

問題 1

0.100 M NH_4Cl と 0.100 M NH_3 を含む緩衝液の 25°Cにおける pH を求めよ。

またこの緩衝液 1.00 L に対して、10.0 M の HCl を 1 mL 加えたときの pH 変化を求め、緩衝作用のない場合と比較せよ。ただし、 HCl を加えることによる体積変化は無視できるものとする。

25°Cにおけるアンモニアの塩基解離定数は $K_b = 1.80 \times 10^{-5} \text{ M}$ である。

(配点 15 点)

問題 2

四塩化炭素 CCl_4 (分子量 154) と四塩化スズ SnCl_4 (分子量 261) の混合溶液は理想溶液とみなすことができる。

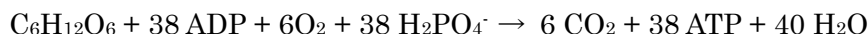
(1) 20 °C で CCl_4 と SnCl_4 を 10 g ずつ混合した溶液の蒸気圧および蒸気中の CCl_4 のモル分率を求めよ。ただし 20°C における純物質の蒸気圧はそれぞれ、90 Torr と 19 Torr である。

(2) 0 °C で 1.0 mol の CCl_4 と 2.0 mol の SnCl_4 の混合系にさらに 1.0 mol の CCl_4 を加えたときのエントロピー変化 ΔS 、およびギブス自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。

(配点 20 点)

問題 3

グルコース酸化分解反応は、次式で表すことができる。



$$(\Delta_r G^{\circ}_{298} = -1.7 \text{ kJ/mol})$$

生理的条件下で $[\text{ATP}]/[\text{ADP}] = 10$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 10 \text{ M}$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 10 \text{ mM}$ である時、25 °C での生理的 $\Delta_r G_{298}$ を計算せよ。また反応が自発的に進行するか答えよ。ただし、 O_2 や CO_2 は標準状態とする。 (配点 15 点)

問題 4

化学浸透説では、微生物細胞質と細胞外環境の pH 差 ($\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{out}} - \text{pH}_{\text{in}}$)、ならびに膜の両側でのクーロン相互作用の差から生じる膜電位差 ($\Delta \phi = \phi_{\text{out}} - \phi_{\text{in}}$) が駆動力となり ADP のリン酸化により ATP が生成する。今、好アルカリ微生物において、細胞内外の pH がそれぞれ 7.0、10.0 である場合を考える。リン酸化には 31 kJ/mol 必要であり、温度は 27 °C、pH 差は一定であるとする ATP 合成には、何 V の膜電位が必要か熱力学的観点から求めよ。

(配点 15 点)

問題 5

白金電極を 1M K₂SO₄ 水溶液中 (25°C) に挿入し、標準水素電極 (NHE) を参照電極に用い、溶液は攪拌せずに電極電位を非常にゆっくりと変化させて、電流-電位曲線を測定した。白金は化学的に安定でそれ自身は反応しないが、電位を正方向に変化させると水の酸化による酸素発生が起こり、負方向に変化させると水の還元による水素発生が起こる。

- (1) 水素発生および酸素発生反応について電極反応式を書け。
- (2) 上の(1)の各反応に対する平衡電極電位の pH 依存性を求めよ。
- (3) 白金は水素発生に対しては高い触媒活性を示すが、酸素発生に対する触媒活性は高くない。pH 7 の 1M K₂SO₄ 水溶液中でどのような電流-電位曲線が観測されるか。およそ-1.0 V から+1.5 V vs. NHE の電位範囲で概略図を描き、それを描くにあたって考慮した点を説明せよ。

(配点 20 点)

問題 6

電池 <Pt, H₂ | HCl 水溶液 | AgCl, Ag> について次の問いに答えよ。

- (1) この電池の電池反応および電極反応を書け。
- (2) この電池の標準状態での起電力 E⁰ の温度変化は

$$E^0 = 0.23659 - 4.86 \times 10^{-4} (t/^{\circ}\text{C}) - 3.42 \times 10^{-6} (t/^{\circ}\text{C})^2$$

のように表される。25°Cでの電極反応の標準ギブズエネルギー、エンタルピーおよびエントロピーを求めよ。

(配点 15 点)

表 10-7 298Kにおける標準電位。(b)アルファベット順

還元半反応	E°/V	還元半反応	E°/V
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1.98	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0.53
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0.0713	$In^+ + e^- \rightarrow In$	-0.14
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.22	$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	-0.40
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45	$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	-0.44
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0.78	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0.34
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0.15	$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	-0.49
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.93
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1.69	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.52
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.40	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.91	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.36
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	-1.85	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0.20	$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1.51
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0.81	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	-2.48	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1.23	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	+0.10
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0.28	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.81	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	-0.56
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0.91	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.08
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2.07
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.41	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-2.92	$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1.67
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1.20
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.16	$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0.97
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87	$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	-2.92
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	-2.93
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.04	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0.48
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, 定義により	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2.89
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Tl^{2+} + 2e^- \rightarrow Tl$	-1.63
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Tl^{3+} + e^- \rightarrow Tl^{2+}$	-0.37
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.78	$Tl^{4+} + e^- \rightarrow Tl^{3+}$	0.00
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0.34
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0.79	$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	-1.79
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	-0.61
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.86	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	-1.19
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	-0.26
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76

解答例

問題 1

電荷中性の原理より $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \dots \textcircled{1}$

NH_4Cl は完全電離するため、 $[\text{Cl}^-] = 0.1\text{M} \dots \textcircled{2}$

また $0.1\text{M} \gg [\text{H}^+], [\text{OH}^-]$ と考えられる。(仮定できる) $\dots \textcircled{3}$

①、②、③より $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{Cl}^-] = 0.1\text{M} \dots \textcircled{4}$

また $0.100\text{M NH}_4\text{Cl}$ と 0.100M NH_3 を含むので $0.2\text{M} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \dots \textcircled{5}$

よって、④、⑤より $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0.1\text{M} \dots$

$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \dots \textcircled{6}$ より

$= [\text{OH}^-]$

$\text{pOH} = -\log K_b = 4.74$ つまり $\text{pH} = 9.26$ (上の仮定は正しい)

10M HCl 1ml を加えたとき、①より $[\text{Cl}^-] = 0.11\text{M} \approx [\text{NH}_4^+] \dots \textcircled{7}$

⑤、⑦より $[\text{NH}_3] = 0.09\text{M}$

$\text{pOH} = -\log\left(\frac{[\text{NH}_3] K_b}{[\text{NH}_4^+]}\right) = -\log\left(\frac{0.09}{0.11} \times 1.8 \times 10^{-5}\right) = 4.83$ 。 $\text{pH} = 9.17$

pH の変化量はわずか 0.09 である。

一方、緩衝作用のない状態で pH 9 程度の溶液 1L に 0.01mol の塩酸を加えた場合、 pH は 2 程度になる。

問題 2

(1)

溶液中のモル分率はそれぞれ $X_{\text{CCl}_4} = 0.629$, $X_{\text{SnCl}_4} = 0.371$ 。ラウールの法則よりそれぞれの分圧は $0.629 \times 90 = 56.6\text{ Torr}$, $0.371 \times 19 = 7.05\text{ Torr}$ 。つまり蒸気圧は 64 Torr

また気相の CCl_4 のモル分率は $56.6 / (56.6 + 7.05) = 0.89$

(2)

状態 1 ; 2mol の CCl_4 と 2mol の SnCl_4 それぞれの純物質の状態

状態 2 ; $1\text{mol CCl}_4 + 2\text{mol SnCl}_4$ の混合溶液および 1mol の CCl_4 純物質の状態

状態 3 ; $2\text{mol CCl}_4 + 2\text{mol SnCl}_4$ の混合溶液

これら 3 つの状態を考える。S は状態関数であるので、状態 1 から状態 3 への経路が $1 \rightarrow 3$ であろうが $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ であろうが S_3 は変化しない。つまり $\Delta S_{13} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23}$ とできる。

混合のエントロピーの式より $\Delta S_{13} = -R (2 \ln (2/4) + 2 \ln (2/4))$

$$\Delta S_{12} = -R (1 \ln (1/3) + 2 \ln (2/3))$$

よって $\Delta S_{23} = \Delta S_{13} - \Delta S_{12}$

$$= -R (2 \ln (2/4) + 2 \ln (2/4)) + R (1 \ln (1/3) + 2 \ln (2/3)) = \underline{7.2 \text{ JK}^{-1}}$$

dG = -TdS より $\Delta G_{23} = -273\text{K} * 7.2 = \underline{-2.0\text{kJ}}$

問題 3

$$\Delta_r G_{298} = -1.7 + 8.3 \times 298 \times (\ln 10) / 1000 = 2.905 \text{ kJ/mol} > 0$$

自発的には進行しない。

問題 4

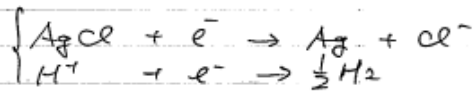
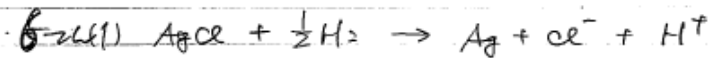
$$\Delta_r G^{\circ} \text{m} = F \Delta \phi - RT(\ln 10) \Delta \text{pH}$$

$$\Delta_r G^{\circ} \text{m} = F \Delta \phi - 8.3 \times 300 \times (2.3) \times (10 - 7) / 1000$$

$$\Delta_r G^{\circ} \text{m} > 31 \text{ kJ/mol} \text{ とすると}$$

$$\Delta \phi > (31 + 17.2) / 96.5 = 0.499 \text{ V}$$

15 問題 5. (2022)



9-24(2) $\Delta G^\ominus = -2FE^\ominus$

$$E^\ominus (25^\circ\text{C}) = 0.224 [\text{V}]$$

$$\therefore \Delta G^\ominus = -21.612 [\text{kJ/mol}]$$

$$\Delta S^\ominus = -\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} = F \cdot \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} = F \cdot \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \quad (\because T = 298.15 \quad \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T})$$

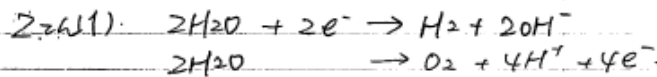
$$\begin{aligned} \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} &= -4.86 \times 10^{-4} - 2 \times 3.42 \times 10^{-6} \times T / ^\circ\text{C} \\ &= -0.000657 [\text{V/deg}] \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S^\ominus = -0.0634 [\text{kJ/mol}\cdot\text{K}]$$

$$\Delta H^\ominus = \Delta G^\ominus + T\Delta S^\ominus$$

$$= -21.612 + (298.15) \times (-0.063) = -40.3 [\text{kJ/mol}]$$

15 問題 6. (2022)



6-24(2) $E(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.23 + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

