

反応論

以下の【問1】，【問2】に答えよ。ただし，ファラデー定数，絶対温度，気体定数の表記記号をそれぞれ F, T, R とせよ。

【問1】電池に関する以下の設問に答えよ。ただし， $[I]$ は化学種 I の溶液中の濃度を表す。



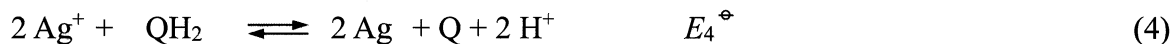
ここで， Q はキノン誘導体を表し，溶液中において $[\text{Q}] = [\text{QH}_2]$ が常に成り立つ溶液条件かつ， QH_2 の酸解離平衡が無視できる pH 範囲であるとする。また， E_1°, E_2° は上記半反応式 (1), (2) の標準電極電位 ($T = 298 \text{ K}$) を表す。反応に関わる固体の活量は 1 とし，溶液中の物質についても活量係数は 1 とする。

- 半反応式 (1) の電極電位を F, T, R, E_1° を含むネルンストの式として表せ。ただし， Ag 電極が存在する溶液中の Ag^+ の濃度は C_{Ag^+} で平衡状態にあると考えよ。
- 1) において， Ag^+ のキレート剤 L を溶液に加え濃度 C_{L} とした ($C_{\text{L}} \gg C_{\text{Ag}^+}$)。このとき溶液の体積変化は無視できるものとする。ただし， Ag^+ の錯形成反応は次式で示す平衡反応であり，平衡定数を K_3 とする。



電極電位を $F, T, R, E_1^\circ, K_3, C_{\text{Ag}^+}, C_{\text{L}}$ を含むネルンストの式として表せ。また，電極電位がどのように変化するか，1) の結果と比較して説明せよ。

- 半反応式 (2) の電極電位を F, T, R, E_2° を含むネルンストの式として表し，その pH 依存性について説明せよ。
- 半反応式 (1), (2) の標準反応ギブズエネルギー $\Delta G_1^\circ, \Delta G_2^\circ$ を求めよ。
- 半反応式 (1), (2) をもとに電池を組んだ。電池の全反応式



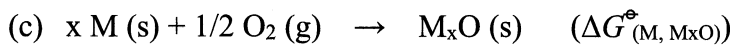
の標準起電力 E_4° を $\Delta G_1^\circ, \Delta G_2^\circ$ を用いて表せ。液間電位は無視してよい。

【問2】次の文章を読み、設問1)から4)に答えよ。

金属を鉱石から得る際に使う還元剤が十分に機能するためには、与えられた条件下での反応の進行が自発的でなければならない。この熱力学的判定基準としては、(1)一定温度および一定圧力のもとで反応ギブズエネルギーが負である必要がある。通常は標準反応ギブズエネルギー ΔG° を考えれば十分である。金属酸化物を炭素または一酸化炭素によって還元する反応の ΔG° を負にするには、例えば、

- (a) 炭素を一酸化炭素にする反応 ($\Delta G^\circ_{(C, CO)}$)
- (b) 一酸化炭素を二酸化炭素にする反応 ($\Delta G^\circ_{(CO, CO_2)}$)

の中のいずれか一方の ΔG° が同じ反応条件下における反応



の ΔG° より小さくしなければならない。ここで、(s)は固体、(g)は気体を表す。これに関する情報は通常エリンガム (Ellingham) 図でまとめられている。

- 1) 下線部 (1) に関して、標準反応ギブズエネルギーを表す関係式を反応の平衡定数 K を用いて書け。また、なぜ負である必要があるのかその理由を説明せよ。
- 2) (a), (b) のそれぞれの反応を用いて金属酸化物 M_xO を金属 M に還元する反応式をそれぞれ示せ。
- 3) 図1は金属酸化物と一酸化炭素の標準生成ギブズエネルギーの温度変化を模式的に示したものである。これを用いて、金属酸化物を金属に還元する反応が起こるかどうかを論述せよ。
- 4) エリンガム図を理解するには、標準反応ギブズエネルギーと標準反応エンタルピーおよび標準反応エントロピーの関係を知らることが重要である。それらの関係について知るところを述べよ。

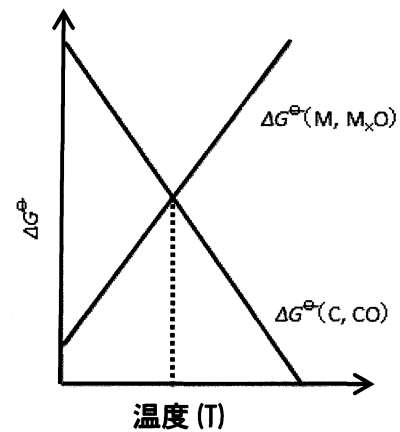


図1 エリンガム図