



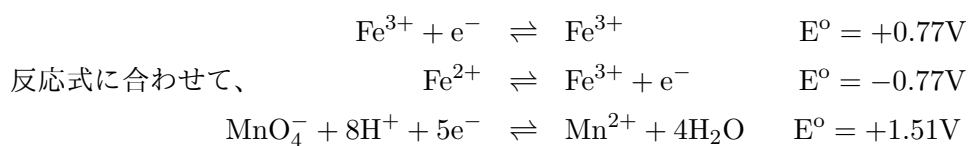
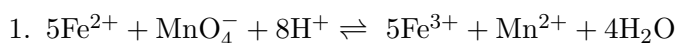
分析化学II No.2



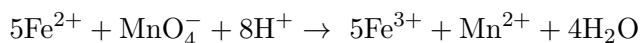
東京大学 理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)

2017.5.22

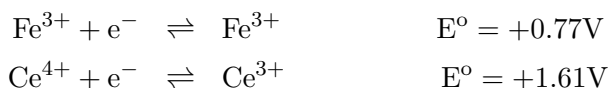
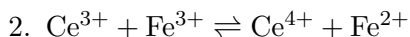
【9】《酸化還元反応》



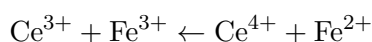
E° が負の還元体 Fe^{2+} が電子を出し、
 E° がより正の酸化体 Fe^{2+} が電子を受け取る。



よって、反応は右向きに進む。



E° が正で大きな酸化体 Ce^{4+} が電子を受け取る \rightarrow Fe は電子を出す



反応は左向きに進む。

【10】《酸化還元反応》



それぞれの標準電位を $E_{\text{Cu}}, E_{\text{Zn}}$ とすると、

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 - \frac{0.0592}{2} \log_{10} \frac{a_{\text{(Cu)}}}{a_{\text{(Cu}^{2+})}}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0.76 - \frac{0.0592}{2} \log_{10} \frac{a_{\text{(Zn)}}}{a_{\text{(Zn}^{2+})}}$$

起電力は、

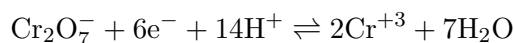
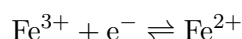
$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0.34 - (-0.76) + \frac{0.00592}{2} \log_{10} \frac{a_{(\text{Cu}^{2+})} a_{(\text{Zn})}}{a_{(\text{Cu})} a_{(\text{Zn}^{2+})}}$$

固体は $a_{(\text{Cu})} = a_{(\text{Zn})} = 1$ として、

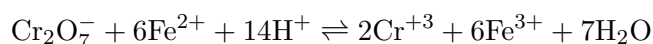
$$\begin{aligned} \Delta E &= 1.10 + \frac{0.0592}{2} \log_{10} \frac{a_{(\text{Cu}^{2+})}}{a_{(\text{Zn}^{2+})}} \\ &= 1.10 + \frac{0.0592}{2} \log_{10} \frac{0.2}{1.8} = 1.07\text{V} \end{aligned}$$

【11】《酸化還元滴定》

1.



反応式は、



2. Fe^{2+} の物質量を x mol とすると、反応式の係数から、

$$1 : 6 = 5.00 \times 10^{-3} \times 15.00 \times 10^{-3} : x$$

$$x = 4.5 \times 10^{-4} \text{mol}$$

【12】《酸化還元滴定》

$$\begin{aligned} 1. \quad E_{\text{O}} &= E_{\text{O}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{O}_2][\text{H}^{+}]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \\ E_{\text{Mn}} &= E_{\text{Mn}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \end{aligned}$$

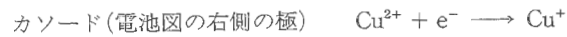
$$\begin{aligned} 2. \quad E_{\text{O}} &= E_{\text{O}}^{\prime} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}, & E_{\text{O}}^{\prime} &= E_{\text{O}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^{+}] \\ E_{\text{Mn}} &= E_{\text{Mn}}^{\prime} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^{-}]}{[\text{Mn}^{2+}]}, & E_{\text{Mn}}^{\prime} &= E_{\text{Mn}}^{\circ} + \frac{8RT}{5F} \ln [\text{H}^{+}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3. \quad E_{\text{O}}^{\prime} &= 0.682 + 0.0592 \cdot \log 0.5 = 0.664 \text{ V} \\ E_{\text{Mn}}^{\prime} &= 1.51 + \frac{8}{5} \times 0.0592 \cdot \log 0.5 = 1.48 \text{ V} \end{aligned}$$

$$4. \quad E_{\text{equiv.}} = \frac{2E_{\text{O}}^{\prime} + 5E_{\text{Mn}}^{\prime}}{2 + 5} = \frac{2 \times 0.664 + 5 \times 1.48}{7} = 1.25\text{V}$$

[13]

【解答】 1) 電池反応は、電池図の左から右に向かって自発的に進行するから、



全反応は両式から e^{-} を消去して、



2) 各電極における電位は、ネルンスト式から計算される。

$$\begin{aligned} \text{アノード} \quad E_{\text{anod}} &= E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log a(\text{Cd}^{2+}) = -0.403 + \frac{0.059}{2} \log 0.10 \\ &= -0.433 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{カソード} \quad E_{\text{cath}} &= E^{\circ} - 0.059 \log \frac{a(\text{Cu}^{+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 0.153 - 0.059 \log \frac{0.010}{1.0} \\ &= 0.271 \text{ V} \end{aligned}$$

起電力 E はカソードの電位からアノードの電位を引いたものになるから、

$$E = E_{\text{cath}} - E_{\text{anod}} = 0.271 - (-0.433) = 0.704 \text{ V}$$

3) ギブズエネルギー変化と起電力の関係を用いると、

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE \\ &= -2 \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \times 0.704 \text{ V} \\ &= -1.36 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

[15]

AgIO₃ の溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3)$ が 3.1×10^{-8} 、Ca(IO₃)₂ の溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{Ca}(\text{IO}_3)_2)$ が 7.1×10^{-7} であるので、溶液中の Ag⁺ と Ca²⁺ イオンの濃度 [Ag⁺] と [Ca²⁺] は、IO₃⁻ イオンの濃度 [IO₃⁻] と、それぞれ

$$\log_{10} [\text{Ag}^{+}] = \log_{10} K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3) - \log_{10} [\text{IO}_3^{-}] = -7.5 - \log_{10} [\text{IO}_3^{-}] \quad (1)$$

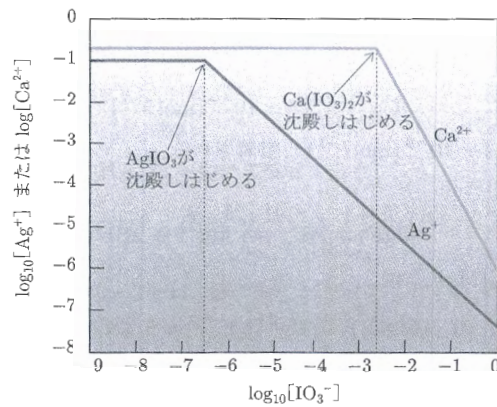
$$\log_{10} [\text{Ca}^{2+}] = \log_{10} K_{\text{sp}}(\text{Ca}(\text{IO}_3)_2) - 2 \log_{10} [\text{IO}_3^{-}] = -6.1 - 2 \log_{10} [\text{IO}_3^{-}] \quad (2)$$

の関係にある。AgIO₃ と Ca(IO₃)₂ が沈殿しはじめるときの [IO₃⁻] を、それぞれについて計算する。式 (1) を用いて AgIO₃ について求めると、いま、[Ag⁺] = 1.0×10^{-1} であるので

$$\log_{10} [\text{Ag}^{+}] = \log_{10} (1.0 \times 10^{-1}) = -7.5 - \log_{10} [\text{IO}_3^{-}]$$

$$\log_{10} [\text{IO}_3^{-}] = -6.5$$

Ca(IO₃)₂ についても同様に、式 (2) を用いて



$$\log_{10} [\text{Ca}^{2+}] = \log_{10} (2.0 \times 10^{-1}) = -6.1 - 2 \log_{10} [\text{IO}_3^{-}]$$

$$\log_{10} [\text{IO}_3^{-}] = -2.7$$

これらを使って、溶液中の [Ag⁺]、[Ca²⁺] と [IO₃⁻] との関係をグラフに表すと、以下のようになる。

(13)
[14]

【解答】 1) $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ $E^\circ = -0.76 V$ 対 NHE (4・25)
(4・25)式についてのネルンスト式は、

$$E = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log [Zn^{2+}] \quad (4・26)$$

ここで $[Zn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ なので、 $E = -0.88 V$ となる。この値は pH に無関係なので、図 4・2 の水平の線 A となる。直線 A の上側が Zn^{2+} が、下側が Zn^0 (金属) が安定に (優勢に) 存在する領域となる。

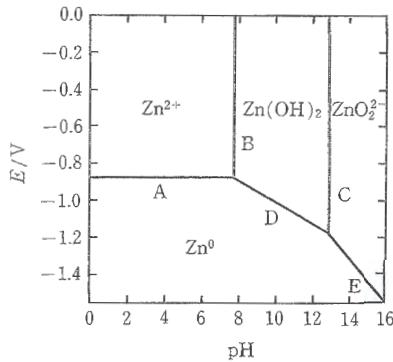


図 4・2 亜鉛の電位-pH 線図。
亜鉛化学種の濃度: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

2) $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$ $K_{sp} = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 3.2 \times 10^{-17}$ (4・27)

(4・27) 式の沈殿平衡の式より

$$\begin{aligned} \log [Zn^{2+}] &= \log K_{sp} - 2 \log [OH^-] = -16.50 + 2(14.0 - \text{pH}) \\ &= 11.50 - 2 \text{pH} \end{aligned} \quad (4・28)$$

$[Zn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ なので、 $\text{pH} = 7.75$ 。この値は E に無関係で、垂直の線 B となる。直線 B の左側が Zn^{2+} の、右側が $Zn(OH)_2$ の安定領域となる。

3) $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2H^+$ $K_{sp} = [ZnO_2^{2-}][H^+]^2 = 1.6 \times 10^{-30}$ (4・29)

(4・29) 式の沈殿平衡の式より

$$\log [ZnO_2^{2-}] = \log K_{sp} - 2 \log [H^+] = -29.80 + 2 \text{pH}$$

亜鉛化学種の濃度 (この場合 ZnO_2^{2-}) は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ なので、 $\text{pH} = 12.90$ となる。この値も E に無関係となり直線 C で表される。直線 C の左側が $Zn(OH)_2$ の、右側が ZnO_2^{2-} の安定領域となる。

4) $Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 2H_2O$ $E^\circ = -0.42 V$ 対 NHE (4・30)

(4・30) 式についてのネルンスト式より

$$E = -0.42 + \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2 = -0.42 - 0.059 \text{pH} \quad (4・31)$$

(4・31) 式は $Zn(OH)_2$ が存在する pH 領域 (7.75~12.90) で成り立ち、直線 D に対応する。

5) $ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 2H_2O$ $E^\circ = 0.46 V$ 対 NHE (4・32)
 $[ZnO_2^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4}$ のとき、(4・32) 式に対するネルンスト式は、

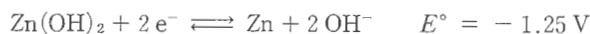
$$E = 0.46 + \frac{0.059}{2} \log [H^+]^4 [ZnO_2^{2-}] = 0.34 - 0.12 \text{pH} \quad (4・33)$$

(4・33) 式は ZnO_2^{2-} が存在する pH 12.90 以上で成り立ち、直線 E に対応する。

これらをプロットすると、図 4・2 のようになる。図にはその領域で最も優勢に存在する化学種を合わせて表示している。

【補足】 ① ここで求めた電位と pH の関係は、Pourbaix (プールベ) 図ともよばれ、物質がある pH の溶液中で、どのような電位で、どのような化学種として最も安定に存在できるかを示している。

② (4・30) 式や (4・32) 式は、塩基性条件下での電極反応なので、



と表すのが普通である。これらの E° の値は、(4・30)、(4・32) 式に対するネルンスト式中の $[H^+]$ を $K_w/[OH^-]$ で置き換えることで得られる。関連することだが、(4・31) 式は (4・30) 式が与えられていなくても、(4・26) 式に (4・28) 式を代入すれば導かれる。