



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)

2017.10.18

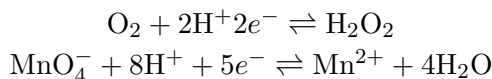
【1】ガルバニ電池において、一方の半電池には単位活量の Fe^{3+} と Fe^{2+} を含む 1 M HNO_3 溶液、他方の半電池には単位活量の Ce^{4+} と Ce^{3+} を含む 1 M HNO_3 溶液が存在したとする。ただし、 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.61 \text{ V}$ とする。

1. この時の電池電位 E_{cell} を求めよ。
2. この反応の標準ギブス自由エネルギー変化と平衡定数を求めよ。

【2】25°C において飽和カロメル電極を参照電極として、ある半電池の電極電位を測定したところ、 -0.656 V (vs. SCE) となった。参照電極を以下のように変えた時、それぞれの場合の半電池の電極電位はいくらになるか。

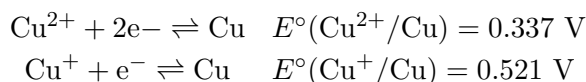
1. 標準水素電極
2. Ag-AgCl 電極 (1 M KCl 溶液)

【3】酸素と過マンガン酸イオンの還元反応は以下ようになる。



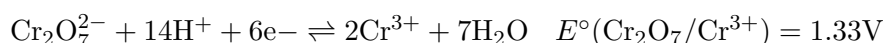
標準状態において、 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)=0.682 \text{ V}$ である。この 2 つの半電池から成る電池の電位を求めよ。その時の自発反応の式を書け。

【4】銅イオンの標準酸化還元電位は以下ようになる。



これらを用いて、次の半反応 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ の標準酸化還元電位 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ を求めよ。

【5】酸性溶液における二クロム酸の還元反応は次のようになる。



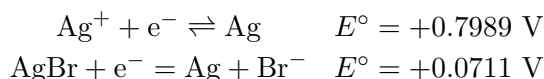
$2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の Cr_2O_7 , $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の Cr^{3+} を含む $\text{pH} = 1.00$ の溶液の酸化還元電位を求めよ。

【6】アンチモン電極はアンチモン Sb の表面に酸化アンチモン Sb_2O_3 が固定された電極であり、ガラス電極が普及する以前、溶液の pH 測定のためにしばしば用いられた。

1. アンチモン電極の電極反応式を記せ。

2. アンチモン電極の Nernst 式を記せ. pH が 1 大きくなるごとに平衡電位 E は正または負に何 V シフトするか. 試料溶液の温度は 25 °C であるとせよ.
3. アンチモン電極とガラス電極の長所, 短所について調べ, 考察せよ.

【7】 298 K (25°C) における臭化銀電池、 $\text{Ag}|\text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+})||\text{Br}^-(a_{\text{Br}^-}), \text{AgBr}|\text{Ag}$ について、以下の 1.~4. に答えよ。ただし、ファラデー定数は、 $F=96494 \text{ C/mol}$ であり、 $T = 298 \text{ K}$ のとき、 $(RT/F)\ln_e(x) \sim 0.0591 \times \log_{10}(x)$ である。関連する反応の 298 K における標準電極電位（活量が 1 のときの電位）は以下のとおりである。



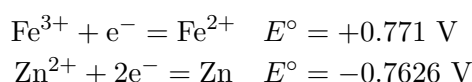
1. 臭化銀電池の右極および左極で起こっている反応を書き、電池全体で起こっている化学反応を示せ。
2. 298 K における臭化銀電池の標準起電力（ $a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Br}^-} = 1$ のときの起電力）を答えよ。
3. 任意の活量のときの 298 K における臭化銀電池の起電力を答えよ。
4. 3. を利用すると、298 K における飽和濃度におけるイオン積 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ を求めることができる。 $\log(K_{\text{sp}})$ を答えよ。この計算に当たっては、 $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{Br}^-]$ はいずれも小さいため、活量係数は 1 と近似でき、活量は重量モル濃度と等しいとしてよい。

【8】 $\text{Ag}|\text{Ag}^+(c = 0.100)||\text{I}^-(c = 0.0100), \text{AgI}|\text{Ag}$ が表す電池の起電力を 298 K において測定したところ、 $E=0.753 \text{ V}$ であった。（ただし、左側が正極、右側が負極）これより AgI の溶解度積を求めよ。

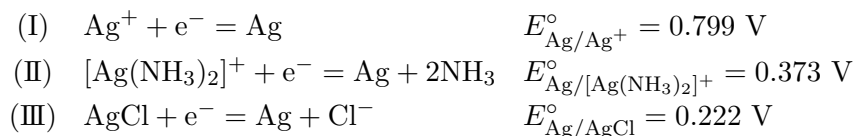
【9】 下のデータを用いて 298 K での平衡定数

$$K = \frac{a^{\text{Fe}(2+)}(a^{\text{Zn}(2+)})^{1/2}}{a^{\text{Fe}(3+)}}$$

を求めよ。



【10】 Ag を用いる以下の 3 つの電極反応について、以下の問に答えよ。



1. 電極反応 (I), (II), (III) それぞれの Nernst 式を記せ。
2. $E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ とアンミン錯体の錯生成定数 $K_f = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2)$ とを用いて $E^\circ_{\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$ を表せ。
3. 標準電位の値から K_f を計算せよ。
4. 同様にして標準電位の値から塩化銀の溶解度積 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ を計算せよ。

○ <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/kiki17.tmu.html> に解答を載せます。