

第 14 章

基本問題

1 p.176 のマージンを参照.

2 水中に残る酢酸エチルの割合は、式(14.8)より、

$$1 - \frac{K_d V_B}{K_d V_B + V_W} = \frac{1}{K_d \frac{V_B}{V_W} + 1}$$

であることがわかる。したがって、5回の分配を繰り返して 1%が水中に残っている条件は、

$$\left(\frac{1}{K_d \frac{V_B}{V_W} + 1} \right)^5 \leq 0.01$$

となる。この式から、

$$\frac{V_B}{V_W} \geq 0.124$$

を得る。

2 1 と同様

$$\left(\frac{1}{K_d \frac{V_W/n}{V_W} + 1} \right)^n \leq 0.01$$

$n=2$ のときには、0.0198%、 $n=3$ のときに 0.0077%が水相に残存することになるので、3回に分けて抽出すればよい。

4 一回目ベンゼン相への抽出率

$$E\% = \frac{100 K_d V_B}{K_d V_B + V_W} = \frac{100 K_d}{K_d + 2} \quad \text{より}$$

酢酸エチル 0.859x、アセトン 0.320 x

二回目の水相への抽出率 $E\% = \frac{100 V_W}{K_d V_B + V_W} = \frac{200}{K_d + 2}$ より

酢酸エチル $0.859x \times 0.141 x = 0.121 x^2$

アセトン $0.320 x \times 0.639 x = 0.204 x^2$

$$D = \frac{[H_2A]_0}{[H_2A]_W + [HA^-]_W + [A^{2-}]_W} = \frac{[HA]_0}{[HA]_W + \frac{K_1[H^+]_W[HA]_W}{[H^+]_W^2} + \frac{K_1K_2[HA]_W}{[H^+]_W^2}} =$$

$$\frac{K_d^{HA}[H^+]_W^2}{[H^+]_W^2 + K_1[H^+]_W + K_1K_2}$$

$K_2 \gg [H^+]$ のとき、

$$D = \frac{K_d^{HA}[H^+]_W^2}{K_1K_2}$$

となり $\log D$ は pH に対して傾き -2 の直線.

$K_2 \ll [H^+] \ll K_1$ のときには

$$D = \frac{K_d^{HA}[H^+]_W}{K_1}$$

となり $\log D$ は pH に対して傾き -1 の直線.

$K_1 \ll [H^+]$ のときには

$$D = K_d^{HA}$$

となり定数である。

発展問題

$$1 \quad (1) \quad n = c_{WA}V_{WA} + c_{WB}V_{WB} + c_oV_o = c_{WA}(V_{WA} + V_{WB}) + K_d c_{WA}V_o$$

$$c_{WA} = c_{WB} = \frac{n}{V_{WA} + V_{WB} + V_o K_d}, \quad c_o = \frac{n K_d}{V_{WA} + V_{WB} + V_o K_d}$$

$$(2) \quad c_{WB} = \frac{n}{V_{WA} + V_{WB} + V_o K_d} \quad \text{を大きくするには } K_d \text{ の小さな物質を選ぶ、相の体積}$$

を小さくする

$$n_{WB} = \frac{n V_{WB}}{V_{WA} + V_{WB} + V_o K_d} \quad \text{を大きくするには } K_d \text{ の小さな物質を選ぶ、} V_{WB} \text{ を大きく}$$

し、他の相の体積を小さくする

2 アセトンと酢酸エチルについて $1/(1 + K_d)$ の比をとり、その n 乗が 100 を越える n を見つければ良い。6 回でほぼ 100 になり、7 回で 100 を越える。

第 15 章

基本問題

$$1 \quad D = \frac{[MQ_n]_o}{[M^{n+}]_w + [MQ^{n-1}]_w + [MQ^{n-2}]_w + \cdots + [MQ_n]_w}$$

$$2 \quad D = K_{ex}[HQ]^2/[H^+]^2 \text{ より } 999 = 10^{-1.7} \times 0.14^2/[H^+]^2 \\ [H^+] = 6.26 \times 10^{-4} \text{ 、 したがって、pH } 3.2$$

3 式(15.12)から、 $\Delta \text{pH}_{1/2} = 5/3$ であることがわかる。

二価、三価いずれの金属イオンが抽出されやすいかどうかにかかわらず、 $\Delta \text{pH}_{1/2}$ が同じ値になることは、図を描けば明らかである。

発展問題

1 分子サイズが大きく電荷が小さい陽イオンと陰イオンでは溶媒和への寄与が同じであるとみなせるという仮定に基づいている。具体的には、テトラフェニルアルソニウムイオンとテトラフェニルホウ酸イオンの寄与が等しいとして計算されている。

2 (1) $\Delta G_{tr}^0 (K^+ + \text{pic}^-) = 55.5 \text{ kJmol}^{-1}$ よりピクリン酸カリウムの分配係数は

$$K_d = \exp\left(-\frac{\Delta G_{tr}^0}{RT}\right) = 1.85 \times 10^{-10}$$

$$(2) \quad D = \frac{[K^+]_{DCE} + [K^+ \cdot \text{DB18C6}]_{DCE} + [K^+ \cdot \text{DB18C6} \cdot \text{pic}^-]_{DCE}}{[K^+]_w}$$

$$(3) \quad D = K_{d,K} (1 + K_1 [\text{DB18C6}]_{DCE} + K_{d,\text{pic}} K_{ip} K_1 [\text{DB18C6}]_{DCE} [\text{pic}]_w)$$

$$(4) \quad K_{d,K} = \exp\left(-\frac{5.0 \times 10^4}{RT}\right) = 1.70 \times 10^{-9}$$

$$K_{d,\text{pic}^-} = \exp\left(-\frac{5.5 \times 10^3}{RT}\right) = 1.09 \times 10^{-1}$$

他の定数を(3)の式に代入すると、

$$D = 4.5 \times 10^2$$