



化学基礎測定I No.1

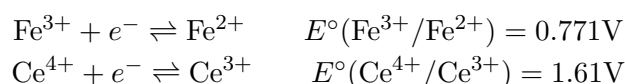


東京大学 理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)

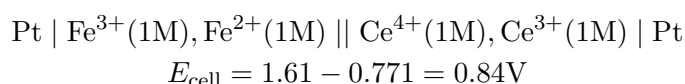
2016.10.19

[1]

1.



よって、鉄の半電池がアノード、Ce がカソードとなる。



2. 反応式 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ から、

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}} = -1 \times 96485 \text{ (C/mol)} \times 0.84 \text{ (V)} = -81000 \text{ (J/mol)}$$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \text{ より } K^\circ = \exp\left(\frac{1 \times 0.84}{0.0592}\right) = 1.5 \times 10^{14}$$

よって、反応はほとんど進行する

[2]

SCE (standard calomel electrode) = 0.241 V (vs. NHE) (normal hydrogen electrode)

1. 求める電位 x [V] (vs. NHE) として、

$$-0.656 = x + (0 - 0.241) \rightarrow x = -0.415\text{V}$$

2. y [V] (vs. Ag(AgCl)) として、

$$-0.656 = y + (0.222 - 0.241) \rightarrow y = -0.637\text{V}$$

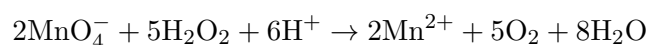
[3] $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) < E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ なので

MnO_4^- は H_2O_2 によって還元される。

$$E_{\text{cell}} = 1.511 - 0.682 = 0.83\text{V}$$

与式から e^- を消去する

(下式) $\times 5$ - (上式) より



[4] 各反応の標準 Gibbs free energy 変化は、

$$\Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -2 \cdot F \cdot 0.337 = -0.674F \text{ (J/mol)}$$

$$\Delta G^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = -1 \cdot F \cdot 0.521 = -0.521F \text{ (J/mol)}$$

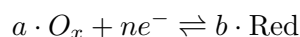
求める反応は (上式) - (下式) なので、

$$\Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \Delta G^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = -0.153F(\text{J/mol})$$

よって、 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153 \text{ V}$

[5]

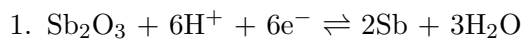
$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = -\frac{0.0592}{6} \log_{10} \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \\ &= 1.33 - \frac{0.0592}{6} \log_{10} \frac{(5 \times 10^{-3})^2}{(2 \times 10^{-2})(1 \times 10^{-1})^{14}} = 1.22\text{V} \end{aligned}$$



$$\rightarrow E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} \frac{a_{\text{Red}}^b}{a_{\text{O}_x}^a}$$

$$\rightarrow E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log_{10} \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{O}_x]^a}$$

[6]



2. $E = E^\circ_{\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln[\text{H}^+]^6 = E^\circ_{\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3} - \frac{2.303RT}{F} \ln(\text{pH})$

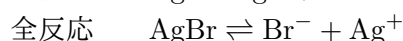
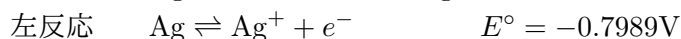
E は pH が 1 大きくなるごとに 0.0592 V 負にシフトする。

3. アンチモン電極は、酸アルカリの濃度によっては Sb_2O_3 が溶解するので安定性において難がある。

一方、ガラス電極は入力抵抗の大きい電圧計が必要だがアンチモン電極では一般的な電圧計で足りる

[7]

1.



2. 標準 enf $E^\circ = -0.7989 + 0.0711 = -0.7278\text{V}$

3. 全反応に対する Nernst の式

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(\prod_i (a_i)^{\nu_i}) \text{ なので}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

298K では、

$$E = E^\circ - 0.0591 \cdot \log_{10}(a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

4. 飽和溶液は熱平衡なので enf = 0 となる。

$$0 = -0.7278 - 0.0591 \cdot \log_{10}(a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

$$\rightarrow \log_{10}(a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+}) = -12.31$$

よって、 $a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+} = 10^{-12.31} \sim 5 \times 10^{-13}$

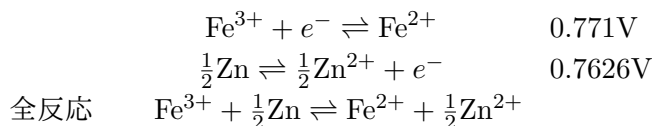
活量 1 より $K_{\text{sp}} \sim 5 \times 10^{-13} (\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})$

【8】 通常は左を負極, 右を正極とする. そのため, 起電力は -0.753V となる.

$$\begin{aligned} -0.753 &= E = E^\circ - 0.0591 \cdot \log_{10}(0.1 \times 0.01) \\ &\rightarrow E^\circ = -0.753 - 0.0591 \times 3 \end{aligned}$$

一方, $E = E^\circ - 0.0591 \cdot \log_{10}[\text{Ag}^+][\text{I}^-]$ において, 飽和濃度 $[\text{Ag}^+]_s, [\text{I}^-]_s$ に対して $E = 0$ となるので, $E^\circ = 0.0591 \cdot \log_{10}[\text{Ag}^+]_s[\text{I}^-]_s = 0.0591 \cdot \log_{10} K_{\text{sp}}$ よって, $\log K_{\text{sp}} = -\frac{0.753}{0.0591} - 3 = -15.74$ ゆえに $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-16}$

【9】



$$E = 0.7626 + 0.771 - 0.0591 \left[\log_{10} \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right]$$

平衡の時は $E = 0$ なので

$$\left[\log_{10} \underbrace{\frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}}_K \right] = \log_{10} \left[\frac{0.7626 + 0.771}{0.0591} \right] = 25.95$$

ゆえに, $K = 8.9 \times 10^{25}$

【10】

1. (I) $E = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]$

(II) $E = E^\circ_{\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2}$

(III) $E = E^\circ_{\text{Ag}/[\text{AgCl}]^+} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$

2. 溶液中での反応 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が平衡のとき, および $K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$ より

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] \\ &= E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_f} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} \\ &= \left[E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \frac{RT}{F} \ln K_f \right] + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} \end{aligned}$$

よって, $E^\circ_{\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \frac{RT}{F} \ln K_f$

3.

$$K_f = \exp \left[\frac{F}{RT} \left(E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \right) \right] = 1.6 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-2}$$

4.

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Ag}/[\text{AgCl}]^+} &= E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} \\ \rightarrow K_{\text{sp}} &= \exp \left[-\frac{F}{RT} \left(E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{Ag}/[\text{AgCl}]^+} \right) \right] = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^{-2} \end{aligned}$$