

# Chap. 11 酸化還元滴定

oxidation-reduction titration

## 11.1. 滴定曲線

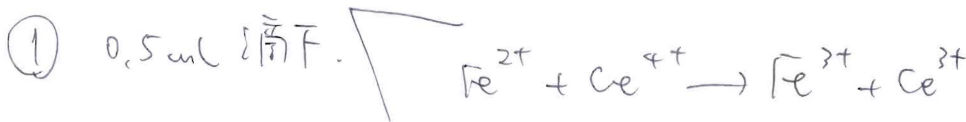
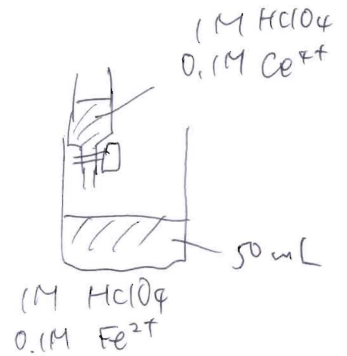
$Ce^{4+}$  は強い酸化剤  $\Rightarrow$  相手を酸化し、自身は還元される。



例題 1. 1M  $HClO_4$  を含む 0.1M  $Fe^{2+}$  50 mL

0.5, 25, 50, 100 mL 滴下時の

平衡電位?  
濃度?



$Ce^{4+}$  は完全に反応した。

$Ce^{4+}$  の平衡濃度は  $x$  M とした。

$$[Fe^{2+}] = \frac{0.1 \times 50 - 0.1 \times 0.5}{50 + 0.5} + x = \frac{4.95}{50.5} + x \text{ M}$$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{0.1 \times 0.5}{50 + 0.5} - x = \frac{0.05}{50.5} - x \text{ M}$$

平衡電位は、濃度の高い  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  に支配される。  $x \ll 1$

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log_{10} \frac{4.95}{0.05} = 0.653 \text{ V}$$

平衡時には、 $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  の電位も同じ。

$$1.70 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.05}{50.5x} = 0.653$$

$$\log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \log \frac{0.05}{50.5x} \rightarrow \log \frac{0.05}{50.5x} = \log \frac{0.05}{50.5x}$$

$$\rightarrow x = 1.98 \times 10^{-21} \text{ M} \rightarrow Ce^{4+} \text{ は完全に反応した。}$$

$$[Fe^{2+}] = 0.098 \text{ M}, [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 9.90 \times 10^{-4} \text{ M}$$

② 25 mL 滴下

① と同様, 当量点の半分  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$

$$E = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 \text{ V}$$

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 0.0333 \text{ M}, \quad [Ce^{4+}] = 6.65 \times 10^{-10} \text{ M}$$

③ 50 mL 滴下 (当量点)

$Ce^{4+}$  と  $x$  M とする.

$$[Fe^{2+}] = x, \quad [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = \frac{0.1 \times 50}{50 + 50} - x = \frac{5}{100} - x \text{ M}$$

$$\frac{5}{100} \gg x \approx 0. \quad E = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - \frac{0.0592}{1} \log \frac{100x}{5} \leftarrow \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{x}{\frac{5-x}{100-x}}$$

$$E = E^{\circ}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) - \frac{0.0592}{1} \log \frac{5}{100x} \leftarrow \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \frac{\frac{5-x}{100-x}}{x}$$

2式を足す.

$$2E = E^{\circ}(Fe) + E^{\circ}(Ce) - \frac{0.0592}{1} \log \frac{100x \times 5}{5 \times 100x}$$

$$\rightarrow E = \frac{E^{\circ}(Fe) + E^{\circ}(Ce)}{2} = \frac{0.771 + 1.90}{2} = 1.29 \text{ V}$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] = 6.0 \times 10^{-10} \text{ M} \quad [Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 0.05 \text{ M}$$

④ 100 mL 滴下

$$[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}] \quad E = E^{\circ}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.90 \text{ V}$$

$$[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] = 0.0333 \text{ M}, \quad [Fe^{2+}] = 6.64 \times 10^{-18} \text{ M}$$

