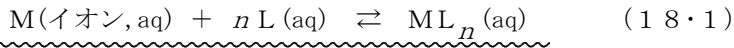


XV | | | イオン平衡

【錯体平衡】

[平衡反応]



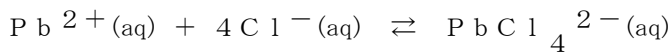
[平衡関係式]

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta G_r^*}{RT} \right) \quad (18 \cdot 2)$$

$$\Delta G_r^* \equiv \mu^*(\text{ML}_n, \text{aq}) - \{ \mu^*(\text{M}, \text{aq}) + n \mu^*(\text{L}, \text{aq}) \} \quad (18 \cdot 3)$$

$$K \equiv \frac{\{ a(\text{ML}_n) \}}{\{ a(\text{M}, \text{aq}) \} \{ a(\text{L}, \text{aq}) \}^n} \quad (18 \cdot 4)$$

[問 18・1] つぎの反応について平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Pb}^{2+}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -24.31$$

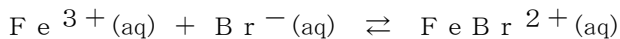
$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Cl}^{-}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -131.17$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{PbCl}_4^{2-}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -404.59$$

[問 18・2] 0.02 mol dm⁻³ の濃度の Pb²⁺ を含む溶液 0.1 dm³ と 2 mol dm⁻³ の濃度の Cl⁻ を含む溶液 0.1 dm³ を混合した。平衡状態での Pb²⁺ の濃度を求めよ。

ただし、容量モル濃度 (mol dm⁻³) による濃度は、重量モル濃度 (mol kg⁻¹) による濃度に近似でき、PbCl₄²⁻ 生成の平衡定数は [問 18・1] の値を使用する。

[問 18・3] つぎの反応について平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -10.54$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Br}^{-}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -102.82$$

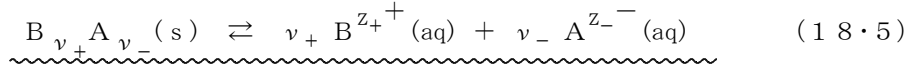
$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{FeBr}^{2+}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -116.75$$

[問 18・4] Fe³⁺ を 0.01 mol kg⁻¹ 含む溶液 1 kg に 1.350 g の KBr

(式量: 119.00) を溶かした。平衡状態での FeBr²⁺ の濃度を求めよ。ただし、容量モル濃度 (mol dm⁻³) による濃度は、重量モル濃度 (mol kg⁻¹) による濃度に近似でき、FeBr²⁺ 生成の平衡定数は [問 18・3] の値を使用する。

【難溶性塩の溶解平衡】

[平衡反応]



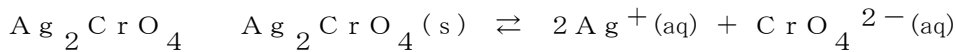
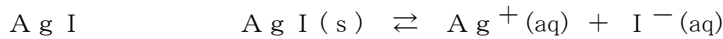
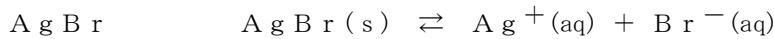
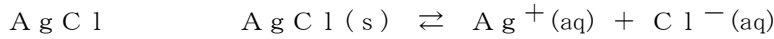
[平衡関係式]

$$\underline{\underline{K_{sp} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right)}} \quad (18.6)$$

$$\underline{\underline{\Delta G_r^* \equiv \nu_+ \mu^*(B^{z_+}, aq) + \nu_- \mu^*(A^{z_-}, aq) - \mu^*(B_{\nu_+} A_{\nu_-}, s)}} \quad (18.7)$$

$$\underline{\underline{K_{sp} \equiv (a(B^{z_+}))^{\nu_+} \cdot (a(A^{z_-}))^{\nu_-}}} \quad (18.8)$$

[問18.5] つぎに示す難溶性塩の溶解度積を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(AgCl, s) / kJ mol^{-1} = -109.72$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(AgBr, s) / kJ mol^{-1} = -95.939$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(AgI, s) / kJ mol^{-1} = -66.32$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(Ag_2CrO_4, s) / kJ mol^{-1} = -621.62$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(Ag^+, aq) / kJ mol^{-1} = 77.111$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(Cl^-, aq) / kJ mol^{-1} = -131.17$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(Br^-, aq) / kJ mol^{-1} = -102.82$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(I^-, aq) / kJ mol^{-1} = -51.67$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(CrO_4^{2-}, aq) / kJ mol^{-1} = -706.26$$

[問18.6] 0.2 mol dm^{-3} の濃度のクロム酸カリウム溶液 0.1 dm^3 と、 0.02 mol dm^{-3} の濃度の硝酸銀溶液 0.1 dm^3 とを混合した。この混合溶液中の Ag^+ の濃度を求めよ。

ただし、容量モル濃度 (mol dm^{-3}) による濃度は、重量モル濃度 (mol kg^{-1}) による濃度に近似できることとする。また、クロム酸銀 (Ag_2CrO_4) の溶解度積は、[問18.5] の値を使用する。