12章　問題解答

予習

1.

Li ＞ Mg ＞ Zn ＞ Fe ＞ Cu ＞ Pt

2.

(1)　Cu:還元　（酸化数減少　+2→0 ）
(2)　S :酸化　（酸化数増加　-2→+4）
(3)　O :還元　（酸化数減少　0→-1）

演習問題A

12-A1

①還元，②アノード，③ 酸化，④正極，⑤負極，⑥高い，⑦還元，⑧酸化，
⑨陰極，⑩陽極，⑪還元

12-A2

半電池	電極反応	標準電極電位 Φ^0	ΔG^0
Cu^{2+}|Cu	$1/2Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu$	$\Phi^0_{20} = +0.340V$	ΔG_{20}
Cu^+|Cu	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	$\Phi^0_{10} = +0.520V$	ΔG_{10}
Cu^{2+}, Cu^+ | Pt	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	Φ^0_{21}	ΔG_{21}

標準ギブスエネルギー変化は加成性があるので，

$$2\Delta G_{20} = \Delta G_{10} + \Delta G_{21}$$

また，$\Delta G = -nFE$ で，ここではいずれも $n=1$ であるから，

$$2E_{20} = E_{10} + E_{21} \quad （すなわち，2\Phi^0_{20} = \Phi^0_{10} + \Phi^0_{21}）$$

よって，$E_{21} = 2E_{20} - E_{10} = 2(+0.340V) - (+0.520V) = +0.160V$　［答］

12-A3

(1)

左側，酸化　$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$　　$\Phi_L{}^0 = 0.0000V$
右側，還元　$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$　　$\Phi_R{}^0 = +0.340V$

全体の反応　$H_2 + Cu^{2+} \rightarrow 2H^+ + Cu$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (+0.340) - (0.0000) = +0.340V$　［答］

(2)

左側，酸化　$2Na^+ \rightarrow 2Na + 2e^-$　　$\Phi_L{}^0 = -2.714V$
右側，還元　$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Ca$　　$\Phi_R{}^0 = -2.84V$

全体の反応　$2Na^+ + Ca^{2+} \rightarrow 2Na + Ca$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (-2.84) - (-2.714) = -0.126 = -0.13V$　［答］

12-A4

左側，酸化　$3Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6e^-$　　$\Phi_L{}^0 = +0.150V$
右側，還元　$2Al^{3+} + 6e^- \rightarrow 2Al$　　$\Phi_R{}^0 = -1.676V$

全体の反応　$3Sn^{2+} + 2Al^{3+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 2Al$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (-1.676) - (0.150) = -1.826V$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_{Sn^{4+}})^3(a_{Al})^2}{(a_{Sn^{2+}})^3(a_{Al^{3+}})^2}$$

$$E = -1.826 - \frac{8.314\times 298.15}{6\times 96485}\ln\frac{(0.05)^3(1.0)^2}{(0.2)^3(0.1)^2} = -1.8279 = -1.828\text{V}$$ ［答］

12-A5

(1)

左側，酸化　$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$　　$\Phi_L{}^0 = +0.340V$
右側，還元　$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$　　$\Phi_R{}^0 = 0.0000V$

全体の反応　$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$　［答］

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (0.0000) - (+0.340) = -0.340V$

(2) $$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_{Cu^{2+}})(a_{H_2})}{(a_{Cu})(a_{H^+})^2}$$

$$E = -0.340 - \frac{8.314\times 298.15}{2\times 96485}\ln\frac{(0.01)(0.8)}{(1.0)(0.07)^2} = -0.346\text{V}$$ ［答］

(3) $\Delta G = -nFE = -2\times 96485\times(-0.346) = 6.68\times 10^4\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$　［答］

(4) ΔGが正であり，自発的変化とならない。［答］

12-A6

左側，酸化　$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$　　$\Phi_L{}^0 = -0.1263V$
右側，還元　$2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$　　$\Phi_R{}^0 = +0.7991V$

全体の反応　$Pb + 2Ag^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2Ag$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (+0.7991) - (-0.1263) = +0.9254V$ ［答］

題意E＝0.9320Vより，まず，ΔGを求めると，

$$\Delta G = -nFE = -2\times 96485\times(+0.9320) = -1.798\times 10^5\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$ ［答］

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\times 96485\times(0.000240) = 46.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$ ［答］

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -1.798\times 10^5\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + (298.15\text{K})\times(46.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -1.66\times 10^5\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$ ［答］

12-A7

（1） 25℃における標準モルエントロピー $S_m°$は，$S_m°(H_2,g)=130.575 J\cdot K^{-1}mol^{-1}$，

$S_m°(O_2,g)=205.029 J\cdot K^{-1}mol^{-1}$，$S_m°(H_2O,l)=69.91 J\cdot K^{-1}mol^{-1}$ である。

したがって，標準反応エントロピー変化 $\Delta S_r°$ は，

$$\Delta S_r° = 2S_m°(H_2O,l) - \{(2S_m°(H_2,g) + S_m°(O_2,g))\} = 2\times(69.91 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) - \{2\times(130.575 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) + (205.029 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\} = -326.4 J\cdot K^{-1}mol^{-1}$$ [答]

（2） $H_2O(l)$の標準生成エンタルピー $\Delta H_f°(H_2O,l)$は，25℃で $-285.83 kJ\cdot mol^{-1}$である。

よって，標準反応熱 $\Delta H°$は，

$$\Delta H° = 2\times(-285.83\times10^3 J\cdot mol^{-1}) - \{2\times(0)+(0)\} = -571.66\times10^3 J\cdot mol^{-1}$$

一方，$\Delta S_r°,_{sur} = \dfrac{\Delta H°,_{sur}}{T} = \dfrac{-\Delta H°}{T}$ である。

したがって，外界の25℃における標準反応エントロピー変化 $\Delta S_r°,_{sur}$は，

$$\Delta S_r°,_{sur} = \frac{-\Delta H°}{T} = \frac{-(-571.66\times10^3)}{298.15} = +1.917\times10^3 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$ ［答］

（3） $\Delta S_r°,_{total} = \Delta S_r° + \Delta S_r°,_{sur} = -326.4 + 1.917\times10^3 = +1.591\times10^3 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ ［答］

（4） $\Delta S_r°,_{total} > 0$より，この反応は自発的に起こる。［答］

（5） 標準自由エネルギー変化 $\Delta G_r°$は，

$$\Delta G_r° = T\Delta S_r°,_{total} = (-298.15K)\times(1.591\times10^3 J\cdot K^{-1}mol^{-1}) = -474.4 kJ\cdot mol^{-1}$$ ［答］

また，水の25℃での標準生成自由エネルギーの値（$\Delta G_f° = -237.178 kJ\cdot mol^{-1}$）を使えば，同じ値が得られる。すなわち，

$$\Delta G° = 2\times(-237.178 kJ\cdot mol^{-1}) - \{2\times(0)+(0)\} = -474.4 kJ\cdot mol^{-1}$$

演習問題 B

12-B1

（1） 次式のような一般的な化学平衡の式を考える。

$$aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$$

溶質 A, B, L, Mの化学ポテンシャルは

$$\mu_A = \mu_A° + RT\ln a_A$$
$$\mu_B = \mu_B° + RT\ln a_B$$
$$\mu_L = \mu_L° + RT\ln a_L$$
$$\mu_M = \mu_M° + RT\ln a_M$$

次に，反応に伴うギブスエネルギー変化 ΔGは，

$$\Delta G = (l\mu_L + m\mu_M) - (a\mu_A + b\mu_B)$$
$$= l(\mu_L° + RT\ln a_L) + m(\mu_M° + RT\ln a_M) - a(\mu_A° + RT\ln a_A) - b(\mu_B° + RT\ln a_B)$$

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln\left(\frac{a_L{}^l \cdot a_M{}^m}{a_A{}^a \cdot a_B{}^b}\right)$$

ここで，$\Delta G° = l\mu_L° + m\mu_M° - a\mu_A° - b\mu_B°$

平衡状態では，　$\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\left(\frac{a_{\mathrm{L}}{}^{l}\cdot a_{\mathrm{M}}{}^{m}}{a_{\mathrm{A}}{}^{a}\cdot a_{\mathrm{B}}{}^{b}}\right)_{\text{平衡}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$　［答］

(2)　次に，電池反応を考えると，

$$\Delta G = -nFE,\quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{L}}{}^{l}\cdot a_{\mathrm{M}}{}^{m}}{a_{\mathrm{A}}{}^{a}\cdot a_{\mathrm{B}}{}^{b}}\right)$$　ネルンストの式　［答］

平衡状態では，　$\Delta G = 0$，　$E = 0$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{L}}{}^{l}\cdot a_{\mathrm{M}}{}^{m}}{a_{\mathrm{A}}{}^{a}\cdot a_{\mathrm{B}}{}^{b}}\right)_{\text{平衡}}$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K$$　［答］

12-B2

(1)

左側，酸化	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	$\Phi_{\mathrm{L}}{}^{0} = +0.340\mathrm{V}$
右側，還元	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	$\Phi_{\mathrm{R}}{}^{0} = -0.7626\mathrm{V}$

全体の反応　$Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$

$E^0 = \Phi_{\mathrm{R}}{}^{0} - \Phi_{\mathrm{L}}{}^{0} = (-0.7626) - (+0.340) = -1.1026\mathrm{V}$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$\ln K = E^\circ \times \frac{nF}{RT} = (-1.1026)\times\frac{2\times 96485}{8.314\times 298.15} = -85.83$$

$K = 5.30\times 10^{-38}$　［答］

(2)

左側，酸化	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	$\Phi_{\mathrm{L}}{}^{0} = -0.1263\mathrm{V}$
右側，還元	$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$	$\Phi_{\mathrm{R}}{}^{0} = +0.771\mathrm{V}$

全体の反応　$Pb + 2Fe^{3+} \rightarrow Pb^{2+} + 2Fe^{2+}$

$E^0 = \Phi_{\mathrm{R}}{}^{0} - \Phi_{\mathrm{L}}{}^{0} = (+0.771) - (-0.1263) = +0.8973\mathrm{V}$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$\ln K = E^\circ \times \frac{nF}{RT} = (+0.8973)\times\frac{2\times 96485}{8.314\times 298.15} = 69.85$$

$K = 2.17\times 10^{30}$　［答］

12-B3

左側，酸化　$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$　　$\Phi_L{}^0 = +0.7991V$
右側，還元　$AgBr(s) + e^{-} \rightarrow Ag + Br^{-}$　　$\Phi_R{}^0 = +0.0711V$

全体の反応　$AgBr(s) \rightarrow Ag^{+} + Br^{-}$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (+0.0711) - (+0.7991) = -0.7280V$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$\ln K = E^\circ \times \frac{nF}{RT} = (-0.7280) \times \frac{1 \times 96485}{8.314 \times 298.15} = -28.34$$

$$K = K_{sp} = 4.92 \times 10^{-13}$$ ［答］

12-B4

(1)

左側，酸化　$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$　　$\Phi_L{}^0 = -0.7626V$
右側，還元　$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$　　$\Phi_R{}^0 = +0.340V$

全体の反応　$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (+0.340) - (-0.7626) = +1.1026V$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}\right)$$

ここで，$ZnSO_4$ の電離を考えると（電離度 1 と考える），

$$\begin{array}{ccc} ZnSO_4 \rightarrow & Zn^{2+} & + SO_4{}^{2-} \\ & m_+ & m_- \end{array}$$

$ZnSO_4$ の最初の質量モル濃度を m とすると，

$m_+ = m$，$m_- = m$　となる。

また，$\gamma_\pm = \gamma_+ = \gamma_-$ と仮定する。

硫酸銅水溶液の場合も同様になる。

$$a_{Zn^{2+}} = \gamma_+ m_+ = \gamma_\pm m = 1 \times 0.5 = 0.5$$

$$a_{Cu^{2+}} = \gamma_+ m_+ = \gamma_\pm m = 1 \times 0.1 = 0.1$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}\right) = 1.1026 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485}\ln\left(\frac{0.5 \times 1.0}{1.0 \times 0.1}\right) = 1.082V$$ ［答］

(2)

$$a_{Zn^{2+}} = \gamma_+ m_+ = \gamma_\pm m = 0.5 \times 0.5 = 0.25$$

$$a_{Cu^{2+}} = \gamma_+ m_+ = \gamma_\pm m = 0.15 \times 0.1 = 0.015$$

$$E = E° - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}\right) = 1.1026 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485}\ln\left(\frac{0.25 \times 1.0}{1.0 \times 0.015}\right) = 1.066\text{V}$$ ［答］

12-B5

左側，酸化　$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$　　$\Phi_L{}^0 = -0.7626$V

右側，還元　$2AgCl(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2Cl^-$　　$\Phi_R{}^0 = +0.2223$V

全体の反応　$Zn + 2AgCl(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag + 2Cl^-$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (+0.2223) - (-0.7626) = 0.9849$V

$$E = E° - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_{Zn^{2+}})(a_{Ag})^2(a_{Cl^-})^2}{(a_{Zn})(a_{AgCl(s)})^2} = E° - \frac{RT}{nF}\ln(a_{Zn^{2+}})(a_{Cl^-})^2$$

$a_{Zn^{2+}} = \gamma_+ m_+$

$a_{Cl^-} = \gamma_- m_-$

一方，$ZnCl_2$の電離を考えると（電離度1と考える），

$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$

　　　m_+　　m_-

$ZnCl_2$の最初の質量モル濃度を m とすると，

$m_+ = m$，$m_- = 2m$　となる。

$$(a_{Zn^{2+}})(a_{Cl^-})^2 = (\gamma_+ m_+)(\gamma_- m_-)^2 = (\gamma_+ m)(\gamma_- 2m)^2 = \gamma_+ \cdot \gamma_-{}^2 \cdot 4m^3 = \gamma_\pm{}^3 \cdot 4m^3$$

ここで，$\gamma_\pm{}^3 = \gamma_+ \cdot \gamma_-{}^2$　と仮定する。

$$E = E° - \frac{RT}{nF}\ln(a_{Zn^{2+}})(a_{Cl^-})^2 = E° - \frac{RT}{nF}\ln(\gamma_\pm{}^3 \cdot 4m^3)$$

$$1.1566 = 0.9849 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96485}\ln(\gamma_\pm{}^3 \times 4 \times 0.0102^3)$$

これより，$\gamma_\pm = 0.717$　を得る。　［答］

12-B6

左側，酸化　$H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$　　$\Phi_L{}^0 = 0.0000$V

右側，還元　$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(s) + 2Cl^-(aq)$　　$\Phi_R{}^0 = +0.26816$V

全体の反応　$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \rightarrow 2Hg(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$

$E^0 = \Phi_R{}^0 - \Phi_L{}^0 = (+0.26816) - (0.0000) = 0.26816$V

$(a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2 = (a_{H^+})^4$　　［ここで，$(a_{H^+}) \approx (a_{Cl^-})$ ］

Nernstの式より，

$$E = E° - \frac{RT}{2F}\ln(a_{H^+})^4 = E° - \frac{2RT}{F}\ln(a_{H^+}) = E° + (2) \times (2.303) \times \frac{RT}{F} \times \text{pH}$$

従って，

$$\mathrm{pH}=\frac{(E-E^\circ)}{2\times 2.303RT/F}=\frac{(E-0.26816\mathrm{V})}{0.1183\mathrm{V}}=\frac{(0.7820\mathrm{V}-0.26816\mathrm{V})}{0.1183\mathrm{V}}=4.344=4.34$$ ［答］

12-B7

$Sn^{2+}+2e^- \rightarrow Sn$，$Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu$

10分間に流れた電気量を電流値 i[A]として求める。

$Q = i\times t = i\times 10\times 60 = 600i$[C]

スズの1グラム当量(M/z)は，

118.7/2＝59.35g

スズめっきの重量増加は3.278gである。このときの通過した電気量 Q_1 は，

$$Q_1=\frac{F\times m}{(M/z)}=\frac{96485\times 3.278}{59.35}=5329\mathrm{C}$$

次に，銅電量計を考える。

銅の1グラム当量(M/z)は，

63.55/2＝31.78g

銅電量計での重量増加は1.834gである。

このときの通過した電気量（全通過電気量）Q_2 は，

$$Q_2=\frac{F\times m}{(M/z)}=\frac{96485\times 1.834}{31.78}=5568\mathrm{C}$$

電流効率(C.E.)を求めると，

C.E.＝Q_1/Q_2＝(5329C/5568C)×100＝95.7％ ［答］

銅電量計の通過した電気量より，電流値を求めると次のようになる。

$i = Q/t$＝5568C/600s＝9.28A