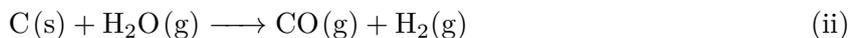


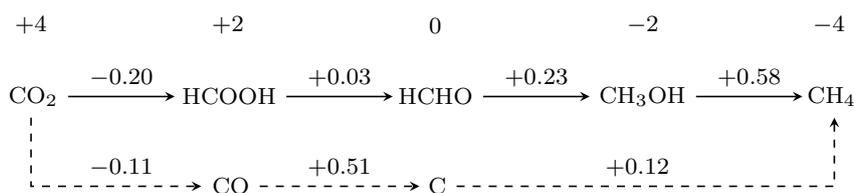
問題 5.6

問題文 (一部省略)

炭素に関する酸化還元反応：



および、酸性溶液における炭素のラチマー図：



を参考に、以下の問いに答えよ。

- (1) 文章中の空欄 (ア)~(ウ) に適切な式、数値を記せ。
- (2) 炭素のラチマー図を参考に、フロスト図を作成せよ。ただし、ラチマー図中破線の経路を先に作図し、実線の経路は CO_2 または CH_4 を始点とすること。
- (3) 反応 (i)~(iii) のうち自発的に進行するものはどれか、(2) で作成したフロスト図をもとに答えよ。
- (4) 一酸化炭素からメタノールを生成する反応：

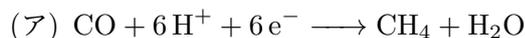


の電位を求めよ。

- (5) メタンハイドレート (メタンクラスレート) について、その特徴を簡潔に説明せよ。

(1)

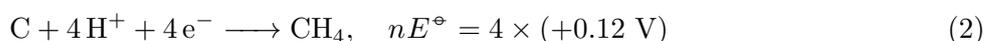
解答



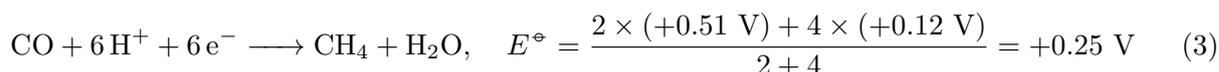
(イ) 0

(ウ) +0.25

次の2つの還元半反応式がかける。



(1) + (2) を計算すると、

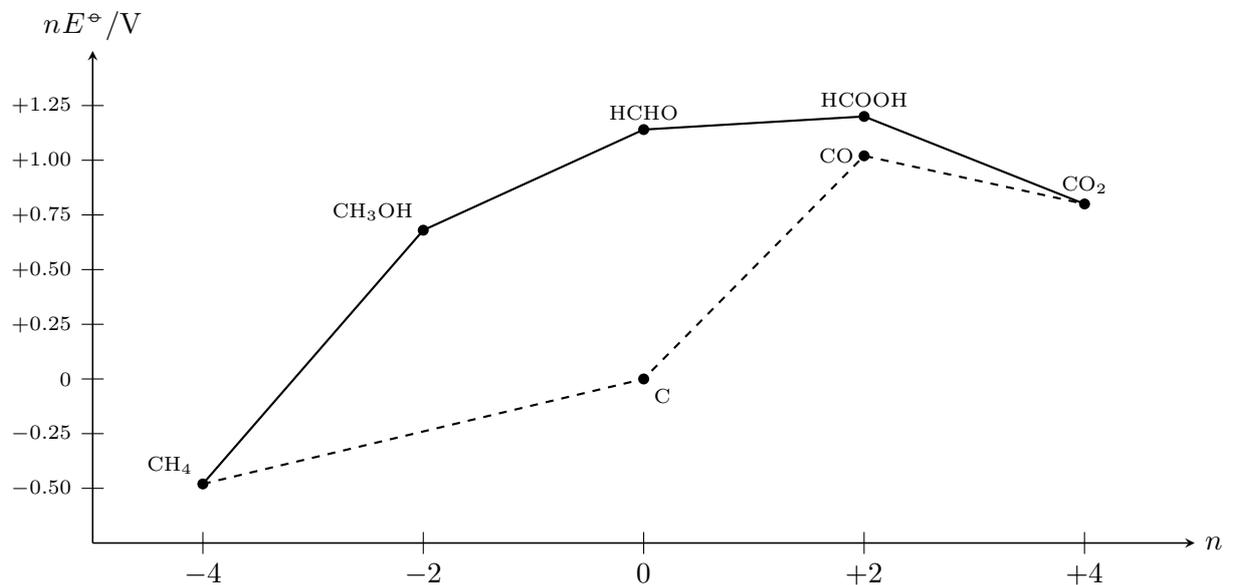


(2)

フロスト図は酸化数 $n = 0$ の化学種の電位をゼロとする。問題文の条件より、ラチマー図中破線の経路にある C がこれに該当し、したがってフロスト図中で HCHO の電位はゼロでない。

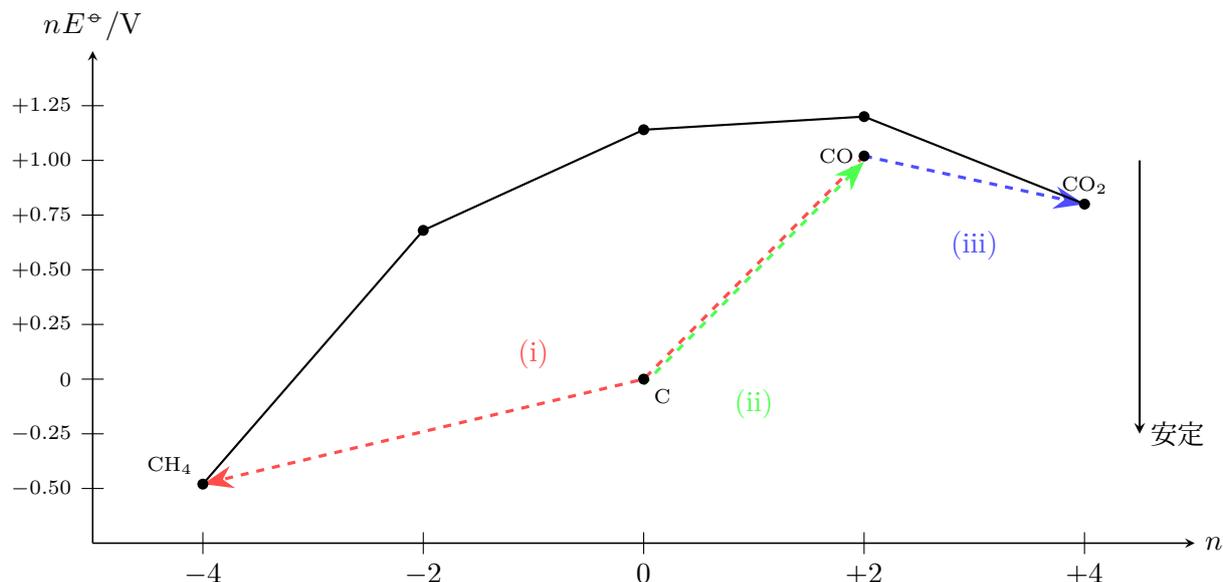
n	-4	-2	0	+2	+4
化学種	CH ₄	CH ₃ OH	HCHO	HCOOH	CO ₂
nE^\ominus/V	-0.48	+0.68	+1.14	+1.20	+0.80
化学種			C	CO	
nE^\ominus/V			0	+1.02	

フロスト図の横軸は n 、縦軸は nE^\ominus であるから、傾きはラチマー図中に示されている標準電位 E^\ominus となる。これより、 $E^\ominus > 0$ の区間は右上がりに、 $E^\ominus < 0$ の区間は右下がりになる。



(3)

以下の図中に反応 (i)~(iii) に対応する区間と反応の方向を示した。

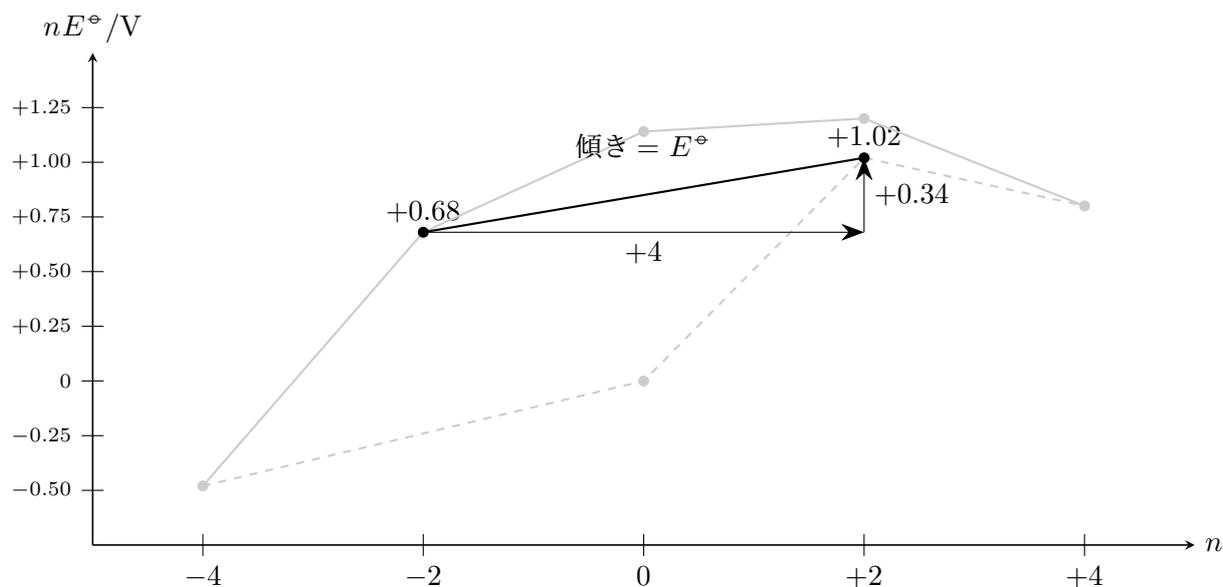


フロスト図中で下にある化学種がより安定であるから、「坂を下る」方向に進む変化は自発的に起きる ($\Delta_r G^\circ < 0$)。よって (i), (iii) は自発的に進むが, (ii) はそうでない。

(4)

フロスト図を利用して解く

電位 E° がフロスト図上で傾きに相当することを使う。



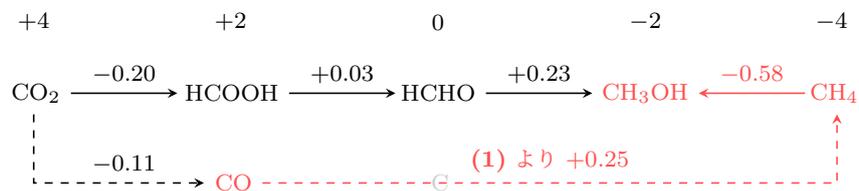
$nE^\circ = -\Delta_r G^\circ / F$ であるので, nE° は示量性の値として扱ってよく, したがって差分を取ることができる. 上図より,

$$E^\circ = \frac{+0.34 \text{ V}}{+4} = +0.085 \text{ V}. \quad (4)$$

図中に示した2点間の傾きがわずかに正であることから妥当な値であるとわかる。

還元半反応式を組み合わせる

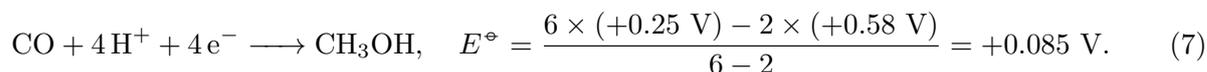
CH₄を経由するような経路をとると(1)の結果を用いることができる。



還元半反応式と対応する電位の値は,



であるから, (5) - (6) を計算して,



(5)

シュライバー上巻 P.458 BOX 14.3 に記載がある。

- 結晶性の固体で, 低温においてメタン分子の周りで氷が結晶化することで生成する包接化合物。
- 低温・高圧下で安定。
- もっとも一般的な構造のものは, 単位格子あたり 46 個の H₂O と最大で 8 個の CH₄ を含む。
- 海底の堆積物下に多く存在する。
- 深海中の嫌気細菌が有機物を分解して生成したメタンからできる。
- 有望なエネルギー源として注目されている。

参考文献

- [1] 『シュライバー・アトキンス無機化学(上)』 Weller, Overton, Rourke, Armstrong 著, 田中・高橋・安部・平尾・北川 訳 (東京化学同人, 2016) 第6版