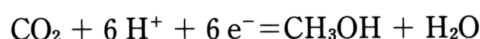


化学生命工学演習第一 石田担当分 その1

『電極電位』の演習

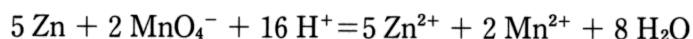
例題 水について、 $\Delta G_f^\circ = -237.183 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。もし、 $\text{H}_2 | 2\text{H}^+ || 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}$ という電池が存在するならば、電池内反応を示すことにより、この電池の起電力を予想せよ。

【例題 5・12】 次の反応の標準電極電位を 25°C における標準水素電極電位および銀-塩化銀 (1NKCl) 電極電位基準で求めよ。



ただし、各分子の標準生成自由エネルギーは、 $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -166.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

【例題 5・14】 25°C における次の反応の平衡定数を計算せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ 、 $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.510 \text{ V}$ である。

水溶液中における標準電極電位 (25°C) の例

電極反応	E° (V)	電極反応	E° (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.045	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.7991
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.925	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2 \text{Br}^-$	+1.0652
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2.92	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+1.188
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2.84	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$	+1.3583
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.714	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1.52
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.356	$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	+1.83
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.676		
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1.18		
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.7626	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$	-0.8281
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0.475
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.44	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.0922
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.1375	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.036	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$\equiv 0$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.36
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0.15	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0.159	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.763
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2223		
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.340		
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2 \text{I}^-$	+0.5355		
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.771		

$\text{A}^{(1)} | \text{Pt} | \text{H}_2(1\text{atm}) | \text{H}^+(\text{a}=1) | \text{電極} | \text{A}^{(2)}$ を前提にした時、標準状態における $\text{A}^{(2)}$ の $\text{A}^{(1)}$ に対する電位差。電極を導線で結んで起る電極反応の自発的变化の方向は、 $E^\circ > 0$ の場合は、正方向 (左→右)。 $E^\circ < 0$ の場合は、逆方向 (左←右)。

問 題

【試験区分4】（旧量子・物質工学専攻）

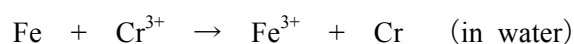
専門科目B

問題の番号

2 無機化学

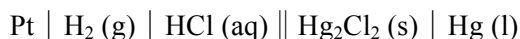
(続き)

問4 下表に示す標準電極電位 E° (standard electrode potential) を参考にして、次の反応が 25°C で自発的に進行するかどうかを判定せよ。また、その理由も述べよ。

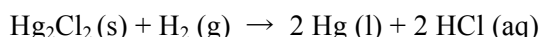


電極	$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$
$E^\circ / \text{V (vs. NHE)}$	-0.744	-0.036

問5 次の電池の起電力 (electromotive force) は、295, 305 K においてそれぞれ +0.2699, +0.2669 V である。



下に示す反応の標準状態（ここでは計算の便宜のために 300 K とする）における反応自由エネルギー (reaction free energy) ΔG° , 反応エントロピー (reaction entropy) ΔS° , 反応エンタルピー (reaction enthalpy) ΔH° を次の手順によって求めるとき、空欄[ア]～[カ]に入れるべき適切な数値を記せ。計算の過程も示すこと。



295 K と 305 K の中点は 300 K である。直線内挿して 300 K における標準起電力 E° は [ア] V である。反応式中で移動する電子数は $n =$ [イ] であることに注意して、

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = [\text{ウ}] \text{ J mol}^{-1}$$

となる。ここで、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ である。また、 $\Delta S^\circ = -(\partial(\Delta G^\circ)/\partial T)_p = nF(\partial E^\circ/\partial T)_p$ であるから、標準起電力の温度係数として、 $(E^\circ_2 - E^\circ_1)/(T_2 - T_1) =$ [エ] VK^{-1} を用いると、標準反応エントロピーは、

$$\Delta S^\circ = [\text{オ}] \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。最後に、標準反応エンタルピーは次のように求められる。

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = [\text{カ}] \text{ J mol}^{-1}$$