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

$$\mathrm{p}K_w(T)=\mathrm{p}K_w(25\,°\mathrm{C})+(2916.3\,\mathrm{K})\times\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298\,\mathrm{K}}\right)$$

と得られる．$T=278\,\mathrm{K}(5\,°\mathrm{C})$ では $\mathrm{p}K_W=14.7$，$T=313\,\mathrm{K}(40\,°\mathrm{C})$ では $\mathrm{p}K_W=13.5$ となる．

※ちなみに，純水の pH は $\mathrm{p}K_W/2$ 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，$\alpha_{HA}=c_0(1-\alpha)$，$c_{H^+}=c_{A^-}=c_0\alpha$ となり，

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

したがって，$\alpha\simeq\sqrt{K_ac^{\ominus}/c_0}=\sqrt{\left(1.75\times10^{-5}\right)/(0.1)}=0.0132$，また pH $\simeq-\log(c_{H^+}/c^{\ominus})=-\log(0.00132)=2.9$

※なお，$c_0(1-\alpha)\simeq c_0$ という近似を使わない場合は，$c_0\alpha=x$，$K_ac^{\ominus}=K$ とおき，

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

$$x=\frac{-K+\sqrt{K^2-4Kc^{\ominus}}}{2}=\frac{-1.75\times10^{-5}+\sqrt{\left(1.75\times10^{-5}\right)^2-4\times\left(1.75\times10^{-6}\right)}}{2}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}=1.31\times10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

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 $c_{HA,0}=0.10\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$，酢酸ナトリウムの分析濃度は $c_{BA,0}=0.05\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ 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

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

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．

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

この緩衝液のイオン強度は式(5.101)より

$$I=\frac{1}{2}\left((z_{B^+})^2c_{B^+}+(z_{A^-})^2c_{A^-}\right)=\frac{1}{2}(1^2\times0.05\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}+(-1)^2\times0.05\,\mathrm{mol\,dm^{-3}})=0.05\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

となる．これを式(5.104)に代入して

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

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 $CH_3CH(OH)COOH$ の C の酸化数は左から −3, 0, +3，$CH_3COCOOH$ 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

$$\Delta_r G^{\ominus}{}_{O_2} = 2\Delta_f G^{\ominus}{}_{H_2O} - \Delta_f G^{\ominus}{}_{O_2} - 4\Delta_f G^{\ominus}{}_{H^+} = 2\Delta_f G^{\ominus}{}_{H_2O} = -237.13 \times 2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} = -474.26\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

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

一方，$2H^+/H_2$ の標準酸化還元電位は $\Delta_f G^{\ominus}{}_{H_2} = 0$．したがって，標準起電力は

$E^{\ominus}{}_{cell} = E^{\ominus}{}_{O_2} - E^{\ominus}{}_{H_2} = 1.23\ \mathrm{V}$.

※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) ⟶ 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 cm³ 滴下時点では

$$E_{Fe} = E^{\ominus}{}_{Fe} + \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{Fe(III)}}{c_{Fe(II)}} = E_{Fe} + 2.303\frac{RT}{F}\log\frac{n_{Fe(III)}}{n_{Fe(II)}}$$

$$= 0.77\ \mathrm{V} + (0.059\ \mathrm{V}) \times \log\frac{(0.10\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \times (0.005\ \mathrm{dm^3})}{(0.010\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \times (0.200\ \mathrm{dm^3}) - (0.10\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \times (0.005\ \mathrm{dm^3})} = 0.74\ \mathrm{V}$$

同様に，10 cm³ 滴下時点では $E_{Fe} = 0.77\ \mathrm{V}\,(E^{\ominus}{}_{Fe})$ となる．

一方，20.00 cm³ 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，$E = \frac{E^{\ominus}{}_{Fe} + E^{\ominus}{}_{Ce}}{2} = (0.77 + 1.61)\mathrm{V} = 1.19\ \mathrm{V}$ となる．

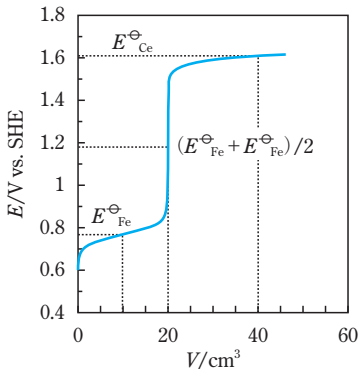
30.00 cm³ 滴下時点では Ce(IV)/(III) 対により決まり，

$$E_{Ce} = E^{\ominus}{}_{Ce} + \frac{RT}{F}\ln\frac{n_{Ce(IV)}}{n_{Ce(III)}}$$

$$= 1.61\ \mathrm{V} + (0.059\ \mathrm{V}) \times \log\frac{(0.10\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \times (0.30\ \mathrm{dm^3}) - (0.010\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \times (0.200\ \mathrm{dm^3})}{(0.010\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \times (0.200\ \mathrm{dm^3})} = 1.592\ \mathrm{V}$$

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 $a_{Cu}=1$ である(5.9節)ことに留意すると

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

また，R側の平衡電位は

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

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

$$2Fe^{3+} + Cu \longrightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+} \qquad (1)$$

となる．したがって，全反応(1)のギブズエネルギーは

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

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 $(0.812-0.278)\ \mathrm{V} = 0.534\ \mathrm{V}$．一方，標準起電力は

$$E^{\ominus}{}_{cell} = E^{\ominus}{}_L - E^{\ominus}{}_R = (0.771-0.337)\ \mathrm{V} = 0.434\ \mathrm{V}$$

で，反応(1)の標準反応ギブズエネルギーは

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

と与えられる．したがって，その平衡定数は

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{83748\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{(8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})\times(298\ \mathrm{K})}\right) = 4.78\times10^{14}$$

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がたいが，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，$Fe(CN)_6{}^{3-}$ は陰極で還元され $Fe(CN)_6{}^{4-}$ となる．$Ru(NH_3)_6{}^{2+}$ は陽極で酸化され $Ru(NH_3)_6{}^{3+}$ となる．当然，中性分子も酸化や還元される．

9.12 **問1**

$$\frac{100\ \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{h}}\ \ 4.184\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{cal}}\ \ 1000\ \frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{kcal}}}{60\ \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{min}}\ \ 60\ \frac{\mathrm{min}}{\mathrm{s}}} = 116\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}} = 116\ \mathrm{W}$$

問2

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

問3

$$\frac{\left(116\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}}\right)\times\left(60\ \times60\times24\ \frac{\mathrm{s}}{\mathrm{d}}\right)}{0.4} = \frac{\left(2828\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right)\times\left(1000\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kJ}}\right)\times x\ \times\left(1000\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{kg}}\right)}{180\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} \qquad x = 0.64\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{d}}$$

9.13 $\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}{}_{Cell}$ を T で微分すると，$\dfrac{d\Delta_r G^{\ominus}}{dT} = -\Delta_r S^{\ominus} = -nF\dfrac{dE^{\ominus}{}_{cell}}{dT}$ 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，$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T\Delta_r S^{\ominus} = -nFE^{\ominus}{}_{cell} + nFT\dfrac{dE^{\ominus}{}_{cell}}{dT}$ より，$\Delta_r H^{\ominus}$ を求めることができる．

9.14 $NAD^+(aq) + H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons NADH \quad E^{\oplus}_{NAD} = -0.32\ V$ (1)

より，$\Delta_r \vec{G}^{\oplus}_{NAD} = nFE^{\oplus}_{NAD} = -2\times(96485\ C\ mol^{-1})\times(-0.32\ V)/1000 = 61.7\ kJ\ mol^{-1}$

アセトアルデヒド(aq) + $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons$ エタノール(aq)　$E^{\oplus}_S = -0.20\ V$ (2)

より，$\Delta_r \vec{G}^{\oplus}_S = -nFE^{\oplus}_S = -2\times(96485\ C\ mol^{-1})\times(-0.20\ V)/1000 = 38.6\ kJ\ mol^{-1}$

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

$\Delta_r G^{\oplus} = \Delta_r \vec{G}^{\oplus}_{NAD} - \Delta_r \overleftarrow{G}^{\oplus}_S = (61.7 - 38.6)\ kJ\ mol^{-1} = 23.1\ kJ\ mol^{-1}$

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 $\Delta_r \vec{G}^{\ominus\prime}_{NAD,pH} = \Delta_r \vec{G}^{\oplus}_{NAD} - RT\ln(a_{H^+}/10^{-7}) = \Delta_r \vec{G}^{\oplus}_{NAD} + 2.303RT(pH-7)$

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

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，

$0 = \Delta_r G^{\ominus\prime} = \Delta_r \vec{G}^{\ominus\prime}_{NAD,pH} - \Delta_r \vec{G}^{\ominus\prime}_{S,pH} = \Delta_r \vec{G}^{\oplus}_{NAD} - \Delta_r \overleftarrow{G}^{\oplus}_S + 2.303RT(m_1 - m_2)(pH-7)$

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

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 $\Delta_r \vec{G}^{\ominus\prime} = -nFE^{\ominus}$ で表されることに留意して，

$$\Delta_r G^{\oplus}_3 = \Delta_r \vec{G}^{\oplus}_{3a} + \Delta_r \overleftarrow{G}^{\oplus}_{3b} = -nF\left(E^{\oplus}_{3a} - E^{\oplus}_{3b}\right) = -2\times\left(96485\frac{J}{mol}\right)\times(-0.19\ V + 0.32\ V)\times\left(\frac{1}{1000}\frac{kJ}{J}\right)$$

$$= -25\ kJ\ mol^{-1}$$

と得られ，$\Delta_r G^{\oplus}_3 < 0$ 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)のそれの 2 倍であることに留意すると，

$-2\Delta G^{\oplus}_2 / (\Delta \vec{G}^{\oplus}_1 + 2\Delta \vec{G}^{\oplus}_3 \times 100 = ((2\times 30\ kJ\ mol^{-1})/((146 + 2\times 25)\ kJ\ mol^{-1}))\times 100 = 30.6\ \%$

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

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

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

よって，取り出しうる最大エネルギーは $-\Delta_r G^{\ominus} = 2821\ kJ\ mol^{-1}$．また $-\Delta_r H^{\ominus} < 0$ 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 $\Delta\phi = \dfrac{RT}{F}\ln\dfrac{a_{H^+,out}}{a_{H^+,in}}$ となり，$a_{H^+,in}$ は一定である．したがって

$$\Delta\Delta\phi = \Delta\phi_{pH4} - \Delta\phi_{pH7} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+,pH4}}{a_{H^+,pH7}} = -2.303\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+,pH4}}{a_{H^+,pH7}}$$

$$= -2.303\times\frac{(8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1})\times(293.15\ K)}{96485\ C\ mol^{-1}}\times(4.0 - 7.0) = 0.175\ V$$