

13-1



$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{Ag}(\text{s})) - \Delta G_f^0(\text{e}^-) - \Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) = -\Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) = -F \Delta E^0$$

$$\text{従って、} \Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) = F \Delta E^0 = 77.15 \text{ kJ/mol}$$

注釈

標準状態で安定な単体の標準生成自由エネルギーは0とする。

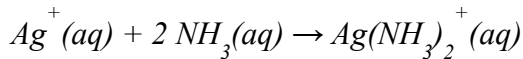
単体とは1種類の元素だけからできている純物質。純物質とは一定の性質を示すものであり、水素(H₂)・ナトリウム(Na)・塩素(Cl₂)などが単体である。単に単一の元素からできているだけでは単体とは言えないこともある。

$$\Delta G = -nFE$$

n : 量論数、F : ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ 、E : 電位

$$1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$$

13-2



$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})) - \Delta G_f^0(\text{Ag}^+(\text{aq})) - 2 \Delta G_f^0(\text{NH}_3(\text{aq}))$$

$$= -17.12 \text{ kJ} - 77.15 \text{ kJ} - 2(-26.50 \text{ kJ}) = -41.27 \text{ kJ}$$

$$\ln K_f = \frac{-\Delta G^0}{RT} = 16.65$$

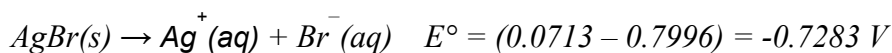
$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]_2} = e^{16.65} = 1.7 \times 10^7$$

注釈

温度Tでの自由エネルギーと平衡定数の関係は次式で与えられる

$$\Delta G = -RT \ln K$$

13-3

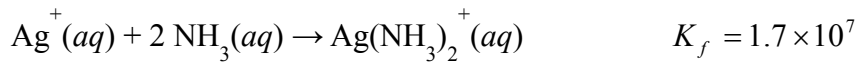


$$\ln K_{sp} = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{-nFE^0}{RT} = -28.347$$

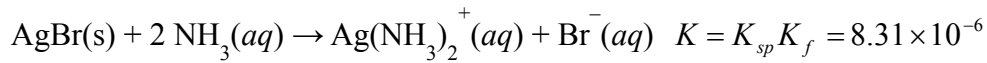
$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = e^{-28.347} = 4.89 \times 10^{-13}$$

13-4

13-2、13-3 の結果から $[Ag^+] \ll [Ag(NH_3)_2^+]$ と仮定する



従って、



| | | | |
|-------------|------------|----|----|
| Initial | 0.100 | 0 | 0 |
| Change | -2S | +S | +S |
| Equilibrium | 0.100 - 2S | S | S |

$$K = \frac{S^2}{(0.1 - 2S)^2} = 8.31 \times 10^{-6}$$

$$K = \frac{S}{(0.1 - 2S)} = 2.88 \times 10^{-3}$$

$$S = [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] = 2.9 \times 10^{-4} M$$

$$[Ag^+] = K_{sp} / [Br^-] = 1.7 \times 10^{-10} M \ll [Ag(NH_3)_2^+]$$

従って、AgBr の溶解度は $2.9 \times 10^{-4} M$

13-5

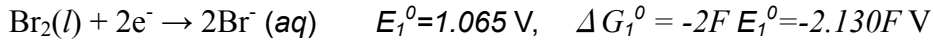
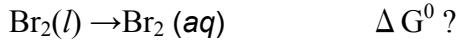
$$[Br^-] = K_{sp} / [Ag^+] = 4.89 \times 10^{-13} / 0.0600 = 8.15 \times 10^{-12}$$

$$\Delta E^0 = \Delta E + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Br^-][H_3O^+]^2}{P_{H_2}}$$

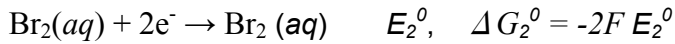
$$= 1.721 + \frac{0.0592}{2} \log_{10} \frac{(8.15 \times 10^{-12})^2 \cdot 1^2}{1} = 1.065V$$

13-6

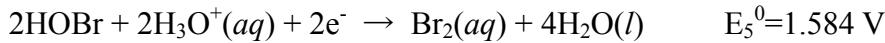
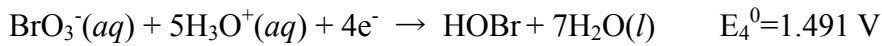
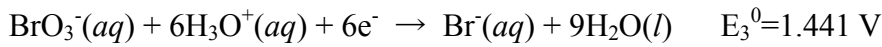
$\text{Br}_2(\text{aq})$ の溶解度を計算するためにまず次の反応のギブズ自由エネルギーを計算する。



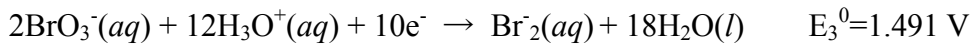
まず半電池反応の E_2^0 を求める。



ラティマー図より

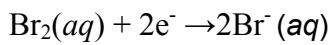


従って、



$$E_6^0 = (2 \times 4 E_4^0 + 2 E_5^0) / 10 = 1.5096 \text{ V}$$

同様に、



$$E_2^0 = (2 \times 6 E_3^0 - 10 E_6^0) / 2 = 1.098 \text{ V}$$

$$\text{ここで } 6 E_3^0 = 4 E_4^0 + E_5^0 + E_2^0$$

$$\Delta G_2^0 = -2F \Delta E_2^0 = -2.196F \text{ V}$$

最終的に

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = 0.066F \text{ V} = 6368 \text{ J/mol}$$

従って、

$$[\text{Br}_2(\text{aq})] = K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-2.569} = 0.077(M)$$