

6.18 溶解平衡において、固体の化学ポテンシャル $\mu^{\ominus,S}$ と溶質の化学ポテンシャル $\mu^{\ominus,L}$ は等しい。ここで溶液は理想溶液であることから、溶質を溶媒と見直すことができる。初めに T_m で溶質(固体)とその純液体が平衡にあり、 T_m から温度を下げたとき、(溶質を見直し→)溶媒のモル分率 x を減少することにより平衡になったとすると、平衡条件は次のように表される。

$$\left(\frac{\partial \mu^{*,S}}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu^{*,L}}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial(RT \ln x)}{\partial x}\right)_{P,T} dx \quad (3)$$

式(3)を変形して

$$-\bar{S}^{\ominus,S} dT = -\bar{S}^{\ominus,L} dT + RT d(\ln x) \quad (\because \text{式(6.23)}) \quad (4)$$

$$RT d(\ln x) = \Delta_{\text{fus}} \bar{S}^{\ominus} dT = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{T_m} dT \quad (\because \text{式(6.14)}) \quad (5)$$

となる。式(5)を積分すると

$$\int_{\ln 1}^{\ln X} d(\ln x) = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \int_{T_m}^T \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \int_{1/T_m}^{1/T} d(1/T) \quad (6)$$

となるので、式(1)が得られる。

ナフタレンのデータを式(1)に入れて計算すると

$$\frac{19290 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{353.2 \text{ K}} - \frac{1}{298.2 \text{ K}} \right) = 2.303 \log X$$

$$X = 0.298$$

となる。ちなみに、各溶媒に対するナフタレンの溶解度 X の実測値は、ベンゼン：0.296、トルエン：0.286、アセトン：0.224、ヘキサン：0.125 である。ベンゼンの値が計算値に近いことから、ナフタレンとベンゼンの混合溶液はほぼ理想溶液として振る舞うことを示している。

$x = 1$ ($x_A \ll 1$) のとき、式(1)は凝固点降下の式としてとらえてもよい。したがって $x = 1$ のとき、 $T_m - T = \Delta T_m$ (凝固点降下)、 $T_m T \approx T_m^2$ として、式(1)の左辺に代入すると

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \frac{T - T_m}{T_m T} \approx -\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus} \Delta T_m}{RT_m^2} \quad (7)$$

また、式(1)の右辺は式(6.40)と式(6.41)により

$$\ln(1 - x_A) \approx -x_A \approx -\frac{m_A M}{1000 \text{ g kg}^{-1}} \quad (8)$$

となり、式(7)と式(8)より式(2)が得られる。このように理想溶液は、相互溶解度も、凝固点降下も同じように考えることができる。

6.19 AB の分析濃度を c_0 とすると $c_A^- = c_B^+ = \alpha c_0$ 、 $c_{AB} = (1 - \alpha) c_0$ となる。したがって、浸透圧に関与する溶質の全濃度は $c_A^- + c_B^+ + c_{AB} = (1 + \alpha) c_0 = i c_0$ となる。ここで、 i ($\equiv 1 + \alpha$) をファント・ホッフ係数という。この条件での浸透圧は $\Pi \approx i c_0 RT$ となるから、既知濃度の浸透圧を測定すれば、 i を求めることができる。さらに $\alpha = i - 1$ より α を求めることができる。

第7章

7.6 1) $\Delta G^{\ominus} < 0$ (塩化水素の解離), 2) $\Delta G^{\ominus} > 0$ (酢酸の解離), 3) $\Delta G^{\ominus} < 0$ (呼吸あるいは燃焼), 4) $\Delta G^{\ominus} < 0$ (燃焼あるいは燃料電池), 5) $\Delta G^{\oplus} < 0$ (呼吸鎖), 6) $\Delta G^{\oplus} < 0$ (ATP の加水分解), 7) $\Delta G^{\oplus} > 0$ (NADPH の酸化の逆反応), ただし、 $\text{NADP}^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2h\nu \longrightarrow \text{NADPH}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq})$ とすれば、 ν によっては光合成を表すことになり $\Delta G^{\ominus} < 0$ となる。

7.7 式(7.16)で $\mu^\ominus \equiv \Delta_f G^\ominus$ であることを考慮し、

$$\Delta_r G^\ominus = (3/2)\Delta_f G^\ominus_{\text{H}_2(\text{g})} + (1/2)\Delta_f G^\ominus_{\text{N}_2(\text{g})} - \Delta_f G^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} = 0 + 0 - (-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}) = 16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

式(7.19)より

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{16450 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right) = 1.31 \times 10^{-3}$$

$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ と書くとき、物質量が2倍になるので $\Delta_r G^\ominus_2 = 2\Delta_r G^\ominus = 32.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる(ただしこれは NH_3 ではなく N_2 の1 molあたりの値となる)。また、

$$K_{p,2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus_2}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{2\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)^2 = (K_p)^2 = 1.72 \times 10^{-6}$$

となり、 K_p は化学反応式に依存する。

7.8 $T\Delta_r S = \Delta_r H - \Delta_r G > 0$ ($\because \Delta_r H > 0, \Delta_r G < 0$)

例としては、融解、蒸発、尿素や NH_4NO_3 の溶解など。

7.9 $K = \exp\left(-\frac{\Delta_f G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-1700 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right) = 0.50$

題意により

$$f = \frac{c_{\text{F6P}}}{c_{\text{G6P}} + c_{\text{F6P}}} = \frac{c_{\text{F6P}}/c_{\text{G6P}}}{1 + c_{\text{F6P}}/c_{\text{G6P}}} = \frac{K}{1+K} \quad (\because K = \frac{c_{\text{F6P}}}{c_{\text{G6P}}})$$

$$= 0.5/(1+0.5) = 0.33$$

7.10 $\Delta_r G^\ominus$ は(P と) T の関数であるので、 K の温度依存性を議論する場合、 $\Delta_r G^\ominus$ を定数とおくことはできない。式(7.40)に示すように $\Delta_r G^\ominus/T$ の T 依存性は $\Delta_r H^\ominus$ の関数となるから、ある T_1 における K_1 だけから K_2 を予測することはできない。図7.5のように実験的に $\Delta_r H^\ominus$ を求め、式(7.40)(あるいは狭い温度範囲であれば、式(7.41))を用いることにより、 K_2 を求めることができる。

7.11 平衡は速度論的に決定されるものではなく、(ギブズ)エネルギー的に決まる(T, P 一定のとき、 $\Delta_r G = 0, v = 0$)。したがって“平衡”に“動的”という修飾語を付けるのは好ましくない。一方、定常は非平衡状態の1つで、反応中間体の時間変化がなく、変化速度が一定の場合をさす($\Delta_r G < 0, v = \text{一定} \neq 0$)。生命は定常状態に近い。この定常的な状態を、“動的平衡”という紛らわしい表現で置き換えることも好ましくない。

7.12 熱力学的平衡定数、圧平衡定数、モル分率平衡定数、および溶質の濃度平衡定数の場合、式(7.42)より、 $\ln K$ と $1/T$ のプロットの傾きから $\Delta_r H^\ominus$ を求めることができる。気体の濃度平衡定数の場合、式(7.43)により、 $\ln K$ と $1/T$ のプロットの傾きから $\Delta_r U^\ominus$ を求めることができる。

7.13 298 Kにおける $\ln K_p$ vs. $1/T$ プロットの接線を引き、例えば $1/T_1 = (2/1000) \text{ K}^{-1}$ と $1/T_2 = (10/1000) \text{ K}^{-1}$ における縦軸の差 $\Delta(\ln K_p) = 44.5$ と読み取り、式(7.40)に代入して

$$\Delta_r H^\ominus = -R \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial(1/T)} \right)_P = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \frac{44.5}{(8/1000) \text{ K}^{-1}} \times \frac{1}{1000} = -46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られる。一方、式(3.32)と巻末表より

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} - [(1/2)\Delta_f H^\ominus_{\text{N}_2(\text{g})} + (3/2)\Delta_f H^\ominus_{\text{H}_2(\text{g})}] = \Delta_f H^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られ、実験値とよく一致する。

また、298 Kにおける $\ln K_p = 6.6$ を式(7.19)に代入して、

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times 6.6 = -16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られる。一方、式(5.3)と巻末表より

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f G^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} = -16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり、これもよく一致する。

さらに、式(7.20)に $\Delta_r G^\ominus$ と $\Delta_r H^\ominus$ を代入して

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T} = \frac{[-46.2 - (-16.4)] \text{ kJ mol}^{-1}}{297 \text{ K}} \times 1000 = -99.381 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

と得られる。一方、式(4.64)と巻末表より

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= \Delta \bar{S}^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} - \left[(1/2) \Delta \bar{S}^\ominus_{\text{N}_2(\text{g})} + (3/2) \Delta \bar{S}^\ominus_{\text{H}_2(\text{g})} \right] = (192.45 - 191.61/2 - 130.684 \times (3/2)) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -99.381 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

となり、これもよく一致する。

演習問題 3.30 にあるキルヒホッフの法則により

$$\begin{aligned} \Delta_r \bar{C}_P &= \bar{C}_{P_{\text{NH}_3}} - \left[(1/2) \bar{C}_{P_{\text{N}_2}} + (3/2) \bar{C}_{P_{\text{H}_2}} \right] = (35.06 - 29.125/2 - 28.814 \times (3/2)) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -22.7235 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus_{500} &= \Delta_r H^\ominus_{297} + [(500 - 297) \text{ K}] \Delta_r \bar{C}_P = -46.2 \text{ kJ mol}^{-1} + (203 \text{ K}) \times (-22.7235 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) / 1000 \\ &= -50.79 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

と得られる。グラフより、 $\Delta_r H^\ominus_{500} = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$ と読み取れ、よく一致している。これらの結果は、化学平衡を表現する上で熱力学がいかに有用であることを明確に示している。

7.14

式(7.20)と式(7.19)より

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = (-113 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298 \text{ K}) \times (-146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / (1000 \text{ J/kJ}) = -69.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -RT \ln K_1 \end{aligned}$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{69500 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}\right) = 1.5 \times 10^{12}$$

と得られる。

$\Delta_r H^\ominus$ は温度に依存しないとするので、式(7.41)を用いて

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2}{K_1} &= -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \frac{K_2}{K_1} &= \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\right) = \exp\left(-\frac{(-113000 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)\right) = 0.23 \end{aligned}$$

$$K_2 = 3.4 \times 10^{11}$$

と得られる。発熱反応であるから、温度を上げることにより平衡定数は減少する。

※なお、狭い温度範囲では $\Delta_r S^\ominus$ は温度に依存しないと近似すれば、式(7.20)と式(7.19)を用いて、同じ結論が得られる(しかし、実際には物質の S は温度とともに上昇するので、 $\Delta_r S^\ominus$ は温度の関数である)。

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T_2 \Delta_r S^\ominus = (-113 \text{ kJ mol}^{-1}) - (308 \text{ K}) \times (-146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / (1000 \text{ J/kJ}) = -68.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -RT \ln K_2 \end{aligned}$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{(68032 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (308 \text{ K})}\right) = 3.4 \times 10^{11}$$

7.15

この反応では、式(7.47)で反応に関与するプロトン数は $m = -1$ となるから

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\oplus &= \Delta_r G^\ominus + 16.121 m RT = (9.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 16.121 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) / (1000 \text{ J/kJ}^{-1}) \\ &= -30.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

と得られ、下り坂反応となる。つまり、pH=0からpH=7に変化することにより、反応生成物であるH⁺が減少し、平衡は生成物側に傾く。ピロリン酸など、通常のリン酸化合物のリン酸無水物結合の加水分解の $\Delta_r G^\ominus$ は -12 kJ mol^{-1} 程度であるのに対して、ATPの加水分解の $\Delta_r G^\ominus$ は負に大きい。このことから生化学領域では、ATPのリン酸無水物結合を高エネルギーリン酸結合(high-energy phosphate bond)とよぶ。しかし、題意のとおり、あくまで中性では大きな下り坂反応となるだけで、酸性では上り坂反応であることに留意されたい。

7.16

以下の化学反応を考える。 $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_P P + \nu_Q Q$ 。ここで ν_X は化学種Xの反応量論係数である。反応開始前の物質量を $n_{X,0}$ とすると、反応進行度 ξ での各物質の物質量は、

$$n_A = n_{A,0} - \nu_A \xi, \quad n_B = n_{B,0} - \nu_B \xi, \quad n_P = n_{P,0} + \nu_P \xi, \quad n_Q = n_{Q,0} + \nu_Q \xi \text{ となり、微小量は}$$

$dn_A = -\nu_A d\xi$, $dn_B = -\nu_B d\xi$, $dn_P = \nu_P d\xi$, $dn_Q = \nu_Q d\xi$ となるので、系のギブズエネルギーの微小変化は $(dG)_{T,P}$

$$= (\nu_P \mu_P + \nu_Q \mu_Q - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) d\xi \text{ となる (ここで、} \mu_X \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_X} \right)_{T,P,n_i(i \neq X)} \text{)}.$$

これを化学平衡の定義(式(7.18))に代入して、

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} \equiv \Delta_r G = \nu_P \mu_P + \nu_Q \mu_Q - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

となるが、熱力学的な安定性の概念から、反応進行度 ξ の変化について極小でなくてはならない。すなわち、

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{d\Delta_r G}{d\xi} \right)_{T,P} = \frac{\partial}{\partial \xi} (\nu_P \mu_P + \nu_Q \mu_Q - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) > 0$$

でなくてはならない。

1) 定圧で温度を上げたときに反応がどちらに動くかは、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G}$ で示される。平衡のまま移動していく

ので $\Delta_r G=0$ の拘束条件がつく。圧力一定で、ヤコビアンの方法を使って、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(T, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(\xi, T)} \frac{\partial(\xi, T)}{\partial(T, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\Delta_r G, \xi)}{\partial(T, \xi)} (-1) \frac{\partial(\xi, T)}{\partial(\Delta_r G, T)} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S = \frac{G-H}{T}$ より、 $\Delta_r G=0$ を考慮すると、 $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T}$ となる。したがって、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

と得られる。また、安定性より $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T} > 0$ となる。吸熱反応であれば、 $\partial H / \partial \xi > 0$ なので、

$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} > 0$ 。すなわち、温度上昇とともに反応進行度が増加する方向に平衡が移動する。発熱反応で

あれば、 $\partial H / \partial \xi < 0$ なので、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} < 0$ 。すなわち、温度上昇とともに反応進行度が減少する方向に

平衡が移動する。

2) 温度一定で圧力を上昇させたときに反応がどちらに動くかは、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_{T,\Delta_r G}$ で示される。このときも平衡の

まま移動していくので $\Delta_r G=0$ の拘束条件がつく。温度一定で、ヤコビアンの方法を使って、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T,\Delta G} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(P, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(\xi, P)} \frac{\partial(\xi, P)}{\partial(P, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\Delta_r G, \xi)}{\partial(P, \xi)} (-1) \frac{\partial(\xi, P)}{\partial(\Delta_r G, P)} = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_{T, \xi} / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{P, T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ より, } \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_{T, \xi} = \Delta_r V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P, T} \text{ で反応による体積変化となる.}$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{P, \Delta G} = -\Delta_r V / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{P, T}$$

また、安定性より $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{P, T} > 0$ となる。反応物から生成物に体積が増加する反応であれば、 $\Delta_r V > 0$ なる

ので、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, \Delta G} < 0$ 。すなわち、圧力上昇とともに反応進行度が減少する方向に平衡が移動する。反応

物から生成物に体積が減少する反応であれば、 $\Delta_r V < 0$ なので、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, \Delta G} > 0$ 。すなわち、圧力上昇と

ともに反応進行度が増加する方向に平衡が移動する。

第8章

8.7

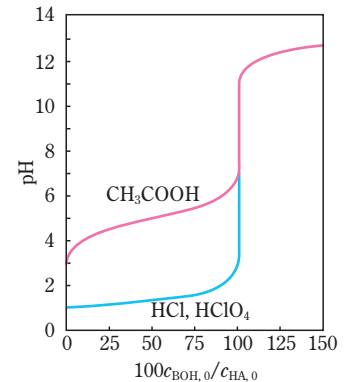
$pK_a(\text{HClO}_4) < pK_a(\text{HCl}) < pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$ だから、塩酸および過塩素酸水溶液は $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ および $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ の反応がほぼ完結している。したがって、これら強酸の水溶液の中和反応は $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ で、これを書き換えると $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ となる。また(定圧における)中和熱は、標準反応エンタルピーに等しいから、

$$\begin{aligned} \bar{q}_p &= \Delta_r H^\ominus = H_f(\text{H}_2\text{O}(l)) - H_f(\text{H}^+(\text{aq})) - H_f(\text{OH}^-(\text{aq})) \\ &= [-285.83 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 - (-229.99)] \text{ kJ mol}^{-1} = -55.84 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。

一方、上記の理由から、塩酸および過塩素酸水溶液の強塩基による滴定曲線は同じになり、 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ の2つの緩衝能とそ

の間の pH 飛躍からなる。また、酢酸水溶液の強塩基による滴定曲線は右図の赤線のようになり、 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ と $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ の2つの緩衝能とその間の pH 飛躍からなる。



8.8

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= (\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus) / T \\ &= ((55.9 - 79.9) \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1000 \text{ J kJ}^{-1}) / (298 \text{ K}) \\ &= -80.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

生成するイオンの溶媒和のために、多数の水分子が秩序化されるため、エントロピーが減少する。

8.9

(定圧における)中和熱は、標準反応エンタルピーに等しい($q_p = \Delta_r H^\ominus$)から、次のように得られる。

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta H_f^\ominus(\text{H}^+(\text{aq})) - \Delta H_f^\ominus(\text{OH}^-(\text{aq})) \\ &= [-285.83 - 0 - (229.99)] \text{ kJ mol}^{-1} = -55.84 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

水の自己解離は $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{OH}^-(\text{aq})$ の中和の逆反応であるから、その標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^\ominus = 55.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。これを考慮して、式(7.41)に代入すると