

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

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

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

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。

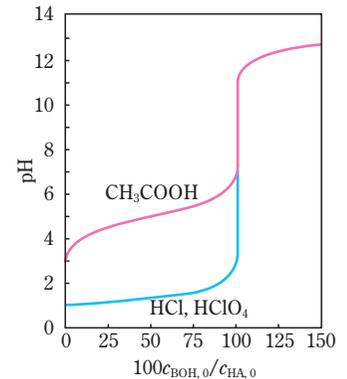
第8章

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 $\Delta_r S^\ominus = (\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus) / T$

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

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

$$-\log \frac{K_w(T)}{K_w(25^\circ\text{C})} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}} \right) = \frac{55840\text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times (8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

$$\text{p}K_w(T) = \text{p}K_w(25^\circ\text{C}) + (2916.3\text{ K}) \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

と得られる。 $T=278\text{ K}(5^\circ\text{C})$ では $\text{p}K_w=14.7$ ， $T=313\text{ K}(40^\circ\text{C})$ では $\text{p}K_w=13.5$ となる。

※ちなみに、純水の pH は $\text{p}K_w/2$ であるから、5、25 および 40 °C における純水の pH は、それぞれ 7.35、7.00 および 6.75 となる。

8.10 水の自己解離を無視すれば、 $\alpha_{\text{HA}} = c_0(1-\alpha)$ ， $c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} = c_0\alpha$ となり、

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} c^\ominus} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)c^\ominus} = (c_0/c^\ominus)\alpha^2$$

したがって、 $\alpha = \sqrt{K_a c^\ominus / c_0} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5}) / (0.1)} = 0.0132$ ， また $\text{pH} = -\log(c_{\text{H}^+}/c^\ominus) = -\log(0.00132) = 2.9$

※なお、 $c_0(1-\alpha) \approx c_0$ という近似を使わない場合は、 $c_0\alpha = x$ ， $K_a c^\ominus = K$ とおき、

2次方程式 $x^2 + Kx - Kc_0 = 0$ の解として、 $x = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 - 4Kc^\ominus}}{2}$ を得る。 $x > 0$ より

$$x = \frac{-K + \sqrt{K^2 - 4Kc^\ominus}}{2} = \frac{-1.75 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})^2 - 4 \times (1.75 \times 10^{-6})}}{2} \text{ mol dm}^{-3} = 1.31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

となり、上の近似計算が妥当であることがわかる。

8.11 加えた酢酸の分析濃度は $c_{\text{HA},0} = 0.10\text{ mol dm}^{-3}$ ， 酢酸ナトリウムの分析濃度は $c_{\text{BA},0} = 0.05\text{ mol dm}^{-3}$ である。ヘンダーソン-ハッセルバルヒの近似式に代入して

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{c_{\text{BA},0}}{c_{\text{HA},0}} \right) = 4.76 + \log \left(\frac{0.05}{0.10} \right) = 4.46$$

を得る。ここで、酢酸イオンだけ活量として取り扱おうと、ヘンダーソン-ハッセルバルヒの近似式(式(8.38))は次のように変形できる。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{\gamma_{\text{A}^-} c_{\text{BA},0}}{c_{\text{HA},0}} \right) = \text{p}K_a + \log \gamma_{\text{A}^-} + \log \left(\frac{c_{\text{BA},0}}{c_{\text{HA},0}} \right)$$

この緩衝液のイオン強度は式(5.101)より

$$I = \frac{1}{2} \left((z_{\text{B}^-})^2 c_{\text{B}^-} + (z_{\text{A}^-})^2 c_{\text{A}^-} \right) = \frac{1}{2} (1^2 \times 0.05\text{ mol dm}^{-3} + (-1)^2 \times 0.05\text{ mol dm}^{-3}) = 0.05\text{ mol dm}^{-3}$$

となる。これを式(5.104)に代入して

$$\log \gamma_{\text{A}^-} = -\frac{A(z_{\text{A}^-})^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/m^\ominus}} = -\frac{(0.509\text{ mol}^{-1/2}\text{ dm}^{3/2}) \times \sqrt{0.05\text{ mol}^{1/2}\text{ dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{0.05}} = -0.093$$

となる。つまり、酢酸イオンが静電相互により安定化され、その活量が減少するため、pHは0.09程度減少することが予測される。

第9章

9.6 ヒドロキシ基が結合しているCもアルデヒド基のCも炭素数は変化しない。つまりこの反応は酸化還元反応ではない。

9.7 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ のCの酸化数は左から-3, 0, +3, $\text{CH}_3\text{COCO}\text{OH}$ のCの酸化数は左から-3, +2, +3となる。乳酸からピルビン酸への酸化は2電子反応である。同時に2つの H^+ が移動する。