[9]

$$\%E = \frac{3.0}{3.0 + \frac{1}{2}} \times 100 = 86\%$$

続く操作では、水相に残る14%の溶質のうち86%が抽出される。

3回くり返せば以下のようになり、ほぼ完全な抽出ができる。

$$1 \times 86 + \frac{14}{100} \times 86 + \left(\frac{14}{100}\right)^2 \times 86 = 99.7\%$$

[11] $\log D = \log K_{ex} + n \log [HA]_o + n pH$ を用いる

$n = 2$, $pH_{1/2} = 3.5$ なので

$$0 = \log_{10} D = \log_{10} K_{ex} + 2 \times \log_{10} 0.1 + 2 \times 3.5$$

$\longrightarrow \log_{10} K = -5$ となる

また、$\log_{10} D > 2$ となる pH は

$$pH = \cancel{\frac{1}{2}(2 + 5 + 2 \times 1) = 4.5}$$

$$= \frac{1}{2}(\log D - \log K_{ex} - n \log [HOx])$$

$$= \frac{1}{2}(2 - (-5) - 2 \cdot \underbrace{\log 0.1}_{\log_{10} 10^{-1} = -1}) = 4.5$$

$\log_{10} D > 2$ となるのは、pH が 4.5 以上のとき

text p.182〜

$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$

$\longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

[12]

分配係数

$$K_D = \frac{[HR]_o}{[HR]}$$

$HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$ より

$$K_a = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]}$$

$$\longrightarrow \frac{[R^-]}{[HR]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

分配比

1. $$D = \frac{[HR]_o}{[HR] + [R^-]} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad ㊀$$

$pH \leq 4$ では、$\log_{10} D = 3.0$ (一定)

$D = \cancel{\log}\ 10^{3.0} = K_D$

Dが大きいので㊀の分母第2項無視 $[H^+]$ 多い

$pH \geq 8$ では、~~傾き = -1 より~~ pH≥8より、 D はものすごく小さい $\Rightarrow$ ㊀の分母大きい

logD とpHの関係は、

$[H^+]$ 少ない $\rightarrow \frac{K_a}{[H^+]}$ 大きい

$$\Rightarrow \frac{K_a}{[H^+]} \gg 1$$

よって、$$D = \frac{K_D}{\frac{K_a}{[H^+]}}$$

㊀ $\rightarrow \log D = \log K - \log\left(1 + \frac{K}{[H^+]}\right)$

$\simeq \log K' - \log (10^{-pH})^{-1}$

$= \log K' - pH$ 傾きー1となる

$$\log_{10} D = \log K_D - (\underbrace{-\log [H^+]}_{pH}) - \log K_a$$

$D = 1,\ pH = 9.0,\ \log K_D = 3.0$ を代入して $\longrightarrow pK_a = 6.0$

//

2. $$M^{2+} + 4(HR)_{org} \rightleftharpoons (MR_2(HR)_2)_{org} + 2H^+$$

$E = 20\%$ $(V_{org} = V_w)$ より $D = \frac{20}{80} = 0.25$ @ pH = 5.30

$[HR]_{org} = 0.5\ mol\ dm^{-3}$, $[H^+] = 5 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$

p.188

$$K_{ex} = \frac{[MR_2(HR)_2]_{org}[H^+]^2}{[M^{2+}]_{aq}[HR]_{org}^4} \overset{1.}{\simeq} 1.0 \times 10^{-10}$$

D

//

3. $$D = \frac{K_{ex}[HR]_o^4}{[H^+]^2} = \frac{1.0 \times 10^{-10}\ [HR]_{org}^4}{(4 \times 10^{-6})^2} \geq \frac{99}{1} \approx 10^2$$

@ pH = 5.40

$$\longrightarrow [HR]_0 \geq 2.0\ mol/dm^3$$

//

[13] イオン交換樹脂(クロマトグラフィー)での分配比 D_v = $\dfrac{\text{イオン交換樹脂での分析濃度}}{\text{着目成分の溶液相での分析濃度}}$ $\dfrac{[\overline{X^-}]}{[X^-]}$

$$25 = \frac{[\overline{X^-}]}{[X^-]} \longrightarrow [\overline{X^-}] = 25[X^-] \quad ①$$

反応 $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$

$$\rightarrow K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = 1.0\times10^{-5} \times \frac{1}{4} = 2.5\times10^{-6}\ mol/dm^3$$

①.②

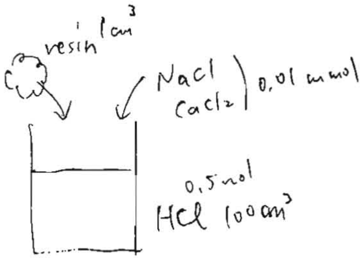
条件より $D_v = 5 = \dfrac{[\overline{X^-}]}{[HX]+[X^-]}$ ②

①.②より $5[X^-] + 5[HX] = 25[X^-]$

$$\longrightarrow [HX] = 4[X^-] \longrightarrow \frac{[X^-]}{[HX]} = \frac{1}{4}$$

[14] 0.5 mol/dm³ HCl 中では $\begin{cases} D_{Na^+} = 10 \\ D_{Ca^{2+}} = 120 \end{cases}$

1.



着目成分を a mmol として.

$$D_V = \frac{\frac{a}{1.0}}{\frac{0.01-a}{100}}$$ となる.

$Na^+ \longrightarrow a = 0.00091$ mmol (9.1%)

$Ca^{2+} \longrightarrow a = 0.0055$ mmol (55%)

[14] 2. 一般に、金属イオン M^{m+} を H^+ 型陽イオン交換樹脂にて交換するとき

$$m\overline{H^+} + M^{m+} \rightleftharpoons mH^+ + \overline{M^{m+}}$$ となる。

濃度平衡定数 $$K_H^M = \frac{[H^+]^m [\overline{M^{m+}}]}{[\overline{H^+}]^m [M^{m+}]}$$ D_V

$$\rightarrow \quad D_V = K_H^M \left(\frac{[\overline{H^+}]}{[H^+]}\right)^m$$ となる

M^{m+} の吸着量が小さいときは、$[\overline{H^+}]$ は交換容量に等しく、K_H^M、$[\overline{H^+}]$ は HCl 濃度によらず一定とみなせる。

HCl を10倍薄める → $[H^+]$ が $\frac{1}{10}$ へ → D_V は $\left(\frac{1}{\frac{1}{10}}\right)^m = 10^m$ 倍となる

$$D_{Na^+} = 10 \longrightarrow 10 \times 10^1 = 100$$

$$D_{Ca^+} = 120 \longrightarrow 120 \times 10^2 = 12{,}000$$

このとき、溶液の量は $1000\ cm^3$ となるので、

吸着される量は、 $Na^+ \rightarrow$ ~~0.010~~ $D_V = 100 = \dfrac{\frac{a'}{1.0\ cm^3}}{\frac{0.01 - a'}{1000\ cm^3}} \rightarrow a' = 0.00091\ mmol$

9.1%

1. と同じ

$$Ca^{2+} \rightarrow 12000 = \frac{\frac{a'}{1.0}}{\frac{0.01 - a'}{1000}} \longrightarrow a' = 0.0092\ mmol$$

92%

コメント 多価イオンの吸着量は、希釈により増加する。

[16] NaI が存在すると、水溶液中では

1. $$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \quad (\text{平衡定数 } \beta)$$

$$\text{分配比 } D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]+[I_3^-]} = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2](1+\beta[I^-])} = K_d \frac{1}{1+\beta[I^-]}$$ となって Ⓐ

K_d とは一致しない。

NaI の濃度が高くなると、I_3^- が多く生成され、同時に I_2 が消費される。

K_d を一定にするために、有機相から水相へ I_2 が移動し、D は小さくなる。

2. Ⓐ の対数をとる

$$\log_{10} D = \log_{10} K_d - \log_{10}(1+\beta[I^-])$$

低濃度NaI

$[I^-] \ll 1$ のときは、$\log D$ は $\log K_d$ に近づく

高濃度NaI.

$\beta[I^-] \gg 1$ のとき、$\log_{10} D = \log_{10} K_d - \log \beta[I^-]$ となる。

(一次関数)