

§ 12 水溶液中のイオンの熱力学量と水素イオン規約

NaCl などの電解質水溶液全体に対して、実験量に基づき熱力学量を定めることはできる。しかし、正負の個別イオンの熱力学量を実験値から直接定めることは出来ない。電気的中性の条件があり、単独イオンを増減させる際には、必ず反対符号のイオンの増減が伴う。従って、他のイオン量を固定して、特定のイオン量を増減させることはできないので、個別イオンの化学ポテンシャル（部分モル量）を決めることは出来ない。しかし、§ 11 に記したように、Nernst(1864-1941)の提案、「標準水素電極の個別電極電位を 0 と約束する」を採用すれば、個別イオンの部分モル量の相対値を実験値から定めることができる。これは、水素イオン規約と呼ばれ、イオンの熱力学量を取り扱う際の規約（人為的約束）になっている

1) 水溶液中の個別イオンの熱力学量

Nernst(1864-1941)は、標準水素電極(SHE)の 個別電極電位を 0 と定義することを提案している。§ 11 で説明したように、もともと、個別電極電位は測定出来ないのだから、問題は生じないはずである。問題が生じる場合は個別に検討すれば良い（このような事例は、この章の最後に紹介する）。

標準水素電極 (SHE) の電極電位を 0 とすることは、次のような熱力学的規約となる。

『どのような温度においても, 1 気圧の $\text{H}_2(\text{g})$ からつくられる H^+ イオンの濃度が, 無限希釈から外挿して単位重量モル濃度 (1 モルの H^+ イオン / 1kg の水) である時, その標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギーは 0 であると約束する』

である。即ち、



この反応の $\Delta G = 0$ と約束する。どのような温度でもとの条件があり、

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G/T) = -\Delta H/T^2, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (2)$$

であるから、

$$\Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) = 0, \quad \Delta \bar{S}_f^0(H^+, aq) = 0 \quad (3)$$

も同時に約束していることになる。これは水素イオン規約(hydrogen ion convention)と呼ばれ、溶存イオンの熱力学量を取り扱う際の約束である。

水素の元素単体から水素イオンを作る反応が(1)であるから、 $\Delta \bar{G}_f^0(H^+, aq) = 0$ は水と水素イオンの標準生成 Gibbs 自由エネルギーは0と約束している。「いかなる温度でも」との条件が付いているので、(3)の

$$\Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) = 0, \quad \Delta \bar{S}_f^0(H^+, aq) = 0$$

水と $H^+(aq)$ イオンの標準生成エンタルピー、標準生成エントロピーも0と約束することになる。水に溶存するイオンは純物質ではなく、その組成は可変であるので、正式には「部分モル量の」との修飾語をつけねばならない。「上付きバー」がこれを表す。しかし、「部分モル量の」は長い言葉になるので省略することもある。また $H^+(aq)$ の標準状態は、「無限希釈から理想溶液溶質の性質を仮定して外挿した単位重量モル濃度」と指定されている。このことは既に § 11 で述べた。

$$\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln(a_i) = \mu_i^\oplus + RT \ln(\gamma_i m_i) \quad (4)$$

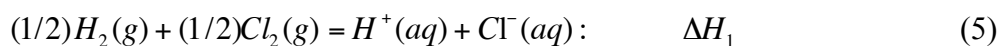
標準状態は溶質濃度だけではなく、全圧 P、温度 T も指定しなければならない、

以下では、 $P=1$ 気圧、 $T=298.15\text{K}$ を前提にするが、一般的には、 $\mu_i^\ominus(P,T)$ として任意の圧力、温度を指定しても良い。

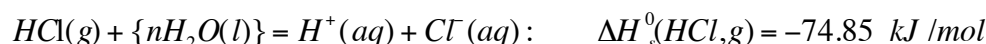
以上の水素イオン規約により、個別イオンの部分モル量相対値を実験値から定めることができる。これを以下で確認しよう。

(1-1) 溶存イオンの標準生成部分モルエンタルピー

$H^+(aq) + Cl^-(aq)$ を例にして考える。元素単体からその化学種をつくる反応の反応熱が標準生成エンタルピーの一般的定義である。この場合は、仮想的な無限希釈溶液での単位濃度溶液を考えるから、標準生成“部分モル”エンタルピーと呼ぶことになる。これを元素単体から作る反応は



であるが、これは次の2つの反応の和である：



この2つの反応熱は実験的に知ることができる。右側の値は298.15K、1気圧での反応熱である。後者は無限希釈における溶解熱である。希釈する水の量を少しずつ増加させて溶解熱を決めて行く時、溶解熱が水の量に依存しなくなる時の値として「無限希釈における溶解熱」が決まる。水の量が増加するに従って、 H^+ イオン又は Cl^- イオンの近傍には次第に水分子のみが見出されるようになるであろう。 H^+ イオンと水分子だけの相互作用、 Cl^- イオンと水分子だけの相互作用だけが無限希釈の溶解状態を決めるからである。左辺の $nH_2O(l)$ は無限希釈の為の大量の水を表わす。 $nH_2O(l)$ の代わりに単に(aq)と書いたりする。右辺の

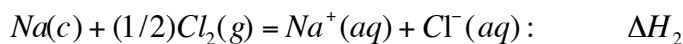
$H^+(aq) + Cl^-(aq)$ における (aq) はイオンの無限希釈状態を指定している。故に $nH_2O(l)$ や (aq) を省略しても状態変化は明確である。{ } はこの状況を意味する。

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta H_f^0(HCl, g) + \Delta H_s^0(HCl, g) \\ &= \Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-, aq) - (1/2)\Delta H_f^0(H_2, g) - (1/2)\Delta H_f^0(Cl_2, g) \\ &= \Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-, aq) = -167.16 \text{ kJ/mol}\end{aligned}\quad (6)$$

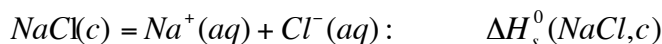
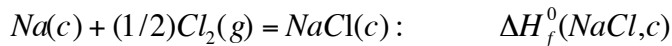
となる。元素単体の標準生成エンタルピーは定義から 0 であり、かつ、水素イオン規約から $\Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) = 0$ であるので、(6) は

$$\Delta \bar{H}_f^0(Cl^-, aq) = \Delta H_1 = -167.16 \text{ kJ/mol}$$

となる。これは $\Delta \bar{H}_{f,298}^0(Cl^-, aq) = -167.16 \text{ kJ/mol}$ の意味である。水和塩素イオンの標準生成エンタルピー相対値が決まる。そこで、次に



を考える。これは塩化物 NaCl に関する次の 2 つの反応の和である：



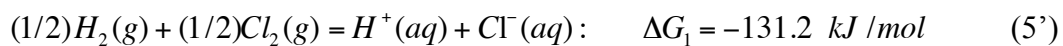
いずれの反応熱も測定できるから、

$$\Delta H_2 = \Delta H_f^0(NaCl, c) + \Delta H_s^0(NaCl, c) = \Delta \bar{H}_f^0(Na^+, aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-, aq) \quad (7)$$

である。これから $\Delta \bar{H}_f^0(Na^+, aq)$ が決まる。このようにしてイオン(i)の $\Delta \bar{H}_f^0(i, aq)$ の相対値が次々に決められる。具体的な値は、後の表に掲げてある。

(1-2) 溶存イオンの標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー

$H^+(aq) + Cl^-(aq)$ をつくる反応、



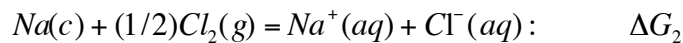
の ΔG (25°C, 1 気圧) は電池反応の起電力から実測することができ, -131.2 kJ/mol である(この値は § 11 の E^0 の表を参照されたい). 故に,

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= \Delta G_f^0(HCl, g) + \Delta G_s^0(HCl, g) \\ &= \Delta \bar{G}_f^0(H^+, aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-, aq) - (1/2)\Delta G_f^0(H_2, g) - (1/2)\Delta G_f^0(Cl_2, g) \\ &= \Delta \bar{G}_f^0(H^+, aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-, aq) = -131.2 \text{ kJ/mol}\end{aligned}\quad (7)$$

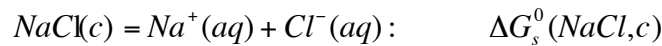
元素単体の標準生成 Gibbs 自由エネルギーは 0 であり, 水素イオン規約から $\Delta \bar{G}_f^0(H^+, aq) = 0$ である. 故に,

$$\Delta \bar{G}_f^0(Cl^-, aq) = -131.2 \text{ kJ/mol}\quad (8)$$

とその相対値が決まる.



は,



の和であり, いずれも反応熱と比熱, 溶解度などから決められる実験量ある.

従って,

$$\Delta G_2 = \Delta G_f^0(NaCl, c) + \Delta G_s^0(NaCl, c) = \Delta \bar{G}_f^0(Na^+, aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-, aq)\quad (9)$$

となり, これから $\Delta \bar{G}_f^0(Na^+, aq)$ が決まる. このようにしてイオン(i)の $\Delta \bar{G}_f^0(i, aq)$ の相対値が決められる. 後の表に具体的な値を示してある.

(1-3) 溶存イオンの標準生成部分モルエントロピー $\Delta \bar{S}_f^0$ と標準部分モルエントロピー \bar{S}^0

エントロピーには熱力学第 3 法則があるので, 標準生成エントロピー $\Delta \bar{S}_f^0$ を使

っても、標準エントロピー S^0 を使っても、反応の ΔS を考える場合は同じであること、標準エントロピー S^0 から反応の ΔS を直接考えた方が単純明解である。

まず、標準生成部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_f^0$ から考える。溶存イオン(i)の $\Delta\bar{H}_f^0(i,aq)$ と $\Delta\bar{G}_f^0(i,aq)$ を既に定義したので、標準生成部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_f^0(i,aq)$ は、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ から、

$$\Delta\bar{S}_f^0(i,aq) = [\Delta\bar{H}_f^0(i,aq) - \Delta\bar{G}_f^0(i,aq)]/T \quad (10)$$

と自動的に決まる。



に対して考えれば、(6)と(7)から

$$\Delta H_1 = \Delta\bar{H}_f^0(H^+,aq) + \Delta\bar{H}_f^0(Cl^-,aq) = -167.16 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_1 = \Delta\bar{G}_f^0(H^+,aq) + \Delta\bar{G}_f^0(Cl^-,aq) = -131.2 \text{ kJ/mol}$$

であったから、

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= (\Delta H_1 - \Delta G_1)/T = \bar{S}_f^0(H^+,aq) + \Delta\bar{S}_f^0(Cl^-,aq) \\ &= -120.6 \text{ (J/mol/K)} \end{aligned} \quad (11)$$

である。水素イオン規約から $\Delta\bar{S}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$ であるから、

$$\Delta\bar{S}_f^0(Cl^-,aq) = -120.6 \text{ (J/mol/K)} \quad (12)$$

となる。

このように、 $\Delta\bar{H}_f^0(i,aq)$ と $\Delta\bar{G}_f^0(i,aq)$ が決まっていれば $\Delta\bar{S}_f^0(i,aq)$ は自動的に決まってしまうので、 $\Delta\bar{S}_f^0(i,aq)$ をあえて掲げる理由は特にない。結果として標準部分モルエントロピー \bar{S}^0 の方がよく使われる。

標準(部分モル)エントロピーを用いて(5'')のエントロピー変化を書けば、

$$\Delta S_1 = \bar{S}_{298}^0(H^+,aq) + \bar{S}_{298}^0(Cl^-,aq) - (1/2)\bar{S}_{298}^0(H_2,g) - (1/2)\bar{S}_{298}^0(Cl_2,g) \quad (13)$$

である。元素単体ガスのエントロピーは

$$S_{298}^0(H_2, g) = 130.6 \text{ (J/mol/K)}, \quad S_{298}^0(Cl_2, g) = 223.0 \text{ (J/mol/K)}$$

であるので,

$$\bar{S}_{298}^0(H^+, aq) + \bar{S}_{298}^0(Cl^-, aq) = 56.2 \text{ (J/mol/K)}$$

となる。個別イオンの \bar{S}^0 は決めることができないので,

$$\bar{S}_{298}^0(H^+, aq) \equiv 0, \quad \text{一般には, } \bar{S}^0(H^+, aq) \equiv 0 \quad (14)$$

を約束する(Lewis, Randall, Pitzer and Brewer, 1961) . これにより,

$$\bar{S}_{298}^0(Cl^-, aq) = 56.2 \text{ (J/mol/K)}$$

となる。この値が、($\bar{S}^0(H^+, aq) \equiv 0$ と約束した場合の) 個別イオンの標準部分モルエントロピー \bar{S}^0 (conventional partial molar entropy) “である。 $\bar{S}^0(H^+, aq) \equiv 0$ とすると、 $\bar{C}_p^0(H^+, aq) \equiv 0$ となることにも注意。

以上の規約により、個別イオンに対する通常熱力学データは、

- 1) 水素イオン規約 [$\Delta\bar{G}_f^0(H^+, aq) \equiv 0$, $\Delta\bar{H}_f^0(H^+, aq) \equiv 0$, $\Delta\bar{S}_f^0(H^+, aq) \equiv 0$] による $\Delta\bar{G}_{f,298}^0$, $\Delta\bar{H}_{f,298}^0$ の値, と
- 2) $\bar{S}^0(H^+, aq) \equiv 0$ と約束した場合の \bar{S}_{298}^0 の値

からなる。次頁の表の値は、Nordstorm and Munoz (1994)から引用したものである。この表の値は、文中で記した $\Delta\bar{H}_{f,298}^0(Cl^-, aq)$, $\Delta\bar{G}_{f,298}^0(Cl^-, aq)$, $\bar{S}_{298}^0(Cl^-, aq)$ の数値と僅かに違うが、これはその程度の実験誤差が内在していることを意味する。このような規約(約束)により、水溶液中の個別イオンについても相対的な標準部分モル量を定めることができる。溶存イオンが関与する化学反応の ΔG , ΔH , ΔS を考える場合に便利となる。

2) $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ の規約は水素イオン規約と矛盾しないか？

水素イオン規約は $\Delta\bar{S}_f^0(H^+,aq) \equiv \bar{S}^0(H^+,aq) - (1/2)\bar{S}^0(H_2,g) \equiv 0$ を含むので、
 $\bar{S}^0(H^+,aq) = (1/2)\bar{S}^0(H_2,g) \neq 0$ を意味する。T = 25°C では $\bar{S}_{298}^0(H^+,aq) = (1/2)\bar{S}_{298}^0(H_2,g) = 65.3(J/mol/K) \neq 0$ である。これはイオンの \bar{S}^0 に対する $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ の規約と明らかに矛盾している。しかし、反応の ΔS を水素イオン規約系と $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ の規約系で求めた結果は一致し矛盾はない。反応の ΔS では差だけが問題となるので、0の基準が両規約系で不一致であっても問題は生じない。

標準状態における水溶液中の個別イオン熱力学量 (Nordstorm and Munoz, 1994)。

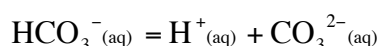
	$\Delta\bar{H}_{f,298}^0$	$\Delta\bar{G}_{f,298}^0$	\bar{S}_{298}^0		$\Delta\bar{H}_{f,298}^0$	$\Delta\bar{G}_{f,298}^0$	\bar{S}_{298}^0
イオン	kJ/mol	kJ/mol	J/mol/K	イオン	kJ/mol	kJ/mol	J/mol/K
H ⁺ (aq)	≡0	≡0	≡0	OH ⁻ (aq)	-230.01	-157.2	-10.9
Li ⁺ (aq)	-278.47	-292.92	12.24	F ⁻ (aq)	-335.35	-281.5	-13.8
Na ⁺ (aq)	-240.34	-262.0	58.45	Cl ⁻ (aq)	-167.1	-131.2	56.6
K ⁺ (aq)	-252.14	-282.5	101.2	Br ⁻ (aq)	-121.41	-103.9	82.55
Rb ⁺ (aq)	-251.12	-284.01	121.75	I ⁻ (aq)	-56.78	-51.7	106.4
Cs ⁺ (aq)	-258.0	-291.5	132.1	HS ⁻ (aq)	-16.3	12.2	67.0
Mg ²⁺ (aq)	-467.0	-455.4	-137	SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.3	-744.0	18.5
Ca ²⁺ (aq)	-543.0	-552.8	-56.2	HCO ₃ ⁻ (aq)	-689.93	-586.8	98.4
Si ²⁺ (aq)	-550.9	-563.86	-31.5	CO ₃ ²⁻ (aq)	-675.23	-527.9	-50.0
Ba ²⁺ (aq)	-532.5	-555.4	8.4	Al(OH) ₄ ⁻ (aq)	-1478	-1307	127
Al ³⁺ (aq)	-540.9	-488.8	-342				

$\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ の規約のもとで決まる \bar{S}^0 値は、常に ΔS にする形で使う。その限りでは、二つの規約が併用されてもその矛盾は表面化しない。この点を良く理解しておくことが大切。

3) イオンの熱力学データを利用する例題

規約を前提にした個別イオンに対する熱力学データを用いて、水溶液中のイオンが関与する化学反応の平衡を議論できる。水溶液中のイオンは荷電粒子だから、電気化学ポテンシャルを使わねばならないと思いつく必要はない。通常の水溶液は電気的中性であり、同一水溶液では電位の違いを考える必要はない。だから、水溶液中のイオンも中性の化学種と同じように化学ポテンシャルを考えるだけで良いように、熱力学規約が前提になっている。以下の例題で、個別イオンに対する熱力学データをどのように使うのかを理解してほしい。

例題 1. 表に与えたイオンの熱力学データ $\Delta\bar{G}_{f,298}^0$ から、全圧 $P=1$ 気圧、 $T=25^\circ\text{C}$ で、重炭酸イオンが水素イオンと炭酸イオンに解離する反応



の平衡定数を求めよ。この平衡定数は、重炭酸イオンの解離定数と呼ばれる。

(解)

反応式に対応する化学ポテンシャルの等式は、

$$\mu(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) = \mu(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})$$

である。各化学種の化学ポテンシャルは $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i)$ であるから、これ

を上式の式に代入し、標準化学ポテンシャルと活量を分離する。

$$\begin{aligned} \mu_1^\oplus(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) - \mu_1^\oplus(\text{H}^+, \text{aq}) - \mu_1^\oplus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) &= RT \ln \left[\frac{a(\text{H}^+, \text{aq}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})}{a(\text{HCO}_3^-, \text{aq})} \right] \\ -\{\mu_1^\oplus(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu_1^\oplus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \mu_1^\oplus(\text{HCO}_3^-, \text{aq})\} &= RT \ln \left[\frac{a(\text{H}^+, \text{aq}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})}{a(\text{HCO}_3^-, \text{aq})} \right] \end{aligned}$$

これは、 $-\Delta G_r^0 = RT \ln K$ のことである。

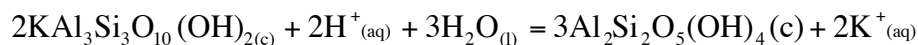
$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= \mu_1^\oplus(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu_1^\oplus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \mu_1^\oplus(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) \\ &= \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) \\ &= 0 \quad +(-527.9) \quad - (-586.8) \quad = +58.9 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

標準状態の化学種 1 モルをつくることは $+\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ で、除くことは $-\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ であるから、標準化学ポテンシャルの代数和は「標準生成 Gibbs 自由エネルギー ($\Delta \bar{G}_{f,298}^0$)」の代数和になる。常用対数に直すと $\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT)$ である。

$$R = 8.31451 \text{ (J/mol/K)}, T = 298.15\text{K}, RT = 2.47897 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT) = -10.32, \quad K = 10^{-10.32} \text{ である。}$$

例題 2. 白雲母が酸性溶液と反応してカオリナイトを生じる反応は、



である。全圧=1 気圧、 $T=25^\circ \text{C}$ でこの反応の平衡が成立している時、その酸性溶液の pH と K イオン濃度はどのような関係が成立しているか？
ただし、酸性溶液は十分希薄な水溶液であるとする。また、白雲母、カオリナイト、水の $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ は以下の値を使い、K イオンの $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ は表の値、 -282.5 (kJ/mol) を用いる。

白雲母 カオリナイト 水

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{kJ/mol}) \quad - 5600.671 \quad - 3799.364 \quad - 237.141$$

(解)

$-\Delta G_r^0 = RT \ln K$ を直ちに求める.

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= 3\Delta G_{f,298}^0(\text{kaol.}) + 2\Delta G_{f,298}^0(K^+, \text{aq}) \\ &\quad - \{2\Delta G_{f,298}^0(\text{musc.}) + 2\Delta G_{f,298}^0(H^+, \text{aq}) + 3\Delta G_{f,298}^0(H_2O, l)\} \\ &= -11963.092 + 11912.765 = -50.327 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

水素イオン規約から $\Delta G_{f,298}^0(H^+, \text{aq}) = 0$ であることを使っている. 平衡定数 K は

$$K = \frac{a^3(\text{kaol.}) \cdot a^2(K^+)}{a^2(\text{musc.}) \cdot a^2(H^+) \cdot a^3(H_2O, l)} = \frac{a^2(K^+)}{a^2(H^+)} = [a(K^+)/a(H^+)]^2$$

第二の等号では, 白雲母, カオリナイト, 水は純物質として活量 = 1 と出来ることを使っている. 故に,

$$\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT) = +8.81527$$

$$\log[a(K^+)/a(H^+)] = +4.40764$$

pH の定義は $pH \equiv -\log[a(H^+)]$ であるから,

$$pH = 4.40764 - \log[a(K^+)] = 4.40764 - \log[m_{(K^+)}]$$

第二の等号では, 希薄溶液の仮定から, $\log[a(K^+)] = \log[\gamma_{(K^+)} \cdot m_{(K^+)}] = \log[m_{(K^+)}]$ と

している. K イオン濃度は pH の関数であるように書けば,

$$\log[m_{(K^+)}] = 4.40764 - pH$$

である. pH が低い程, K イオン濃度は高い.

例題 3. ガス化学種の化学ポテンシャルの表現方法について述べよ。また、大気中の炭酸ガスの体積濃度は 350ppm であるが、これを分圧値 $P(\text{CO}_2, \text{g})$ に直すといくらになるか。さらに、この分圧値を用いて 25°C、1 気圧の大気における炭酸ガスの化学ポテンシャルを表現せよ。

(解)

まずは、ガス化学種の化学ポテンシャルの復習。ガス化学種の化学ポテンシャルは理想気体の化学ポテンシャルの形式を用いて、

$$\begin{aligned}\mu_i(g) &= \mu_i^*(T, P = 1 \text{ atm}) + RT \ln f_i \\ f_i &= \gamma_i \cdot P_i\end{aligned}$$

と表現する。標準化学ポテンシャルは全圧が 1atm であるその純粋ガス(i) 1 モルの G である。フガシチーはフガシチー係数と分圧値の積であるが、 $P_i \rightarrow 0$ のとき理想気体となるので、 $\gamma_i \rightarrow 1$ である。大気的全圧は 1 気圧であるから、どの大気成分ガスについても、 $P_i \rightarrow 0$ の条件が成立し、 $f_i = P_i$ である。 $P_i \rightarrow 0$ の条件が適合しない場合は、その現実ガスが理想気体から何れだけ隔たっているかを実験的に調べ、その実験値からフガシチー係数を決める。

大気中の炭酸ガスの体積濃度は 350ppm であるから、理想気体として扱い、その分圧値は $P(\text{CO}_2, \text{g}) = 350 \times 10^{-6} (\text{atm}/\text{atm}) = 3.5 \times 10^{-4}$ である。25°C、1 気圧の大気における炭酸ガスの化学ポテンシャルは、 $\mu^*_{\text{CO}_2}$ を 25°C、1 気圧の炭酸ガスのモル当りの G として、

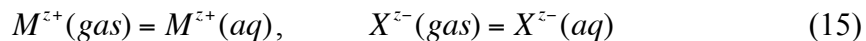
$$\mu_{\text{CO}_2}(g) = \mu^*_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{CO}_2}, \quad P_{\text{CO}_2} = 3.5 \times 10^{-4}$$

である。

分圧には必ず単位があるが、分圧値はただの数値である。対数の引数となる時は必ず単位が相殺されていることに注意。相殺される単位は、「標準化学ポテンシャルは全圧が 1atm であるその純粋ガス」との定義の中にある。だから分圧の単位は「気圧 (atm)」である。

4) 水素イオン規約とイオンの水和エンタルピー

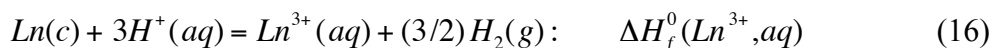
ガス状態のイオンが水中に持ち込まれると、水分子に配位された水和イオンとなるが、この過程は、 M^{z+} を陽イオン、 X^{z-} を陰イオンとして、 $z+$ 、 $z-$ をそれぞれの価数として、つぎの反応式で表現できる。



通常、イオンはガス状態よりの水中の水和イオンとなる方が安定化する。このようなイオンの「ガスイオン→水和イオン」の状態変化に対応する熱力学量 (ΔH , ΔG , ΔS) は、実験値や理論モデルからの推定値を組み合わせることで求めることは出来る。しかし、ガス状のイオンのように水和状態にはないイオンを扱うので、「水和イオンに関する規約」だけでは対処できない問題点を含んでいる。イオンの水和エンタルピー (ΔH) を求めようとするとき、**水素イオンの水和エンタルピーの値**を問題にせざるを得ない。どのような形で問題になるかを、陽イオンと陰イオンの水和エンタルピーで具体的に見てみよう。

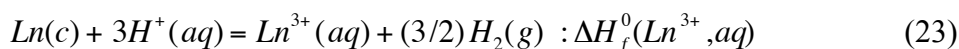
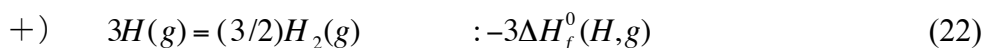
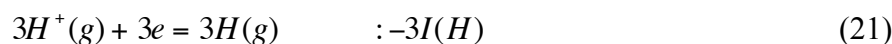
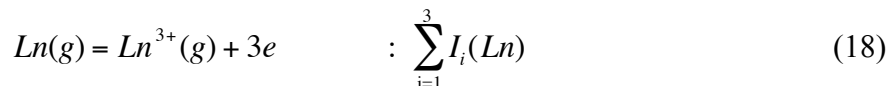
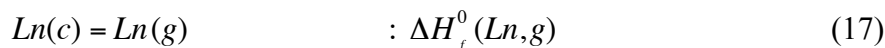
<陽イオンの水和エンタルピー>

Ln^{3+} (3価ランタニド) イオンを例にして、標準状態における陽イオンの水和エンタルピーを考える。Ln 金属を酸で溶かし、 $\text{Ln}^{3+}(aq)$ を作る反応、



は、 $\text{Ln}^{3+}(aq)$ の標準生成 (部分モル) エンタルピー $\Delta \bar{H}_f^0$ を定義する反応で、この値は熱量測定により実験的に決定できる。また、水素基準電極に対する平衡電位から $\Delta \bar{G}_f^0$ が決まり、その温度依存性 $\partial(\Delta \bar{G}_f^0/T)/\partial T = -\Delta \bar{H}_f^0/T^2$ から、 $\Delta \bar{H}_f^0$ を求めると理解しても良い (以後は暫く部分モル量を表わす上付きバーを省略する)。

この反応は Ln^{3+} イオンの水和エンタルピーを含む以下の幾つかの反応の和で表現できる：



(17)～(22)を全て加えた結果は(23)になり、(16)に一致している。

(17)はランタニド金属がランタニド原子蒸気になる反応で、蒸発熱の定義反応であり、ランタニド原子蒸気の標準生成エンタルピーでもある。原子蒸気圧の温度依存性を調べることでこの実験値は得られる。(18)はランタニド(原子蒸気)が Ln^{3+} イオンになるまでのイオン化エネルギーの和である。これらはスペクトルのデータとして得られる。(19)は Ln^{3+} イオンの水和エンタルピーの定義反応である。イオンガスが水溶液中の溶存イオンとなる反応である。同様に、(20)は H^+ イオンの水和エンタルピーの定義反応の逆反応である。(21)は原子状 $\text{H}(g)$ のイオン化の逆反応、(22)は水素原子の標準生成エンタルピーで水素分子の原子への解離反応の逆反応もある。従って、状態量であるエンタルピー変化では、

$$\Delta H_f^0(\text{Ln}^{3+}, aq) = \Delta H_v(\text{Ln}) + \sum_{i=1}^3 I_i(\text{Ln}) + \Delta H_{\text{hyd}}(\text{Ln}^{3+})$$

$$-3\Delta H_{hyd}(H^+) - 3I(H) - 3\Delta H_f^0(H,g) \quad (24)$$

が成り立つ。これを書き直せば、 Ln^{3+} イオンの水和エンタルピーと H^+ イオンの水和エンタルピーの差は、

$$\begin{aligned} \Delta H_{hyd}(Ln^{3+}) - 3\Delta H_{hyd}(H^+) = \Delta H_f^0(Ln^{3+},aq) - \Delta H_v(Ln) - \sum_{i=1}^3 I_i(Ln) \\ + 3I(H) + 3\Delta H_f^0(H,g) \end{aligned} \quad (25)$$

となる。重要なのは、右辺側は全て実験量であるのことである。従って、 $\Delta H_{hyd}(Ln^{3+}) - 3\Delta H_{hyd}(H^+)$ の値を実験値から決めることができる。最後の二項は

$$I(H) = 1312.0(\text{kJ/mol}), \quad 2\Delta H_f^0(H,g) = D(H_2) = 432.1(\text{kJ/mol})$$

である。 $I(H) + \Delta H_f^0(H,g) = 1528.0(\text{kJ/mol})$ となる。

$\Delta H_{hyd}(Ln^{3+}) - 3\Delta H_{hyd}(H^+)$ は、 Ln^{3+} イオンガスの「便宜的規約による (conventional) 水和エンタルピー」 $\Delta H_{conv. hyd}(Ln^{3+})$ と呼ばれる。即ち、

$$\Delta H_{conv. hyd}(Ln^{3+}) \equiv \Delta H_{hyd}(Ln^{3+}) - 3\Delta H_{hyd}(H^+) \quad (26)$$

である。これに対し $\Delta H_{hyd}(Ln^{3+})$, $\Delta H_{hyd}(H^+)$ は、規約とは無関係の「絶対的な (absolute)水和エンタルピー」であるので、これを明示するために、

$$\Delta H_{abs. hyd}(Ln^{3+}), \Delta H_{abs. hyd}(H^+)$$

と表記することもある。

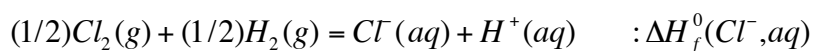
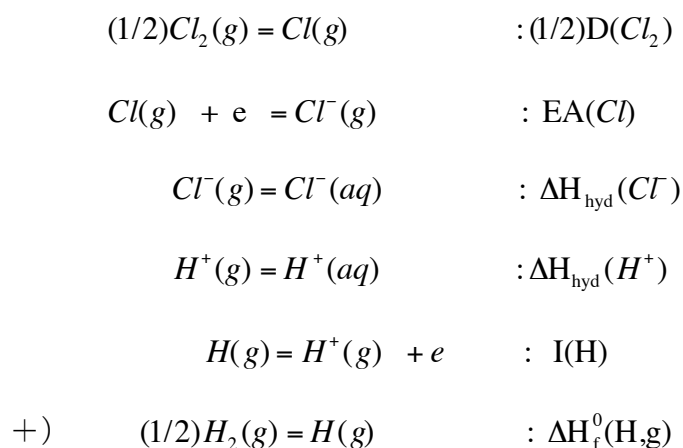
「便宜的規約の (conventional) 水和エンタルピー」と「絶対的な (absolute)水和エンタルピー」の二つの用語が使われる理由は、(16)の実験値 $\Delta H_f^0(Ln^{3+},aq)$ にある。 $\Delta H_f^0(Ln^{3+},aq)$ を定義する際に、

「いかなる温度でも、 $\Delta G_f^0(H^+,aq) \equiv 0$ と約束し、この結果、

$\Delta H_f^0(H^+,aq) \equiv 0$, $\Delta S_f^0(H^+,aq) \equiv 0$ も約束したことになる。」

との熱力学的規約（水素イオン規約）を用いているからである (§ 12-1). 実験値そのものは人為的規約と無関係である. しかし, 電気的中性の制約から個別イオンの熱力学量を実験的に直接決めることは困難である. そのため, 実験値 $\Delta H_f^0(\text{Ln}^{3+}, \text{aq})$ の全部あるいは一部を(16)の反応にかかわる二つのイオンにどのように割り振るかについては, 人為的約束が介在する余地がある. (25), (26) はこのような事情を表わしている. もし, 割り振りに関する完璧な理論又は実験の方法があるのなら, このような人為的約束は不要だが, 今の所は無い.

Ln^{3+} イオンは陽イオンであったが, 陰イオンの水和エンタルピーも同様にして定めることができる. Cl^- イオンを例にすれば,



である. 従って,

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{hyd}}(\text{Cl}^-) + \Delta H_{\text{hyd}}(\text{H}^+) &= \Delta H_f^0(\text{Cl}^-, \text{aq}) - (1/2)\text{D}(\text{Cl}_2) - \text{EA}(\text{Cl}) \\
 &\quad - \text{I}(\text{H}) - \Delta H_f^0(\text{H}, \text{g})
 \end{aligned} \tag{27}$$

である. $\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Cl}^-) + \Delta H_{\text{hyd}}(\text{H}^+)$ が Cl^- イオンの「便宜的規約の (conventional) 水和エンタルピー」であり, (27)の右辺の各実験値から決まる. 左辺側に

$+\Delta H_{\text{hyd}}(H^+)$ が現れることに注意されたい. Ln^{3+} イオンでは $-3\Delta H_{\text{hyd}}(H^+)$ であった.

以上の結果は一般の陽イオン, 陰イオンの「便宜的規約の (conventional) 水和エンタルピー」 $\Delta H_{\text{conv. hyd}}(M^{Z+})$, $\Delta H_{\text{conv. hyd}}(X^{Z-})$ と「絶対的 (absolute)水和エンタルピー」 $\Delta H_{\text{hyd}}(M^{Z+})$, $\Delta H_{\text{hyd}}(X^{Z-})$ の關係に拡張でき,

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{conv. hyd}}(M^{Z+}) &\equiv \Delta H_{\text{hyd}}(M^{Z+}) - Z\Delta H_{\text{hyd}}(H^+) \\ \Delta H_{\text{conv. hyd}}(X^{Z-}) &\equiv \Delta H_{\text{hyd}}(X^{Z-}) + Z\Delta H_{\text{hyd}}(H^+)\end{aligned}\quad (28)$$

となる. $\Delta H_{\text{hyd}}(H^+) \equiv \Delta H_{\text{abs. hyd}}(H^+)$ の値が決まらなると, 一般イオンの絶対的水和エンタルピーは決まらない.

$\Delta H_{\text{hyd}}(H^+) \equiv \Delta H_{\text{abs. hyd}}(H^+)$ の値は, $-1,100 \text{ kJ/mol}$ 程度と推定されているが, 推定方法によって 15 kJ/mol 程度は異なる. 例えば,

$$\text{Morris (1968):} \quad \Delta H_{\text{hyd}}(H^+) \equiv \Delta H_{\text{abs. hyd}}(H^+) = -(1103 \pm 13) \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Marcus (1977):} \quad \Delta H_{\text{hyd}}(H^+) \equiv \Delta H_{\text{abs. hyd}}(H^+) = -(1100 \pm 6) \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Morss(1994):} \quad \Delta H_{\text{hyd}}(H^+) \equiv \Delta H_{\text{abs. hyd}}(H^+) = -1114 \text{ kJ/mol} ,$$

のように, 著者によって異なる値が推奨されている. これは水素イオンの水和エンタルピーが実験的にも理論的にも完璧に決定できない状況を反映している.