

X V I I 酸塩基平衡

【水の解離平衡】

[平衡反応]



[化学ポテンシャル]

$$\underline{\underline{\mu(H_2O, 1) = \mu^*(H_2O, 1) + RT \ln \{a(H_2O, 1)\}}} \quad (17.2)$$

$$\underline{\underline{\mu(H^+, aq) = \mu^*(H^+, aq) + RT \ln \{a(H^+, aq)\}}} \quad (17.3)$$

$$\underline{\underline{\mu(OH^-, aq) = \mu^*(OH^-, aq) + RT \ln \{a(OH^-, aq)\}}} \quad (17.4)$$

[注1] 液体の活量はモル分率，水溶液（電解質溶液）の活量は重量モル濃度である。

[注2] 水溶液において，その主成分である水の活量は“1”である。

[反応自由エネルギー]

$$\underline{\underline{\Delta G_r = \mu(H^+, aq) + \mu(OH^-, aq) - \mu(H_2O, 1)}} \quad (17.5)$$

[平衡条件]

$$\underline{\underline{\Delta G_r = 0}} \quad (17.6)$$

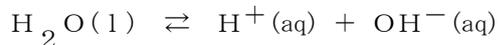
[平衡関係式]

$$\underline{\underline{K_w = \exp(-\Delta G_r^* / RT)}} \quad (17.7)$$

$$\underline{\underline{\Delta G_r^* \equiv \mu^*(H^+, aq) + \mu^*(OH^-, aq) - \mu^*(H_2O, 1)}} \quad (17.8)$$

$$\underline{\underline{K_w \equiv \{a(H^+, aq)\} \{a(OH^-, aq)\}}} \quad (17.9)$$

[問17.1] つぎの平衡反応から $a(H^+, aq)$ と $a(OH^-, aq)$ との積を求めよ。



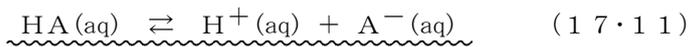
$$\Delta G_{f, 298}^{\circ}(H_2O, 1) / \text{kJ mol}^{-1} = -237.19$$

$$\Delta G_{f, 298}^{\circ}(OH^-, aq) / \text{kJ mol}^{-1} = -157.30$$

[理想溶液]

$$[H^+(aq)] [OH^-(aq)] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (17.10)$$

【酸の解離平衡】

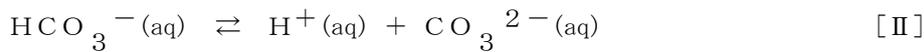


$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \quad (17.12)$$

$$\Delta G_r^* \equiv \mu^*(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu^*(\text{A}^-, \text{aq}) - \mu^*(\text{HA}, \text{aq}) \quad (17.13)$$

$$K_a \equiv \frac{\{a(\text{H}^+, \text{aq})\} \{a(\text{A}^-, \text{aq})\}}{\{a(\text{HA}, \text{aq})\}} \quad (17.14)$$

[問17.2] つぎの反応についてそれぞれの平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -623.42$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -586.85$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -527.90$$

【塩基の解離平衡】



$$K_b = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \quad (17.16)$$

$$\Delta G_r^* \equiv \mu^*(\text{B}^+, \text{aq}) + \mu^*(\text{OH}^-, \text{aq}) - \mu^*(\text{BOH}, \text{aq}) \quad (17.17)$$

$$K_b \equiv \frac{\{a(\text{B}^+, \text{aq})\} \{a(\text{OH}^-, \text{aq})\}}{\{a(\text{BOH}, \text{aq})\}} \quad (17.18)$$

[問17.3] つぎの反応について、 ΔG_r^* と K_b を与えるそれぞれの式を記せ。



[問17.4] つぎの反応について平衡定数を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{FeOH}^{2+}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -233.93$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -10.54$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{OH}^-, \text{aq}) / \text{kJ mol}^{-1} = -157.30$$