



分析化学II No.2



東京大学 理学部化学科 岡林潤

jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp

2018.4.23

【9】《酸化還元反応》

以下の反応が自然に進むのは、右向きか左向きか。なお反応に関与する物質の濃度はすべて 1 mol/L とする。Fe³⁺, MnO₄⁻, Ce⁴⁺ の標準電位は、それぞれ +0.77 V, +1.51 V, +1.61 V とする。

1. $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$

【10】《酸化還元反応》

Cu-Zn ダニエル電池の反応が進み、Cu²⁺ 濃度が 0.2 mol/L, Zn²⁺ 濃度が 1.8 mol/L となった。その時の電池の起電力は何 V か。Cu²⁺, Zn²⁺ の標準電位は、それぞれ +0.34 V, -0.76 V とする。温度は 25°C, 活量係数を 1 とする。

【11】《酸化還元滴定》

5.00 mmol/L の K₂Cr₂O₇ 溶液を用いて、酸化還元滴定により未知量の Fe(II) を定量する。

1. 酸化還元対 Fe²⁺/Fe³⁺ および Cr³⁺/Cr₂O₇²⁻ について、それぞれの半反応式を記せ。また、この滴定の反応式を記せ。
2. 終点までに加えた滴定液の体積は 15.00 mL であった。滴定前に溶液中に含まれていた Fe(II) の物質量 (mol) はいくらか。

【12】《酸化還元滴定》

KMnO₄ 溶液を用いて、酸化還元滴定により未知量の H₂O₂ を定量する。滴定は 0.5 mol/L H₂SO₄ 中で行い、滴定を通じて溶液中の水素イオン濃度は [H⁺] = 0.5 mol/L と近似できるとする。

1. 酸化還元対 H₂O₂/O₂ および Mn²⁺/MnO₄⁻ について、それぞれの Nernst の式を記せ。標準電位はそれぞれ E_O^o, E_{Mn}^o とする。
2. それぞれの Nernst の式を変形し、酸化還元対の濃度比にのみ依存する項と、[H⁺] を含むその他の項とに分離せよ。みかけの酸化還元電位を E_O^{o'} および E_{Mn}^{o'} とする。
3. この実験条件における E_O^{o'} および E_{Mn}^{o'} を計算せよ。ただし、E_O^o = 0.682 V, E_{Mn}^o = 1.51 V とする。温度は 25°C とする。
4. この実験条件における当量点電位 E_{equiv.} を計算せよ。

【13】《酸化還元反応》

電池 $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} (a=0.10) \parallel \text{Cu}^{2+} (a=1.0), \text{Cu}^+ (a=0.010) \mid \text{Pt}$ について以下の問いに答えよ。ただし、 a は各イオンの活量を表わし、 \parallel の境界における起電力は無視できるとする。25°C における $\text{Cd}^{2+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ および $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の標準電極電位をそれぞれ $E^\circ = -0.403 \text{ V}$, $E^\circ = 0.153 \text{ V}$ とし、 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

1. この電池が起電力を生じるために起こる半電池反応と全反応を記せ。
2. 25°C における各半電池の電極電位を求め、この電池の起電力を求めよ。
3. この電池の反応に伴うギブス自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。

【14】《酸化還元平衡》

水溶液中の Zn^{2+} は、溶液の pH が上がると $\text{Zn}(\text{OH})_2$ となって沈殿するが、さらに高 pH となると ZnO_2^{2-} となって溶解する。また、溶液に強還元剤があれば、 Zn (金属) となる。亜鉛化学種の水溶液内での平衡に関して、次の酸化還元電位、溶解度積が判っているものとして、 Zn^{2+} , ZnO_2^{2-} , Zn (金属) についての電位-pH 線図を描け。なお水溶液中の濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、温度は 25°C とする。

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1. $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, | $E^\circ = -0.76 \text{ V vs. NHE}$ |
| 2. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$, | $K_{\text{sp}} = 3.2 \times 10^{-17}$ |
| 3. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$, | $K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-30}$ |
| 4. $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, | $E^\circ = -0.42 \text{ V vs. NHE}$ |
| 5. $\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, | $E^\circ = 0.46 \text{ V vs. NHE}$ |

【15】《沈殿平衡》

Ag^+ イオンと Ca^{2+} イオンを、それぞれ $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, $2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ を含む混合溶液に、 IO_3^- イオンを含む沈殿試薬溶液を少量ずつ加えたとき、溶液中の Ag^+ イオンと Ca^{2+} イオンの濃度はどのように変化するか。変化の様子を、縦軸に Ag^+ イオンと Ca^{2+} イオンの濃度、横軸に IO_3^- イオンの濃度をとってグラフに示せ。ただし、ヨウ素酸銀 AgIO_3 , ヨウ素酸カルシウム $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ の溶解度積は、それぞれ 3.1×10^{-8} , 7.1×10^{-7} とし、また、沈殿試薬溶液を加えても液量は変化しないものとする。

-
- 今回のレポートの締切は 5 月 14 日 (月) 14:40.
 ○ コメント, 感想, 質問等も記載してください。
 ○ http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/bunseki18_tmu.html に解法のヒントを載せます。後日, 解答も掲載します。