

## 反応論

【問1】空気電池  $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{O}_2|\text{C}$  の半反応が次式で表せる場合を考える。



ここで、 $E_1^\circ$ 、 $E_2^\circ$  は各々の半反応における標準電極電位を表す。以下の1)～7)に答えよ。  
 $H=1.00$ 、 $O=16.0$ 、 $Zn=65.4$  とせよ。必要であれば次の物理定数値を用いてよい。気体定数： $R=8.31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数： $F=9.65\times 10^4\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- 1) この電池の全反応について、酸素の化学量論係数が1となるよう化学反応式で表せ。
- 2) この電池の全反応における標準反応 Gibbs エネルギー (温度  $T=298\text{ K}$ ) を求めよ。
- 3) この電池の亜鉛 1 kg あたりの理論容量を求め、単位として  $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  を用いて表せ。
- 4) 水酸化亜鉛の解離反応を以下の式 (3) に示し、標準状態 (温度  $T=298\text{ K}$ ) における溶解度積を  $K_3$  で与える。



このとき、式 (4) で示す半反応の標準電極電位  $E_4^\circ$  を求めよ。



- 5) 図1は、亜鉛のプルベイト図 (pH-電位図) を表している (温度  $T=298\text{ K}$ )。図中の領域 (i), (ii), (iii) に対応する物質の組み合わせとして最も適切なものを  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の中から選び記せ。ただし、境界線における  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の活量は1とする。また、図中の点線は、pHに依存した水素電極の平衡電位を表している。
- 6) 図1を利用して以下で示す式 (5) の平衡定数  $K_5$  を求めよ。



- 7) 図1中の領域 (ii) と (iii) の境界線を電極電位  $E$  と pH の関係式として表せ。

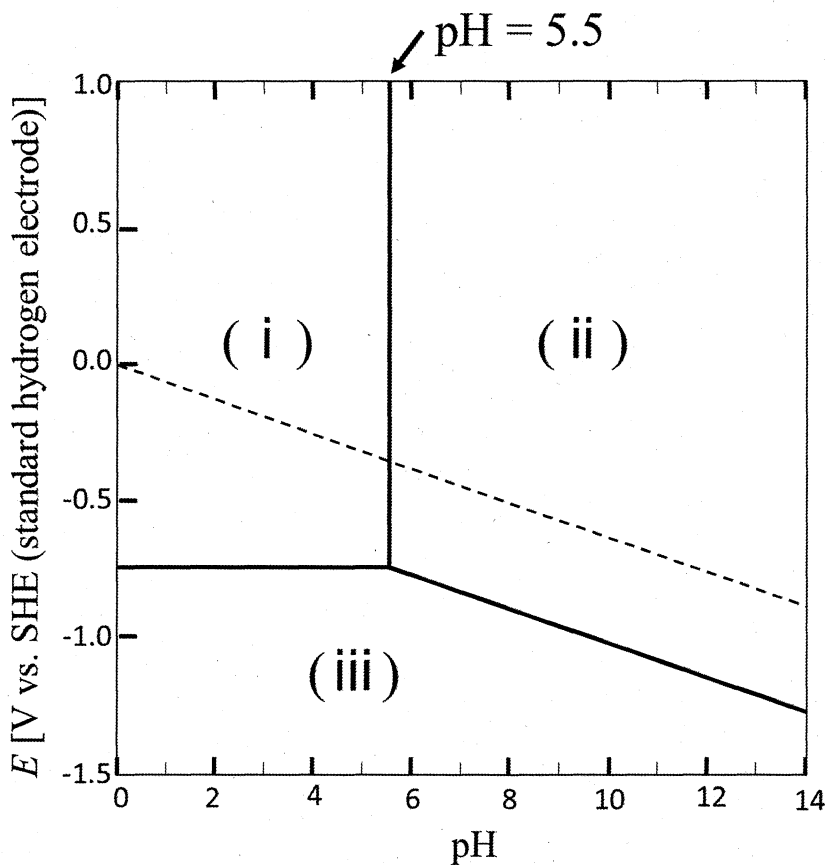
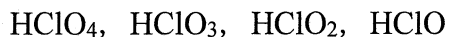


図1 ZnのpH-電位図(プールベイ図)。 $Zn^{2+}$ の活量は1とする。

【問2】特定の中心原子に付いているオキシ基およびヒドロキシ基の数が異なる一連のオキシ酸の強さは、ポーリングの規則でまとめられている。以下の1)～4)に答えよ。

1) 以下の塩素のオキシ酸の酸としての強度が強いものから順番に記せ。



2) 元素Eの一連のオキシ酸について、 $O_pE(OH)_q$ で表されるオキシ酸の $pK_a$ は経験則としてどのように表されるか、式を記せ。

3) 三塩基酸であるリン酸 $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ の $pK_a$ 値を各々推定し、その理由も述べよ。

4) 三塩基酸であるリン酸の各成分の割合をpHの関数として示す分布図を書け。