

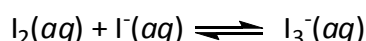


43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 18 ヨウ素の化学平衡

飲用水には生き物にとって有害な細菌が含まれていることがある。ヨウ素は国際宇宙ステーション・アルファの飲用水の殺菌剤として利用されている。水中で I_2 は、次亜ヨウ素酸 HOI ；ヨウ素酸塩 IO_3^- ；ヨウ化物 I^- ；三ヨウ化物 I_3^- ；の様に数多くの無機誘導体を形成する。水中で I_2 , I^- および I_3^- を含んだ平衡反応は次の式に従う。



ジクロロメタン CH_2Cl_2 をヨウ素水溶液に加えると、以下の式に従って、 I_2 は水および CH_2Cl_2 の相とに分配される。この分配に関する平衡定数は 1 5 0 である。



- a) 均一相での平衡反応に関して、どの化学種がルイス酸としてはたらくか
- b) 水溶液中の I_2 および I_3^- の濃度を決定する一つの方法には、 $S_2O_3^{2-}$ を基準溶液とする滴定がある。 I_2 または I_3^- が $S_2O_3^{2-}$ と反応し I^- および $S_4O_6^{2-}$ を得るとき、酸化還元反応が起こる。 I_2 および I_3^- のとの滴定における化学反応に関して、反応方程式を書け。また、それぞれの反応において酸化剤および還元剤はどれか。 $Na_2S_2O_3$ における S の酸化数はいくらか？
- c) 水中で I_2 , I^- および I_3^- を含む反応の平衡定数を求めるために、次の実験を 298 K で行った。0.010 M の KI 水溶液 50.0 mL を I_2 の CH_2Cl_2 溶液 25.0 mL に加えると、水と有機溶媒の 2 つの相に分離した。ここでは混合による体積変化はないものと仮定する。水相と CH_2Cl_2 相とに分配された I_2 の濃度を決定するために、 CH_2Cl_2 相から 5.00 mL を取り出し、 CH_2Cl_2 溶媒を加えて 100.0 mL になるまで希釈した。その希薄溶液中 I_2 の可視光スペクトルとして、波長 510.0 nm に 0.516 の最大吸収バンドを得た。測定には 1.00 cm セルを用いた。 CH_2Cl_2 溶液中の I_2 のモル吸光係数 ϵ は $858 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ である。 CH_2Cl_2 中と水中の I_2 の平衡濃度をそれぞれ計算せよ。
- d) I^- および I_3^- の平衡濃度を決定するために、水相から 25.0 mL を取り出した。この水溶液中からの I_2 の蒸発を防ぐため、0.100 M の KI 水溶液 10.0 mL をさらに加えた。そして、最終的な水溶液を 0.0100 M の $Na_2S_2O_3$ を用いて滴定を行い、3.10 mL を加えた時点で終点に達した。298 K における水溶液中の I^- および I_3^- の平衡濃度と平衡定数を計算せよ。
- e) $\Delta_f G^\circ[I_2(aq)]$ が $16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ のとき、 $\Delta_f G^\circ[I_2(CH_2Cl_2)]$ を計算せよ。