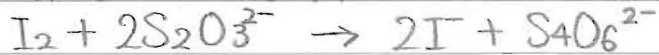


2. ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの滴定反応式は



よって、 $\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:2$

1. で遊離した I_2 の物質量は、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^{-3} \times 10.00 \text{ cm}^3 \times 3$

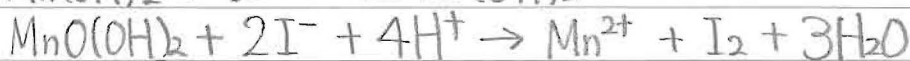
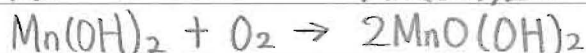
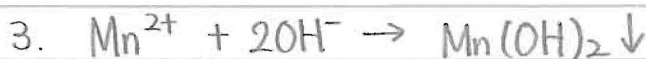
つまり、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 10.00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 3 = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

なので、 $1:2 = 3.00 \times 10^{-4} : 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 20.50 \times 10^{-3} \text{ L} \times f$

$$1:2 = 3.00 \times 10^{-4} : 51.25 \times 10^{-5} f$$

$$6.00 \times 10^{-4} = 5.125 \times 10^{-6} f$$

$$\therefore f = \frac{6.00}{5.125} \div 1.17 \quad (3\text{桁})$$



よって、反応モル比は $\text{O}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:4$

溶存酸素濃度を $\%$ とすると、

$$1:4 = \% (\text{mol/L}) \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{3.50}{1000} \text{ L} \times 1.17$$

$$\% = 10 \times 2.50 \times 10^{-2} \times \frac{3.50}{1000} \times 1.17 \times \frac{1}{4}$$

$$= 2.50 \times 10^{-2} \times 3.50 \times 10^{-2} \times 1.17 \times \frac{1}{4}$$

$$= 2.558125 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、} 2.558125 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 32.0 \text{ g/mol} = 8.186 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

$$\div 8.19 \text{ mg/L (ppm)} \quad (3\text{桁})$$

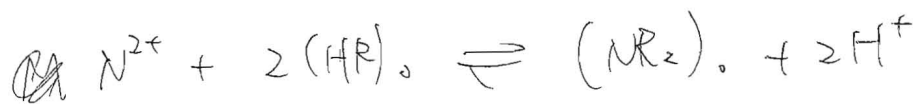
[25] M^{3+} , N^{2+} の抽出率計算



$$K_{ex,M} = \frac{[MR_3]_o [H^+]^3}{[M^{3+}] [HR]_o^3}$$

$$D_{M} = \frac{[MR_3]_o}{[M^{3+}]} = \frac{K_{ex,M} [HR]_o^3}{[H^+]^3}$$

$$\rightarrow \log_{10} D_M = \log K_{ex,M} + 3 \log_{10} [HR]_o - 3 \log_{10} [H^+] \quad (1)$$



$$K_{ex,N} = \frac{[NR_2]_o [H^+]^2}{[N^{2+}] [HR]_o^2}, \quad D_{N} = \frac{[NR_2]_o}{[N^{2+}]} = K_{ex,N} \frac{[HR]_o^2}{[H^+]^2}$$

$$\rightarrow \log_{10} D_N = \log K_{ex,N} + 2 \log_{10} [HR]_o - 2 \log_{10} [H^+] \quad (2)$$

1. $pH_{1/2} = 3.00$ とき $\log_{10} D_M = 0$ $\xrightarrow{[HR]_o = 0.1 \text{ mol/l}}$ ① $\rightarrow \log K_{ex,M} = -6.00$
 $pH_{1/2} = 6.50$ とき $\log_{10} D_N = 0$ $\rightarrow$ ② $\rightarrow \log K_{ex,N} = -11.00$

2. $pH_{1/2}$ 6.3 M の抽出率計算, pH 2 付近で抽出。
 M は 99.9% 以上抽出, N は 0.1% 以下抽出。

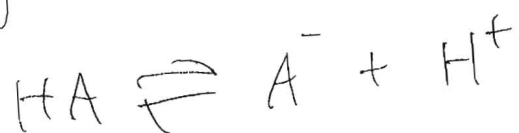
$$D_M \geq \frac{99.9}{0.1} = 999 \sim 10^3$$

$$D_N \leq \frac{0.1}{99.9} = \frac{1}{999} \sim 10^{-3}$$

①. ② とき K_{ex} , $[HR]_o = 0.1 \text{ mol/l}$ は定数と見做す。

pH は 4 ~ 5 付近で抽出率を計算。

(26)



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = 10^{-4.80}$$



$$K_{2,\text{HA}} = 120 = \frac{[(\text{HA})_2]}{[\text{HA}]^2}$$

$$\theta \equiv \frac{[\text{HA}]_0 + 2[(\text{HA})_2]_0}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{HA}]_0 + 2K_{2,\text{HA}}[\text{HA}]_0^2}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + \underbrace{\frac{K_a[\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]}}_{\text{1.15E-5}}}$$

$$\approx \frac{[\text{HA}]_0 + 2K_{2,\text{HA}}[\text{HA}]_0^2}{[\text{HA}]_{\text{aq}}}$$

$$= K_d + 2K_{2,\text{HA}}[\text{HA}]_{\text{aq}} \cdot K_d^2 = \frac{1.86 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.86$$

$$\rightarrow 0.24K_d^2 + K_d - 1.86 = 0 \text{ の 2 次方程式を解く (大変!)}$$

$$K_d \approx 1.40$$

[27] バックリミット.

容器 $w(g)$ を含む水溶液 $V_w (cm^3)$ から $V_0 (cm^3)$ の

溶液を用いて バックリミット n 回の抽出を行う.

$\nwarrow$ 水溶液中の溶質量
 $w_n = w \left(\frac{V_w}{DV_0 + V_w} \right)^n$
と表す.

分配比 $D = \frac{(w - w_1)/V_0}{w_1/V_w}$

今, $D = 15.0$, $V_0 = 100$, $V_w = 500$ とする.

$$w_n = w \left(\frac{500}{15 \cdot 100 + 500} \right)^n = w \cdot \left(\frac{1}{4} \right)^n \geq w (1 - 0.999) = w \cdot 0.001$$

$$\rightarrow \left(\frac{1}{4} \right)^n \geq \frac{1}{1000} \quad \text{を満たす } n \text{ の最小値}$$

$n = 5$

[28] 22 4 = 9

$$1. \quad C_A = [AR] + [AL] = [AR] + K_{AL} \cdot \frac{[AR]}{K_{AR}[R]} \cdot [L]$$

$$= \left(1 + \frac{K_{AL} \cdot [L]}{K_{AR} \cdot [R]} \right) [AR] = (1 + 10[L])[AR] \quad (1)$$

$$同様に \quad C_B = (1 + 5.0 \times 10^4 [L])[BR]$$

$$2. \quad \frac{A_B}{A_A} = \frac{\sum_{BR} [BR]}{\sum_{AR} [AR]} = \frac{5.0 \times 10^4 (1 + 10[L])}{1.0 \times 10^4 (1 + 5.0 \times 10^4 [L])} \quad (2)$$

$$3. \quad \odot \leq 0.05 \text{ の条件より } [L] \geq 0.0020 \text{ mol/l}$$

$$4. \quad \checkmark \text{ 吸光度は濃度の比例 } [AR] \text{ であり (Lambert-Beer)}$$

$$\textcircled{1} \rightarrow [AR] = \frac{CA}{1 + 10[L]}$$

$$[L] = 0 \text{ と } [L] = 0.0020 \text{ mol/l} \text{ のときの吸光度の比は } 0.98 \text{ となる}$$

→ 検量線の傾きは、22 4 = 9 に対して 2% 小さい。

2% 小さい。