

6.10

学習相談

来室者

2 回生 男子 2 名

質問内容

学生 A

演習問題の課題で、*van der Waals* 式  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  について、

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  および  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  を求める問題が出されたが、全く意味がわからないので教えて欲しい。

学生 B

塩や酸の解離平衡で共存するイオン種の濃度間の関係式、特にプロトン均衡式がわからない。具体的には  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  の水溶液について教えて欲しい。

回答内容

学生 A

(1) *van der Waals* 式が理解できているか訊ねたところ、わからないとのことであったので、理想気体の状態方程式  $PV = RT$  から始めて、実在気体では

(a)  $P \rightarrow \infty$  のとき  $V \rightarrow 0$  とはならないで  $V \rightarrow b$  とすると、

$$PV = RT \Rightarrow P(V-b) = RT \quad \text{つまり } P = \frac{RT}{V-b} \quad \text{と補正すればよい。}$$

(b) 分子間には引力または斥力が働くので、実際にかけている圧力よりより圧縮されているか(引力)、それほど圧縮されていない。つまり圧力を

$P \rightarrow P + a$  ( $a > 0$  引力の場合、 $a < 0$  斥力の場合) とすればよい。ただし、分子間力は 2 分子間に近距離で働くことを考慮すると、圧力の補正は定数ではなく

$$P \rightarrow P + \frac{a}{V^2} \quad \text{とする方がより実際に則している。}$$

上記(a)、(b)を合わせて、*van der Waals* の状態方程式は次のように表わされると考えれば簡単であることを説明。

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b} \Rightarrow P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad n=1 \text{としている。}$$

(2)微分については理解しており、演算もできるので、偏微分の意味を説明した上で、

(a)  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  の計算を自分でさせたところ、簡単に出来た。

$$(答) \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

(b)  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  の計算では第一項の  $\frac{RT}{V-b}$  の微分  $\left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{RT}{V-b} \right) \right)_T$  は  $(V-b)=z$  で置き換えて微分すればよいことを説明。このことはよく知っていたので、自分で計算して正しい結果を導いた。

$$(答) \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

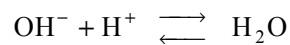
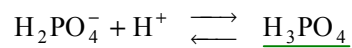
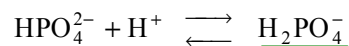
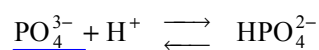
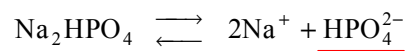
学生 B

- (1)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  の水溶液中に共存するすべての化学種に関する平衡式は書くことができた。
- (2) 電荷均衡式も正しく書くことができた。
- (3) プロトン均衡式については回答者自身が知らない関係式であったので、学生に定義を尋ねたが、ノート、プリントを見た限り、よくわからなかった。

この溶液中で必ず成り立つ式は、 $\text{Na}^+$  の mol 数と  $\text{PO}_4$  を含む化学種すべての mol 数との間には 3:1 の関係があること、つまりモル均衡式 (あるいは物質保存の関係式) とも言える関係式を用いればよいのではないかと説明。プロトン均衡式については次回までに考えておくと回答。

プロトン均衡式についての回答

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液を例に説明する。以下の平衡が成立している



電荷均衡式は式(1)で、

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \quad (1)$$

$\text{Na}^+$  と  $\text{PO}_4$  を含む化学種すべてとの間には式(2)が成立する。

$$[\text{Na}^+] = 2([\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]) \quad (2)$$

式(2)を式(1)に代入してまとめると、

$$[\text{H}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (3)$$

式(3)が得られるが、実はこれがプロトン均衡式と呼ばれるものになっている。

この式を直接導くには上の平衡式で ——— を施したイオン種を中心 (ここがポイント) に考えて、

- (i)  $\text{H}^+$ を放出するもの (———) を式の左側に、
- (ii)  $\text{H}^+$ を受け取るもの (———) を式の右側に、
- (iii) 中心に考えたイオンから見て  $n$  個の  $\text{H}^+$ を受け取るイオンの濃度は  $n$  倍にする。

これらを順番に実行していくと、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] &\rightarrow [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] \\ &\rightarrow [\text{H}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] \end{aligned}$$

プロトン均衡式が得られる。しかし、まず式(1)、(2)から式(3)を導けるようになることが大切。 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ については自分でやってみるとよい。