

## 7.01 学習相談

来室者

2回生 女子 1名

1回生 男子 2名

計 3名

質問内容

学生 A

(1) pH を求める計算式を用いて計算しようとしているが、答が求められない。

(2) 酸・塩基の強さの順番がわからない。

学生 B

物理化学のテキストの章末の問題を解こうとしたが、全く意味が理解できない。たとえば次の問題。

6.1 100°C、1atm において水（あるいは水蒸気）1mol を気液共存の平衡状態にするためには、これを閉じ込める容器の体積はおよそどの程度の範囲にあればよいか見積もれ。

5.3 式(4.26)を圧力とエントロピーが一定の変化に適応する。この条件下での平衡状態は、どのような熱力学量の最小値として定義されるか。

学生 C

上の質問の他に、

過酸化水素が還元剤として働く際の（酸素の）酸化数の求め方がわからない。

回答内容

学生 A

(1) 強酸、強塩基の溶液の pH の計算について

(a) 濃度が高いときには、酸または塩基の濃度が即  $[H^+]$  または  $[OH^-]$  と考えてよいので、pH は容易に求められる。

(b) 濃度が低いときには（希薄溶液であったり、中和点近くの溶液の場合）、水の解離平衡が無視できないので、電荷均衡式、物質保存則 (Mass Balance) またはプロトン均衡式を連立させて、 $[H^+]$  についての方程式（2次方程式など）を解かなければならない。実際に HCl の  $10^{-8} \text{mol/L}$  溶液の pH を求めさせ、条件と手順を理解させた。

弱酸、弱塩基の pH や pH 滴定曲線を得ようとする(1)-(b)にあるように  $[H^+]$  についての方程式を解き、近似値ではない  $[H^+]$  の値を求める必要がある。HCl - NaOH について計算した pH 滴定曲線を示し、pH と酸、塩基の濃度の関係を説明した。

- (2) 強酸を除くと酸の強さは  $pK_a$  と正の相関があることを説明。  $pK_a$  の値の表からプリントの問題に正しく解答できることを質問者は理解した。

#### 学生 B

- (1) 熱力学諸量には示強変数と示量変数があり、化学ポテンシャルは  $P, T$  などと同じように示強変数で、平衡では温度が等しくなるように、化学ポテンシャルが等しくなること。化学ポテンシャルは示強変数であるので、物質量には依存しないこと。即ち気-液平衡では、液体、気体の量には全く関係なく平衡が成立すること。言い換えれば、100%近くが気体で、ほんの僅か液体が残っていても、またその逆で100%近くが液体でごく僅か気体が共存しておれば平衡は成立する。

van der Waals の状態方程式を用いた  $PV$  曲線の図を用いて、温度一定で液化が始まる体積、すべてが液体となる体積を説明。水であれば温度にもよるがほぼ 18mL の液体から 22.4L の気体まで体積が変化しても気-液平衡は保たれる。

- (2) 熱力学変数の誘導の仕方を説明。ルジャンドル変換（名前は教えていない）のさわりを説明して、熱力学変数  $H$ ,  $F$ ,  $G$  が簡単に導かれることを示した。その上で、問題の式が容易に以下のように変形されることを教えた。

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad (4.26)$$

$P$ ,  $S$  一定であるので、上式は

$$dU + dPV - TdS = dU + PdV = d(U + PV) \leq 0$$

と書くことができ、

$$U + PV = H$$

であるので、求める答は

$$dH \leq 0$$

#### 学生 C

過酸化水素が還元剤として働くときの反応式から、(1)放出される電子数に注目する、(2)酸素に注目して反応前後の酸素の酸化数を求めるとよい。

具体的には

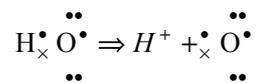
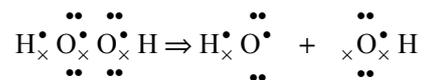


の反応では、

(1) で考えれば 2 価の還元剤。

(2) で考えれば

$H_2O_2$  の O 原子の酸化数は下の図からわかるように -1。



$\text{O}_2$ のOの酸化数はゼロ。したがってOの酸化数の変化は $0 - (-1) = 1$ 、Oは2個あるので、酸化数の変化は2、つまり2価の還元剤として働いている。