

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

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

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。

9.8

酸素還元反応は

$$\Delta_r G^\ominus_{O_2} = 2\Delta_r G^\ominus_{H_2O} - \Delta_r G^\ominus_{O_2} - 4\Delta_r G^\ominus_{H^+} = 2\Delta_r G^\ominus_{H_2O} = -237.13 \times 2 \text{ kJ mol}^{-1} = -474.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\ominus_{O_2} = -\frac{\Delta_r G^\ominus_{O_2}}{nF} = -\frac{474.26 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}}{4 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.23 \text{ V}$$

一方、 $2H^+/H_2$ の標準酸化還元電位は $\Delta_r G^\ominus_{H_2} = 0$ 。したがって、標準起電力は

$$E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus_{O_2} - E^\ominus_{H_2} = 1.23 \text{ V.}$$

※ちなみに、 $O_2/2H_2O$ と $2H^+/H_2$ の条件標準酸化還元電位はpHとともに負側にシフトするが、ともに電子数とプロトン数が等しいので、その変化量は同じであるため、標準起電力はpHに依存しない。

9.9

当量点までは、 $Ce(IV)(aq) + Fe(II)(aq) \rightarrow Ce(III)(aq) + Fe(III)(aq)$ の反応は完結すると考えると、溶液電位 E は $Fe(III)/(II)$ 対により決まる。したがって、 5 cm^3 滴下時点では

$$\begin{aligned} E_{Fe} &= E^\ominus_{Fe} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe(III)}}{c_{Fe(II)}} = E_{Fe} + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{n_{Fe(III)}}{n_{Fe(II)}} \\ &= 0.77 \text{ V} + (0.059 \text{ V}) \times \log \frac{(0.10 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.005 \text{ dm}^3)}{(0.010 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.200 \text{ dm}^3) - (0.10 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.005 \text{ dm}^3)} = 0.74 \text{ V} \end{aligned}$$

同様に、 10 cm^3 滴下時点では $E_{Fe} = 0.77 \text{ V} (E^\ominus_{Fe})$ となる。

一方、 20.00 cm^3 滴下時点は当量点($c_{Fe(II)} = c_{Ce(IV)}$, $c_{Fe(III)} = c_{Ce(III)}$)である。このとき溶液の溶液電位 E は E_{Fe}

だけでなく、 $Ce(III)/(IV)$ 対により決まる $E_{Ce} = E^\ominus_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ce(IV)}}{c_{Ce(III)}}$ にも等しい。したがって

$$2E = E_{Fe} + E_{Ce} = E^\ominus_{Fe} + E^\ominus_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ce(III)}c_{Ce(IV)}}{c_{Fe(II)}c_{Ce(III)}} = E^\ominus_{Fe} + E^\ominus_{Ce}$$

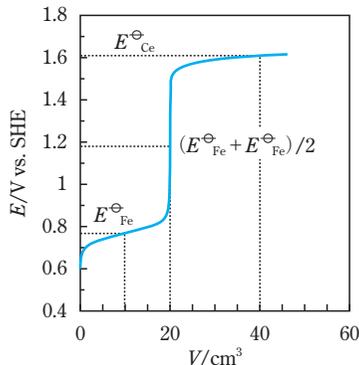
となり、 $E = \frac{E^\ominus_{Fe} + E^\ominus_{Ce}}{2} = (0.77 + 1.61) \text{ V} = 1.19 \text{ V}$ となる。

30.00 cm^3 滴下時点では $Ce(IV)/(III)$ 対により決まり、

$$\begin{aligned} E_{Ce} &= E^\ominus_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{n_{Ce(IV)}}{n_{Ce(III)}} \\ &= 1.61 \text{ V} + (0.059 \text{ V}) \times \log \frac{(0.10 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.30 \text{ dm}^3) - (0.010 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.200 \text{ dm}^3)}{(0.010 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.200 \text{ dm}^3)} = 1.592 \text{ V} \end{aligned}$$

となる。

滴定曲線は図のようになる。当量点までは $Fe(III)/(II)$ の酸化還元緩衝能があり、当量点以後は $Ce(IV)/(III)$ の酸化還元緩衝能がみられる。当量点における電位飛躍とは、2つの緩衝能への移行を表している。



9.10 ネルンスト式により L 側の平衡電位は $a_{\text{Cu}} = 1$ である (5.9 節) ことに留意すると

$$E_L = E^\ominus_L + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{c_{\text{Cu}^{2+}} / c^\ominus}{a_{\text{Cu}}} \right) = 0.337 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \times \log(0.01) = 0.278 \text{ V}$$

また、R 側の平衡電位は

$$E_R = E^\ominus_R + \frac{RT}{F} \ln \left(c_{\text{Fe}^{3+}} / c_{\text{Fe}^{2+}} \right) = 0.771 \text{ V} + (0.059 \text{ V}) \log(0.10/0.02) = 0.812 \text{ V}$$

となる。ここで、L の反応を逆反応にし、R の反応を 2 倍の分子数とすれば、全反応は



となる。したがって、全反応 (1) のギブズエネルギーは

$$\Delta_r G = 2\Delta_{r,R} \vec{G} - \Delta_{r,L} \vec{G} = -2F(E_R - E_L) = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times [(0.812 - 0.278) \text{ V}] / 1000 = -103 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり自発的に進行する。つまり L 側から R 側へ電子が流れる。このとき L 側が陽極(負極)となり、R 側

は陰極(正極)となる。起電力 E_{cell} は $(0.812 - 0.278) \text{ V} = 0.534 \text{ V}$ 。一方、標準起電力は

$$E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus_L - E^\ominus_R = (0.771 - 0.337) \text{ V} = 0.434 \text{ V}$$

で、反応 (1) の標準反応ギブズエネルギーは

$$\Delta_r G^\ominus = -nF\Delta E^\ominus = -2F(E^\ominus_R - E^\ominus_L) = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.434 \text{ V}) = -83748 \text{ J mol}^{-1}$$

と与えられる。したがって、その平衡定数は

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \right) = \exp \left(\frac{83748 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \right) = 4.78 \times 10^{14}$$

と得られる。このような大きな平衡定数は化学分析では測定しきれないが、電池を組むことができるならば、その起電力から容易に測定できる。

9.11 電気泳動では、カチオンは陰極へ移動し、アニオンは陽極へ移動する(実際、ファラデーは、anode(陽極)に向かって移動するイオンを anion, cathode(陰極)に向かって移動するイオンを cation と名付けた)。高校の教科書などで、移動と電解を同じように扱い、カチオンが陰極で還元されるといった記述がみられる。しかし、電気泳動による移動の方向と電解の方向は無関係である。実際、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ は陰極で還元され $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ となる。 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ は陽極で酸化され $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ となる。当然、中性分子も酸化や還元される。

9.12 問 1
$$\frac{100 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \cdot 4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \cdot 1000 \frac{\text{cal}}{\text{kcal}}}{60 \frac{\text{h}}{\text{min}} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{s}}} = 116 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 116 \text{ W}$$

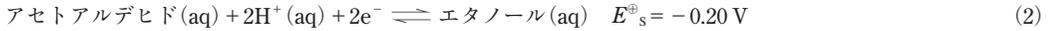
問 2
$$\frac{116 \text{ W}}{0.2 \text{ V}} \times \frac{1}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0.006 \text{ mol s}^{-1}$$

問 3
$$\frac{\left(116 \frac{\text{J}}{\text{s}}\right) \times \left(60 \times 60 \times 24 \frac{\text{s}}{\text{d}}\right)}{0.4} = \frac{\left(2828 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \times \left(1000 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}\right) \times x \times \left(1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}}\right)}{180 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad x = 0.64 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

9.13 $\Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus_{\text{cell}}$ を T で微分すると、 $\frac{d\Delta_r G^\ominus}{dT} = -\Delta_r S^\ominus = -nF \frac{dE^\ominus_{\text{cell}}}{dT}$ となることから、 E^\ominus_{cell} の温度依存性の係数に nF をかければ $\Delta_r S^\ominus$ を求めることができる。また、 E^\ominus_{cell} から標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus$ を求めることができるので、 $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus = -nFE^\ominus_{\text{cell}} + nFT \frac{dE^\ominus_{\text{cell}}}{dT}$ より、 $\Delta_r H^\ominus$ を求めることができる。

9.14 $\text{NAD}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH} \quad E_{\text{NAD}}^{\ominus} = -0.32 \text{ V}$ (1)

より, $\Delta_r \bar{G}_{\text{NAD}}^{\ominus} = nFE_{\text{NAD}}^{\ominus} = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (-0.32 \text{ V}) / 1000 = 61.7 \text{ kJ mol}^{-1}$



より, $\Delta_r \bar{G}_{\text{S}}^{\ominus} = -nFE_{\text{S}}^{\ominus} = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (-0.20 \text{ V}) / 1000 = 38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

酵素名が指す反応は, アルデヒド生成だから(2)の逆反応となる. したがって, 全反応の標準ギブズエネルギーは

$$\Delta_r \bar{G}^{\ominus} = \Delta_r \bar{G}_{\text{NAD}}^{\ominus} - \Delta_r \bar{G}_{\text{S}}^{\ominus} = (61.7 - 38.6) \text{ kJ mol}^{-1} = 23.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

であり, 上り坂反応である.

反応(1),(2)ともに反応物として H⁺が関与するので, ある pH における条件標準ギブズエネルギーは,

(1)の場合, $m_1 = 1$ だから $\Delta_r \bar{G}_{\text{NAD,pH}}^{\ominus} = \Delta_r \bar{G}_{\text{NAD}}^{\ominus} - RT \ln(a_{\text{H}^+} / 10^{-7}) = \Delta_r \bar{G}_{\text{NAD}}^{\ominus} + 2.303RT(\text{pH} - 7)$

(2)の場合, $m_2 = 2$ だから $\Delta_r \bar{G}_{\text{S,pH}}^{\ominus} = \Delta_r \bar{G}_{\text{S}}^{\ominus} - 2RT \ln(a_{\text{H}^+} / 10^{-7}) = \Delta_r \bar{G}_{\text{S}}^{\ominus} + 2 \times 2.303RT(\text{pH} - 7)$

となる. 全反応の標準反応ギブズエネルギーがゼロになる pH における条件標準反応ギブズエネルギーは,

$$0 = \Delta_r \bar{G}^{\ominus} = \Delta_r \bar{G}_{\text{NAD,pH}}^{\ominus} - \Delta_r \bar{G}_{\text{S,pH}}^{\ominus} = \Delta_r \bar{G}_{\text{NAD}}^{\ominus} - \Delta_r \bar{G}_{\text{S}}^{\ominus} + 2.303RT(m_1 - m_2)(\text{pH} - 7)$$

$$23.1 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000 = 2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (\text{pH} - 7)$$

となり, pH = 11.0(ただし, この pH で酵素は失活しており, 触媒として機能しない).

9.15 問1 式(3b)の反応は, 式(3)の反応において逆反応になっていることと, 各半電池反応の標準反応ギブズエネルギーは $\Delta_r \bar{G}^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$ で表されることに留意して,

$$\begin{aligned} \Delta_r \bar{G}_3^{\ominus} &= \Delta_r \bar{G}_{3a}^{\ominus} + \Delta_r \bar{G}_{3b}^{\ominus} = -nF(E_{3a}^{\ominus} - E_{3b}^{\ominus}) = -2 \times \left(96485 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \times (-0.19 \text{ V} + 0.32 \text{ V}) \times \left(\frac{1}{1000} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right) \\ &= -25 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

と得られ, $\Delta_r \bar{G}_3^{\ominus} < 0$ であるから自発的に進行する.

問2 式(4)の反応の分子数は式(2), 式(3)のそれぞれの2倍であることに留意すると,

$$-2\Delta_r \bar{G}_2^{\ominus} / (\Delta_r \bar{G}_1^{\ominus} + 2\Delta_r \bar{G}_3^{\ominus}) \times 100 = ((2 \times 30 \text{ kJ mol}^{-1}) / ((146 + 2 \times 25) \text{ kJ mol}^{-1})) \times 100 = 30.6 \%$$

問3 標準反応ギブズエネルギーと標準モル生成ギブズエネルギー, および標準反応エンタルピーと標準モル生成エンタルピーの関係はそれぞれ式(5.3)および式(3.33)で与えられる. これに代入すると

$$\Delta_r \bar{G}^{\ominus} = [6 \times (-386 - 237) - (-917)] \text{ kJ mol}^{-1} = -2821 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r \bar{H}^{\ominus} = [6 \times (-413 - 286) - (-1264)] \text{ kJ mol}^{-1} = -2930 \text{ kJ mol}^{-1}$$

よって, 取り出しうる最大エネルギーは $-\Delta_r \bar{G}^{\ominus} = 2821 \text{ kJ mol}^{-1}$. また $-\Delta_r \bar{H}^{\ominus} < 0$ であるので発熱反応となる.

問4 体温を上げる役割をする. 具体的には褐色脂肪細胞の脱共役タンパク質(uncoupler protein, UCP)により, 式(5)と式(2)の反応が共役しなくなることにより, 式(5)の反応熱が体温上昇に寄与する.

9.16 式(9.53)に従い, ガラス膜電位は $\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{out}}}{a_{\text{H}^+, \text{in}}}$ となり, $a_{\text{H}^+, \text{in}}$ は一定である. したがって

$$\begin{aligned} \Delta\Delta\phi &= \Delta\phi_{\text{pH4}} - \Delta\phi_{\text{pH7}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{pH4}}}{a_{\text{H}^+, \text{pH7}}} = -2.303 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{pH4}}}{a_{\text{H}^+, \text{pH7}}} \\ &= -2.303 \times \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (293.15 \text{ K})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times (4.0 - 7.0) = 0.175 \text{ V} \end{aligned}$$