

## 反応論

【問 1】鉛蓄電池の表記が

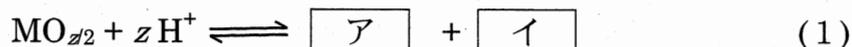


であるとき、以下の設問に答えよ。必要であればファラデー定数  $F=9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  を用いてよい。

- 1) この電池の放電時の正極および負極における半反応式を、それぞれ表せ。
- 2) この電池の放電時における全反応を化学反応式で表せ。
- 3) この電池の起電力が 2.00 V であったとき、全反応の反応ギブズエネルギー ( $\Delta G$ ) [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] を求めよ。
- 4) 鉛蓄電池の起電力が、水の電気分解に要する理論電圧より高いにも関わらず、水の電気分解が起こりにくい理由を説明せよ。
- 5) 充電時に正極の副反応で発生した気体は、負極で吸収される。この反応を化学反応式で表せ。

【問2】次の文章を読み、設問1)から5)に答えよ。

湿式精錬では、酸化物や硫化物の鉱石を適当な溶媒で浸出し、浸出溶液から目的金属イオンあるいは不純物を沈殿として回収・除去する。この場合、浸出に必要な pH、あるいは浸出液から除去可能な不純物濃度などを、関係する化学反応の平衡値から予想することができる。たとえば、酸化物の溶解反応は、



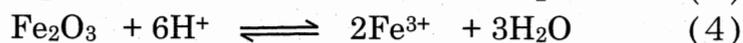
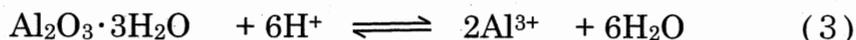
と書けるため、一定の濃度の酸溶液に酸化物  $\text{MO}_{z/2}$  を溶解すると、酸は消費され、浸出液中の  $\text{M}^{z+}$  濃度は上昇する。今、平衡に達するまで溶解が進行すると平衡定数  $K$  は活量を  $a$  として表すと、

$$K = \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{(a_{\text{H}^+})^z}$$

となり、上式から  $\log a_{\text{M}^{z+}} = \log K - z\text{pH}$  (2)

という関係式が成立する。

たとえば、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  の酸性溶液への溶解反応



について、298 K における  $\log a_{\text{M}^{z+}}$  と pH の関係を図1に示した。

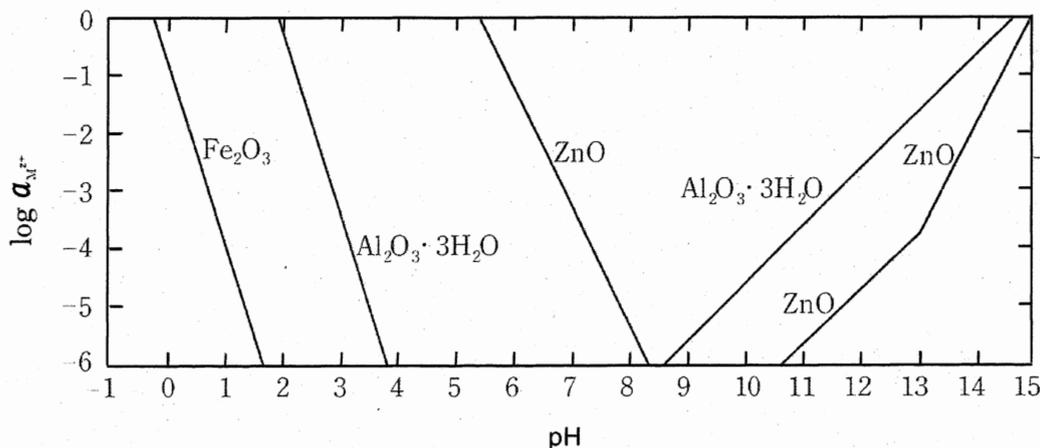
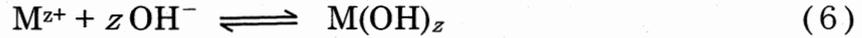


図1  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  の水溶液溶解平衡 (298 K)

この図から酸化物の浸出条件、あるいは目的酸化物のみを浸出する選択浸出の可否を直接知ることができる。

図1から、ZnOを完全に溶解し、 $a_{M^{z+}}=1$ の溶液を得るためには、浸出液のpHを常に ウ 以下にする必要があることがわかる。また、 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  は酸にもアルカリにも溶解するが、アルミニウム精錬では、アルカリ溶液を用いて浸出する。

浸出液中の目的金属イオンまたは不純物イオンを、水酸化物として沈殿させて回収あるいは除去することができる。この反応は、



で表される。この反応の平衡定数の逆数

$$K^{-1} = a_{M^{z+}} \cdot (a_{OH^-})^z \quad (7)$$

を エ と呼ぶ。

図2にいくつかの水酸化物について298 Kにおける  $\log a_{M^{z+}}$  と pH の関係を示した。この図により、目的金属を水酸化物として沈殿させるために必要な pH や、溶液の pH を決めた場合に、金属イオンの除去限界濃度を知ることができる。

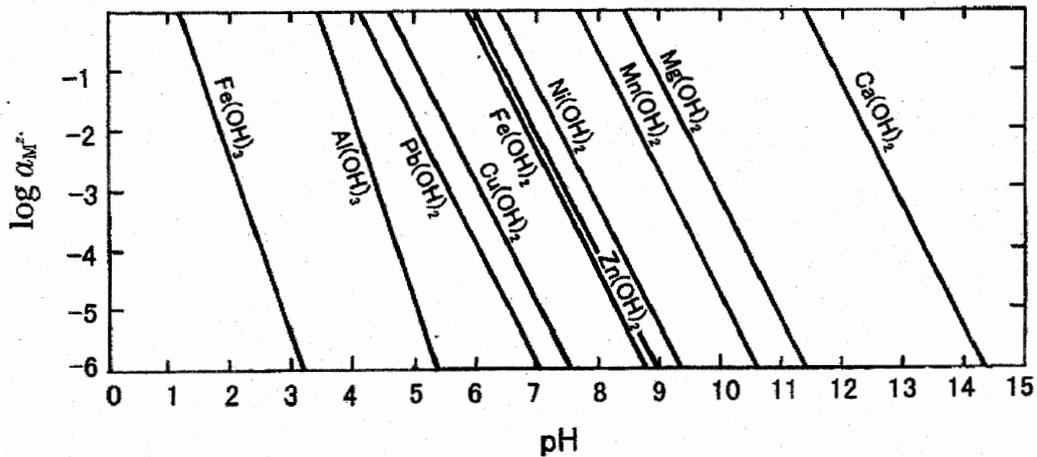


図2 金属水酸化物の水溶液溶解平衡 (298 K)

- 1) (1)式の ア , イ に当てはまる適切な化学式をそれぞれ書け。
- 2)  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$  が、アルカリ領域で溶解する反応式をそれぞれ書け。
- 3) ウ に当てはまる数値を書け。また、下線部について、アルカリ溶液を用いて浸出する理由を述べよ。
- 4) エ に当てはまる語句を書き、エ と沈殿との関係について知るところを述べよ。
- 5) Ca, Mg, Mn, Ni, Zn, Fe, Cu, Pb および Al が含まれる溶液から Fe を除去する方法について図2を使って説明せよ。