

## 分配係数

報告者: No.7 05253011 Fumiya Kashiwai / 柏井史哉

共同実験者: No.17 林、No.25 缶、No.27 眞岩

2025 年 12 月 1 日

## 1 Introduction and Background

## 2 Experimental

1. イオン交換水を煮沸した。沸騰開始したのち、10 min 程度煮沸を継続した。その後、放置して室温程度まで冷却した。
2. Sørensen 油状液 13 mL を 2 L の煮沸した水に溶かし、およそ 0.1 M の NaOH<sub>aq</sub>. とした。
3. Sørensen 油状液 1.3 mL を 2 L の水に溶かし、およそ 0.01 M の NaOH<sub>aq</sub>. とした。
4. テキストの写真と同様に、NaOH 保存滴定装置を組み立てた。
5. フタル酸カリウムをそれぞれ 300 mg, 30 mg 程度精秤し、少量の煮沸した水に溶解したのち、フェノールフタレイン溶液 (PP) を 2 滴滴下し、0.1 M、0.01 M NaOH<sub>aq</sub>. により滴定した。溶液のピンク色の呈色が、10 s 程度振り混ぜても消失しなくなった点を当量点とした。
6. フタル酸カリウム 1001.5 mg を秤量し、煮沸した水で溶解して 500 mL とした。
7. この溶液を 10 mL ずつ分取し、PP を 2 滴加えて 0.01 M NaOH<sub>aq</sub>. により滴定した。溶液のピンク色の呈色が、10 s 程度振り混ぜても消失しなくなった点を当量点とした。
8. 安息香酸 15.0030 g を toluene に溶かし、全量を 500 mL とした。
9. すりつき 300 mL 三角フラスコに、表 1 に示した量の安息香酸溶液、煮沸した水、toluene を加えた。
10. ガラス栓で蓋をし、激しく攪拌した。
11. 3 min ごとに攪拌しながら 25°C の恒温槽に 30 min 浸した。
12. 分液漏斗を用いて水槽と toluene 層を分離した。
13. 各層を 10 mL ずつ三角フラスコに分取し、PP を 2 滴加えた。
14. それぞれの層の溶液を、NaOH<sub>aq</sub>. を用いて滴定した。水槽および a,b の toluene 層は 0.01 M NaOH<sub>aq</sub>.、それ以外は 0.1 M NaOH<sub>aq</sub>. を用いて滴定を行った。toluene 層に対しては 50 mL 程度の EtOH を加えて滴定を行った。溶液のピンク色の呈色が、10 s 程度振り混ぜても消失しなくなった点を当量点とした。

なお、0.01 M NaOH 溶液を用いた標定および滴定は柏井、0.1 M NaOH 溶液を用いた標定および滴定は缶、分液、各層から 10 mL を取り出す操作は眞岩および林が行った。

## 3 Result and Discussion

滴定より決定された実際の濃度は、 $94.18 \pm 0.92$  mM であった。

0.01 M の溶液に関して、計算された実際の濃度は  $8.0 \pm 1.2$  mM と、誤差が非常に大きかった。少量のフタル酸 K を測定する際の誤差が大きくなっていると考えられた。そのため、大きい容量 (500 mL) の溶液を調整して滴定を行った。

これにより決定された実際の濃度は  $9.594 \pm 0.024$  mM であり、それぞれ異なる質量のフタル酸 K を用いた場合と矛盾しない。よって、この濃度を標準溶液の濃度として用いる。

これらの NaOH 溶液を用いた、水層、toluene 層それぞれの滴定結果を表 5、6 に示した。

また、これらの滴定により決定された、各層の濃度を表 8 にまとめた。

NaOH 濃度に含まれる誤差としては、フタル酸 K の質量の誤差、および滴定量に関して、ビュレットの読

表 1: 各溶液の組成

| ID | Benzoic acid / mL | H2O | toluene |
|----|-------------------|-----|---------|
| a  | 1                 | 100 | 99      |
| b  | 2                 | 100 | 98      |
| c  | 5                 | 100 | 95      |
| d  | 15                | 100 | 85      |
| e  | 25                | 100 | 75      |
| f  | 40                | 100 | 60      |
| g  | 50                | 100 | 50      |
| h  | 70                | 100 | 30      |

表 2: 0.1 MNaOH<sub>aq.</sub> の滴定

| フタル酸 K / mg | 始点/mL | 終点/mL | 滴下量/ mL | 濃度計算値 / mM |
|-------------|-------|-------|---------|------------|
| 309.0       | 3.42  | 19.45 | 16.03   | 94.39      |
| 304.0       | 4.20  | 19.81 | 15.61   | 95.36      |
| 241.8       | 3.22  | 15.92 | 12.70   | 93.23      |
| 196.4       | 3.75  | 14.01 | 10.26   | 93.73      |

表 3: 0.01 MNaOH<sub>aq.</sub> の滴定

| フタル酸 K / mg | 始点/mL | 終点/mL | 滴下量/ mL | 濃度計算値 / mM |
|-------------|-------|-------|---------|------------|
| 31.7        | 3.51  | 20.38 | 16.87   | 9.201      |
| 29.4        | 3.42  | 20.68 | 17.26   | 8.341      |
| 19.3        | 2.91  | 17.11 | 14.20   | 6.655      |

表 4: 0.01 MNaOH<sub>aq.</sub> の再滴定

| 始点/mL | 終点/mL | 滴下量/ mL | 濃度計算値 / mM |
|-------|-------|---------|------------|
| 1.32  | 11.57 | 10.25   | 9.569      |
| 11.61 | 21.81 | 10.20   | 9.616      |
| 5.11  | 15.33 | 10.22   | 9.597      |

みや、終点の決定による系統誤差、偶然誤差、双方の影響が考えられる。また、安息香酸の滴定量では、滴定に伴う誤差が同様に考えられる。このうち、系統誤差、すなわちビュレットの容量の誤差については、偶然誤差と比べて小さいと期待される。そのため、NaOH 濃度、安息香酸の滴定に要した滴下量に含まれる誤差が独立であると仮定し、誤差範囲を見積もった。

表 5: 水層の滴定

| ID | 始点/mL | 終点/mL | 滴下量/ mL | 濃度計算値 / mM |
|----|-------|-------|---------|------------|
| a  | 10.98 | 12.10 | 1.12    | 0.9034     |
|    | 12.10 | 13.20 | 1.10    | 0.8872     |
|    | 13.20 | 14.30 | 1.10    | 0.8872     |
| b  | 8.41  | 10.11 | 1.70    | 1.371      |
|    | 10.11 | 11.86 | 1.75    | 1.411      |
|    | 11.86 | 13.61 | 1.75    | 1.411      |
| c  | 1.20  | 4.42  | 3.22    | 2.597      |
|    | 4.42  | 7.70  | 3.28    | 2.646      |
|    | 7.70  | 10.70 | 3.00    | 2.420      |
| d  | 5.31  | 11.30 | 5.99    | 4.831      |
|    | 11.30 | 17.21 | 5.91    | 4.767      |
|    | 17.21 | 23.12 | 5.91    | 4.767      |
| e  | 2.58  | 10.19 | 7.61    | 6.141      |
|    | 10.19 | 17.80 | 7.61    | 6.141      |
|    | 10.10 | 17.70 | 7.60    | 6.133      |
| f  | 4.22  | 14.40 | 10.18   | 8.216      |
|    | 9.11  | 19.23 | 10.12   | 8.168      |
|    | 8.01  | 18.12 | 10.11   | 8.160      |
| g  | 1.78  | 12.46 | 10.68   | 8.621      |
|    | 12.50 | 23.29 | 10.79   | 8.709      |
|    | 2.55  | 13.39 | 10.84   | 8.750      |
| h  | 2.71  | 15.76 | 13.05   | 10.53      |
|    | 7.71  | 20.61 | 12.90   | 10.41      |
|    | 2.02  | 15.17 | 13.15   | 10.61      |

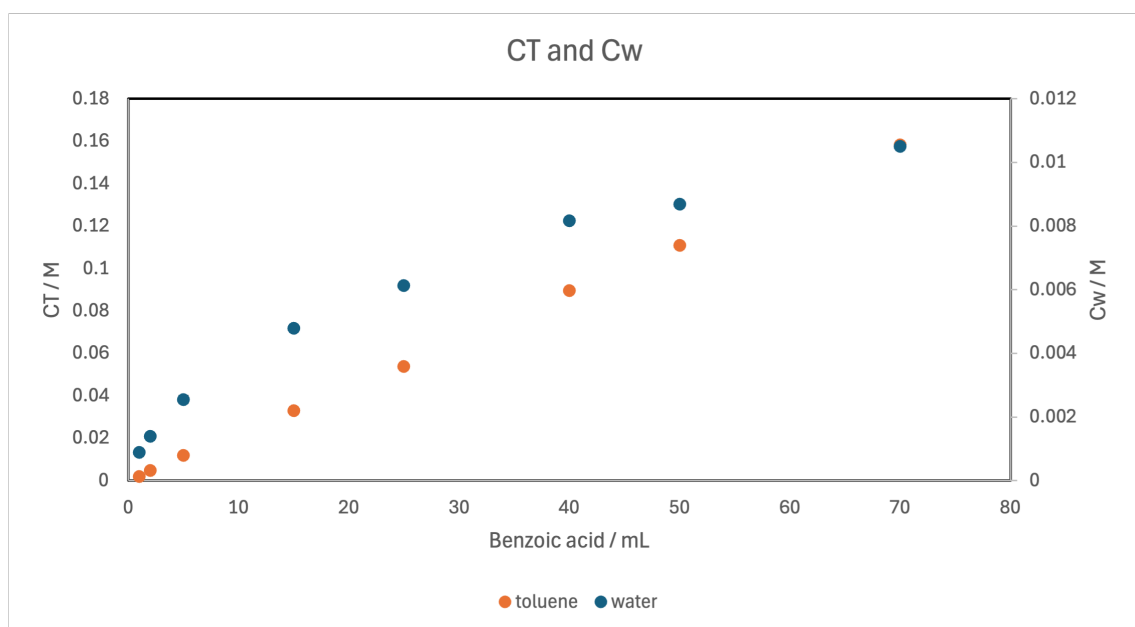
計算された  $C_W$  および  $C_T$  は下の図 1 に示した。 $C_w$  に関しては、単なる線形関係ではなく上に凸な結果を示した。単なる単量体ではなく、解離や多量体の形成などの機構が関連していると考えられる。

表 6: toluene 層の滴定

| ID | 始点/mL | 終点/mL | 滴下量/ mL | 濃度計算値 / mM |
|----|-------|-------|---------|------------|
| a  | 7.92  | 9.98  | 2.06    | 1.976      |
|    | 11.05 | 13.21 | 2.16    | 2.072      |
|    | 13.21 | 15.20 | 1.99    | 1.909      |
| b  | 6.82  | 11.89 | 5.07    | 4.864      |
|    | 7.81  | 11.86 | 5.00    | 4.800      |
|    | 12.81 | 17.84 | 5.03    | 4.826      |
| c  | 3.90  | 5.20  | 1.30    | 12.24      |
|    | 5.20  | 6.44  | 1.24    | 11.68      |
|    | 14.01 | 15.25 | 1.24    | 11.68      |
| d  | 15.25 | 19.00 | 3.75    | 35.32      |
|    | 3.88  | 17.21 | 3.54    | 33.34      |
|    | 7.42  | 10.80 | 3.38    | 31.83      |
|    | 15.80 | 19.20 | 3.40    | 32.02      |
|    | 12.81 | 16.29 | 3.48    | 32.77      |
| e  | 10.84 | 16.52 | 5.68    | 53.49      |
|    | 16.52 | 22.20 | 5.68    | 53.49      |
|    | 1.60  | 7.43  | 5.83    | 54.91      |
| f  | 7.43  | 16.90 | 9.47    | 89.19      |
|    | 3.92  | 13.50 | 9.58    | 90.22      |
|    | 13.50 | 23.00 | 9.50    | 80.47      |
| g  | 2.21  | 14.00 | 11.79   | 111.0      |
|    | 4.51  | 16.29 | 11.78   | 110.9      |
|    | 4.00  | 15.80 | 11.80   | 111.1      |
| h  | 2.42  | 19.25 | 16.83   | 158.5      |
|    | 1.61  | 18.47 | 16.86   | 158.8      |
|    | 2.22  | 18.99 | 16.77   | 157.9      |

表 7: 各溶液の、水層、toluene 層の濃度

|   | $C_W$ / mM | s.d. / mM | $C_T$ / mM | s.d. / mM |
|---|------------|-----------|------------|-----------|
| a | 0.8926     | 0.0096    | 1.986      | 0.082     |
| b | 1.398      | 0.024     | 4.829      | 0.036     |
| c | 2.554      | 0.119     | 11.87      | 0.35      |
| d | 4.788      | 0.039     | 33.06      | 1.44      |
| e | 6.135      | 0.016     | 53.96      | 0.97      |
| f | 8.176      | 0.037     | 89.63      | 1.03      |
| g | 8.687      | 0.069     | 111.0      | 1.1       |
| h | 10.51      | 0.10      | 158.4      | 1.6       |

図 1:  $C_W$  および  $C_T$  の一覧

### 3.1 課題 1

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]} = C_W \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3.1)$$

$$C_W \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0 \quad (3.2)$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_W}}{2C_W} \quad (3.3)$$

と計算できる。これを元にそれぞれの溶液について計算したものが、下の表??である。さらに、これを  $C_W$  に

対してプロットすると図 2 のようになった。

なお、解離度  $\alpha$  の誤差は、

$$\frac{\partial \alpha}{\partial C_W} = -\frac{\alpha}{C_W} + \frac{K_a}{C_W} \frac{1}{\sqrt{K_a^2 + 4C_W K_A}}$$

を用いて、

$$\delta \alpha = \left| -\frac{\alpha}{C_W} + \frac{K_a}{C_W} \frac{1}{\sqrt{K_a^2 + 4C_W K_A}} \right| \delta C_W$$

として見積もった。

表 8: Processed Data with Error Analysis

| Label | Cw ( $\times 10^{-3}$ ) | a      | Error ( $\sigma_a$ ) |
|-------|-------------------------|--------|----------------------|
| a     | 0.8926                  | 0.233  | 0.001                |
| b     | 1.398                   | 0.191  | 0.001                |
| c     | 2.554                   | 0.146  | 0.003                |
| d     | 4.788                   | 0.1086 | 0.0004               |
| e     | 6.135                   | 0.0966 | 0.0001               |
| f     | 8.176                   | 0.0843 | 0.0002               |
| g     | 8.687                   | 0.0819 | 0.0003               |
| h     | 10.51                   | 0.0747 | 0.0004               |

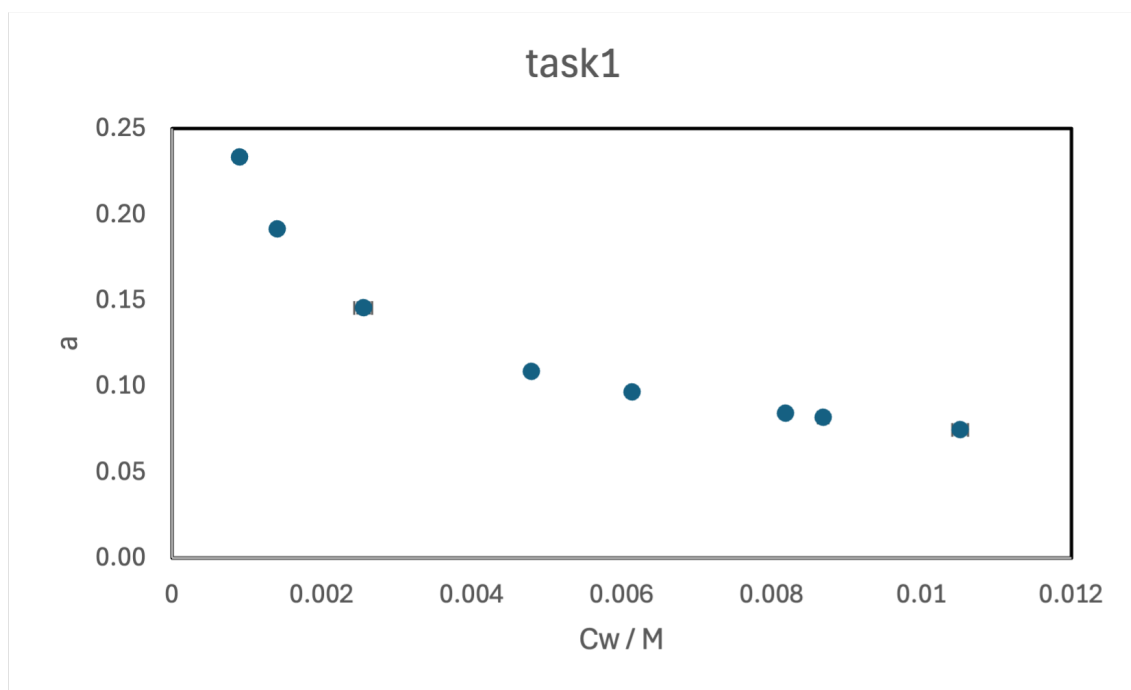


図 2: 解離度  $\alpha$  の、 $C_W$  に対するプロット。エラーバーは s.d. を示す。

### 3.1.1 課題 2

$$\ln C_T \simeq \ln C_W(1 - \alpha) + \ln K_D \quad (3.4)$$

となるが、 $\ln C_T$  を  $\ln C_W(1 - \alpha)$  に対してプロットすると、図 3 のようになり、 $R^2 = 0.997$  で直線関係が認められた。傾きは  $a = 1.61$  であった。

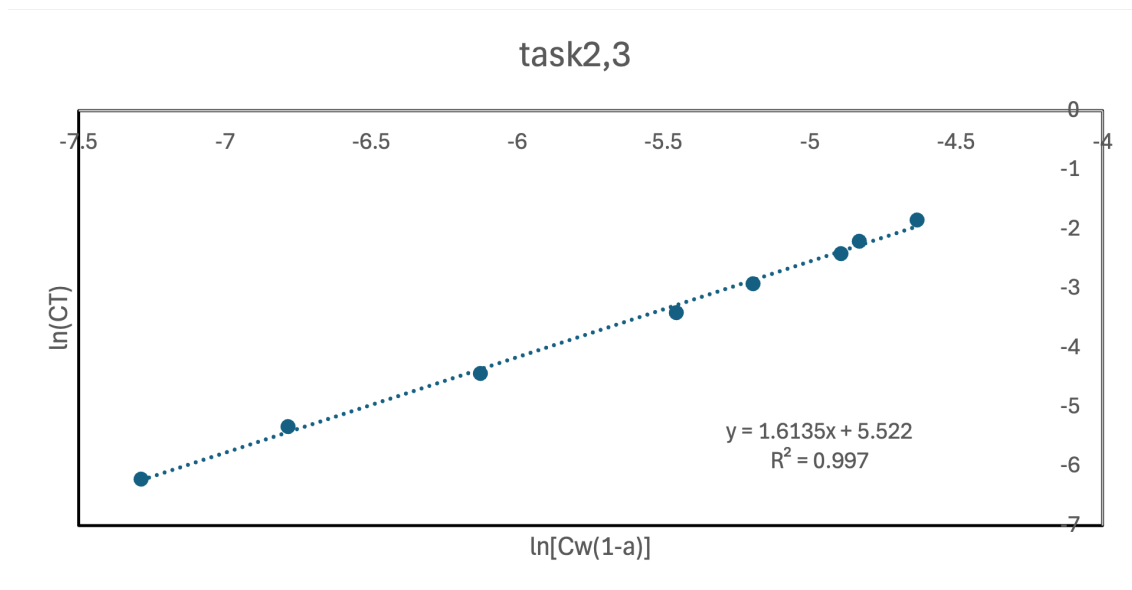


図 3:  $\ln C_T$  の  $\ln C_W(1 - \alpha)$  に対するプロット

$y = x + b$  としてプロットを行う。その際、誤差の総和を最小化する  $b$  を求めると、 $y = x + 2.055$  となった。

$$K_D = \exp(2.055) = 7.807$$

### 3.2 課題 3

$y = 2x + b$  としてプロットを行う。その際、誤差の総和を最小化する  $b$  を求めると、 $y = 2x + 7.706$  となった。

$$K_{\text{pseudo}} = \exp(7.706)/2 = 1111$$

と計算された。傾きは 1.61 であり、整数値  $n = 2$  と推定される。

全てが単量体であると仮定する CaseA では誤差が大きく、Case B の方がより合致していると考えられる。

### 3.3 課題 4

フィッティング結果を 4 に示した。ここで、最小二乗法による傾きと切片の誤差を見積もると、傾き  $a = (1.41 \pm 0.15) \times 10^3$ 、切片  $b = 2.15 \pm 0.33$  となった。また、これらから  $K_D = b = 2.15 \pm 0.33$ 、



$K_M = \frac{a}{2b^2} = 153 \pm 38$  となった。

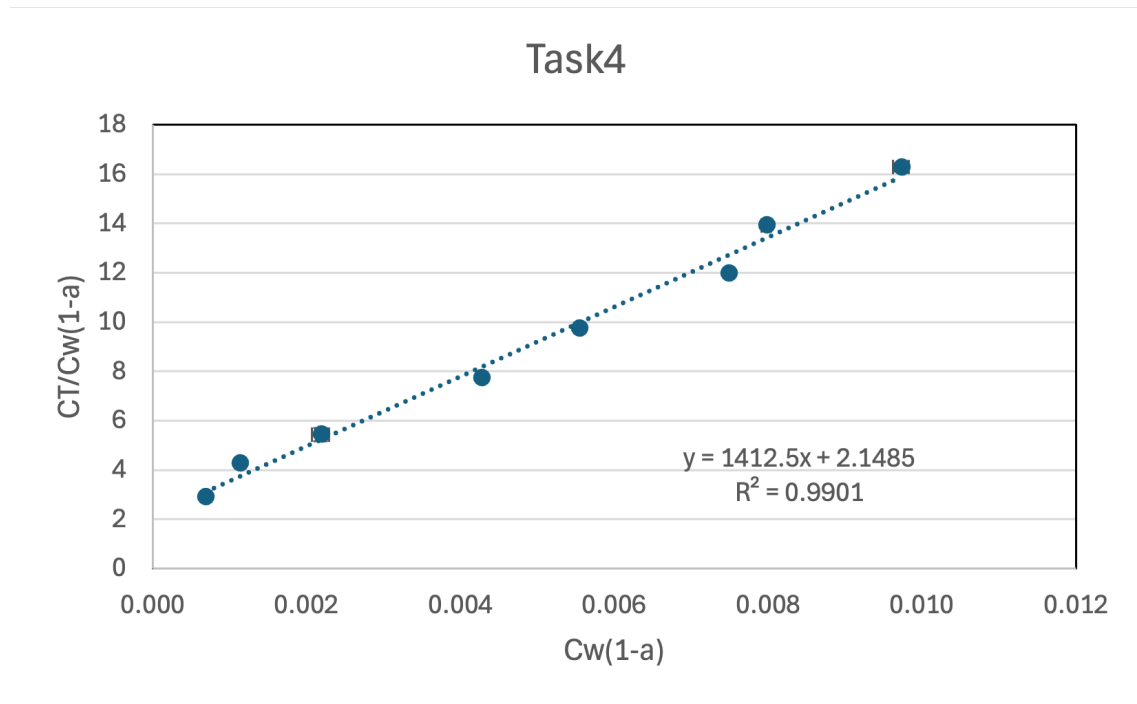


図 4: 会合平衡のプロット

フィッティングにおいて、 $R^2 = 0.990$  でありおおむね線形関係が見られたが、近似直線がエラーバーの範囲に入っていないデータも観測された。

低濃度極限では、toluene 層における二量体の形成は無視することができる。そのため、Case A の仮定が妥当である。対して高濃度極限では、ほぼ全てが二量体を形成していると考えられる。そのため、case B の仮定が妥当である。

### 3.4 課題 5

### 3.5 課題 6

課題 4 で議論した通り、 $K_D = b = 2.15 \pm 0.33$ 、 $K_M = \frac{a}{2b^2} = 153 \pm 38$  の程度である。誤差はかなり大きい、これは一つ一つの滴定データの誤差範囲に比べてフィッティングの際の誤差範囲が支配的である。

まず、より多くの濃度の溶液について、同様の実験を行うことにより、より精度の高いフィッティングを行える可能性がある。

また、課題 4 で述べたように、線形関係からのばらつきが見られ、フィッティングの誤差を大きくしている。より十分な攪拌を行う、あるいは溶液を計り取る際の共洗いを徹底するなどの操作により、サンプルごとのばらつきを小さくすることも重要である。

表 9: Concentration Data and Calculated Parameters

| Label | $C_w (\times 10^{-3})$ | $a$    | $[\text{HBz}]_w$      | $[\text{Bz}^-]$       | $C_t$   | $b$   | $[\text{HBz}]_T$      | $[(\text{HBz})_2]$    |
|-------|------------------------|--------|-----------------------|-----------------------|---------|-------|-----------------------|-----------------------|
| a     | 0.8926                 | 0.233  | $6.84 \times 10^{-4}$ | $2.08 \times 10^{-4}$ | 0.00199 | 0.299 | $1.39 \times 10^{-3}$ | $2.97 \times 10^{-4}$ |
| b     | 1.398                  | 0.191  | $1.13 \times 10^{-3}$ | $2.68 \times 10^{-4}$ | 0.00483 | 0.449 | $2.66 \times 10^{-3}$ | $1.08 \times 10^{-3}$ |
| c     | 2.554                  | 0.146  | $2.18 \times 10^{-3}$ | $3.72 \times 10^{-4}$ | 0.0119  | 0.595 | $4.80 \times 10^{-3}$ | $3.53 \times 10^{-3}$ |
| d     | 4.788                  | 0.109  | $4.27 \times 10^{-3}$ | $5.20 \times 10^{-4}$ | 0.0331  | 0.731 | $8.89 \times 10^{-3}$ | $1.21 \times 10^{-2}$ |
| e     | 6.135                  | 0.0966 | $5.54 \times 10^{-3}$ | $5.93 \times 10^{-4}$ | 0.0540  | 0.782 | $1.17 \times 10^{-2}$ | $2.11 \times 10^{-2}$ |
| f     | 8.176                  | 0.0843 | $7.49 \times 10^{-3}$ | $6.89 \times 10^{-4}$ | 0.0896  | 0.826 | $1.56 \times 10^{-2}$ | $3.70 \times 10^{-2}$ |
| g     | 8.687                  | 0.0819 | $7.98 \times 10^{-3}$ | $7.11 \times 10^{-4}$ | 0.111   | 0.843 | $1.75 \times 10^{-2}$ | $4.68 \times 10^{-2}$ |
| h     | 10.51                  | 0.0747 | $9.73 \times 10^{-3}$ | $7.85 \times 10^{-4}$ | 0.158   | 0.866 | $2.11 \times 10^{-2}$ | $6.86 \times 10^{-2}$ |

### 3.6 課題 7

IR スペクトルを取得する。カルボン酸が水素結合を形成することにより、二量体を形成していると考えられる。IR スペクトルで、カルボニルに対応する波数が、二量体と単量体で異なると予測されるため、これらを区別することができる。

また、UV-Vis での吸収波長が異なる可能性があり、これにより存在を確認できる可能性がある。