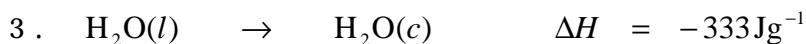


3 章問題・略解

以下の回答では，記号 ΔS_w ， ΔS_{HR} ， ΔS はそれぞれ，世界のエントロピー変化，熱環境のエントロピー変化，系のエントロピー変化を表すことにする。



水 100 g に対するエンタルピー変化

$$\Delta H = -333 \text{Jg}^{-1} \times 100 \text{g} = -33300 \text{J}$$

熱源（熱が流入する）のエントロピー変化

$$\Delta S_{HR} = 3330 \text{J} / 273.15 \text{K} = 121.9 \text{JK}^{-1}$$

可逆変化であるので，

$$\Delta S_w = \Delta S_{HR} + \Delta S = 0 \text{JK}^{-1}$$

の関係が成立する。これより，系のエントロピー変化は以下ようになる。

$$\Delta S = -\Delta S_{HR} = -33300 \text{J} / 273.15 \text{K} = -121.9 \text{JK}^{-1}$$

4. (a) 熱的環境：まず，水-氷の共存系 ($T_{ice} = 273.15 \text{K}$) を T_{ice} より無限小の温度だけ低い熱源と接触させて，100 g の水を氷に変え，続いて，このときに熱源に移った熱を，液体窒素の系の温度 ($T_{N_2} = 77 \text{K}$) より無限小の温度だけ高い熱源に接する液体窒素の系へ戻す。この場合の熱環境のエントロピー変化

$$\Delta S_{HR} = \frac{\Delta H}{T_{ice}} - \frac{\Delta H}{T_{N_2}} = 121.9 \text{JK}^{-1} - 432.5 \text{JK}^{-1} = -310.6 \text{JK}^{-1}$$

可逆変化であるので，

$$\Delta S_w = \Delta S_{HR} + \Delta S = 0 \text{JK}^{-1}$$

である。従って，仮想的な熱環境以外の，氷と水の共存系と液体窒素の熱源よりなる系のエントロピー変化は

$$\Delta S = -\Delta S_{HR} = 310.6 \text{JK}^{-1}$$

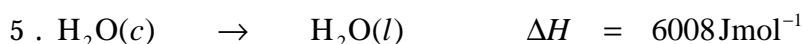
である。

(b) $\Delta S_{HR} = 0 \text{JK}^{-1}$ (仮想的な熱環境を持ち込まない)

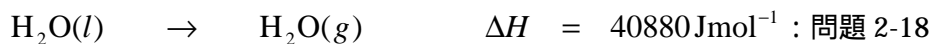
エントロピー変化の定義より，系のエントロピーは次のように計算できる。

$$\Delta S = -\frac{\Delta H}{T_{ice}} + \frac{\Delta H}{T_{N_2}} = 310.6 \text{JK}^{-1}$$

これはこの場合の世界のエントロピー変化でもある。



$$\Delta S_{c \rightarrow l} = 6008 \text{Jmol}^{-1} / 273.15 \text{K} = 22.0 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta S_{l \rightarrow g} = 40880 \text{Jmol}^{-1} / 373.15 \text{K} = 109.6 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

この計算結果は、蒸発（液体から気体への変化）のエントロピー変化は融解（固体から液体への変化）のエントロピー変化よりもずっと大きいことを示しており、我々の経験的常識とも一致する。

7. 100 ($T_H = 373.15 \text{K}$) の熱源から q_H (J) の熱を取り出し、その一部 w (J) を仕事に変え、残りの熱エネルギー q_L (J) を 0 ($T_L = 373.15 \text{K}$) の熱源に戻す場合のエントロピー変化は

$$\Delta S = -\frac{q_H}{T_H} + \frac{q_L}{T_L} \geq 0 \quad (\text{熱力学の第 2 法則})$$

である。毎回のサイクルで変化が残らないのは、可逆変化すなわち等号が成立する場合である。これより

$$q_L \geq (T_L/T_H)q_H = 0.7320q_H$$

(a) $q_H = 1000 \text{J}$, $q_L \geq (T_L/T_H)q_H = 732 \text{J}$

(b) $w = q_H - q_L \leq 268 \text{J}$

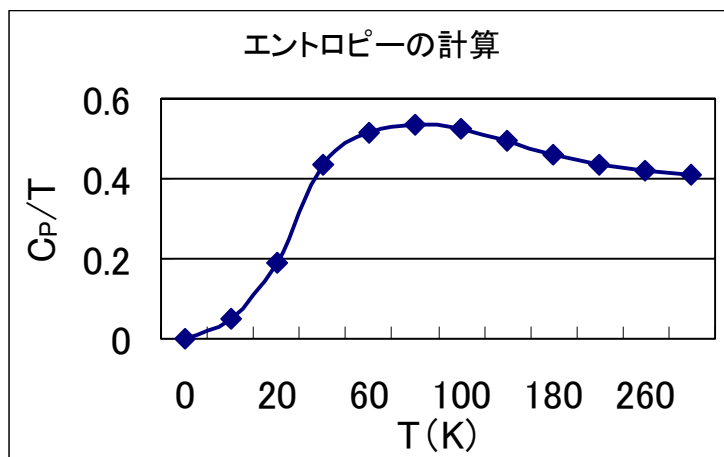
(c) $(w/q_H) \times 100 \leq 26.8 (\%)$

(d) エンジンの効率を増すには低温の熱源に戻す熱量を少なくする： $q_L/q_H = T_L/T_H$ を小さくする、すなわち高温の熱源の温度と低温の熱源の温度比を大きくすればよい。

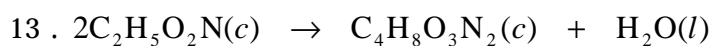
11 .

T	C_p	C_p/T	台形の面積
0		0	
10	0.494	0.0494	0.247
20	3.849	0.19245	1.20925
40	17.368	0.4342	6.2665
60	31.02	0.517	9.512
80	42.63	0.532875	10.49875
100	52.55	0.5255	10.58375
140	68.99	0.492785714	20.36571429
180	83.22	0.462333333	19.10238095
220	96.23	0.437409091	17.99484848
260	109.7	0.421923077	17.18664336
300	122.84	0.409466667	16.33397141

129.3008085 Entropy



$$S \approx 129.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



$$\begin{array}{cccc} -537.23 & -746.01 & -285.84 & \Delta H_f^0 (\text{kJmol}^{-1}) \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} 103.51 & 189.95 & 69.94 & S^0 (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \end{array}$$

エントロピー変化

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1 \text{ mol} \times 189.95 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \times 69.94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad - 2 \text{ mol} \times 103.51 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 52.87 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

エンタルピー変化

$$\begin{aligned} \Delta H &= 1 \text{ mol} \times (-746.01 \text{ kJmol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \times (-285.54 \text{ kJmol}^{-1}) \\ &\quad - 2 \text{ mol} \times (-537.23 \text{ kJmol}^{-1}) = 42.61 \text{ kJ} \end{aligned}$$

外界からの熱の吸収

$$\Delta S_{\text{熱環境}} = \frac{-42610 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = -142.91 \text{ JK}^{-1}$$

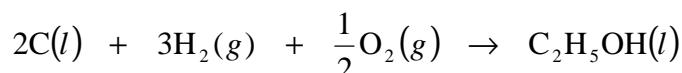
$$\Delta S_{\text{世界}} = \Delta S + \Delta S_{\text{熱環境}} = -90.04 \text{ JK}^{-1} \quad \text{自発変化ではない}$$

4 章問題略解

3. $C_2H_5OH(l)$ の標準生成エンタルピーおよび自由エネルギー (付録 II)

$$\Delta H_f^0 = -276.98 \text{ kJmol}^{-1}, \quad \Delta G_f^0 = -174.18 \text{ kJmol}^{-1}$$

$C_2H_5OH(l)$ の生成反応:



エントロピー変化は付録 II より, 次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= 1 \text{ mol} \times 161.04 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \text{ mol} \times 5.69 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 3 \text{ mol} \times \\ &130.59 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.5 \text{ mol} \times 205.03 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -344.63 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

これは 1 モルのエチルアルコールに対するエントロピー変化である:

$$\Delta S^0 = -344.63 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

従って, 標準生成自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0 &= \Delta H_f^0 - T\Delta S^0 = -276.98 \text{ kJmol}^{-1} \\ &- 298.15 \text{ K} \times (-344.63 \times 10^{-3} \text{ kJK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -174.23 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。これは, 計算誤差の範囲で付録 II と一致している。

4. 25 の水は 0.0312atm の水蒸気と平衡状態にあり, 両者の各 1 モルの自由エネルギーは等しい:

$$\Delta G_f^0(\text{水}, 25) = \Delta G_f(\text{水蒸気 } 25, 0.0312 \text{ atm})$$

付録 I:

$$\Delta G_f^0(\text{水}, 25) = -237.19 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0(\text{水蒸気 } 25, 1 \text{ atm}) = -228.60 \text{ kJmol}^{-1}$$

以上より

$$\Delta G_f^0(\text{水蒸気 } 25, 1 \text{ atm}) - \Delta G_f^0(\text{水蒸気 } 25, 0.0312 \text{ atm}) = 8.59 \text{ kJmol}^{-1}$$

となる。以上の結果は, 25, 1 気圧の水蒸気は, たとえ存在したとしても, 不安定で液体の水に変わるので, 圧力が低下していき, 0.0312 気圧の圧力で, 水と平衡になることを意味する。実際に起こる現象とつじつまが合う。

$$5. dG = VdP \quad dP = 19 \text{ atm}$$

$$\text{水の体積: } V \cong 18 \text{ cc/mol} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} VdP &= 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 19 \text{ atm} \times 101325 \text{ Nm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \\ &= 34.65 \text{ Nmmol}^{-1} = 0.03 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f(25, 20 \text{ atm の水}) &= \Delta G_f^0(\text{水}) + VdP \\ &= -237.19 \text{ kJmol}^{-1} + 0.03 \text{ kJmol}^{-1} \\ &= -237.16 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

20atm の水の自由エネルギーは 1atm の水の自由エネルギーとほぼ同じである。(付録 III の答は間違い。古い版ではこの正しい答が書いてあったが、新しい版では違っている。)

6. 水蒸気を理想気体とすると

$$\Delta G_f(25, 0.0312 \text{ atm の水蒸気}) = \Delta G_f^0(\text{水蒸気}) + RT \ln P \quad P = 0.0312 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} RT \ln P &= 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times 10^{-3} \text{ kJ/J} \ln(0.0312) \\ &= -8.5954 \text{ kJmol}^{-1} = -8.60 \text{ kJmol}^{-1} \\ &\quad (RT = 2.4790 \text{ kJmol}^{-1}) \end{aligned}$$

となり、4. で求めた値とほぼ同じになる。

7. O_2 を理想気体と考えるとその海上での生成自由エネルギーは以下のように求められる。

$$\Delta G_f(25, 0.21 \text{ atm での } \text{O}_2) = \Delta G_f^0(\text{O}_2) + RT \ln P$$

$$\Delta G_f^0(\text{O}_2) = 0 \quad P = 0.21 \text{ atm}$$

$$RT \ln P = 2.4790 \text{ kJmol}^{-1} \times \ln(0.21) = -3.87 \text{ kJmol}^{-1}$$

8. 標準状態の CO_2 気体が濃度 x m の CO_2 水溶液と平衡状態にある：

$$\Delta G_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) = \Delta G_f(\text{CO}_2(\text{aq}), x)$$

$\text{CO}_2(\text{aq})$ を理想溶液とすると、

$$\Delta G_f(\text{CO}_2(\text{aq}), x) = \Delta G_f^0(\text{CO}_2(\text{aq})) + RT \ln x$$

従って、

$$RT \ln x = \Delta G_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta G_f^0(\text{CO}_2(\text{aq}))$$

$$= -394.38 \text{ kJmol}^{-1} - (-386.22 \text{ kJmol}^{-1}) = -8.16 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\ln x = -8.16 \text{ kJmol}^{-1} / 2.4790 \text{ kJmol}^{-1} = -3.2916 \dots$$

$$x = \exp(-3.2916 \dots) = 0.03719 \dots = 0.0372 \text{ m}$$

となる。これは 0.164 g CO₂/100 g の水 の溶解度に相当する：

$$0.0372 \text{ mol} / 1000 \text{ g 水} \rightarrow 0.164 \text{ g} / 100 \text{ g 水} \quad (\text{CO}_2: 44 \text{ g/mol})$$

9. 理想溶液の場合

$$\Delta G_f(\text{O}_2(\text{aq})) = \Delta G_f^0(\text{O}_2(\text{aq})) + RT \ln c$$

実在溶液の場合

$$\Delta G_f(\text{O}_2(\text{aq})) = \Delta G_f^0(\text{O}_2(\text{aq})) + RT \ln c + RT \ln \gamma \quad \gamma: \text{活量係数}$$

両者の差は明らかに $RT \ln \gamma$ である：

$$RT \ln \gamma = 2.479 \text{ kJmol}^{-1} \ln 1.052 = 0.126 \text{ kJmol}^{-1}$$

10. CaF₂(c) → Ca²⁺(aq) + 2F⁻(aq)

平衡条件より，

$$\Delta G_f(\text{CaF}_2(\text{c})) = \Delta G_f(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) + 2 \Delta G_f(\text{F}^{-}(\text{aq}))$$

が成立する。ここで，

$$\Delta G_f(\text{CaF}_2(\text{c})) = \Delta G_f^0(\text{CaF}_2(\text{c}))$$

$$\Delta G_f(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) = \Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) + RT \ln [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\Delta G_f(\text{F}^{-}(\text{aq})) = \Delta G_f^0(\text{F}^{-}(\text{aq})) + RT \ln [\text{F}^{-}]$$

であり，また $\Delta G_f^0(\text{CaF}_2(\text{c})) = -1161.9$ ， $\Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) = -553.04$ ， $\Delta G_f^0(\text{F}^{-}(\text{aq})) = -276.48$ （単位は kJmol^{-1} ）であるので，答は次のように求まる。

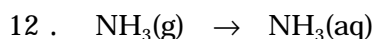
$$RT \ln [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = \Delta G_f^0(\text{CaF}_2(\text{c})) - \Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) - 2 \Delta G_f^0(\text{F}^{-}(\text{aq}))$$

$$= -55.90 \text{ kJ}$$

$$\ln [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = -\frac{55.90 \text{ kJ}}{2.479 \text{ kJ}} = -22.55$$

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = e^{-22.55} = 1.61 \times 10^{-10} \text{ m}^3$$

SP: Solubility Product 溶解度積



(a) 1m 水溶液 $P = 0.01764 \text{ atm}$

$$\begin{aligned} \text{(b) } \Delta G_f(\text{NH}_3(\text{g}), 0.01764 \text{ atm}) &= \Delta G_f^0(\text{NH}_3(\text{g})) + RT \ln 0.01764 \\ &= -16.64 \text{ kJmol}^{-1} + 2.479 \text{ kJmol}^{-1} \times (-4.038) \\ &= -26.65 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

(c) 平衡条件より

$$\begin{aligned} \Delta G_f(\text{NH}_3(\text{aq}), 1\text{m}) &= \Delta G_f^0(\text{NH}_3(\text{aq})) = \Delta G_f(\text{NH}_3(\text{g}), 0.01764 \text{ atm}) \\ &= -26.65 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。付録 I のデータは $-26.57 \text{ kJmol}^{-1}$ であるが、この違いは、 NH_3 気体が理想気体ではないことに起因する。

13. 問題文より海水中では次の量的関係が成立している：

$$\begin{aligned} \Delta G_f(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) &= \Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) + RT \ln \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \\ &= -553.04 \text{ kJmol}^{-1} + 2.479 \text{ kJmol}^{-1} \times \ln(0.28 \times 0.0091) \\ &= -567.85 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) &= \Delta G_f^0(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + RT \ln \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= -528.10 \text{ kJmol}^{-1} + 2.479 \text{ kJmol}^{-1} \times \ln(0.20 \times 2.43 \times 10^{-5}) \\ &= -558.43 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

従って、海水中の $\text{CaCO}_3 (= \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-})$ の生成自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta G_f(\text{CaCO}_3, \text{海水中}) &= \Delta G_f(\text{Ca}^{2+}(\text{aq})) + \Delta G_f(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) \\ &= -1126.28 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。この値は、 $\text{CaCO}_3(\text{c})$ の標準生成自由エネルギー $\Delta G_f^0(\text{CaCO}_3(\text{c})) = -1128.76 \text{ kJmol}^{-1}$ よりも大きい。すなわち、海水中ではこれらのイオンは過飽和状態で存在する。(自発変化の方向は $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{c})$ である。) 貝殻(例え死んでいても)が成長できるのはこのためであると言われる。

14. イオン強度の問題

$$\mu = \frac{1}{2} \left[0.535(-1)^2 + 0.028(-2)^2 + 0.456(1)^2 + 0.055(2)^2 + 0.010(2)^2 \right] = 0.682$$



このように大きなイオン強度のもとでは、電解質溶液はテキストで記述されているように、平均活量係数に従うような理想的な振る舞いはしない。図 4.4 より、濃度が大きいところで硫酸イオンは相手のイオンと無関係に一樣に小さな活量を持つことおよび、濃度が 0.5 ~ 1.0mあたりで塩素イオンは相手イオンに無関係に 0.7 程度の活量係数を取っていることがわかる。このように、イオン強度が大きくなると、それぞれのイオンは独自の活量を持つようになる。

5 章問題略解

以下の回答では，状態 x をとる 1 モルの物質 A の自由エネルギーおよび生成自由エネルギーを $G(A, x)$ および $\Delta G_f(A, x)$ と表記することにする。それらが標準状態にあるときには， $G^0(A, x)$ および $\Delta G_f^0(A, x)$ と表される。

1. 25 では，水と p 気圧の水蒸気が共存する（平衡状態にある）従って，

$$G(\text{H}_2\text{O}, l) = G(\text{H}_2\text{O}, g, p), \quad G(\text{H}_2\text{O}, l) = G^0(\text{H}_2\text{O}, l)$$

が成立する。ここで，水蒸気を理想気体とすれば，

$$G(\text{H}_2\text{O}, g, p) = G^0(\text{H}_2\text{O}, g) + RT \ln p$$

である。これら 2 式より，

$$RT \ln p = G^0(\text{H}_2\text{O}, l) - G^0(\text{H}_2\text{O}, g) = \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, g)$$

となる。ここで， $RT = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 2.4790 \text{ kJmol}^{-1}$ ，また付録 I より

$$\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -237.19 \text{ kJmol}^{-1} + 228.60 \text{ kJmol}^{-1} = -8.59 \text{ kJmol}^{-1}$$

あるので，

$$\ln p = -3.465, \quad p = e^{-3.465} = 0.03127 \text{ atm}$$

となる。これは，

$$p = 0.03127 \text{ atm} \times 760 \text{ mmHg atm}^{-1} = 23.76 \text{ mmHg}$$

であり，まさに，実測値と一致する。（圧力が低いときには気体は理想気体とみなせる。）

2. 平衡条件より

$$G^0(\text{AgCl}, c) = G(\text{Ag}^+, aq) + G(\text{Cl}^-, aq)$$

また，理想溶液であるので

$$G(\text{Ag}^+, aq) = G^0(\text{Ag}^+, aq) + RT \ln[\text{Ag}^+]$$

$$G(\text{Cl}^-, aq) = G^0(\text{Cl}^-, aq) + RT \ln[\text{Cl}^-]$$

である。したがって，

$$RT \ln[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = -\Delta G^0$$

$$\Delta G^0 = G^0(\text{Ag}^+, aq) + G^0(\text{Cl}^-, aq) - G^0(\text{AgCl}, c)$$

$$= \Delta G_f^0(\text{Ag}^+, aq) + \Delta G_f^0(\text{Cl}^-, aq) - \Delta G_f^0(\text{AgCl}, c)$$

$$= 55.64 \text{ kJmol}^{-1}$$

であるので，溶解度積 Solubility Product は次のようにもとまる。

$$K_{sp} = \exp(-55.64/2.479) = 1.788 \times 10^{-10} m^2$$

3. ここでグルコース glucose および乳酸 lactic acid を G および L とかくことにする
このとき, これらの各 1 モルの自由エネルギーは

$$G(G, aq) = G^0(G, aq) + RT \ln a_G$$

$$G(L, aq) = G^0(L, aq) + RT \ln a_L$$

と表される。ここで, a_X は X の活量である。平衡条件 $G(G, aq) = 2G(L, aq)$ と

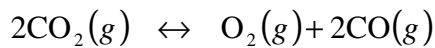
$$\Delta G_f^0(G, aq) = -914.54 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0(L, aq) = -538.77 \text{ kJmol}^{-1}$$

(付録 II) を使えば, 平衡定数は次のように求まる。

$$K = \left\{ \frac{(a_L)^2}{a_G} \right\}_{equilibrium} = 3.596 \times 10^{28}$$

4. (a) 平衡に対する化学方程式



より, CO が存在しないことはありえない。もし存在しないとすれば, 逆反応しかないことになり, 平衡では, 正反応と逆反応がつりあっているという平衡の定義に反することになる。

(b) 上の化学式の成分に対する生成自由エネルギーは以下のようになる。

$$\Delta G_f(\text{CO}_2, g, P_{\text{CO}_2}) = \Delta G_f^0(\text{CO}_2, g) + RT \ln P_{\text{CO}_2}$$

$$\Delta G_f(\text{O}_2, g, P_{\text{O}_2}) = \Delta G_f^0(\text{O}_2, g) + RT \ln P_{\text{O}_2}$$

$$\Delta G_f(\text{CO}, g, P_{\text{CO}}) = \Delta G_f^0(\text{CO}, g) + RT \ln P_{\text{CO}}$$

標準生成自由エネルギーは 25 , 1 気圧における値で, 付録 I より,

$$\Delta G_f^0(\text{CO}_2, g) = -394.38 \text{ kJmol}^{-1}, \quad \Delta G_f^0(\text{O}_2, g) = 0$$

$$\Delta G_f^0(\text{CO}, g) = -137.27 \text{ kJmol}^{-1}$$

であるので, 標準状態での自由エネルギーの変化は

$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{O}_2, g) + 2\Delta G_f^0(\text{CO}, g) - 2\Delta G_f^0(\text{CO}_2, g) = 514.22 \text{ kJ}$$

となる。この場合の平衡条件は

$$\Delta G = \Delta G_f(\text{O}_2, g, P_{\text{O}_2}) + 2\Delta G_f(\text{CO}, g, P_{\text{CO}}) - 2\Delta G_f(\text{CO}_2, g, P_{\text{CO}_2}) = 0$$

である。以上より，平衡定数は，次のように計算できる。

$$\ln K_p = -514.22 \text{ kJ} / 2.479 \text{ kJ} = -207.43$$

$$K_p = \left\{ \frac{P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}^2} \right\}_{\text{equilibrium}} = e^{-207.43} = 8.206 \times 10^{-91} \text{ atm}$$

(c) $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}_2} = 0.003 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}} = ? \text{ atm}$

$$P_{\text{CO}}^2 = \frac{K_p \cdot P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}} = 36.9 \times 10^{-96} \text{ atm}^2$$

$$P_{\text{CO}} = 6.08 \times 10^{-48} \text{ atm}$$

5 . グルコース-1-リン酸 glucose 1-phosphate およびグルコース-6-リン酸 glucose 6-phosphate をそれぞれ g1p および g6p と表記することにする。それらの生成自由エネルギーは

$$\Delta G_f(g1p, eqbuf) = \Delta G_f^0(g1p, eqbuf) + RT \ln a_{g1p}$$

$$\Delta G_f(g6p, eqbuf) = \Delta G_f^0(g6p, eqbuf) + RT \ln a_{g6p}$$

平衡では

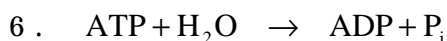
$$\Delta G_f(g1p, eqbuf) = \Delta G_f(g6p, eqbuf)$$

従って，

$$\ln \left(\frac{a_{g6p}}{a_{g1p}} \right) = \ln \left(\frac{[g6p]}{[g1p]} \right) = \frac{7.47 \text{ kJmol}^{-1}}{2.479 \text{ kJmol}^{-1}} = 3.013$$

$$\frac{[g6p]}{[g1p]} = e^{3.013} = 20.35 \approx 20$$

と計算できる。



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -31\text{kJ}, \quad K = \left\{ \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} \right\}_{\text{equilibrium}}$$

(a) 平衡: $\Delta G = 0$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{31000\text{J}}{8.3145\text{JK}^{-1} \times 310.15\text{K}} = 12.02$$

$$K = 1.66269 \times 10^5 M \cong 1.7 \times 10^5 M$$

(b)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} \\ &= -31\text{kJ} + 8.3145\text{JK}^{-1} \times 310.15\text{K} \times 10^{-3} \text{kJJ}^{-1} \times \ln \left(\frac{10^{-4} \cdot 10^{-1}}{10^{-2}} \right) \\ &= -48.8\text{kJ} \end{aligned}$$

(c) ATP1 モルが消費されたとき, (b)で計算した自由エネルギーが減少する。この減少分は取り出して利用することができる。仕事: 48.8kJ

(d) (b)で, $[\text{ATP}] = 10^{-7}$, $[\text{ADP}] = 10^{-1}$, $[\text{P}_i] = 10^{-1}$ とした時の結果:

$$\Delta G = -1.3\text{kJ} \quad \text{仕事: } 1.3\text{kJ}$$

$$7. \ln K' - \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} \left(\frac{T}{T'} - 1 \right)$$

ここで,

$$\Delta H^0 = -24\text{kJmol}^{-1}, \quad T = 310.15\text{K}, \quad T' = 273.17\text{K}, \quad K = 1.66 \times 10^5$$

である時の K' を求める。

$$\ln \left(\frac{K'}{K} \right) = \frac{24000\text{Jmol}^{-1}}{8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 310.15\text{K}} \times \left(\frac{310.15}{273.15} - 1 \right) = 1.260677$$

$$K' = 3.5278K = 5.8657 \times 10^5 \cong 5.87 \times 10^5$$

8. $d(\Delta G) = \Delta V dP$ と題意より

$$\Delta G - \Delta G^0 = \Delta V^0 (P - P^0), \quad P^0 = 1\text{atm}$$

$\Delta G^0 = -31\text{kJmol}^{-1}$, $\Delta V^0 = 20\text{ml mol}^{-1}$, $P = 40\text{atm}$ の時の ΔG を求める。

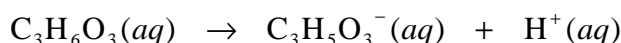
$$\Delta V^0 = -20\text{cm}^3 \times 10^{-6} \text{m}^3 \text{cm}^{-3} = -2.0 \times 10^{-5} \text{m}^3$$

$$P - P^0 = 39\text{atm} = 39\text{atm} \times 101325 \text{Nm}^{-2} \text{atm}^{-1}$$

$\Delta V^0 (P - P^0) = -79\text{Jmol}^{-1}$ であるので,

$\Delta G = \Delta G^0 - 79 \text{ Jmol}^{-1}$ となる。高圧でも自由エネルギー変化はほとんど変わらないが、しいて言えば、ほんの少しだけ、より低くなるので、わずかに反応が進みやすくなるといえる。

9. 乳酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$



これらの成分の自由エネルギーは

$$G(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) = G^0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) + RT \ln a_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3}$$

$$G(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) = G^0(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) + RT \ln a_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-}$$

$$G(\text{H}^+, \text{aq}) = G^0(\text{H}^+, \text{aq}) + RT \ln a_{\text{H}^+}$$

である。また、標準生成自由エネルギー（付録 II）は

$$\Delta G_f^0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) = -538.77 \text{ kJmol}^{-1}, \quad \Delta G_f^0(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) = -516.72 \text{ kJmol}^{-1}$$

である。反応の自由エネルギー変化は

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) + G(\text{H}^+, \text{aq}) - G(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) \\ &= G^0(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) + G^0(\text{H}^+, \text{aq}) - G^0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) \\ &\quad + RT \ln a_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-} + RT \ln a_{\text{H}^+} - RT \ln a_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3} \end{aligned}$$

と書けるが、平衡ではこれが 0 であることより、

$$RT \ln K = -\Delta G^0$$

ここで、

$$K = \left\{ \frac{a_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3}} \right\}_{\text{equilibrium}}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= G^0(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) + G^0(\text{H}^+, \text{aq}) - G^0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) \\ &= \Delta G_f^0(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{aq}) - \Delta G_f^0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{aq}) \\ &= 22.05 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

である。従って、平衡定数は次のように計算できる。

$$K = \exp \left\{ \frac{-22.05 \text{ kJmol}^{-1}}{2.479 \text{ kJmol}^{-1}} \right\} = 1.37 \times 10^{-4}$$



各成分の自由エネルギー：

$$\begin{aligned} G(\text{H}_2\text{O}, l) &= G^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ G(\text{H}^+, aq) &= G^0(\text{H}^+, aq) + RT \ln[\text{H}^+] \\ G(\text{OH}^-, aq) &= G^0(\text{OH}^-, aq) + RT \ln[\text{OH}^-] \end{aligned}$$

各成分の標準生成自由エネルギー（付録 I）：

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) &= -237.19 \text{ kJmol}^{-1}, \quad \Delta G_f^0(\text{H}^+, aq) = 0 \\ \Delta G_f^0(\text{OH}^-, aq) &= -157.30 \text{ kJmol}^{-1}, \end{aligned}$$

以上より，自由エネルギーの変化を求め，これに平衡条件を適用してやれば

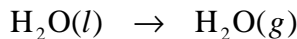
$$\begin{aligned} RT \ln[\text{H}^+][\text{OH}^-] &= -\Delta G^0 \\ \Delta G^0 &= \Delta G_f^0(\text{OH}^-, aq) - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 79.89 \text{ kJmol}^{-1}, \end{aligned}$$

となる。これより，標準状態での水の解離定数（イオン積）は

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \exp\left\{\frac{-79.89 \text{ kJmol}^{-1}}{2.479 \text{ kJmol}^{-1}}\right\} = 1.010 \times 10^{-14} \text{ m}^2$$

と求まる。

11. 反応



が， P 気圧で平衡になったとすると，問題 1 より，

$$RT \ln P = -\Delta G^0, \quad \Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, g, P) - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, l)$$

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad P = 0.03127 \text{ atm}$$

と書ける。この関係式は，この反応に対する平衡定数 K が P であることを意味する。

沸点を T' (K) とすると，沸点では平衡定数は 1 である。（ $K' = P' = 1(\text{atm})$ ：沸点の定義）

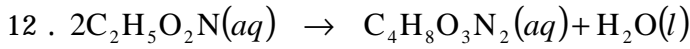
従って，平衡定数の温度変化の式：

$$\ln K' - \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right), \quad \ln K' = 0$$

より，

$$\begin{aligned} \frac{T}{T'} &= \frac{RT}{\Delta H^0} \ln P + 1 = \frac{2.479 \text{ kJmol}^{-1}}{43.1 \text{ kJmol}^{-1}} \times (-3.465) + 1 = 0.8007 \\ T' &= 372.36 \text{ K} = 99.2 \end{aligned}$$

となる。



この反応に対する，自由エネルギー，エンタルピー変化は，付録 I，II より

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta G_f^0(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2, aq) + \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) - 2\Delta G_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}, aq) \\ &= 29.58 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta H_f^0(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2, aq) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) - 2\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}, aq) \\ &= 25.91 \text{ kJ}\end{aligned}$$

である。従って，平衡定数は

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left\{-\frac{29.58 \text{ kJ}}{2.479 \text{ kJ}}\right\} = 6.575 \times 10^{-6}$$

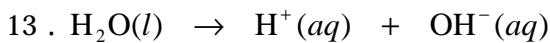
となる。37 の平衡定数 K' は

$$\ln K' - \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad T' = 310.15 \text{ K}$$

より，

$$\begin{aligned}\frac{K'}{K} &= \exp\left\{-\frac{\Delta H^0}{RT} \left(\frac{T}{T'} - 1 \right)\right\} = \exp\left\{\frac{25.91}{2.479} \times \left(1 - \frac{298.15}{310.15} \right)\right\} = 1.4984 \\ K' &= 9.85 \times 10^{-6}\end{aligned}$$

と求まる。



付録 I より，標準状態でのエンタルピー変化は

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{OH}^-, aq) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 55.90 \text{ kJmol}^{-1}$$

この場合の平衡定数は水の解離定数ないしはイオン積で，その温度変化は前問と同様で，

$$\ln K' - \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad T' = 310.15 \text{ K}$$

で与えられる。これより，

$$\frac{K'}{K} = \exp\left\{-\frac{\Delta H^0}{RT}\left(\frac{T}{T'}-1\right)\right\} = \exp\left\{\frac{55.90}{2.479}\times\left(1-\frac{298.15}{310.15}\right)\right\} = 2.3928$$

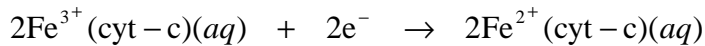
$$K' = 2.3928 \times 1.009 \times 10^{-14} = 2.41 \times 10^{-14}$$

と計算できる。

14. ピルビン酸 $\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH}$

(a) 電池の電極反応

cathode reaction (右の電極での反応)



anode reaction (左の電極での反応)



(b) 上式より明らか

(c) 表 5.3 より, pH = 7 での電位は, cathode reaction および anode reaction に対してそれぞれ, 0.254V および 0.19V である。したがって, この電池の標準電位差は

$$0.254\text{V} + 0.19\text{V} = 0.444\text{V} = 0.44\text{V}$$

と求められる。

(d) $\varepsilon' = 0.444\text{V}$, $\Delta G' = -2F\varepsilon'$

の関係より

$$\Delta G' = -2\text{mol} \times 96485\text{C mol}^{-1} \times 0.444\text{V} = -85679\text{J} = -85.68\text{kJ}$$

となる。

(e) この問題では, 標準状態は $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ を基準にしていること:

$$G(\text{H}^+, \text{aq}) = G'(\text{H}^+, \text{aq}) + RT \ln([\text{H}^+]/10^{-7})$$

$$G'(\text{H}^+, \text{aq}) = G^0(\text{H}^+, \text{aq}) + RT \ln 10^{-7}$$

および(a)の酸化還元反応の他の成分に対する自由エネルギー:

$$G(\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}) = G^0(\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}) + RT \ln[\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-\text{c})]$$

$$G(\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}) = G^0(\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}) + RT \ln[\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-\text{c})]$$

$$G(\text{CH}_3\text{COCO}^-, \text{aq}) = G^0(\text{CH}_3\text{COCO}^-, \text{aq}) + RT \ln[\text{CH}_3\text{COCO}^-]$$

$$G(\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-, \text{aq}) = G^0(\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-, \text{aq}) + RT \ln[\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-]$$

を用いて, この酸化還元反応の自由エネルギー変化

$$\Delta G = 2G(\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-c), aq) + G(\text{CH}_3\text{COCOO}^-, aq) + 2G(\text{H}^+, aq) - 2G(\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-c), aq) - G(\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-, aq)$$

を求め、平衡状態では

$$\Delta G = \Delta G' + RT \ln K = 0, \quad \Delta G' = \Delta G^0 + 2RT \ln 10^{-7}$$

と置けることを使うと、平衡定数は

$$K = \left\{ \frac{[\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-c), aq]^2 [\text{CH}_3\text{COCOO}^-] ([\text{H}^+]^2 / 10^{-14})}{[\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-c), aq]^2 [\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-]} \right\}_{\text{equilibrium}}, \frac{[\text{H}^+]}{10^{-7}} = 1$$

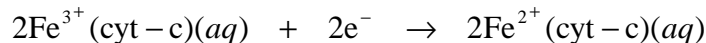
と書けることが解る。 ΔG^0 の表現は明らかであろう。この平衡定数の値は

$$K = \exp\left\{-\frac{\Delta G'}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{85.68 \text{ kJ}}{2.479 \text{ kJ}}\right\} = 1.024 \times 10^{15}$$

である。

$$(f) K = \frac{[\text{CH}_3\text{COCOO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-]} = 1.024 \times 10^{15}$$

15. cathode reaction



anode reaction



表 5.2 から、これらの反応に対する $\varepsilon'(V)$ は 0.254 および 0.18 である。

$$RT \ln K = -\Delta G' = 2F\varepsilon', \quad \varepsilon' = 0.434 \text{ V}$$

より、

$$K = \exp\left\{\frac{2F\varepsilon'}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{2 \text{ mol} \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.434 \text{ V}}{2479 \text{ CV}}\right\} = 4.70 \times 10^{14}$$

である。この場合の平衡定数は、問題 14 との対比より明らかに、

$$K = \left\{ \frac{[\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-c), aq]^2 [\text{CH}_3\text{CHO}] ([\text{H}^+]^2 / 10^{-14})}{[\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-c), aq]^2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \right\}_{\text{equilibrium}}$$

で表される。

(a) この平衡定数に

$$[\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}] = 2x(m), \quad [\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}] = 0.1 - 2x(m), \quad [\text{H}^+] = 10^{-7}(m)$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.1 - x(m), \quad [\text{CH}_3\text{CHO}] = x(m)$$

を代入すれば,

$$\frac{4x^3}{(0.1 - 2x)^2(0.1 - x)} = 4.7 \times 10^{14}$$

である。この式では, 分母が非常に小さな数であるので, $x \approx 0.05$ と考えられる。ここで,

$$x = 0.05 - \delta, \quad \delta : \text{very small}$$

を代入すれば,

$$\frac{4 \times (0.05)^3}{4\delta^2 \times 0.05} \cong 4.7 \times 10^{14}, \quad 4\delta^2 \cong 21.28 \times 10^{-18} = (4.6 \times 10^{-9})^2$$

$$2\delta = 4.6 \times 10^{-9}$$

となる。従って,

$$[\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}] = 0.1m, \quad [\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}] = 4.6 \times 10^{-9}m, \quad [\text{H}^+] = 10^{-7}m$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.05m, \quad [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0.05m$$

である。

(b) 上の計算で, $[\text{H}^+] = 1$ の場合:

$$\frac{4x^3 \cdot 10^{14}}{(0.1 - 2x)^2(0.1 - x)} = 4.7 \times 10^{14} \quad \text{すなわち} \quad \frac{4x^3}{(0.1 - 2x)^2(0.1 - x)} = 4.7$$

の解を求めればよい。(解法はいろいろあるであろうが, ここでは, 以下のようにしてみる。) この式で $X = 0.1/x$ と置くと,

$$f(X) = (X - 2)^2(X - 1) - 0.85106 = 0$$

となる。ここで, グラフ, $f(2.7) = -0.01806$ および $f(2.8) = 0.30094$ の関係より, X は 2.7 よりほんのすこし大きな値であることが解る。ここで, $X = 2.7 + \varepsilon$ を代入すれば,

$$f(2.7 + \varepsilon) = (0.7 + \varepsilon)^2(1.7 + \varepsilon) - 0.85106$$

$$= -0.01806 + 2.87\varepsilon + \dots \approx -0.01806 + 2.87\varepsilon = 0$$

である。この解は $\varepsilon = 0.0063$ である(この値は, 2.7 に比べて無視できる) ことより,

$$0.1/x = 2.7063, \quad x = 0.03695 = 0.037$$

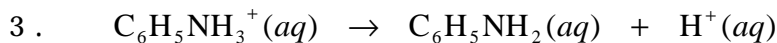
となるので,

$$[\text{Fe}^{2+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}] = 2x = 0.074m, \quad [\text{Fe}^{3+}(\text{cyt}-\text{c}), \text{aq}] = 0.1 - 2x = 0.026m,$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.1 - x = 0.063m, \quad [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0.037m$$

と求まる。

6 章問題略解



$$\frac{x^2}{0.5 - x} = K_a = 2.5 \times 10^{-5}$$

ここで，分母の x は 0.5 に比べて小さいので無視できる。

$$x^2 \cong 0.5 \times 2.5 \times 10^{-5} = 12.5 \times 10^{-6}$$

$$x \cong \sqrt{12.5} \times 10^{-3} = 3.54 \times 10^{-3} \text{ M}$$

従って，

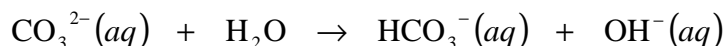
$$[\text{H}^+] = x = 3.54 \times 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} \div x = \frac{10}{3.54} \times 10^{-12} = 2.82 \times 10^{-12} \text{ M}$$

となる。



acid conjugate base

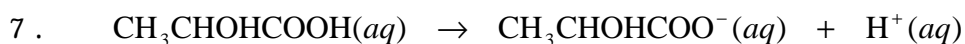


$$K_a = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}, \quad \text{p}K_a = 10.3$$

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K_b = K_w / K_a, \quad \text{p}K_b = \text{p}K_w - \text{p}K_a = 14 - 10.3 = 3.7$$

$$K_b = 10^{-\text{p}K_b} = 1.995 \times 10^{-4} = 2.0 \times 10^{-4}$$



濃度 (M) 0.2 - x x x

酸解離定数 (表 6.1 の値を使うか，5 章の問題 9 のように標準生成自由エネルギーから，

計算できる)と濃度の関係より,

$$\frac{x^2}{0.2-x} = 1.4 \times 10^{-4}$$

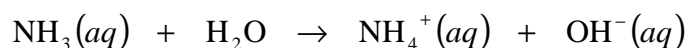
となる。問題 3 と同様に, 分母の x は無視できるので,

$$x^2 = 0.2 \times 1.4 \times 10^{-4} = 28 \times 10^{-6}, \quad x = 5.29 \times 10^{-3}$$

が成立する。(近似を使わないと, $x = 5.22 \times 10^{-3}$ となる。) 従って, 解離度は次のようになる。

$$\alpha = \frac{0.00529(M)}{0.2(M)} = 0.026$$

8. アンモニア水溶液



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \quad K_a = 5.6 \times 10^{-10} \quad (\text{表 6.1})$$

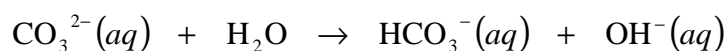
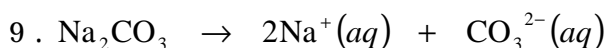
ここで, $[\text{NH}_3] = 0.1 - x$, $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x$ (単位は M) と置けば,

$$\frac{x^2}{0.1-x} = 1.79 \times 10^{-5} (= K_w/K_a), \quad x = 1.34 \times 10^{-3} M$$

この解は以下のようなになる。

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{0.00134 M}{0.1 M} = 0.013 = 1.3 (\%)$$

アンモニアイオンになっているのは, 1.3% にすぎない。従ってラベルには正しくは 0.1M アンモニア水溶液と書くべきである。

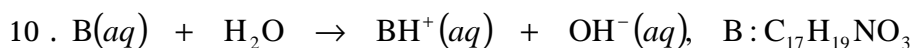


$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4}$$

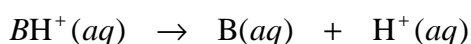
ここで, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 - x$, $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = x$ (単位は M) と置けば,

$x = 6.53 \times 10^{-3}$ となる。従って pH は以下のようになる。

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log[\text{OH}^-] = 14 - 3 + 0.81 = 11.8$$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}, \text{p}K_b = 6.1$$



$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b = 7.9$$

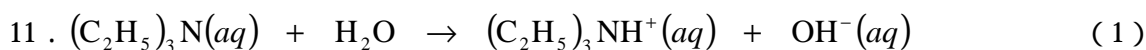
$[\text{B}] = 0.001 - x$, $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = x$ と置くと,

$$\frac{x^2}{0.001 - x} = 10^{-6.1} = 7.94 \times 10^{-7}, \quad x^2 \approx 7.94 \times 10^{-10}, \quad x = [\text{OH}^-] = 2.82 \times 10^{-5}$$

となる。これより,

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / x = 3.55 \times 10^{-10}, \quad \text{pH} = 9.4$$

が求まる。



分子量: 101, 1.01 g は 0.01 モルに相当, 従って, 100ml 溶液の濃度は 0.1M である。これに酸を加えた時の反応:



酸を加える前

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 10.8 = 3.2, \quad K_b = 10^{-3.2} = 6.3 \times 10^{-4}$$

式(1)の塩基解離定数に対して $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}] = 0.1 - x$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+] = [\text{OH}^-] = x$ と置けば,

$$\frac{x^2}{0.1 - x} = 6.3 \times 10^{-4}, \quad x^2 = 63 \times 10^{-6}, \quad x = 7.94 \times 10^{-3}$$

となる。(テキストの巻末の答は間違っている。 $x^2 = 6.3 \times 10^{-4}$ として計算されているようだ。)これより,

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / x = 1.26 \times 10^{-12}, \quad \text{pH} = 11.9$$

と計算できる。

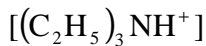
酸を加えた時の pH

式(2)が平衡になった時の酸の解離定数より、次式(テキストの式(15))を導くことができる。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]}{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+]} \quad (3)$$

ここで、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+]$ は加えた酸とほぼ等しい。

0.1M HCl 50mlを加えた時(半中和点)



式(3)で $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}] = [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+]$ であるので、 $\text{pH} = \text{p}K_a = 10.8$

0.1M HCl 100mlを加えた時(当量点)

このとき、式(2)より、塩基はすべて酸に変わるが、溶液中ではこの酸は少し解離している。また溶液の量が 200ml になっていることに注目する必要がある。したがって、式(2)

の逆反応の酸の解離に対して、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+] = 0.05 - x$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] =$

x と置けば、

$$\frac{x^2}{0.05 - x} = 1.585 \times 10^{-11}, \quad x^2 = 79.25 \times 10^{-14}, \quad x = 8.9 \times 10^{-7}$$

であるので、pH は以下のように計算できる。

$$\text{pH} = -\log x = 7 - \log 8.9 = 6.05 \approx 6.1$$

滴定曲線のグラフ

式(3)より次の関係が計算できる。X: 加えた酸の量 (ml), Y: pH の値

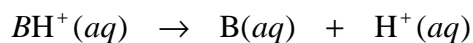
X	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Y	11.9	11.8	11.4	11.2	11.0	10.8	10.6	10.4	10.2	9.8	6.1

上の関係をグラフにすればよい(省略)

12. 一般式を書いておこう。



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}, \quad \text{p}K_b = 4 \text{ or } 8$$



$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

プロトン化の程度

$$v = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{BH}^+] + [\text{B}]} = \frac{1}{1 + [\text{B}]/[\text{BH}^+]}$$

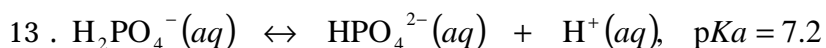
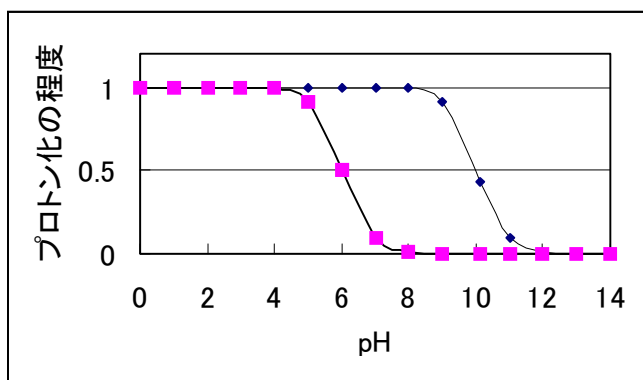
ここで、

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_b[\text{H}^+]} = \frac{10^{-pK_w}}{10^{-pK_b} 10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} + pK_b - 14}$$

である。pK_b = 4 or 8 に対するプロトン化の程度を v₄ or v₈ と表記することにすれば次式を得る：

$$v_4 = 1/(1 + 10^{\text{pH} - 10}), \quad v_8 = 1/(1 + 10^{\text{pH} - 6})$$

グラフは下図のようになる。



$$K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

この関係より pH は以下のようになる。

$$\text{pH} = pK_a + \log \left\{ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right\}$$

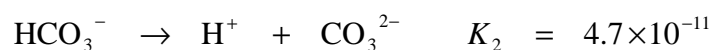
この問題では、pK_a = 7.2, pH = 7 であるので、

$$\log \left\{ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right\} = -0.2, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{-0.2} = 0.631 = \frac{1}{1.58}$$

となる。従って、Na₂HPO₄・2H₂O 1 モルに対して、NaH₂PO₄・H₂O 1.6 モルを用いて緩衝

溶液をつくれればよい(テキストの答は逆)。

15. 成立する関係式は以下のとおりである。



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

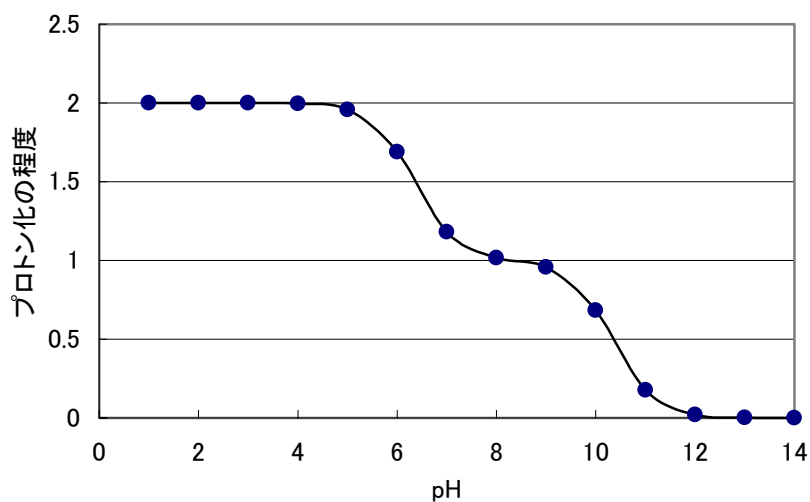
以上より次の関係を導くことができる。

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot 10^{\text{pH}} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad [\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \cdot 10^{\text{pH}} \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

プロトン化の程度

$$v = \frac{2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{2 + 4.5 \times 10^{\text{pH}-7}}{1 + 4.5 \times 10^{\text{pH}-7} + 2.1 \times 10^{2\text{pH}-17}}$$

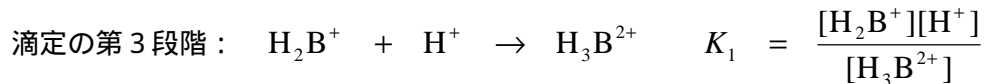
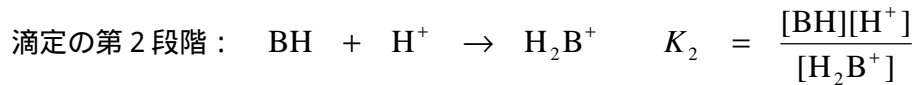
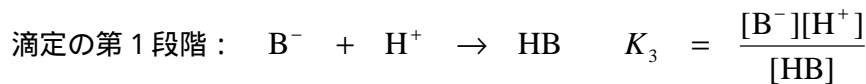
このグラフは下図のようになる。



16. 問題は, 図 6.3(a)を使って, (b)を決定することである。

(一般式)

リシンのナトリウム塩を NaB と書くことにすれば,



と表記できる。また、 $[H^+] = 10^{-pH}$ である。さらに、 $K_i = 10^{-pK_i}$ 、 $i = 1, 2, 3$ と書くこ

とができる。以上より、 $[B^-]$ を基準に取った場合のプロトン化の程度は

$$v = \frac{3[H_3B^{2+}] + 2[H_2B^+] + [HB]}{[H_3B^{2+}] + [H_2B^+] + [HB] + [B^-]}$$

$$= \frac{3 + 2 \times 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}} \quad (1)$$

と書ける。また $[BH]$ を基準に取れば(図 6.3(b)はこの場合に相当する)、プロトン化の程度は

$$v = \frac{2[H_3B^{2+}] + [H_2B^+] - [B^-]}{[H_3B^{2+}] + [H_2B^+] + [HB] + [B^-]}$$

$$= \frac{2 + 10^{pH-pK_1} - 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2} + 10^{3pH-pK_1-pK_2-pK_3}} \quad (2)$$

となる。これらの関数のグラフを書くためには、 pK_i 、 $i = 1, 2, 3$ の値が必要である。これらは、(a)図より、次のように読み取ることができる：

酸の当量：0.5 では、

$$pH = pK_3 \rightarrow pK_3 = 10.7$$

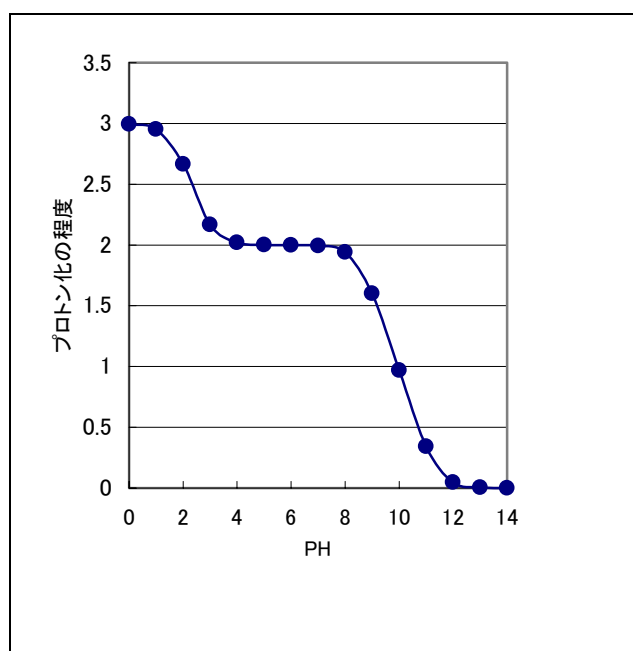
酸の当量：1.5 では

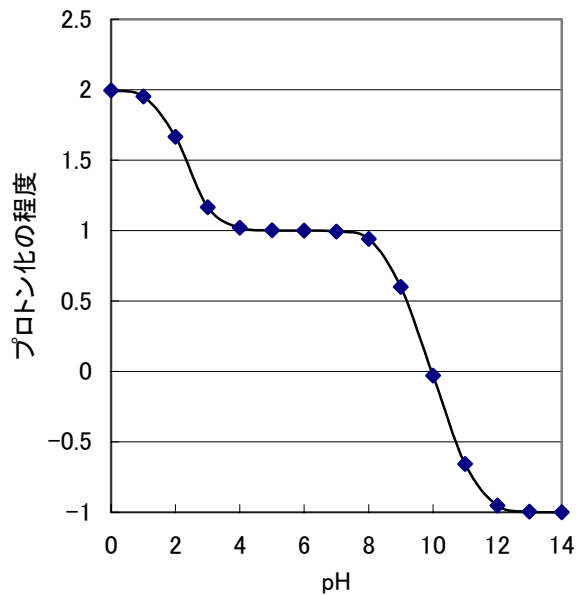
$$pH = pK_2 \rightarrow pK_2 = 9.2$$

酸の当量：2.5 では

$$pH = pK_1 \rightarrow pK_1 = 2.3$$

以上を式(1)に代入すれば左図のようになる。また、式(2)に代入すると、次ページの図になる。これはまさに、(b)図である。





17. (この問題は、講義では省略した範囲に関連するの問題であるが、回答は容易である。) ここでは、G：グルコース，G6P：グルコース 6 - リン酸と表すことにする。問題には次のことが与えられている。

$$K_{\Sigma} = \frac{[G][P_i]}{[G6P]} = 122$$

$$[G6P] = [G - OPO_3H^-] + [G - OPO_3^{2-}] = [G - OPO_3^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{9.3 \times 10^{-7}} \right)$$

$$[P_i] = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = [HPO_4^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{1.9 \times 10^{-7}} \right)$$

(a) 平衡定数： $K = \frac{[G][HPO_4^{2-}]}{[G - OPO_3^{2-}]}$ であり，上の関係式を使えば，

$$K_{\Sigma} = K \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{1.9 \times 10^{-7}}}{1 + \frac{[H^+]}{9.3 \times 10^{-7}}} = 4.89K \cdot \frac{1.9 \times 10^{-7} + [H^+]}{9.3 \times 10^{-7} + [H^+]}$$

(b) 上式に $[H^+] = 10^{-8.5} = 3.16 \times 10^{-9}$ を代入すればよい： $K = 121$

(c) 式(a)で $[H^+] = 10^{-7}$ を使う。

$$K_{\Sigma} = 4.89K \cdot \frac{1.9 + 1}{9.3 + 1} = 1.377K = 166$$

7 章問題略解

1. Trouton's rule トルートの法則 (テキスト 75p) は 1 モルあたりの蒸発熱 (蒸発のエンタルピー) を ΔH_v , 沸点を T_b とすると,

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} \cong 90 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{v: vaporization 蒸発}$$

が成立するという経験則である。

ベンゼンの液体と蒸気の平衡を論じるため, それらの自由エネルギーをそれぞれ G_l および G_g とかくことにすると, それらの微分は次のようになる。

$$dG_l = -S_l dT + V_l dP, \quad dG_g = -S_g dT + V_g dP$$

ここで, 液体と蒸気が平衡であることより, $G_l = G_g$ すなわち $dG_l = dG_g$ であるので,

$$(S_g - S_l) dT = (V_g - V_l) dP$$

となる。さらに

$$(S_g - S_l) = \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T}, \quad V_g - V_l = \Delta V \cong V_g$$

であるので,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V} \cong \frac{\Delta H_v}{V_g T} : \text{Clausius-Clapeyron の式}$$

が成立する。ベンゼンの蒸気は理想気体とすると, $PV_g = RT$, $P/RT = 1/V_g$ であるので,

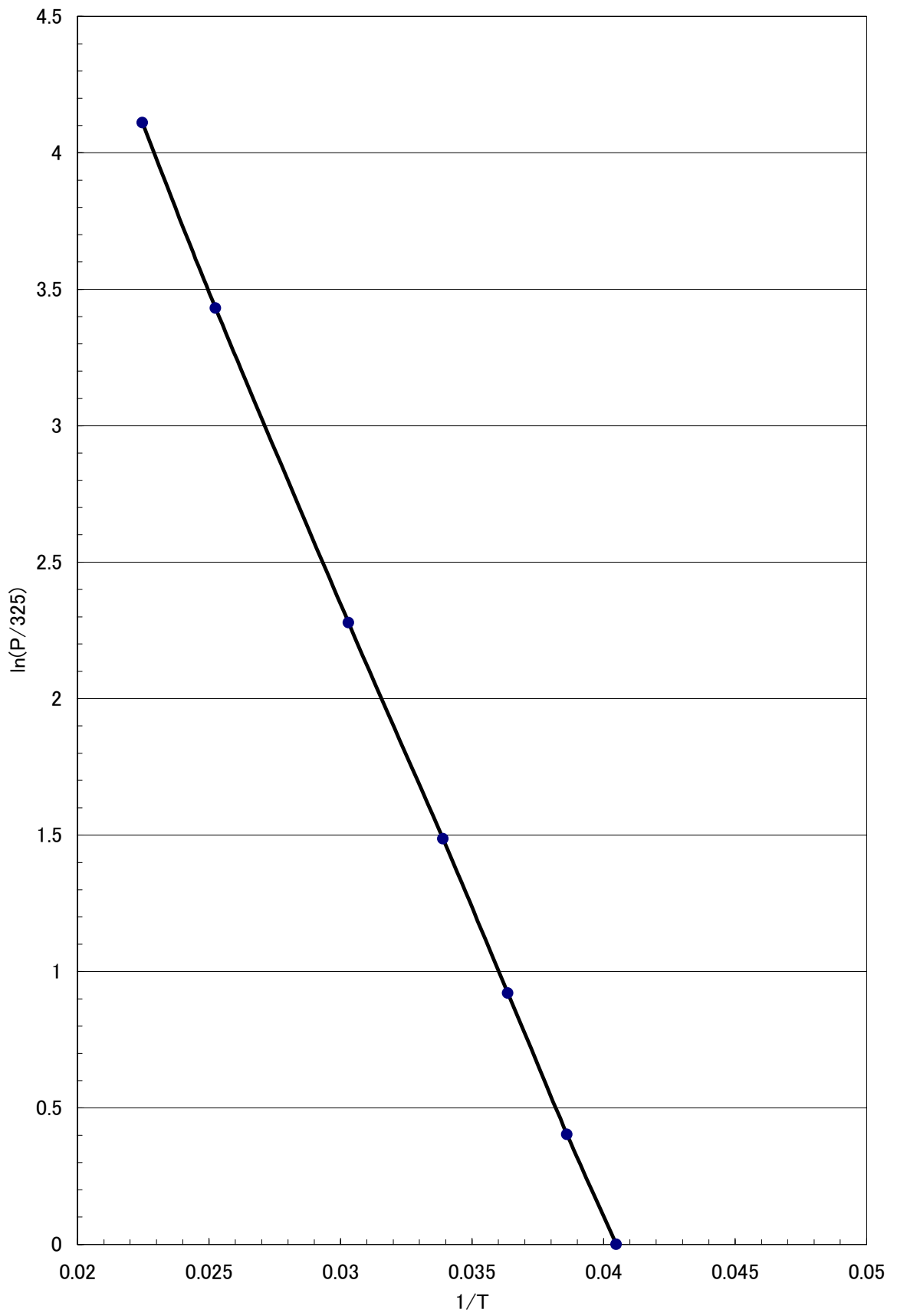
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v P}{RT^2}, \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT \Rightarrow \ln\left(\frac{P'}{P}\right) = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

となる。ここで, $P = 1 \text{ atm}$, $T = T_b = 273.15 + 80.1 = 353.25 \text{ K}$, $T' = 298.15 \text{ K}$ とトルートの法則を使うと,

$$\ln P' = -\frac{90 T_b}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_b}\right) = \frac{90}{R} \left(1 - \frac{T_b}{T'}\right) = -2.00043$$

$$P' = e^{-2.00043} = 0.135 \text{ atm}$$

2. 表を図示すると, 次ページのようになる。



この図より，直線の傾きは

$$-\frac{4.1}{0.0405 - 0.0225} = -228$$

であることより，

$$\ln\left(\frac{P}{325}\right) = -228\left(\frac{1}{T} - 0.0405\right)$$

となる。従って，答は以下ようになる。

$$P = 760 \text{ mmHg} \Rightarrow T_b = 27.2 \text{ K}$$

$$\Delta H_v/R = 228 \Rightarrow \Delta H_v = 228R = 1896 \text{ J mol}^{-1} = 1900 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_v = \Delta H_v/T_b = 69.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3. 0.66atm での水の沸点

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad P_0 = 1 \text{ atm}, \quad T_0 = 373.15 \text{ K}, \quad P = 0.66 \text{ atm}$$

$$\Delta H_v = 40.67 \text{ kJ mol}^{-1} : \text{テキスト 76 ページの表 3.2}$$

これを解くと，88.53 となる。

5. 水 1000g は $1000\text{g}/18.015\text{g/mol} = 55.51\text{mol}$ モルに相当する。ここでは，水を A，スクロースを B で表すことにする。

(a) スクロース 1m 溶液の水のモル分率は

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{55.51}{55.51 + 1} = 0.9823$$

である。純粋の水の 30 °C での蒸気圧は $P_A^0 = 31.82 \text{ mmHg}$ である。ラウールの法則が使えるとすると，この溶液の蒸気圧は

$$P_A = x_A P_A^0 = 31.26 \text{ mmHg}$$

と計算される。この溶液の蒸気圧の実測値は $P_{A,ob} = 31.20 \text{ mmHg}$ である。従って，

$$\frac{\Delta P_{A,ob}}{\Delta P_{A,cal}} = \frac{P_A^0 - P_{A,ob}}{P_A^0 - P_A} = \frac{31.82 - 31.20}{31.82 - 31.26} = \frac{0.62 \text{ mmHg}}{0.56 \text{ mmHg}} = 1.11$$

となり，実測値のほうが，計算値より約 11%低い蒸気圧になる。

(b) スクロース 2m 溶液の水のモル分率は

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{55.51}{55.51 + 2} = 0.9652$$

である。この場合には，溶液の蒸気圧はの計算値は

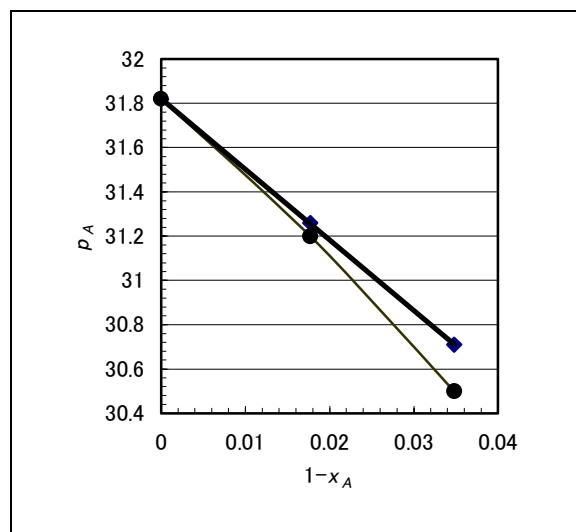
$$P_A = x_A P_A^0 = 30.71 \text{ mmHg}$$

と求められる。この溶液の蒸気圧の実測値は

$$P_{A,ob} = 30.50 \text{ mmHg} \text{ であるので，}$$

$$\frac{\Delta P_{A,ob}}{\Delta P_{A,cal}} = \frac{P_A^0 - P_{A,ob}}{P_A^0 - P_A} = \frac{31.82 - 30.50}{31.82 - 30.71} = \frac{1.32 \text{ mmHg}}{1.11 \text{ mmHg}} = 1.19$$

実測値は計算値よりも約 19%低い蒸気圧を示す。計算値：（理想溶液）と実測値：の蒸気圧の関係は右上図のようになる。これより，無限希釈（ $x_A \rightarrow 1$ ）に近づくにつれ，計算値と実測値の間のずれは小さくなる。すなわち，溶液はいつそ理想溶液のように振る舞い，ラウールの法則が，成り立つようになることが期待できる。



6 : 1 : H₂O , 2 : NH₄NO₃ とする。

100 での水の密度は 0.95835 である。（参考までに：25 での水の密度 0.997047）普通水 1l の質量は 1000 g と考えるが，100 では正確には 958.4g である。余り神経質になる必要はないが，ここではこの値を使うことにする。

1l の水のモル数：

$$n_1 = \frac{958.4 \text{ g}}{18.015 \text{ g mol}^{-1}} = 53.20 \text{ mol}$$

Raoult の法則より，

$$x_1 = \frac{P_1}{P_1^0} = \frac{760 \text{ mmHg} - 12.8 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 0.98316$$

と求まる。モル分率の定義と上の値より，

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1}{1 + (n_2/n_1)} = \frac{1}{1 + 0.01713}$$

であるので，溶液中の成分 2 のモル数は

$$n_2 = 0.01713 n_1 = 0.91 \text{ mol}$$

となる。従って，成分 2 は 82% が電離している。

7. 右のグラフより,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Pi}{c} \right) = 67.4 \text{ atm ml g}^{-1}$$

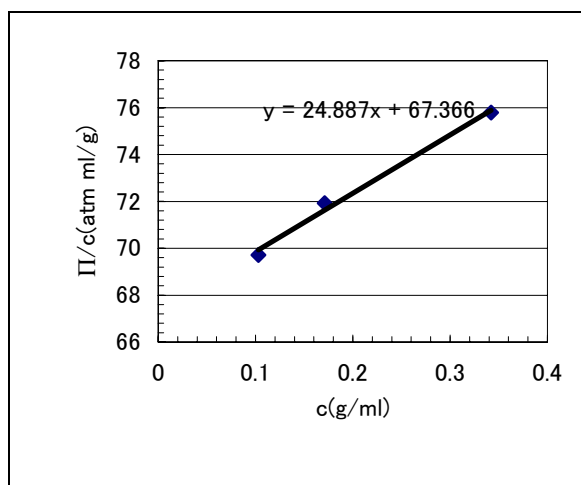
である。テキスト(26)式より,

$$\frac{RT}{M} = 67.4 \text{ atm ml g}^{-1}$$

であるので,

$$\begin{aligned} M &= \frac{RT}{67.4 \text{ atm ml g}^{-1}} \\ &= \frac{82.06 \text{ ml atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 283.15 \text{ K}}{67.4 \text{ atm ml g}^{-1}} \\ &= 345 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

と求まる。



8. $\Pi = \frac{n_2}{V} RT, \quad T = 310.15 \text{ K}, \quad R = 0.08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Pi = \frac{7.2 + 8.0}{2} = 7.6 \text{ atm}$$

これより, 以下の答を得る。

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{V} &= \frac{\Pi}{RT} = \frac{7.6 \text{ atm}}{0.08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310.15 \text{ K}} \\ &= 0.2986 \text{ mol l}^{-1} = 0.30 \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

9. NaCl の分子量 58.44

9g の NaCl は 0.154mol で, 溶液中では完全に電離している。

この生理食塩水の浸透圧は以下のように計算できる。

$$c = 0.308 \text{ mol l}^{-1}, \quad T = 310.15 \text{ K}, \quad R = 0.08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Pi &= cRT = 0.308 \text{ mol l}^{-1} \times 0.08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310.15 \text{ K} \\ &= 7.84 \text{ atm} \end{aligned}$$

10. 海水 1kg 中の溶質の全モル数

$$0.546 + 0.456 + 0.053 + 0.028 + 0.010 = 1.093 \text{ mol}$$

海水の密度: 1.02 ~ 1.03 kg/l

従って, 1kg の海水の体積は $1 \text{ kg} / 1.025 \text{ kg l}^{-1} = 0.9456 \text{ l}$ である。これより, 海水の濃度は

$$c = \frac{1.093 \text{ mol}}{0.9756 \text{ l}} = 1.120 \text{ mol l}^{-1}$$

であり，浸透圧は

$$\begin{aligned} \Pi &= cRT = 1.120 \text{ mol l}^{-1} \times 0.08206 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= 27.40 \text{ atm} \end{aligned}$$

と計算できる。この浸透圧以上の逆浸透圧が必要である。

11 . (a)

分子量	M_1	M_2
個数	n	n

$$\bar{M}_n = \frac{nM_1 + nM_2}{2n} = \frac{M_1 + M_2}{2} = 150\,000$$

$$\bar{M}_w = \frac{nM_1 \cdot M_1 + nM_2 \cdot M_2}{nM_1 + nM_2} = \frac{M_1^2 + M_2^2}{M_1 + M_2} = 1.667 \times 10^5$$

(b)

分子量	M_1	M_2
質量	m	m
(個数	m/M_1	m/M_2)

$$\bar{M}_n = \frac{\left(\frac{m}{M_1}\right)M_1 + \left(\frac{m}{M_2}\right)M_2}{\left(\frac{m}{M_1}\right) + \left(\frac{m}{M_2}\right)} = \frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2} = 1.333 \times 10^5$$

$$\bar{M}_w = \frac{mM_1 + mM_2}{m + m} = \frac{M_1 + M_2}{2} = 150\,000$$

12 . この問題かそれとも付録の答のどちらかにミスがある。付録の答が正しければ，問題文の分子の質量は 10 000 ， 20 000 ， 100 000 (単位は amu) でなくてはならない。

1amu : ^{12}C 原子 1 個の質量の 1/12 に相当する。