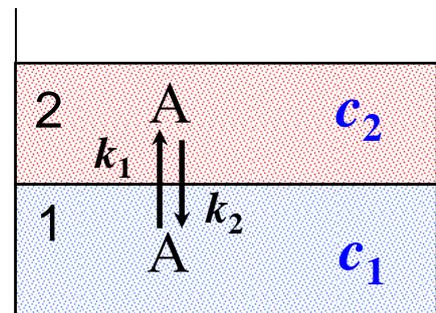
$$\begin{cases} -\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1 \\ -\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_2 \end{cases}$$

平衡が成り立っていれば、

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_2}{dt}$$

したがって、

$$k_1 c_1 = k_2 c_2$$



互いに溶け合わない2液相

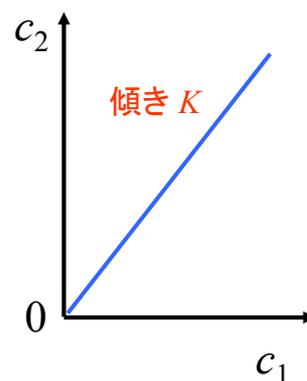
このように、2つの液相をなしている2つの液体のそれぞれに第3の物質が溶解するとき、両液相中の物質Aの濃度の比は一定である。これをHenryの法則といい、また、その比を分配係数という。

このとき、

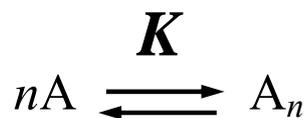
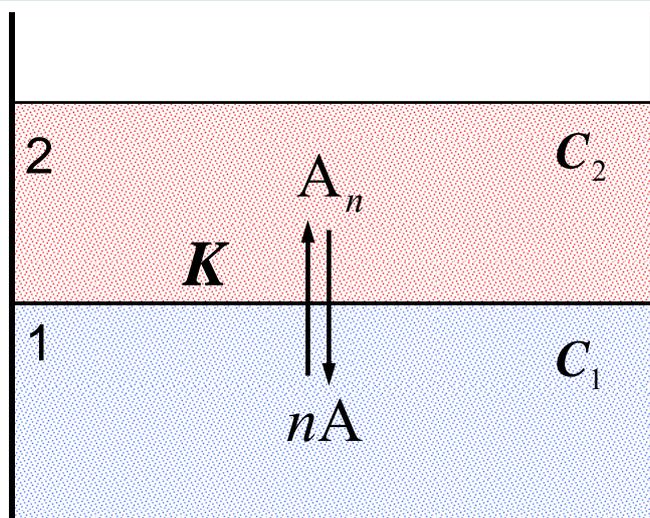
$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (3)$$

であるから、 c_1 に対して c_2 をプロットすると、傾き K の直線となる。

$$c_2 = Kc_1$$



場合2. 一方の液相中では単分子として存在するが、他方の液相中では n 分子が会合している場合

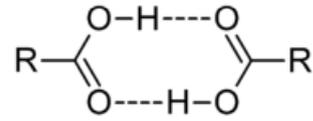
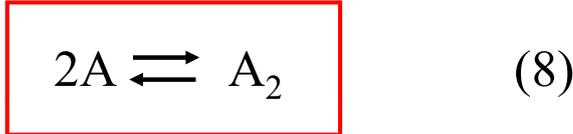


$$\frac{c_2}{c_1^n} = K \quad (14)$$

$$\log c_2 = \log K + n \log c_1 \quad (15)$$

互いに溶け合わない液相1－液相2間の単分子Aと n 量体 A_n の間の分配平衡。液相2の中での会合平衡が生成側に大きく傾いている場合に、近似的に成り立つ。

2つの液相のうち、一方では n 分子が会合している場合、例えば液相2で2分子が会合しているとすると、次のような平衡が成り立っている。

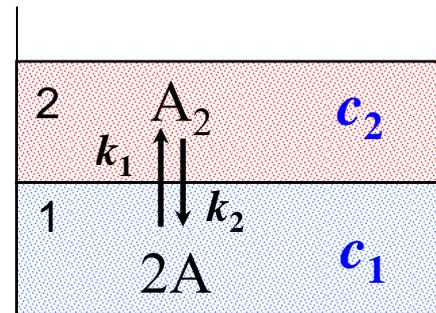


カルボン酸の二量体

このとき平衡が成り立つためには、両相で化学ポテンシャルが等しくなければならない。

$$\mu_2 = 2\mu_1 \quad (9)$$

液相2で n 分子が会合している場合には、



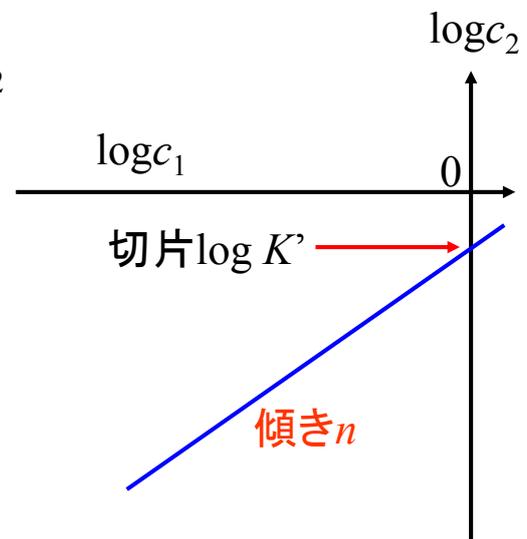
$$n\mu_1^\oplus + nRT \ln c_1 = \mu_2^\oplus + RT \ln c_2 \quad (10)$$

$$n\mu_1^\oplus + nRT \ln c_1 = \mu_2^\oplus + RT \ln c_2$$

$$RT(\ln c_2 - \ln c_1^n) = n\mu_1^\oplus - \mu_2^\oplus$$

$$\ln \frac{c_2}{c_1^n} = \frac{n\mu_1^\oplus - \mu_2^\oplus}{RT}$$

$$\frac{c_2}{c_1^n} = \exp\left(\frac{n\mu_1^\oplus - \mu_2^\oplus}{RT}\right) = K'(T)$$



$$c_2 = K' c_1^n \quad (14)$$

$$\log c_2 = \log K' + n \log c_1 \quad (15)$$

会合数 n が求まる

したがって、 $\log c_2$ を $\log c_1$ に対してプロットすると、傾き n の直線となる。また、切片から $\log K'$ 、したがって K' を求めることができる。

平衡定数 K' が求まる ↷

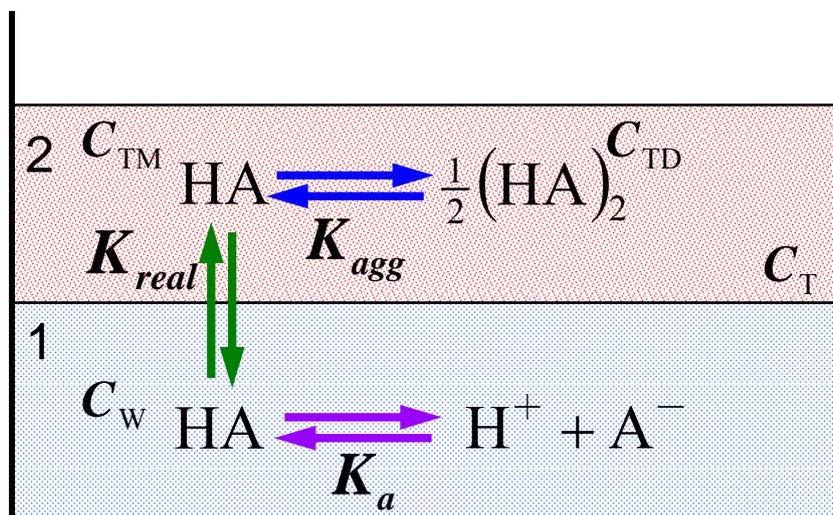
水相中では安息香酸単分子として存在するが、トルエン相中では安息香酸二分子が会合しているといった場合、実際にはわずかに非会合の安息香酸分子が存在している。したがって、
 (1)水-トルエン系の共通な溶質である非会合安息香酸分子の濃度の間には分配平衡が成り立つ。

しかし、

(2)水相中の安息香酸分子の濃度と、トルエン相中の安息香酸分子の見かけの濃度（非会合の安息香酸分子も含めた全安息香酸分子の濃度）との間に分配平衡は成り立たない。

場合2のような簡単な解析は、近似的にしか成立しないので、両相における濃度プロットの傾きは会合数 n を与えない。

場合3. 2つの液相間で分配平衡が成り立っているが、さらに一方の液相中では電離平衡が成り立ち、他方の液相中では会合平衡が成り立つ場合



$$C_T = C_{TM} + 2C_{TD}$$

C_T :トルエン相中の全濃度

C_{TM} :単量体濃度

C_{TD} :二量体濃度

1:トルエン相

2:水相

互いに溶け合わない2液相での、(1)液相1-液相2間のHAの分配平衡、(2)液相2でのHAの会合平衡、(3)液相1での電離平衡

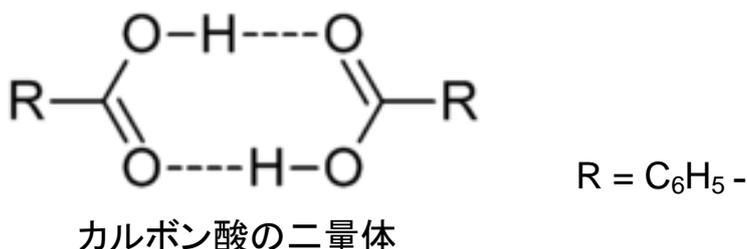
式を変形すると,

$$C_T = K_{pseudo} \cdot C_W^n \quad (18)$$

となるから, 両辺の対数をとると $\log C_T$ と $\log C_W$ の間に直線関係式が得られる.

$$\log C_T = \log K_{pseudo} + n \log C_W \quad (19)$$

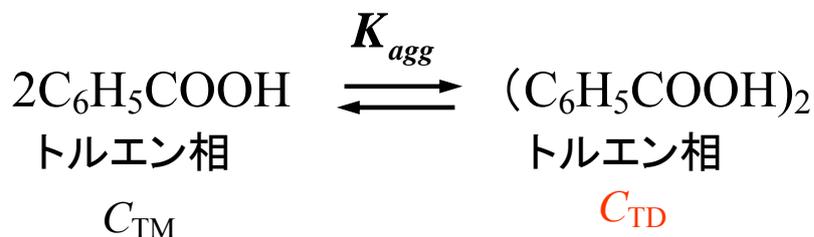
トルエン中では安息香酸の2分子会合体が形成されていることが良く知られており, 会合分子数 n は2(実際は約2)となる.



41

[II]トルエン相では会合平衡が, 水相では酸解離(電離)平衡が成り立っているものとして, 水相-トルエン相間で安息香酸単分子の分配平衡を考える.

トルエン相中では安息香酸分子の会合平衡を考え, 平衡定数を K_{agg} とする.



トルエン中の非会合安息香酸の濃度を C_{TM} 、安息香酸2分子会合体の濃度を C_{TD} とすると, 滴定により求まる全安息香酸分子の濃度 C_T は, これらの濃度と次の関係で表される.

$$C_T = C_{TM} + 2C_{TD} \quad (21)$$

42

また、会合定数 K_{agg} は次式となる。

$$K_{agg} = \frac{C_{TD}}{C_{TM}^2} \quad (22)$$

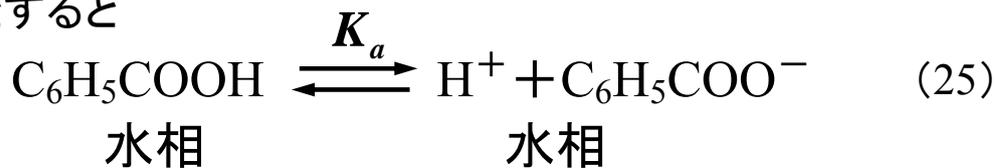
これより

$$C_{TD} = K_{agg} \cdot C_{TM}^2 \quad (23)$$

式(23)に式(21)を代入して、 C_{TD} を消去すると次の関係式が得られる。

$$C_T = C_{TM} + 2K_{agg} \cdot C_{TM}^2 \quad (24)$$

一方、水相の安息香酸は一部酸解離していて、その電離度を α とすると



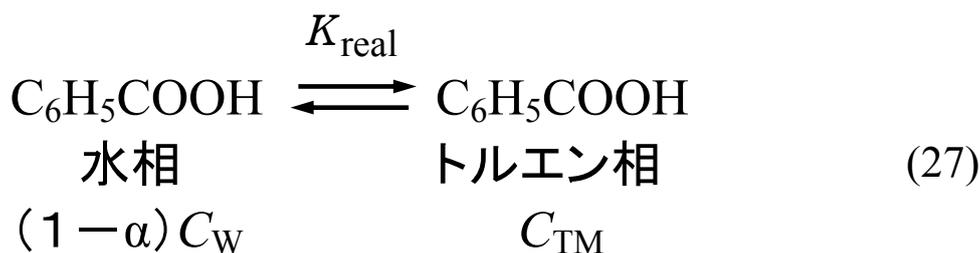
$$(1-\alpha)C_w \quad \alpha C_w \quad \alpha C_w$$

α の値は見かけの濃度 C_w が分かれば次式にしたがい、酸解離定数より求めることができる。

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]} \\ &= \frac{\alpha^2 \cdot C_w}{(1-\alpha)} \\ &= 6.30 \times 10^{-5} \quad (25^\circ\text{C} \text{において}) \quad (26) \end{aligned}$$

安息香酸分子のトルエン中の2分子会合体はカルボキシ基が向かいあって6員環型に水素結合して安定化しているが、水中ではカルボキシ基が溶媒分子との間で溶媒和する(水素結合する)ので、2分子会合体はほとんど無視できる。また、溶媒極性の低いトルエン中でのイオン解離はほとんど無視してもよい。

ここで、両液相における共通の溶質である非会合安息香酸分子の真の分配係数 K_{real} は



45

ここで、

$$K_{\text{real}} = C_{\text{TM}} / (1-\alpha)C_W \quad (28)$$

整理すると、

$$C_{\text{TM}} = K_{\text{real}} \cdot (1-\alpha)C_W \quad (29)$$

これを、式(24)に代入して

$$C_T = K_{\text{real}} \cdot (1-\alpha)C_W + 2K_{\text{agg}} \cdot K_{\text{real}}^2 \cdot (1-\alpha)^2 \cdot C_W^2 \quad (30)$$

が得られる。さらに、両辺を $(1-\alpha)C_W$ で割ると、次の直線関係式が得られる

$$C_T / (1-\alpha)C_W = K_{\text{real}} + 2K_{\text{agg}} \cdot K_{\text{real}}^2 (1-\alpha) C_W \quad (31)$$

(31)式が、3つの平衡を考慮したときの、トルエン相中の安息香酸濃度 C_T と水相中の安息香酸濃度 C_W の関係式である。

46

$$C_T / (1 - \alpha) C_W = K_{\text{real}} + 2K_{\text{agg}} \cdot K_{\text{real}}^2 (1 - \alpha) C_W \quad (31)$$

(31)式は、3つの平衡を考慮した理論式であるが、いくつかの仮定を適用した「特別な場合」には[2]の簡略な取り扱いと近似的に結果が一致することを以下に示す。

仮定①水相での酸解離を無視して電離度 $\alpha \doteq 0$ と近似すると、

$\alpha \rightarrow 0$ のとき、 $(1 - \alpha) \rightarrow 1$ と近似できる。

したがって、 $K_{\text{real}} \rightarrow C_{\text{TM}} / C_W$ (28') と近似できる。

仮定② K_{agg} は非常に大きくトルエン相ではほとんどすべてが2分子会合していると近似するならば、

$C_{\text{TM}} \ll C_T$ と近似できる

47

式(31)に仮定①を適用して $\alpha \rightarrow 0$ とすると、

$$C_T / C_W = C_{\text{TM}} / C_W + 2K_{\text{agg}} \cdot K_{\text{real}}^2 C_W \quad (32)$$

これを变形して、

$$(C_T - C_{\text{TM}}) / C_W^2 = 2K_{\text{agg}} \cdot K_{\text{real}}^2 \quad (33)$$

さらに、仮定②を適用して、 $C_{\text{TM}} \ll C_T$ と近似できるので、

$C_T - C_{\text{TM}} \rightarrow C_T$ とすると、

$$C_T / C_W^2 = 2K_{\text{agg}} \cdot K_{\text{real}}^2 = K \quad (34)$$

となる。この式は、両辺の対数を取り変形することにより、

$$\log C_T = \log K + 2 \log C_W \quad (35)$$

となる。式(35)は式(15)と全く同じであり、 $\log C_W$ に対して

48

$\log C_T$ をプロットすると、その傾きとして会合数2が得られることを示している。つまり、

仮定①電離度 α はほぼゼロであり水相では酸解離していない
仮定② K_{agg} は非常に大きく、トルエン相ではほとんどすべてが2分子会合している

という2つの仮定が成り立てば、傾き2の直線が得られる。

式(35)は、式(17)における $n=2$ の場合と同じ形になることを考えると次の関係が得られる。

$$K_{pseudo} = 2K_{agg} \cdot K_{real}^2 \quad (36)$$

(36)式が成り立っていれば、上の2つの仮定が成り立っていると考えることができる。

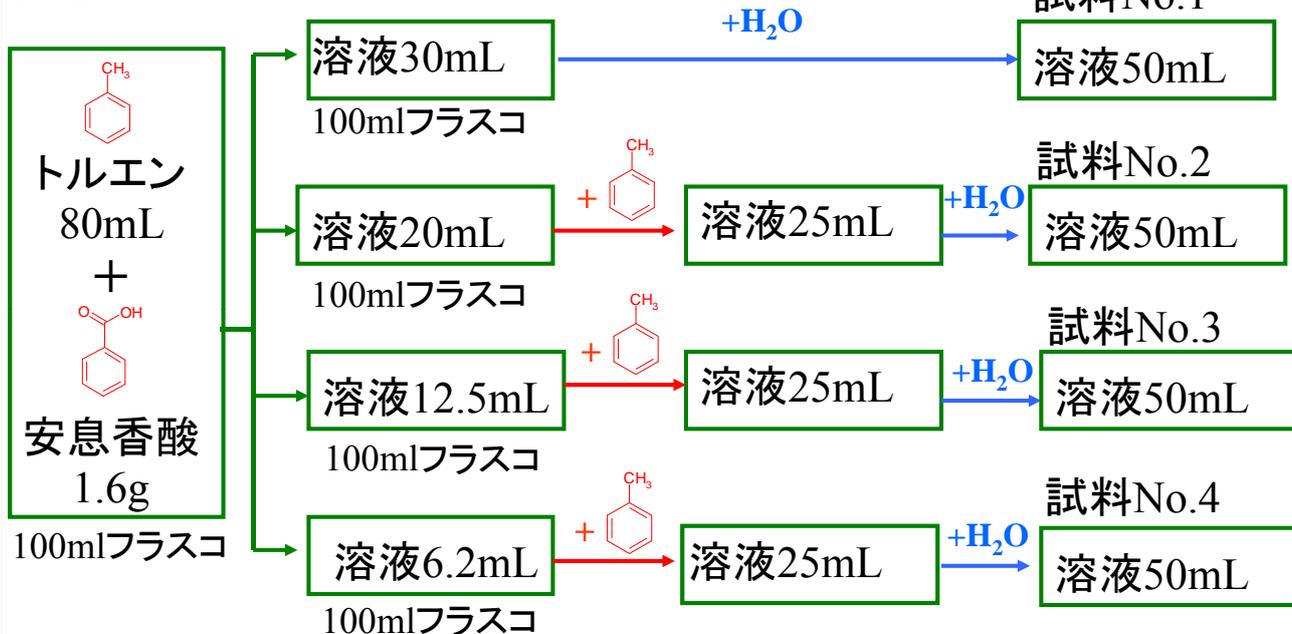
49

実験器具（4人1組）

恒温槽	1	ビュレット	2
ビュレット台	2	小さなロート	2
100ml三角フラスコ	5	50ml三角フラスコ	8
100mlメスシリンダ	1	10mlメスピペット	2
シリコーンゴム栓(No.8)	4		
試薬類			
トルエン	150ml	0.1M NaOH水溶液	1
フェノールフタレイン	容器		1

50

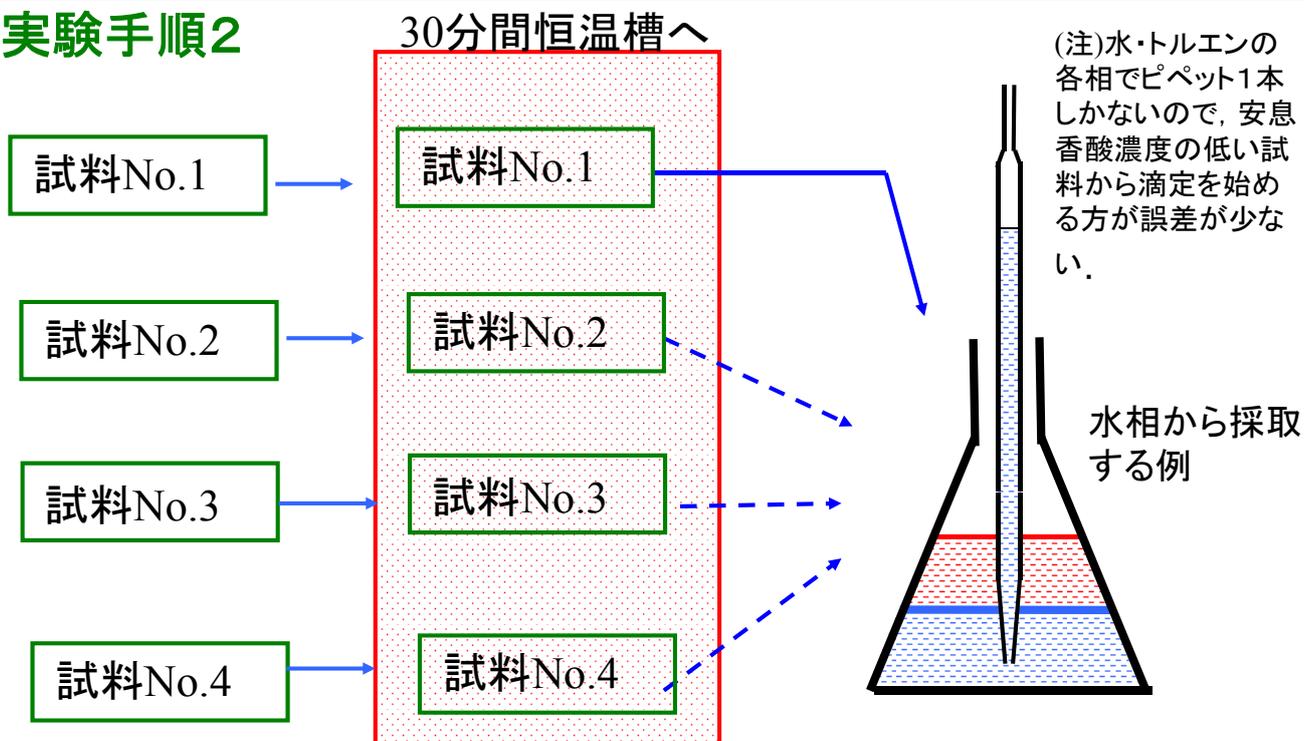
実験手順1



水とトルエンの2つの液相からなる50mLの試料No.1～No.4を作成する(100mL三角フラスコに入っている)。試料No.1～No.4は水とトルエンの組成比が異なる。濃度の異なる5種類の試料ができれば良いので容量等は厳密でなくて良い。

51

実験手順2



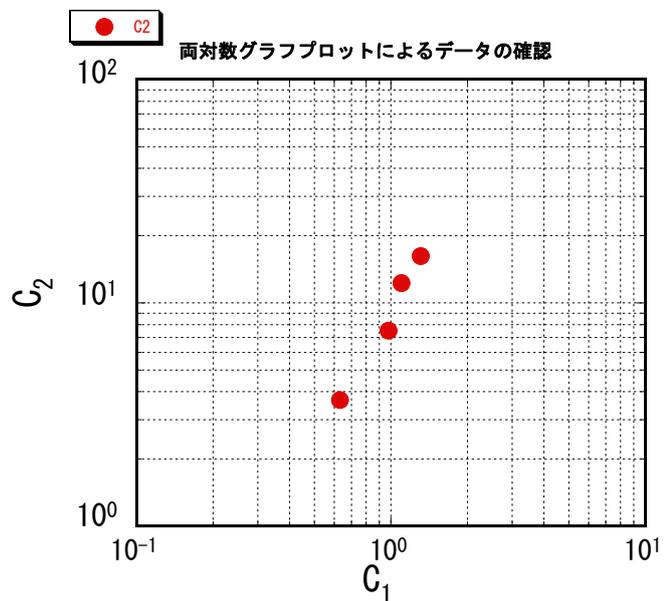
25°Cの恒温槽の中に30分間入れておく。5分毎に恒温槽から取り出して振り混ぜる。水相およびトルエン相各10mL中に含まれる安息香酸の濃度 C_1 と C_2 を酸塩基滴定で決定する。

52

実験手順3-1

試料 No.	0.1M NaOH滴定量/ml	
	水相	トルエン相
No.1	1.31	16.19
No.2	1.10	12.25
No.3	0.98	7.51
No.4	0.63	3.58

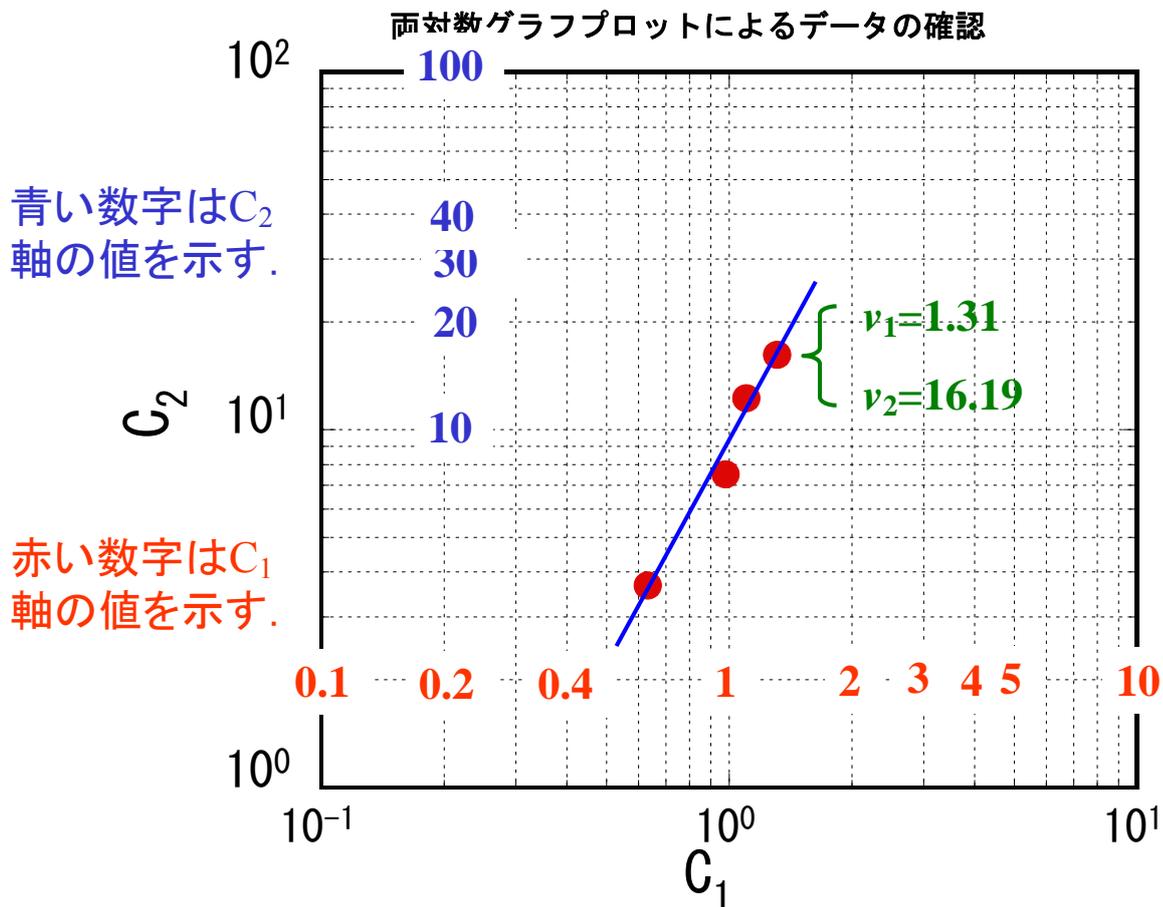
(実験データの一例)



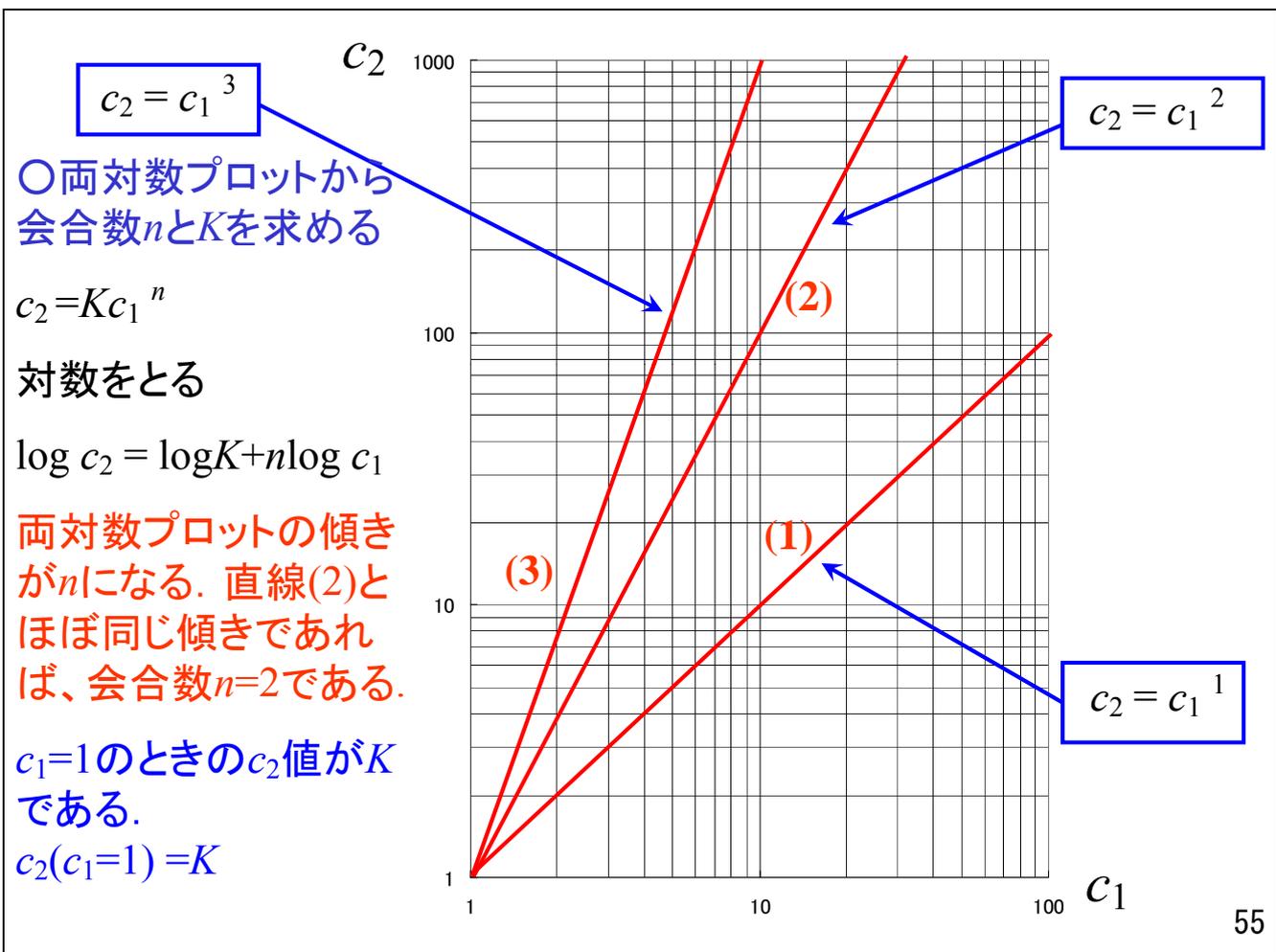
(3)データを整理する. 両対数グラフにデータをプロットして, ほぼ直線に乗っていることを確認する. モル濃度は滴下量の1/100になるので, 滴下量をそのままプロットすれば良い. 対数プロットでは, 値を10倍ということは右へ1ブロック, 1/10ということは左へ1ブロック平行移動するだけで傾きは変化しない.

53

実験手順3-2



4



実験手順のまとめ

(1)水とトルエンの2つの液相からなる50mLの試料No.1～No.4を作成する(100mL三角フラスコに入っている)。試料No.1～No.4は水とトルエンの組成比が異なる。

(2)25°Cの恒温槽の中に30分間入れておく。5分毎に恒温槽から取り出して振り混ぜる。水相およびトルエン相各10mL中に含まれる安息香酸の濃度 C_1 と C_2 を酸塩基滴定で決定する。

注意事項:

①恒温槽の中で100mLフラスコを倒さないように注意。

②フラスコを振り混ぜるときに溶液をこぼさないよう注意すること。

(3)データを整理する。両対数グラフに滴定データをプロットして、ほぼ直線に乗っていることを確認する

(4)パソコンのExcelワークシートに滴定データを入力し、グループ名のファイルとして保存する。

実験操作

(1)80mLのトルエンを100mL三角フラスコに採り, 安息香酸1.6gを溶解する.

(2)上の溶液から, 30mL, 20mL, 12.5mLおよび6.2mLを, 別の100mL三角フラスコに移し, 30mL以外のものに対しては, それぞれの溶液にトルエンを加えて総量を25mLとする.

(3)(2)のそれぞれの溶液に蒸留水を加え, 全量を50mLとする. シリコーンゴム栓をして25°Cにセットした恒温槽に浸し, 5分ごとに激しく震盪する. (試料をこぼさないように注意すること! また, フラスコがひっくり返って試料が流れ出さないよう注意すること!)

57

(4)約30分後, 二相に分離している液相の, 上下両液相から10mLをピペットで採取し, 50mL三角フラスコに移す. これらの溶液中の安息香酸を0.1M NaOHを用いて滴定する. 指示薬にはフェノールフタレインを用いる. (滴定直前に恒温槽から出し, 手早くピペットで採取する.)

(5)(4)の操作を4種類の試料について行い, C_1 および C_2 を決定する. ピペットは洗わずに連続して使用するので, 安息香酸の濃度の低いものから順に滴定を行なう.

58

(6) 実験データを表にまとめる

試料No.	0.1M NaOH滴定量/ml		安息香酸の濃度 $c/10^{-2}M$		安息香酸の濃度 $\log c/M$	
	水相 /ml	トルエン相 /ml	水相 ($c_1/10^{-2}M$)	トルエン相 ($c_2/10^{-2}M$)	水相 ($\log c_1$)	トルエン相 ($\log c_2$)
No.1	1.31	15.60	1.31	15.6	-1.88	-0.805
No.2	1.16	12.40	1.16	12.4	-1.94	-0.907
No.3	0.90	7.30	0.90	7.30	-2.05	-1.14
No.4	0.60	3.64	0.60	3.64	-2.22	-1.44

○酸塩基滴定データをモル濃度に変換する(1/100にする)。

モル濃度の対数值 $\log c_i$ も計算しておく。(有効数字に注意. ピペットでサンプルを採取するときの有効数字を3桁として, 濃度およびそのlog値も3桁以下にしてある)

59

(7) 実験データをExcelのワークシートに入力する。

Ka									
6.30E-05									
c1(w)/ml	α (近似計算値)	c2(B)/ml	c1(w)/M	c1(w)(1- α)/M	c2(B)/M	c1(w)(1- α)/M	c2(B)/c1(w)(1- α)	Kpseudo=c2/c1 ² (n=2)	
1.31	0.06699	15.6	0.0131	1.22E-02	0.156	1.22E-02	12.76	9.09E+02	
1.16	0.07103	12.4	0.0116	1.08E-02	0.124	1.08E-02	11.51	9.22E+02	
0.9	0.08024	7.3	0.009	8.28E-03	0.073	8.28E-03	8.82	9.01E+02	
0.6	0.09735	3.64	0.006	5.42E-03	0.0364	5.42E-03	6.72	1.01E+03	
9.36E+02									

logc1
-1.883
-1.936
-2.046
-2.222

logc2
-0.807
-0.907
-1.137
-1.439

logK'	K'
	1

Kreal	2KaggKreal ²	Kagg
		#DIV/0!

網掛けされているセルに数値を入力すると、その他のセルが計算される。

60

結果の整理

結果の整理(1) [2] のように, 安息香酸はトルエン相中では会合して二量体を形成しているが, この会合平衡が生成側に大きく傾いており大部分が二量体とする. 水相の単分子とトルエン相の二量体の間で分配平衡が成り立つと近似すると,

$$\log C_T = \log K' + n \log C_W \quad (19)$$

(19)式にしたがって, $\log C_W$ に対して $\log C_T$ をプロットし, その傾きからトルエン相中での安息香酸分子の会合度 n を, 切片より見かけの分配係数 K' を求めよ.

二量体を形成するならば, 会合度 n は2となるはずであるが, 正確な実験を行っても2にはならない. その理由を述べよ.

61

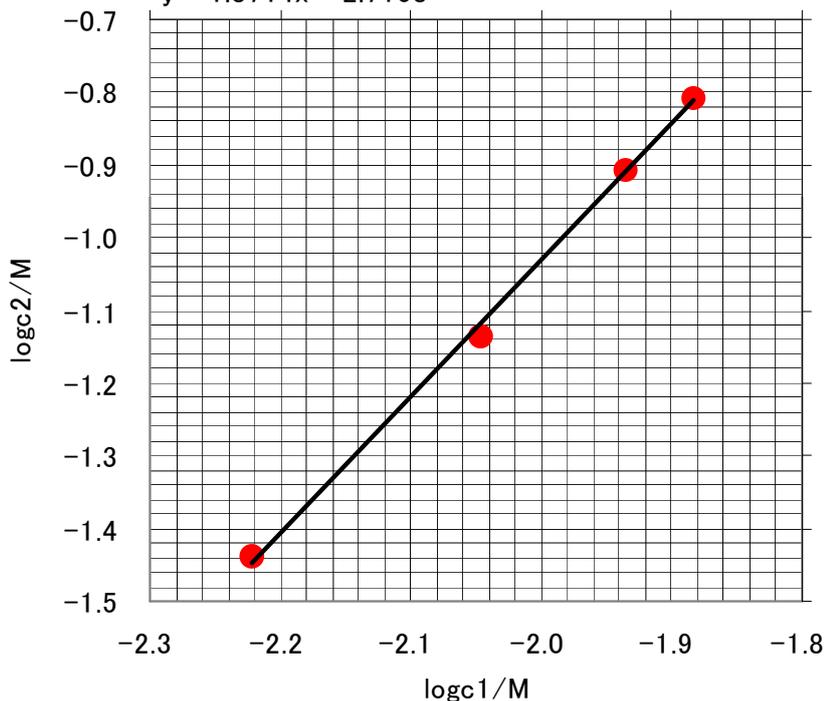
試料No.	0.1M NaOH滴下量/ml		安息香酸の濃度/M		$K'/100$ $=c_2/(c_1^n)/100$ $n=2$
	水相 /ml	トルエン相 /ml	水相 ($c_1/10^{-2}M$)	トルエン相 ($c_2/10^{-2}M$)	
No.1	1.31	15.60	-1.88	-0.807	90.9
No.2	1.16	12.40	-1.94	-0.907	92.2
No.3	0.90	7.30	-2.05	-1.14	90.1
No.4	0.60	3.64	-2.22	-1.44	101
					平均 93.6

$$\begin{aligned} \log c_2 &= \log K' + n \log c_1 & \log K' &= 2.71 \\ &= 2.71 + 1.87 \log c_1 & K' &= 10^{2.71} = 5.13 \times 10^2 \end{aligned}$$

$\log C_2 - \log C_1$ プロットの切片 $\log K'$ から K' を求める. また, 各測定のもル濃度からも $K' = c_2/(c_1^2)$ とそれらの平均値を求める.

62

図1. 水-トルエン系における安息香酸の分配;
 $\log c_2 = \log K' + n \log c_1$ への最小自乗フィット
 $y = 1.8714x + 2.7108$



Excelを用いて、 $\log C_2 - \log C_1$ プロットへの最小自乗フィット直線の式を求める。

(1) 会合数 $n=1.87$ が得られた。

(2) 切片 $\log K' = 2.71$ から分配平衡定数 K' を計算する。

$$K' = 5.13 \times 10^2$$

$n=1.87$ だからといって、「1.87分子が会合している」のではない。

結果の整理 (2)

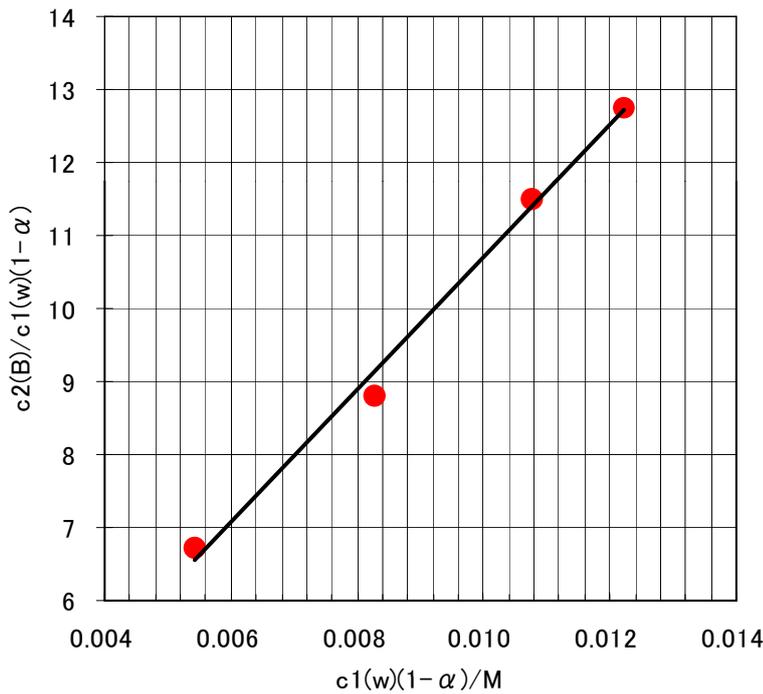
[3] のように、2つの液相間で分配平衡が成り立っているが、さらに一方の液相中では電離平衡が成り立ち、他方の液相中では会合平衡が成り立っているものとして解析をせよ。

① 酸解離定数 $K_a = 6.30 \times 10^{-5}$ mol/l (25°Cにおいて) として、2次方程式(26)式を解いて、それぞれの濃度における電離度 α を計算せよ。もし、 $\alpha \ll 1$ ならば α を無視して単純に(26)式を $K_a = \alpha^2 C_w$ とすることができるが、 $\alpha \sim 0.1$ であり無視できない。

② (31)式にしたがって、 $(1-\alpha)C_w$ に対して、 $C_T / (1-\alpha)C_w$ をプロットして、その傾きからトルエン中での2分子会合定数 K_{agg} を、切片より非会合安息香酸分子の真の分配係数 K_{real} を求めよ。

$$C_T / (1-\alpha)C_w = K_{real} + 2K_{agg} \cdot K_{real}^2 (1-\alpha)C_w \quad (31)$$

図2. 水-トルエン系における安息香酸の分配;
 $c_2(B)/c_1(w)(1-\alpha) = K_{real} + 2K_{agg}K_{real}^2 \cdot c_1(w)(1-\alpha)$
 への最小自乗フィット $y = 904.18x + 1.6584$



Excelを用いて、 $(1-\alpha)C_W$ に対して、 $C_T/(1-\alpha)C_W$ をプロットして、直線への最小自乗フィットから、

(1)切片より非会合安息香酸分子の真の分配係数 K_{real} が得られる。

(2)傾きと K_{real} からトルエン中での2分子会合定数 K_{agg} が得られる。

結果の整理(2) (つづき)

③次の(35)式が成立しているかどうか検証し、成立している場合および成立しない場合、それぞれ安息香酸の分配平衡についてどのように結論できるか議論せよ。 $2K_{agg} \cdot K_{real}^2$ および K_{pseudo} の計算値を示すだけでは不十分である。

$$K_{pseudo} = 2K_{agg} \cdot K_{real}^2 \quad (35)$$

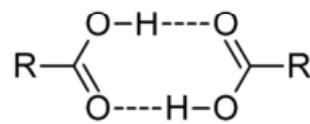
ここで、 K_{pseudo} は結果の整理(1)で求めた見かけの K' ではなく、(17)式で $n=2$ としたときの値を用いよ。(35)式が成り立っていれば、3つの平衡を考えることなく、 $nA \rightleftharpoons An$ (8) を用いて解析しても良いことになる。実験結果を[2]のように(8)式に基づいて解析すると、正確に $n=2$ にならないことは、(35)式が完全には成り立たないことを示唆している。

結果の整理 (3)

K の温度依存性(正確にいうと, 絶対温度の逆数に対する K 値の対数値をプロットする)を測定すれば, 反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H^\ominus$ を求めることができる. さらに, K 値から, 反応のGibbsエネルギー変化 $\Delta_r G^\ominus$ を, そしてGibbsエネルギーの定義を用いて反応のエントロピー変化 $\Delta_r S^\ominus$ を計算できる. これらのことを説明せよ.

(参考:アトキンス物理化学第8版(上) p219, 例題7・3 反応エンタルピーの測定および図7・9に説明されている)

2つの液相のうち, 一方では n 分子が会合している場合, 例えば液相2で2分子が会合しているとする, 次のような平衡が成り立っている.



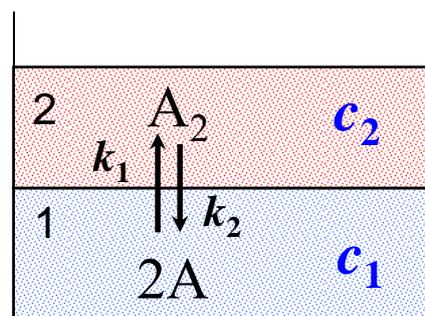
カルボン酸の二量体

このとき平衡が成り立つためには, 両相で化学ポテンシャルが等しくなければならない.

$$\mu_2 = 2\mu_1 \quad (9)$$

液相2で n 分子が会合している場合には,

$$n\mu_1^\oplus + nRT \ln c_1 = \mu_2^\oplus + RT \ln c_2 \quad (10)$$

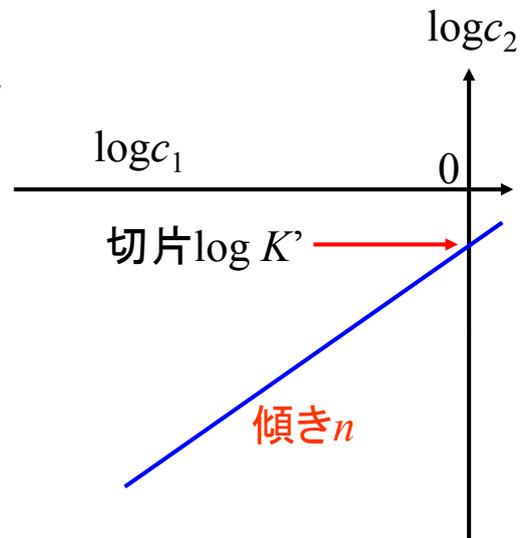


$$n\mu_1^\oplus + nRT \ln c_1 = \mu_2^\oplus + RT \ln c_2$$

$$RT(\ln c_2 - \ln c_1^n) = n\mu_1^\oplus - \mu_2^\oplus$$

$$\ln \frac{c_2}{c_1^n} = \frac{n\mu_1^\oplus - \mu_2^\oplus}{RT}$$

$$\frac{c_2}{c_1^n} = \exp\left(\frac{n\mu_1^\oplus - \mu_2^\oplus}{RT}\right) = K'(T)$$



$$c_2 = K' c_1^n \quad (14)$$

$$\log c_2 = \log K' + n \log c_1 \quad (15)$$

会合数 n が求まる

したがって、 $\log c_2$ を $\log c_1$ に対してプロットすると、傾き n の直線となる。また、切片から $\log K'$ 、したがって K' を求めることができる。

平衡定数 K' が求まる ↷

69

反応ギブズエネルギー $\Delta_r G$ は次のように表される。

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1$$

$$= \mu_2^\oplus - \mu_1^\oplus + RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$= \Delta_r G^\oplus + RT \ln K(T)$$

平衡が成り立っていれば、 $\Delta_r G = 0$ であるから、

$$\Delta_r G^\oplus = -RT \ln K(T)$$

← $\Delta_r G^\oplus$ が求まる

ギブズエネルギーの定義より、

$$\Delta_r G^\oplus = \Delta_r H^\oplus - T\Delta_r S^\oplus$$

したがって、

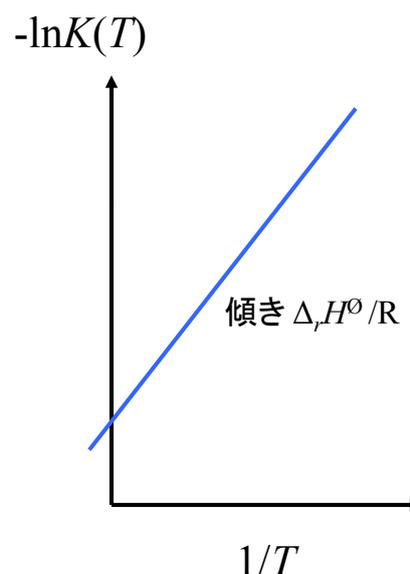
$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r H^\oplus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\oplus}{R}$$

化学ポテンシャルは1モル当たりのギブズエネルギーである。

70

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

比較的広い範囲にわたって、 $\Delta_r H^\ominus$ は温度にあまり大きく依存しないことがある。このことは、 ΔC_p^\ominus が比較的小さいときに起こる。このような条件下では、 $\Delta_r S^\ominus$ も温度にあまり依存しないので、 $-\ln K(T)$ を $1/T$ に対してプロットした傾きは $\Delta_r H^\ominus / R$ である。そして、ギブズエネルギーの定義を用いて、 $\Delta_r H^\ominus$ と $\Delta_r G^\ominus$ から $\Delta_r S^\ominus$ を計算できる。



← $\Delta_r S^\ominus$ が求まる

71

実施要領

- (1) 実験は**4人1組**で行う。
- (2) 1組当たり恒温槽1台、ビュレット2本、ピペット2本を用いる。
ピペット各2本は、水相用1本とトルエン相用1本として専用
に用いる。ピペットは洗わずに連続して使用するので、安息
 香酸の濃度の低いものから順に滴定を行なう。
 4人を2人ずつの2組に分ける。**一方は水相の、他方は**
トルエン相の滴定ばかりを行う。互いにデータを提供する。
滴定は各試料あたり1回で良い。0.01mlの桁まで読みとる。
- (3) 両対数グラフ用紙を配布するので、実験中にNaOHの滴定
 量をプロットして実験が正しく行われているかチェックする。

72

実験的に、さらに精密にするには、

(1) 滴定回数を3回にする。(そうすると、実験スケールを大きくしないといけない。)

(2) 滴定用サンプルを取り出すピペットを使い回ししない。(高価なピペットが多数必要になります。)

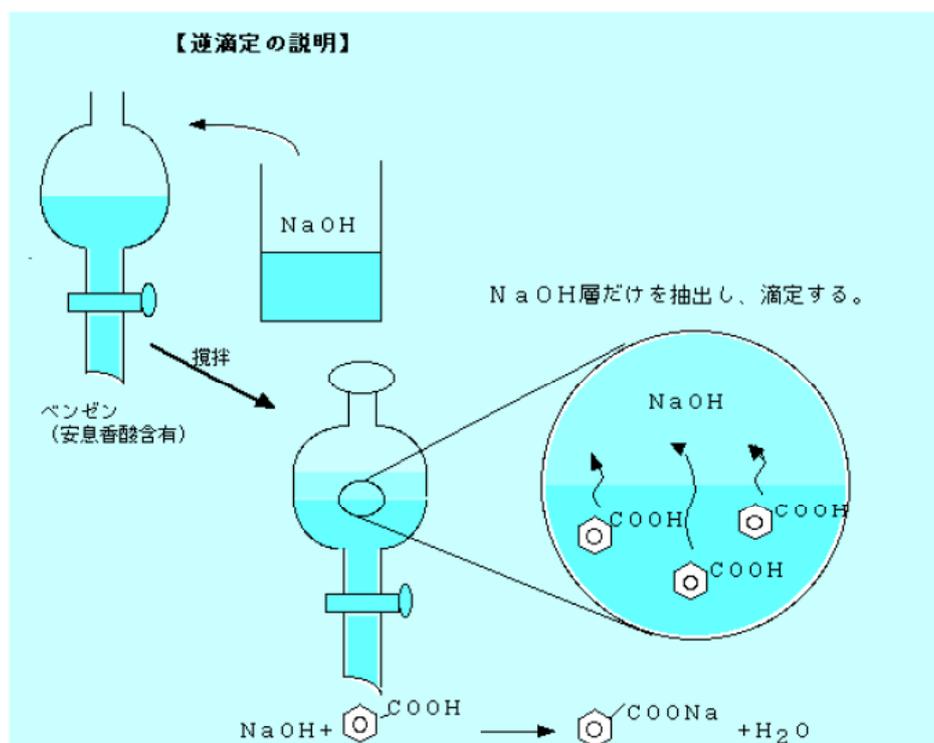
(3) トルエン相の滴定は油相と水相に分離して不便なので、逆滴定を行う。(実験の操作が複雑になり、時間がかかります。)

といった改善が考えられます。

(注) この実験における問題点は(1)～(3)に述べてありますので、これらのことをレポートに書いても考察にはなりません。

73

トルエン相の滴定は油相と水相に分離するので、分液ロートにNaOH水溶液を加えて攪拌し、NaOH相(水相)だけを取り出して塩酸で滴定するという「逆滴定」を用いると良いが操作は複雑になる。



74

実験レポート採点基準

- (1) 滴定の始点と終点の生データなども含めた全実験データとデータ処理の過程が詳しく書かれているか。
最終的な値を求めるデータしか書かれていないと×
最終結果の表しか書かれていないものは再提出とする。
グラフから、傾きを計算した根拠が書かれていないと×
- (2) 会合数 n を求める計算式が正しく説明されているか。
実験の根拠となる事柄を正しく説明できていなければ×
- (3) 有効数字の取扱いが適切か。
試料の質量や滴定量等および全ての計算で正しくなければ×
- (4) 考察が適切に書かれているか。
結論が合っていても、途中の議論や計算に誤りがあれば×

以上の4項目に基づいて採点する。

75

成績評価について

- ① **A+** (10点): 4項目とも○。または、不十分な項目もあるが、他の部分の記述が基準を超えているので評価が高い場合。
- ② **A** (9点): 3項目は○だが、1項目が不十分である場合。
- ③ **B** (8点): 2項目は○だが、2項目が不十分である場合。
- ④ **C** (7点): 1項目しか○がない場合。
- ⑤ **D** (6点): 全項目が不十分である場合。不正レポート(データの改ざんあるいは他のグループのデータ使用), コピーを含むレポートの場合、再提出を指示する。
- ⑥ **E** (0点): 無断欠席またはレポート未提出・・・再受講となる
(再提出指示があるのに未提出の場合も含む)

76

溶液の入れ方

- (1) ビュレットをスタンドにセットし、活栓を閉じる。
- (2) ビュレットスタンドを床に置く。(実験台の上では、溶液を入れるときに目に入る危険があるため。)
- (3) 小型ロートをビュレットに差し込み、すき間をつくるためにロートを少し持ち上げる。

<http://sweb.nctd.go.jp/senmon/shiryo/nougyou/nougyou.html>

77

滴定操作

- (1) ビュレットをスタンドにセットし、溶液を目盛り上端まで入れる。溶液を急速に流出させて、コック(活栓)から下の空気を追い出す。
- (2) 活栓を開けて溶液をビーカーなどに滴下しながら、メニスカスを0目盛り、または1mL目盛りに合わせる。ビュレット先端の液滴は、他のビーカーの内壁に触れさせて取り除く。
- (3) 三角フラスコ側の溶液には指示薬(フェノールフタレイン)を入れる。
- (4) ビデオはコックの片手操作を示す。片手でコックを操作し、一方の手でコニカルビーカーまたは三角フラスコを振り混ぜる。
- (5) 終点が近づくと、滴下した一部が着色し、その着色が消えにくくなる。一滴ずつ滴下し、よく振り混ぜ、発色が30秒間消えない点を終点とする。

78

色の変化



中和前

終点

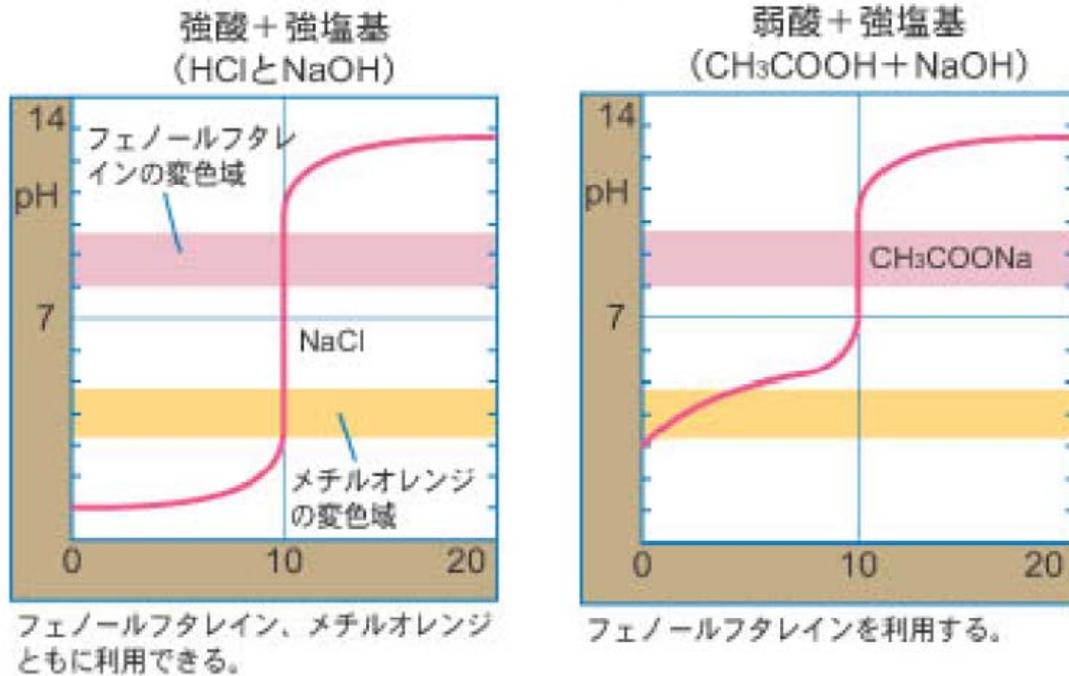
終点過



おもな指示薬の変色域

指示薬	pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
チモールブルー(T.B)		1.2		2.8					8.0		9.6				
メチルイエロー(M.Y.)			2.9		4.0										
ブロモフェノールブルー(B.P.B)			3.0		4.6										
メチルオレンジ			3.1		4.4										
ブロモクレゾールグリーン(B.C.G)				3.8		5.4									
メチルレッド(M.R)					4.4			6.2							
ブロモクレゾールパープル(B.C.P)						5.2		6.8							
ブロモチモールブルー(B.T.B)							6.0		7.6						
フェノールレッド(P.R)								6.8		8.4					
フェノールフタレイン									8.3		10.0				
チモールフタレイン										9.3		10.5			
リトマス					5.0						8.0				

中和滴定曲線

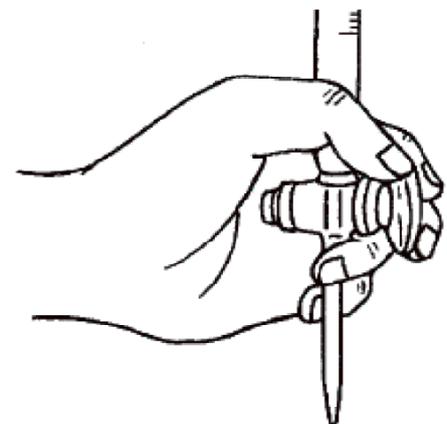


フェノールフタレインが赤くなるのはpH8-10の領域であるから、全体が真っ赤になった時には、すでに終点を過ぎてている。

81

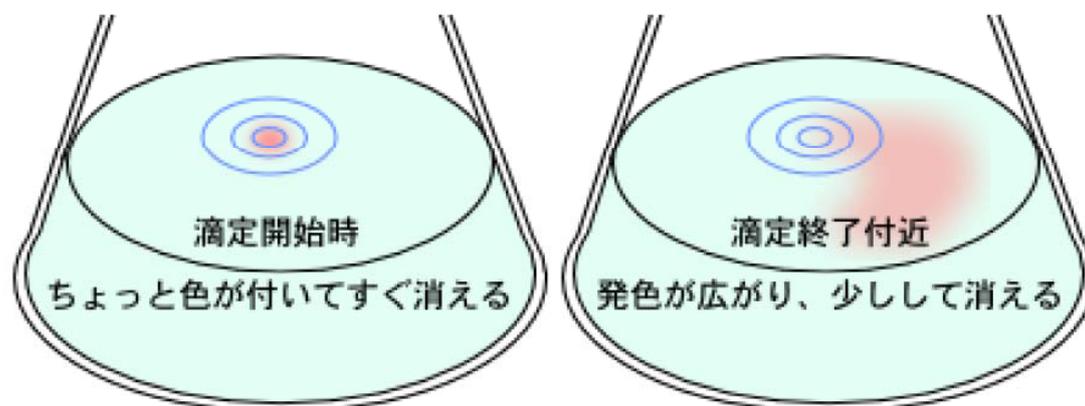
滴定の方法

- 1) ビュレットに滴定用溶液を入れ、廃液用ビーカーを下に置いておく。コックを開けて滴下し、コックから先端までの間にある気泡を抜く。
- 2) 内壁に残った滴定用溶液が落ちるまで30-60秒程度待ち、ビュレット内の滴定用溶液の容量を読み取る。
- 3) 試料溶液に指示薬を加える。
- 4) 片手で三角フラスコを持ち、もう片方の手でビュレットのコックを開き滴定用溶液を滴下する。滴下は慎重に行う。この時ビュレットを持っている手でコックをビュレット本体の方に引き付けながら開閉の操作を行なうように心掛けて下さい。滴下を勢いよく行くと、内壁に滴定用溶液を残し誤差の原因となる。
- 5) 滴下する度に三角フラスコを攪拌する。慣れれば攪拌しながら滴下することも出来るようになる。



82

6) 滴定を始めた時点では、滴定用溶液が試料溶液に落ちた瞬間に、落ちた場所に指示薬の発色が見られるが瞬時に色が消えてしまう。滴定終点に近付くと、発色する範囲と時間が拡大していく。



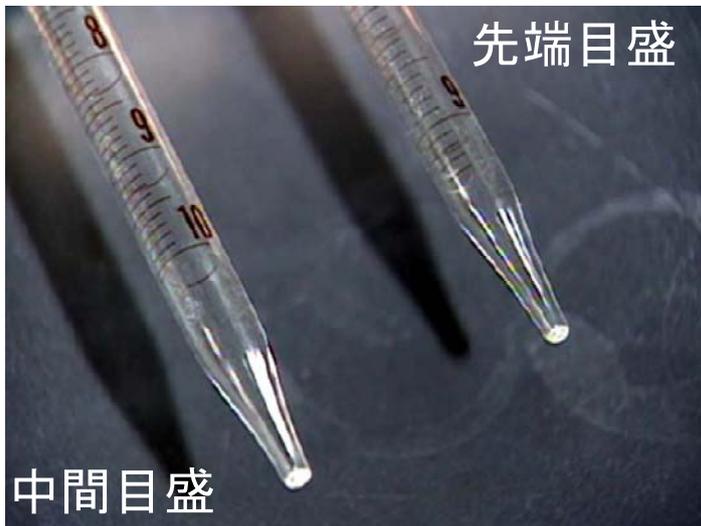
7) 滴定終点に近付いたら、一滴ずつ、もしくは一滴以下の量を少しずつ加える。一滴以下の量を加えるには、ビュレットのコックをわずかに開き、液滴が滴下しない程度に少し出し、これをガラス棒の先端に受け取り、三角フラスコの内壁に付けるか、試料溶液の水面にガラス棒の先端を少し浸けるかして、試料溶液に混ぜる。

83

8) 滴定終点の判断は初めての場合、難しい。**フェノールフタレイン**を指示薬とした場合、**滴定終点を過ぎると試料溶液がピンク色に染まる**。淡くピンク色に染まる最低限度の滴下量が滴定終点である。それを超えてしまうと、その上さらに滴定用溶液を入れてもピンク色のままである。そこで**初めての場合は、滴定用溶液を入れ過ぎてしまう失敗をおかしやすい**。滴定終点に近付いたら、少量ずつ滴定用溶液を加え、攪拌しても淡いピンク色が残るようであれば、そこを滴定終点とする。初めのうちは、溶液の色の変化に注意し、怪しいと思ったらビュレットの目盛をこまめに記録しておくのがよい。

9) **フェノールフタレインが発色するのはpH8.3-pH10.0の範囲である**。このアルカリ状態では大気中のCO₂が溶け込み、滴定終点まで滴定しても数十秒程度で、 $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$ の反応が起きpHが低下してピンク色の発色が消えてしまうことがある。攪拌しても数秒から十数秒間淡いピンク色が持続すれば滴定終点である。その後**にピンク色が消えても気にする必要はない**。

84



写真右...上端の目盛りから下端の目盛りまで全量を示すタイプ
(中間目盛り)

写真左...すべて出し切って全量となるタイプ(先端目盛り)

使用法はホールピペットと同じ。