



化学基礎測定I No.2

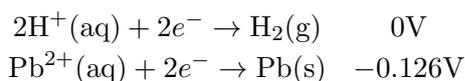


東京大学 理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)

2016.10.19

【11】

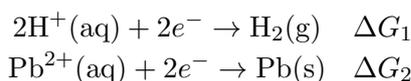
1.



$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ の電位のほうが大きいので、この還元反応が起こる。

Pb^{2+} は酸化される。反応は右へ

(別解)



反応 $\text{Pb}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2$, $\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$ となる。

$$\Delta G_1 = -2 \cdot F \cdot 0 = 0$$

$$\Delta G_2 = -2 \cdot F \cdot (-0.126) = 0.252F$$

よって、 $\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2 = -0.252F < 0$ なので反応は右に進行する。

2. ネルンストの式

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{P_{\text{H}_2} \cdot [\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \simeq 0.067\text{V}$$

よって反応は進行する。

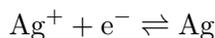
3. 2と同様に $[\text{H}^+] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ として、

$$E = -0.051\text{V} < 0$$

よって反応は進行しない。

【12】

Ag, AgCl | Cl⁻ の重極反応は



溶解平衡



が組み合わさったものである。

$$-1 \cdot F \cdot \varepsilon^\circ = (-1 \cdot F \cdot 0.799) + (-1 \cdot F \cdot 0.059 \log_{10}(1.80 \times 10^{-10}))$$

$$\varepsilon^\circ = 0.799 + 0.059 \log_{10}(1.8 \times 10^{-10}) = 0.799 - 0.575 = 0.224\text{V}$$

次に、電極電位 ε (V) は

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - 0.059 \log_{10} \left(\frac{0.200}{1} \right) = 0.224 + 0.041 = 0.256\text{V}$$

【13】



平衡定数 K として、 $\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{0.0591}{n} \log_{10} K$

今、 $n = 2$, $\varepsilon = 0.240$, $\varepsilon^\circ = 0.340$ なので

$$\log_{10} K = \log_{10} \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{-2 \cdot (0.240 - 0.340)}{0.0591} = 3.38$$

よって、 $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3.38} = 4.17 \times 10^{-4}(\text{mol/L})$

【14】

Fe^{3+} イオンの溶液に Fe を入れると

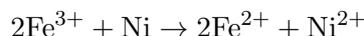


平衡定数を $K(\text{Fe})$ として、

$$\log_{10} K(\text{Fe}) = \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right) = \frac{2}{0.0591} \cdot (0.771 - (-0.440)) = 41.0$$

よって、 $K(\text{Fe}) = 1.00 \times 10^{41}$ ゆえに完全に右側へ進行する。

次に Fe^{3+} イオンの溶液に Ni を入れると、



が考えられる。

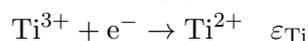
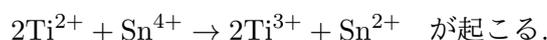
$$\log_{10} K = \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right) = \frac{2}{0.0591} (0.771 - (-0.250)) = 34.6$$

よって、 $K = 3.98 \times 10^{34}$ となる。よって、ほとんど完全に右側へ進行する。

平衡に達した後、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の濃度は等しく、 Ni^{2+} は Fe^{3+} の半分である。

よって、 $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{(0.100)^2 \cdot 0.100}{3.98 \times 10^{34}}} = 1.12 \times 10^{-19}(\text{mol/L})$

【15】



$$\varepsilon_{\text{Ti}} = \varepsilon_{\text{Ti}}^\circ - 0.0591 \cdot \log_{10} \frac{[\text{Ti}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}]}, \quad \varepsilon_{\text{Sn}} = \varepsilon_{\text{Sn}}^\circ - \frac{0.0591}{2} \cdot \log_{10} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

当量点では、 $2[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Ti}^{2+}]$, $2[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Ti}^{3+}]$, $\varepsilon_{\text{Ti}} = \varepsilon_{\text{Sn}} = \varepsilon$ となるので

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ti}}^\circ - 0.0591 \cdot \log_{10} \frac{[\text{Ti}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}]}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Sn}}^\circ + \frac{0.0591}{2} \cdot \log_{10} \frac{[\text{Ti}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}]}$$

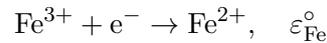
上式より $\log_{10} \frac{[\text{Ti}^{2+}]}{[\text{Ti}^{3+}]}$ を消去すると、

$$3\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ti}}^\circ + 2\varepsilon_{\text{Sn}}^\circ$$

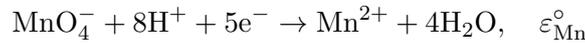
よって、 $\varepsilon = \frac{-0.370 + 2 \times 0.150}{3} = -0.023\text{V}$

【16】

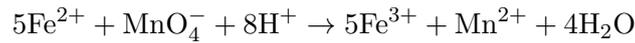
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の重極反応は、



$\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$ では、



MnO_4^{-} が強い酸化剤であることを考慮して



$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{Fe}} &= \varepsilon_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.0541 \cdot \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ \varepsilon_{\text{Mn}} &= \varepsilon_{\text{Mn}}^{\circ} - \frac{0.054}{5} \cdot \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}^{+}]^8} \right) \\ &= \varepsilon_{\text{Mn}}^{\circ} + \frac{0.054}{5} \cdot \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + \frac{0.0541}{5} \log_{10} [\text{H}^{+}]^8\end{aligned}$$

以上より

$$6\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}}^{\circ} + 5\varepsilon_{\text{Mn}}^{\circ} + 0.0591 \cdot \log_{10} [\text{H}^{+}]^8$$

よって、

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\text{Fe}}^{\circ} + 5\varepsilon_{\text{Mn}}^{\circ}}{6} + \frac{0.0591}{6} \cdot \log_{10} [\text{H}^{+}]^8$$

【17】

Mの原子量をXとして、Mは、 $\text{M}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{M}$ の変化により、 $\frac{1.845}{X}$ mol析出したことになる。いま反応式から電気量 $9.65 \times 10^4 [\text{C}]$ で $\frac{1}{2}$ molのMが析出するので、流した電気量は $5.00 \times 10.0 \times 60 = 3.00 \times 10^3 \text{ C}$ となる。

$$9.65 \times 10^4 \times \frac{1.845}{X} = \frac{1}{2} \times 3 \times 10^3$$

これより、 $X = 119$ となる (正体は Sn)

【18】

Cottrell 式より、電流は時間の二乗根に反比例するので 20 秒後となる。拡散層の厚みは、電流に反比例するので、5 秒後の場合の 2 倍の厚みになる。

【19】

$$C = 4 \times 10^{-6} \div (20 \times 10^{-3}) = 2 \times 10^{-4} \text{F}$$

【20】

充電電流は電位掃引速度に比例して増加し、ファラデー電流は電位掃引速度の二乗根に比例して増加する。