

問題 13 : 溶解度積・酸化還元反応

塩化銀の溶解度積は 9.7 °C において 2.10×10^{-11} 、室温 (25 °C) では 1.56×10^{-10} である。

a) 50 °C における AgCl の溶解度積と溶解度(単位 mg/dm^3)を推定せよ。

AgCl は水にはほとんど溶解しないが、錯化剤 (訳者注: 錯体の配位子となりうるもの) を含む溶液中では溶解する。例えば、 Cl^- イオンが大過剰に存在するとき、AgCl 沈殿の一部が $[\text{AgCl}_2]^-$ イオンとなって溶解する。

反応 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ の 25 °C における平衡定数は $\beta = 2.50 \times 10^5$ である。

b) KCl 溶液 (室温) 中での AgCl の溶解度が、50 °C の水における AgCl の溶解度と等しいとき、その KCl 溶液の濃度を計算せよ。

ある物質がさまざまな酸化状態で溶液中に存在しているとき、酸化還元滴定で直接定量することはできない。このような場合は、試料をまず還元しておかなければならない。そのような目的には還元器が用いられる。還元器とは固体の強い還元剤を含むカラムである。酸性にした試料を還元器に通し、回収した後、既知濃度の強い酸化滴定剤 (例えば KMnO_4) で滴定する。もっともよく使われるのはジョーンズ還元器と呼ばれるもので、アマルガム化した亜鉛粒が含まれている。

c) もし亜鉛がアマルガム化されていなかった場合どのような反応が起こるか。

d) 以下の溶液をジョーンズ還元器に通したときに起こる反応式を記せ。



e) 下の表にある酸化還元電位を用いて、上で記した反応の平衡定数を推定せよ。

(訳者注: NH_4VO_3 ではバナジウム (酸化数 V) が VO_3^- の形をとっているが、これは VO_2^+ イオンが塩基性水溶液中でとる化学形と考えて表を利用すればよいと思われる)

弱い還元剤が必要な場合、Ag/HCl 還元器（多孔質の銀粒と HCl 水溶液を含んでいる）が用いられることがある。金属 Ag は優れた還元剤ではないのでこれは意外に思われるかもしれない。標準電位のみを考慮すると、Ag による Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元は自発的な反応ではない。

f) 銀の棒が 0.05 mol/dm^3 の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液に浸されている場合を考える。各金属イオンの平衡濃度を計算せよ。 Fe^{3+} イオンの何%が還元されているだろうか。

次に上の溶液が 1.00 mol/dm^3 の HCl を含んでいる場合の、Ag による Fe^{3+} の還元について考えてみよう。

g) この場合はどのような反応が起こるか？その反応の平衡定数を計算せよ。

h) Fe^{3+} の初期濃度が 0.05 mol/dm^3 のときの、平衡状態における $[\text{Fe}^{3+}]$ を計算せよ。

i) 以下の物質のどちらが Ag/HCl 還元器で還元されるか？

$0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ CrCl}_3$

$0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ TiOSO}_4$ ($c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol/dm}^3$)

(訳者注： $(c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol/dm}^3)$ は還元器内の HCl 濃度を意味すると思われるが、なぜ TiOSO_4 にのみ付記されているのか不明)

	E° / V		E° / V
Cu^{2+}/Cu	0.34	Cr^{3+}/Cr	-0.74
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0.16	Cr^{2+}/Cr	-0.90
$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$	1.00	Zn^{2+}/Zn	-0.76
$\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$	0.36	$\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$	0.10
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	-0.255	Ag^+/Ag	0.80
V^{2+}/V	-1.13	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.77