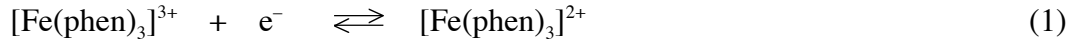


第 10 回 分析化学クイズ

20041213 出題

◆ 以下，活量とモル濃度とは数値上等しいとする．考える酸化還元平衡



の電位 E は

$$E = E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}} \quad (2)$$

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+/3+}$ 共 $\text{Fe}^{2+/3+}$ と平衡にあり，各々の濃度は β , $[\text{Fe}^{2+/3+}]$, $[\text{phen}]$ の関数となる．すなわち

$$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} = \beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{phen}]^3 \quad (3)$$

$$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} = \beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{phen}]^3 \quad (4)$$

(3)(4)を(2)に代入すると，

$$E = E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5)$$

今，系内の $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 平衡電位 E は

$$E = E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (6)$$

で与えられ，(5)に等しい．故に

$$E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}}} = E^\circ_{\text{Fe}} \quad (7)$$

これより，

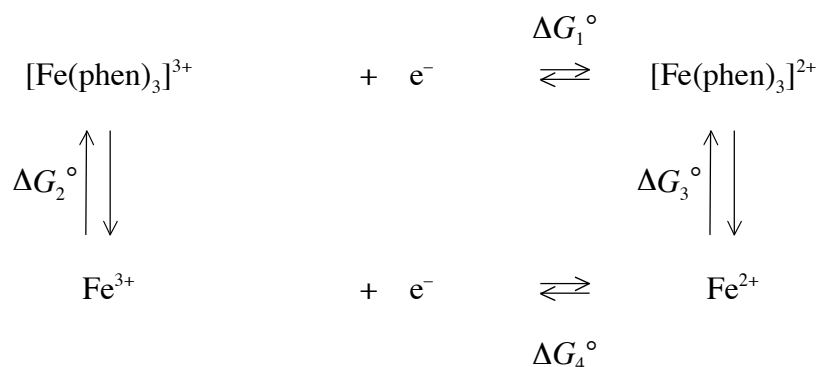
$$E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} = E^\circ_{\text{Fe}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}}} \quad (8)$$

$E^\circ_{\text{Fe}} = +0.771 \text{ V}$ ，また， 25°C で $2.303RT/F = 0.0592 \text{ V}$ より，

$$E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} = +0.771 + 0.0592 \log \frac{10^{21.0}}{10^{14.1}} = +1.179 \text{ V} \quad (9)$$

【別解】

熱力学サイクルを構成すれば,



$$\Delta G_1^\circ = -\Delta G_2^\circ + \Delta G_4^\circ + \Delta G_3^\circ \quad (10)$$

また,

$$\Delta G_1^\circ = -FE^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} \quad (11)$$

$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln \beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]} \quad (12)$$

$$\Delta G_3^\circ = -RT \ln \beta_{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]} \quad (14)$$

$$\Delta G_4^\circ = -FE^\circ_{\text{Fe}} \quad (15)$$

(11)~(14)を(10)に代入し, 変形すれば式(7)が得られる. よって, $E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} = +1.179 \text{ V}$.

◆ Fe^{3+} と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ とでどちらが還元されやすいか

$$E^\circ_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]} > E^\circ_{\text{Fe}} \quad (16)$$

であり, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 方が還元されやすい. 上記の熱力学サイクルの中では,

$$-\Delta G_1^\circ > -\Delta G_4^\circ \quad (17)$$

であり, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ の還元の方が進みやすい.

【参考】本講義でしばしば登場する phen は低原子価安定化配位子で, 中心金属の原子価を低くする傾向がある (cf. HSAB 則). $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は酸化還元指示薬フェロインとして用いられる.

以上