

第12章

基本問題

1 pH 7 では2段目の酸解離は無視できるので、式(12.21)より

$$\begin{aligned} E'_{(\text{pH}=7)} &= E^\circ + (RT/2F)\ln\{a_{\text{H}^+}^2 + K_1 a_{\text{H}^+}\} \\ &= +0.39 + 0.05916/2 \times \log\{10^{-14} + 10^{-4.21} \times 10^{-7}\} = 0.058 \text{ V} \end{aligned}$$

2 (1) $[\text{F}]_t = [\text{HF}] + [\text{F}]$ とすると

$$E = E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2} + \frac{RT}{F} \ln\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{F}^-]_t^2}{[\text{F}_2]}$$

条件標準電位は、 $E^\circ = E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2} + \frac{RT}{F} \ln\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$ となり、pH=3 のとき、 $E^0 = 2.92 \text{ V}$ とプロトン付加の影響を受けるが、pH=5 のときは、 $E^0 = 2.85 \text{ V}$ と影響を受けない。

(2) $\text{pH} \ll \text{p}K_a$ と十分に酸性のとき、 $[\text{F}]_t = [\text{HF}]$, $1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ に近似できるので、平衡

電位の式は

$$E = E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2} + \frac{RT}{F} \ln\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{F}^-]_t^2}{[\text{F}_2]} = E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2} - \frac{RT}{F} \ln K_a - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{F}_2]}$$

$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longleftrightarrow 2\text{HF}$ のネルンスト式は、

$$E = E^\circ_{\text{HF}/\text{F}_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{F}_2]}$$

であるから、二つの式を比較すれば、

$$E^\circ_{\text{HF}/\text{F}_2} = E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2} - \frac{RT}{F} \ln K_a = 2.85 - 0.05916 \times \log 10^{-3.19} = 3.04 \text{ V}$$

3 (1) $E^\circ = -0.15 \text{ V}$ (2) $E^\circ = +0.61 \text{ V}$ (

(3) 求める半電池反応のネルンスト式は、

$$E = E^\circ_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}} a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} \quad (\text{A})$$

式(12.24)より

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

また, $K_{st} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{CN}^-}^2}$ を代入して,

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln K_{st} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}^+}} \quad (\text{B})$$

式(A)と式(B)を比べると

$$E^\circ_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln K_{st} = -0.38 \text{ V}$$

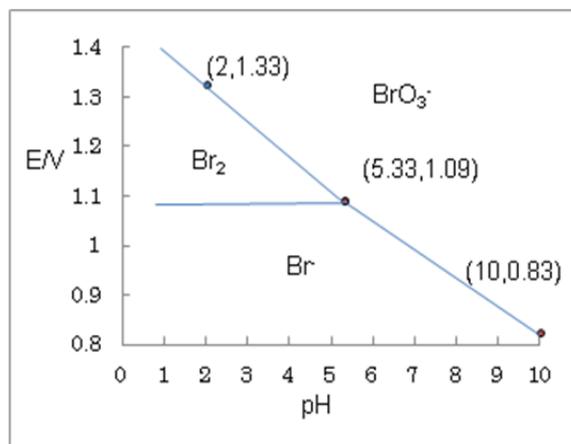
4 (1) -1.360 V (2) 1.00×10^{35}

応用問題

1 (1) 5.33 (2) $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longleftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1.415 \text{ V}$)

$$E = 1.415 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{BrO}_3^-} a_{\text{H}^+}^6}$$

(3)



2 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}$ の見かけの標準電位 $= 0.77 - 0.059(25 - 14) = 0.12 \text{ V}$

$\text{Co}^{\text{III}}\text{Y}/\text{Co}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}$ の見かけの標準電位 $= 1.84 - 0.059(36 - 16) = 0.66 \text{ V}$

EDTA が存在するときの Co^{3+} は, 存在しないときの Fe^{3+} と同程度にまで酸化力が弱まる. 反対に, EDTA が存在するときの Co^{2+} は, 存在しないときの Fe^{2+} と同程度にまで還元力が強くなる.

3 Iは大過剰なので、濃度は 1 mol dm^{-3} で変わらないとすると、 K_{sp} より Cu^+ 濃度は $10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$. Cu^{2+} が定量的に還元されることから、 $\text{I}_2 (= \text{I}_3)$ の濃度は $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. したがって、 I_3/I の平衡電位は、

$$E = 0.54 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{5 \times 10^{-3}} = 0.472 \text{ V}$$

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ の平衡電位はこれに等しいから、

$$E = 0.16 - \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{-12}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 0.472 \text{ V}$$

これを解いて、 Cu^{2+} 濃度は $1.88 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

4 M^{2+} の硫化物 $\text{M}^{\text{II}}\text{S}$ の溶解度積定数を K_{sp} とすると、酸化剤を加える前の平衡電位は

$$E = -0.50 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{S}}} = -0.50 - \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{K_{sp}}$$

M_2S の平衡電位は

$$E = -0.50 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{S}}} = -0.50 - \frac{RT}{2F} \ln \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

となり、この電位より正の標準電位をもつ酸化剤を加えればよい。平衡電位の順に並べると、 $\text{ZnS}(\alpha)$ (-0.14 V , $\text{p}K_{sp}=24.7$), CdS (-0.10 V , $\text{p}K_{sp}=27$), Ag_2S (0 V , $\text{p}K_{sp}=50.1$), CuS (0.03 V , $\text{p}K_{sp}=36.1$), $\text{HgS}(\text{black})$ (0.28 V , $\text{p}K_{sp}=52.7$) の順に溶解する。

5 Zn^{2+}/Zn の境界となる水平線は、

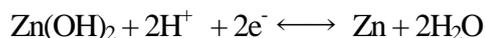
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = -0.763 + \frac{0.05916}{2} \log 10^{-4} = \underline{\underline{-0.881 \text{ V}}} \quad (\text{i})$$

$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ の境界となる垂直線は、

$$K_{sp, \text{Zn}(\text{OH})_2} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{Zn}(\text{OH})_2}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} (K_w / a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{Zn}(\text{OH})_2}} \quad (\text{ii})$$

$$a_{\text{H}^+} = 3.31 \times 10^{-8}, \quad \underline{\underline{\text{pH} = 7.48}}$$

$\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ の境界となる全反応は、



この反応に対応するネルンスト式は、式(i)と(ii)から

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{sp} a_{\text{Zn(OH)}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Zn}} K_w^2}$$

298.15 K では,

$$E = E^\circ + \frac{0.05916}{2} \log \frac{K_{sp}}{K_w^2} - 0.05916 \times \text{pH} = \underline{-0.439 - 0.05916 \times \text{pH}}$$

これらを図示すると、次のようになる。

