

第13章

基本問題

1 (1) 0.89 V (2) 1.24 V (3) 1.58 V $c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Ce}^{4+}} = 6.9 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$

2

単位 V

x	50%	95%	99%	当量点	101%	105%	150%
(1)	0.77	0.69	0.65	0.26	-0.12	-0.16	-0.24
(2)	0.15	0.19	0.21	0.36	0.50	0.52	0.55
(3)	0.67	0.75	0.79	1.13	1.18	1.19	1.20

(2) I_2 と I^- の間の半電池反応は係数が異なるので、当量電の電位には濃度項が残る.

$$\text{当量点の電位} \quad E_{eq} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} - \frac{RT}{4F} \ln 2c_{\text{I}^-}$$

$$\text{当量点以後の電位} \quad E = E_2^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{4 \times \frac{Vc_0}{V+V'}}{x-1}$$

(3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と Cr^{3+} の間の半電池反応は係数が異なるので、当量電の電位には濃度項が残る.

$$\text{当量点の電位} \quad E_{eq} = \frac{E_1^\circ + 6E_2^\circ}{7} - \frac{RT}{7F} \ln 2c_{\text{Cr}^{3+}}$$

$$\text{当量点以後の電位} \quad E = E_2^\circ - \frac{RT}{6F} \ln \frac{\frac{4}{6} \times \frac{Vc_0}{V+V'}}{x-1}$$

3 CaC_2O_4 の物質質量 $= (5/2) \times 0.02 \times 25.32 = 1.266 \text{ mmol}$

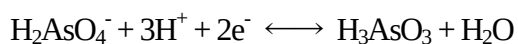
$$\text{Ca}(\%) = 40 \times 1.266 \times 10^{-3} / 0.234 \times 100 = 21.6\%$$

発展問題

1 pH 0 付近では,

$$E = 0.56 - 0.05916 \text{ pH} - 0.05916/2 \log\{[\text{H}_3\text{AsO}_3]/[\text{H}_3\text{AsO}_4]\}$$

pH = 2.2 付近では,



$$E = 0.56 + (0.05916/2) \text{pK}_{a1, \text{AsV}} - (0.05916 \times 3/2) \text{pH} - (0.05916/2) \log\{[\text{H}_3\text{AsO}_3]/[\text{H}_2\text{AsO}_4]\}$$

pH = 6.9 付近では,

$$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

$$E = 0.56 + (0.05916/2)(\text{pK}_{\text{a1,As}^{\text{V}}} + \text{pK}_{\text{a2,As}^{\text{V}}}) - (0.05916 \times 4/2)\text{pH}$$

$$- (0.05916/2) \log\{[\text{H}_3\text{AsO}_3]/[\text{HAsO}_4^{2-}]\}$$

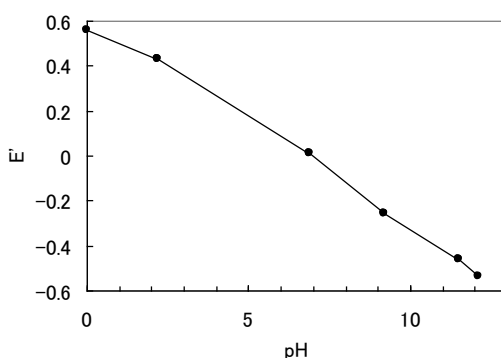
pH = 9.2 付近では,

$$\text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$

$$E = 0.56 + (0.05916/2)(\text{pK}_{\text{a1,As}^{\text{V}}} + \text{pK}_{\text{a2,As}^{\text{V}}} - \text{pK}_{\text{a,As}^{\text{III}}})$$

$$- (0.05916 \times 3/2)\text{pH} - (0.05916/2) \log\{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]/[\text{HAsO}_4^{2-}]\}$$

同様に考えて, $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ の見かけの標準電位 $E^\circ(\text{As}_{\text{V/III}})$ と pH の関係を図示すると, 下記のようになる.



$$E = E^\circ(\text{As}_{\text{V/III}}) - 0.05916/2 \log ([\text{As(III)}]/[\text{As(V)}])$$

$$E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - 0.05916/2 \log ([\text{I}^-]^2/[\text{I}_2])$$

平衡では $0.05916/2 \log K' = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{As}_{\text{V/III}})$

$K' > 10^{10}$ のとき

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{As}_{\text{V/III}}) > 0.296 \text{ V}$$

となる. $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.54 \text{ V}$ とすると, 上記の条件を満たすには, $E^\circ(\text{As}_{\text{V/III}}) < 0.244 \text{ V}$ でなければならない. 上記の pH 6.9 付近の式より, pH > 4.95.

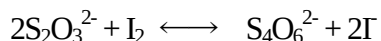
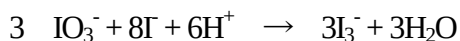
2 Cl^- の条件 : $E = 1.40 + 0.05916/2 \log ([\text{Cl}_2]/[\text{Cl}^-]^2) = 1.39 \text{ V}$

Br^- の条件 : $E = 1.10 + 0.05916/2 \log ([\text{Br}_2]/[\text{Br}^-]^2) = 1.27 \text{ V}$

$[\text{Mn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ であるから,

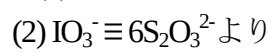
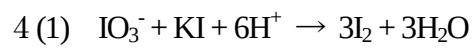
$$E = 1.50 - 0.096 \text{ pH} + 0.05916/5 \log ([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}])$$

以上より, pH 範囲は, 1.36 と 2.60 の間.

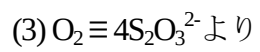


$\text{HCl } 1\text{ mol} \equiv \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1\text{ mol}$ より

$$[\text{HCl}] = 1.20 \times 10^{-2} \text{ M}$$



factor = 1.17 (表示濃度 0.0250 M に対するファクター)



$$[\text{O}_2] = 2.585 \times 10^{-4} \text{ M} = 8.27 \text{ ppm}$$