

演習問題の解答例 (注1)

(注1) 各章の説明問題の解答例は割愛し、演習問題の解答例のみ記載する。

第1章

1.5

$$k \int_0^3 dt = - \int_{100}^{70} \frac{dT}{T - T_0} = - \int_{\ln(100)}^{\ln(70)} d \ln(T - T_0)$$

$$(3 \text{ min}) \times k = \ln \frac{100 - 30}{70 - 30} = \ln \frac{70}{40} = 0.55962, \quad k = 0.1865 \text{ min}^{-1}$$

この値および題意の値を先の積分形に代入して

$$t = - \frac{1}{k} \int_{100}^{31} \frac{dT}{T - T_0} = \frac{1}{0.1865 \text{ min}^{-1}} \ln \frac{100 - 30}{31 - 30} = 22.8 \text{ min}$$

1.6

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}, \quad \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{nR}{V - nb} \right) \right]_T = - \frac{nR}{(V - nb)^2}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3},$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} \right) \right]_T = - \frac{nR}{(V - nb)^2} \text{ となり, 交差微分導関数が等しいから, } dP \text{ は完}$$

全微分である。

1.7

$f(x) = \ln(1+x)$ とすると, マクローリン級数展開の定理(1.8節)により,

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$$

$$\text{となる. いまの場合, } f(0) = 0, \quad f'(x) = \frac{d(\ln(1+x))}{dx} = \frac{1}{1+x},$$

$$f''(x) = \frac{1}{1+x} / dx = - \frac{1}{(1+x)^2} \text{ であるから } f'(0) = 1, \quad f''(0) = -1 \text{ となる.}$$

$$\text{したかつて, } \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots \text{ と展開でき, } 0 < x \ll 1 \text{ のとき,}$$

$$\ln(1+x) \approx x \text{ と近似できる. 同様に } \ln(1-x) \approx -x \text{ となる.}$$

1.8

$f(x) = e^x$ として, 式(1.54)に代入すると

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!}$$

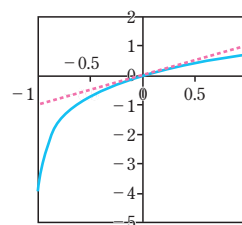
$x=1$ を代入して,

$$\begin{aligned} e^x &= 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \frac{1}{5!} + \dots + \frac{1}{n!} \\ &= 1 + 1 + 0.5 + 0.16666 + 0.04166 + 0.00833 + \dots \approx 2.72 \end{aligned}$$

1.9

式(1)の右辺と式(2)の右辺を等しくするために, 式(2)を x で微分して $x=1$ を代入すると式(5)が得られる。

$$np(q+px)^{n-1} = \sum_{r=0}^n r_n C_r p^r q^{n-r} x^{r-1} \quad (4)$$



$$np(q+p)^{n-1} = np = \sum_{r=0}^n r {}_n C_r p^r q^{n-r} \quad (5)$$

式(5)を式(1)に代入し、 $E(x) \equiv m=np$ が得られる。

次に、式(4)に x をかけて x で微分すると

$$\begin{aligned} np(q+px)^{n-1}x &= \sum_{r=0}^n r {}_n C_r p^r q^{n-r} x^r = \sum_{r=0}^n r b(n, r) x^r \\ np\{(n-1)p(q+px)^{n-2}x + (q+px)^{n-1}\} &= \sum_{r=0}^n r^2 b(n, r) x^{r-1} \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)に $x=1$ を代入し式(3)を得る。ここで、分散 σ^2 の定義に対して、各項を代入すると、

$$\begin{aligned} \sigma^2 &\equiv \sum_{r=0}^n (r-m)^2 b(n, r) = \sum_{r=0}^n r^2 b(n, r) - 2m \sum_{r=0}^n r b(n, r) + m^2 \sum_{r=0}^n b(n, r) \\ &= \sum_{r=0}^n r^2 b(n, r) - 2m^2 + m^2 \quad (\because m = \sum_{r=0}^n r b(n, r), \sum_{r=0}^n b(n, r) = 1) \\ &= \sum_{r=0}^n r^2 b(n, r) - (np)^2 \quad (\because m = np) \\ &= np\{(n-1)p+1\} - (np)^2 \quad (\because \text{式(3)}) \\ &= np(1-p) = npq \end{aligned} \quad (7)$$

となる。したがって、 $\sigma = \sqrt{npq}$ と証明できる。

1.10 最初に1次元の変数変換

$$x \mapsto u(x)$$

を考える。いま、 (x_0, x_0+dx) の微小区間を考えると、

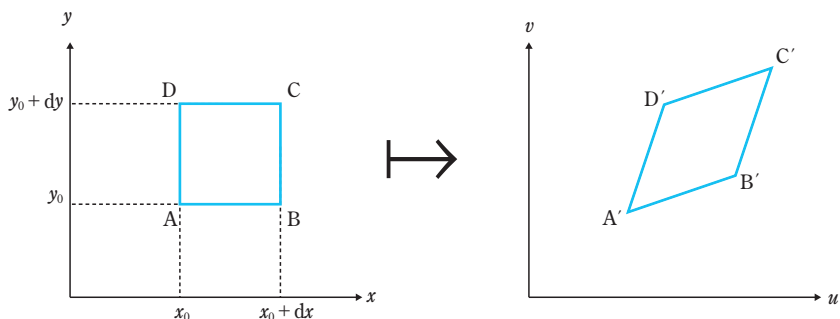
$$x_0 \mapsto u(x_0)$$

$$x_0+dx \mapsto u(x_0+dx) = u(x_0) + \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_0} dx$$

すなわち、

$$dx \mapsto du = \frac{\partial u}{\partial x} dx$$

となる。次に、2次元の変数変換 $x, y \mapsto u(x, y), v(x, y)$ を考える。



$$x_0, y_0 \mapsto u(x_0, y_0), v(x_0, y_0) \quad (A \mapsto A')$$

$$x_0+dx, y_0 \mapsto u(x_0+dx, y_0), v(x_0+dx, y_0) \quad (B \mapsto B')$$

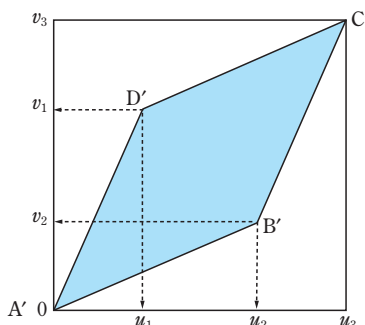
$$= \left[u(x_0, y_0) + \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x_0, y_0} dx, v(x_0, y_0) + \frac{\partial v}{\partial x} \Big|_{x_0, y_0} dx \right]$$

$$x_0 + dx, y_0 + dy \mapsto u(x_0 + dx, y_0 + dy), v(x_0 + dx, y_0 + dy) \quad (C \mapsto C')$$

$$= \left[u(x_0, y_0) + \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy, v(x_0, y_0) + \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right]$$

$$x_0, y_0 + dy \mapsto u(x_0, y_0 + dy), v(x_0, y_0 + dy) \quad (D \mapsto D')$$

$$= \left[u(x_0, y_0) + \frac{\partial u}{\partial y} dy, v(x_0, y_0) + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right]$$



面積 $S(ABCD)$ および $S(A'B'C'D')$ は,

$$S(ABCD) = dx dy$$

$$S(A'B'C'D') = u_3 v_3 - \frac{u_2 v_2}{2} - \frac{u_1 v_1}{2} - \frac{(v_2 + v_3)(u_3 - u_2)}{2} - \frac{(u_1 + u_3)(v_3 - v_1)}{2}$$

$$u_1 = \frac{\partial u}{\partial y} dy, \quad u_2 = \frac{\partial u}{\partial x} dx, \quad u_3 = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy = u_1 + u_2$$

$$v_1 = \frac{\partial v}{\partial y} dy, \quad v_2 = \frac{\partial v}{\partial x} dx, \quad v_3 = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy = v_1 + v_2$$

$$\begin{aligned} S(A'B'C'D') &= (u_1 + u_2)(v_1 + v_2) - \frac{u_2 v_2}{2} - \frac{u_1 v_1}{2} - \frac{(2v_2 + v_1)u_1}{2} - \frac{(2u_1 + u_2)v_2}{2} \\ &= \left(1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) u_1 v_1 + (1 - 1 - 1) u_1 v_2 + u_2 v_1 + \left(1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) u_2 v_2 = u_2 v_1 - u_1 v_2 \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx dy = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} dx dy \equiv |J| dx dy$$

すなわち、変換後の微少領域の面積は元の $|J|$ 倍となっている。このとき行列式 $|J|$ は u, v の x, y に対するヤコビアン (Jacobian) とよばれる。

$$|J| = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$$

とも書かれる。

1.11

①変数変換の場合、例えば極座標の場合 $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ のように $u, v \mapsto x(u, v), y(u, v)$ の形で書かれることが多い。($u = r, v = \theta$) 上の議論で、 x, y と u, v を入れ替えると、

$$S(A'B'C'D') = \left(\frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial u} \right) du dv = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} du dv = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} du dv$$

以下のように近似する.

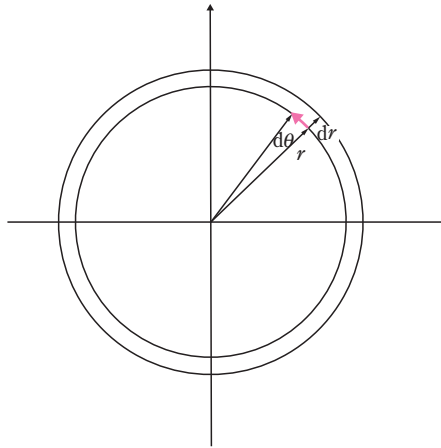
$$S(A'B'C'D') = dx dy$$

$$dS = dx dy = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} du dv$$

例として極座標の場合をとりあげよう.

$$dS = dx dy = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} dr d\theta = \begin{vmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta \\ \sin \theta & r \cos \theta \end{vmatrix} dr d\theta = r dr d\theta$$

この式は, 極座標系における面積素辺は, $dr \times r d\theta$ であることから容易に理解できる.



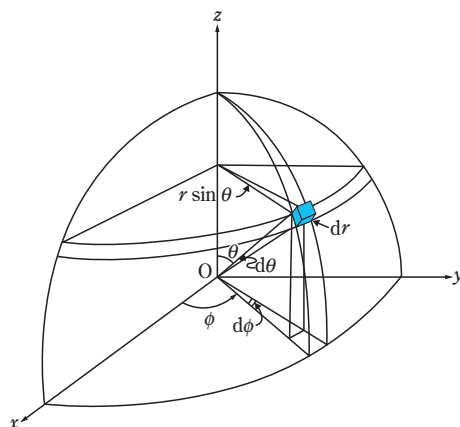
② 3次元の場合も, ヤコビアンを $\partial(x, y, z)/\partial(u, v, w)$ と定義すればよい. 以下の図に示す球座標の場合, $u=r$, $v=\theta$, $w=\phi$ であり, 変換は $x=r \sin \theta \cos \phi$, $y=r \sin \theta \sin \phi$, $z=r \cos \theta$ によりなされる. 図より, $dV = dr \times r d\theta \times r \sin \theta d\phi$ となることが直感的に理解できる.

ヤコビアンで求める場合は以下のようなになる.

$$\begin{aligned} dV = dx dy dz &= |J| dr d\theta d\phi = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} dr d\theta d\phi \\ &= \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|J| &= r^2 \cos^2 \theta \sin \theta \cos^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \sin \theta \sin^2 \phi + r^2 \cos^2 \theta \sin \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \sin \theta \cos^2 \phi \\
&= r^2 \sin^2 \theta \sin \theta + r^2 \cos^2 \theta \sin \theta \\
&= r^2 \sin \theta
\end{aligned}$$

$$dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$



1.12 ヤコビアンをもう一度定義しておこう. n 個の独立変数の $x_i (i=1, 2, 3, \dots, n)$ の関数 u_i が n 個ある $u_i (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) (i=1, 2, 3, \dots, n)$ とする. ヤコビアンは以下のように定義される.

$$\frac{\partial(u_1, u_2, u_3, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial u_2}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \frac{\partial u_i}{\partial x_j} & \dots & \dots \\ \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_1} & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_2} & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_n}{\partial x_1} & \frac{\partial u_n}{\partial x_2} & \frac{\partial u_n}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial u_n}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} = \det \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right\}$$

$\{u_i\}$ が $\{y_i\}$ を媒介して $\{x_i\}$ の関数であれば (また, $\{u_i\}, \{y_i\}, \{x_i\}$ は独立であるとする),

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial u_i}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial x_j}$$

これはある意味 n 行 $\times$ n 列の行列の積 $C=AB$ とみなせる. それぞれの行列式は

$$\det C = \det(AB) = (\det A)(\det B)$$

したがって,

$$\frac{\partial(u_1, u_2, u_3, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, u_2, u_3, \dots, u_n)}{\partial(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n)} \frac{\partial(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}$$

1.13 熱力学でよくでてくる偏微分を定義する. u が独立変数 $(x, y, z, \dots)$ の関数 $u(x, y, z, \dots)$ である. 上のヤコビアンで $u_1=u, u_2=y, u_3=z, \dots, x_1=x, x_2=y, x_3=z, \dots$ としてヤコビアンを求めると, $x, y, z, \dots$ は独立変数なので,

$$\frac{\partial(u, y, z, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} & \frac{\partial y}{\partial z} & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial z}{\partial x} & \frac{\partial z}{\partial y} & \frac{\partial z}{\partial z} & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}$$

したがって、

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y, z, \dots} = \frac{\partial(u, y, z, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)}$$

第2章

2.7 a) $\left(x \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) \times \left(\frac{1 \text{ dm}^3}{(10 \text{ cm})^3} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right) = x \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$

b) $\left(5.7 \times 10^2 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) \times \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \right) \times \left(18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 4.3 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

c) $\left(13.6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} \right) = 1.36 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

d) $1 \text{ kWh} = 10^3 \text{ W} \times 3600 \text{ s} = 3.6 \text{ MJ}$

2.8 ① $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ② 25°C ③ $v/\text{m s}^{-1}$ ④ 3 nm

2.9 $m/n = \frac{a \text{ g}}{b \text{ mol}} = (a/b) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = (a/b)M$ より、モル質量 M

※分子量ではないことに注意。

2.10 $P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} \left(\times \frac{h}{h} \right) = \frac{mgh}{V} = \rho hg = \left(1.35951 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \times (0.760 \text{ m}) \times \left(9.80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right) = 101325 \text{ Pa}$

2.11 $R = \frac{PV}{T} = \frac{(1.000 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (24.79 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times \left(\frac{\text{m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} \right)}{298.15 \text{ K}} = 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

2.12 $1 \text{ hPa} = 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \times 10^3 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \times 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{cm}} = 10^3 \frac{\text{g}}{\text{cm s}^2} = 10^{-3} \times 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 10^{-3} \text{ bar} = 1 \text{ mbar}$

したがって、 $P^\ominus = 1000 \text{ hPa} = 1 \text{ bar}$

2.13 $m = \frac{1 \text{ N}}{g} = \left(\frac{1 \text{ kg m}}{\text{s}^2} \right) \times \left(\frac{\text{s}^2}{9.80 \text{ m}} \right) = 0.102 \text{ kg} = 102 \text{ g}$

2.14 式(2.17)に代入して、 $F = G \frac{m_1 m_2}{r^2} = \frac{(6.670 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}) \times (1.00 \text{ kg})^2}{(1.00 \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 6.670 \times 10^{-5} \text{ N}$

$$\begin{aligned} 2.15 \quad P &= cRT = \left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right) \times \left(1000 \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3}\right) \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \times (293.15 \text{ K}) \\ &= 2.437 \times 10^5 \text{ Pa} = 2437 \text{ hPa} = 2.437 \text{ bar} \approx 2.4 \text{ atm} \end{aligned}$$

※これは単位計算を適切にできるかどうかを問うている問題である。

$$2.16 \quad F = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d(dr/dt)}{dt} \text{ より, } N = \text{kg m s}^{-2}$$

$$dw = Fdt \text{ より, } J = N \text{ m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$P = \frac{dw}{dt} \text{ より, } W = J \text{ s}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-3}$$

$$dQ = Idt \text{ より, } C = A \text{ s}$$

$$E = \frac{dw}{dQ} \text{ より, } V = J C^{-1} = \text{kg m}^2 A^{-1} \text{ s}^{-3}$$

$$R = \frac{E}{I} \text{ より, } \Omega = V A^{-1} = \text{kg m}^2 A^{-2} \text{ s}^{-3}$$

2.17 理想気体とみなして、式(2.37)に代入して

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(150 \text{ atm}) \times (1.01325 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}) \times (40 \text{ dm}^3) \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})} = 2.44 \times 10^2 \text{ mol}$$

$$m = nM = (2.44 \times 10^2 \text{ mol}) \times (4.0 \text{ g mol}^{-1}) = 976 \text{ g}$$

$$2.18 \quad \Delta T = \frac{e\Delta E}{k_B} = \frac{F\Delta E}{R} = \frac{\left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right) \times (1 \text{ V}) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{\text{C} \cdot \text{V}}\right)}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}} = 11605 \text{ K}$$

$$2.19 \quad x \times \left(10^6 \frac{\text{g}}{\text{t}}\right) \times \left(5.7 \times 10^2 \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right) \times \frac{4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}}}{60 \text{ s}} = 1.0 \times 10^9 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 1.0 \times 10^9 \text{ W}, \quad x = 25.16 \text{ t}$$

$$2.20 \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{N}_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \times \left(1 \frac{\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{\text{J}}\right) \times (298 \text{ K})}{\left(28.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times \left(1 \frac{\text{kg}}{10^3 \text{ g}}\right)}} = 515 \text{ m s}^{-1}$$

※ところで、この v_{rms} は、マクスウェル-ボルツマン分布(2.15節 [発展2.3](#))で導かれる平均速度 $\langle v \rangle$ に等しいわけではなく、 v_{rms} の方が $\langle v \rangle$ に比べ10%程度大きな値となる。また、音は分子運動によってできる圧力変化であるから、音速 v は v_{rms} 程度になるはずである。疎密波としての気体の音速は、

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \text{ で与えられる } (\gamma: \text{熱容量比(式(3.56))}). \quad 2 \text{ 原子分子では } \gamma = 7/5 \text{ (3.10節)} \text{ であるから,}$$

$v_{\text{rms}}/v = \sqrt{3/(7/5)} = 1.46$ となる。この比は、気体運動論では完全弾性衝突の仮定を用いていることなどによる。 $T = 298 \text{ K}$ において $v(\text{N}_2) = 353 \text{ m s}^{-1}$ となる。ちなみに、乾燥空気中の音速は 346 m s^{-1} である。酸素を含んでいる空気中の音速は窒素中のそれより遅くなる。

2.21 $\varepsilon = \varepsilon_0$ として式(2.60)に代入して、

$$E = \frac{Q}{4\pi r \varepsilon} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}}{4 \times 3.14 \times (2.00 \times 10^{-10} \text{ m}) \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})} = 7.20 \text{ V}$$

静電ポテンシャルは加成性があるので、

$$E = \frac{Q_1/r_1 - Q_2/r_2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times \left(\frac{1}{2.00 \times 10^{-10} \text{ m}} - \frac{1}{1.50 \times 10^{-10} \text{ m}} \right)}{4 \times 3.14 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})} = -2.40 \text{ V}$$

2.22 無限遠から距離 r まで近づけるときのポテンシャルエネルギー U は、式(2.59)で与えられる。

真空中の場合、 $\epsilon = \epsilon_0$ ($\epsilon_r = 1$) として、式(2.59)に相当する値を代入して1分子あたりの U を計算すると

$$U = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi r \epsilon_0} = - \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times 3.14 \times (1.00 \times 10^{-9} \text{ m}) \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})} = -2.31 \text{ J}$$

となる。1 mol あたりに換算すると

$$U_m = U N_A = (-2.31 \text{ J}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 1000 = -139 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。非常に強い静電相互作用で、 Na^+ と Cl^- は結合しやすくなる。

$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ (式 2.58) だから、水の中での静電ポテンシャルエネルギーは、絶対値として 1/80 に減少する。水の中ではイオンの溶媒和エネルギーが大きいため、 Na^+ と Cl^- は解離する。ベンゼンの誘電率は 2.3 (20 °C) ときわめて小さいので静電ポテンシャルエネルギーが大きく、 NaCl は解離できない。

2.23 音速は v_{rms} に比例すると考え、式(2.51)より、 $\frac{v_{\text{rms}}(\text{He})}{v_{\text{rms}}(\text{N}_2)} = \sqrt{\frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{He}}}} = \sqrt{\frac{28.0 \text{ g mol}^{-1}}{4.0 \text{ g mol}^{-1}}} = 2.6$ 。これは、ドの音と1オクターブ上のミの音の違い(ピアノの鍵盤の数で言うと16音の違い)と同程度である。

2.24 問1 n mol の理想気体の質量は nM であるので、 $\rho = \frac{nM}{V} = \frac{PM}{RT}$

問2 $dP = -\rho g dh$ に問1の解を代入すると $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dh$ となり、これを積分すると $\int_{\ln P_0}^{\ln P} d(\ln P) = -\frac{Mg}{RT} \int_0^h dh$ 。

したがって、 $\ln(P/P_0) = -\frac{Mgh}{RT}$ となり、 $P = P_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$ が得られる。

問3 問3の解に数値を代入して、

$$P = (1 \text{ atm}) \times \exp\left(-\frac{(28.8 \text{ g mol}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \times (9.80 \text{ m s}^{-2}) \times (8 \times 10^3 \text{ m})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}\right) = 0.370 \text{ atm}$$

問4 $P_0 h_0 \equiv \int_0^\infty P(h) dh$ に $P = P_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT_0}\right)$ を代入して、 $P_0 h_0 \equiv P_0 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{Mgh}{RT_0}\right) dh = -P_0 \frac{RT_0}{Mg} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{Mgh}{RT_0}\right) d\left(-\frac{Mgh}{RT_0}\right) = P_0 \frac{RT_0}{Mg}$ と得られるので、 $h_0 = \frac{RT_0}{Mg}$ 。

問5 問2の解法の途中で得た $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dh$ に $T = T_0 \exp(-h/h_0)$ を代入し、 $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} \exp\left(\frac{h}{h_0}\right) dh$ を積分すると、 $\int_{\ln P_0}^{\ln P} d(\ln P) = -\frac{Mg}{RT_0} \int_0^h \exp\left(\frac{h}{h_0}\right) dh = -\frac{Mgh_0}{RT_0} \int_0^{h/h_0} \exp\left(\frac{h}{h_0}\right) d(h/h_0)$ 。したがって、

$$\ln(P/P_0) = -\frac{Mgh_0}{RT_0} \left(\exp\left(\frac{h}{h_0}\right) - 1 \right) \text{ となる。これに、} h_0 = \frac{RT_0}{Mg} \text{ を代入して } \ln(P/P_0) = \left(1 - \exp\left(\frac{h}{h_0}\right) \right)。$$

これより、 $P = P_0 \exp\{1 - \exp(h/h_0)\}$ 。

問6 $P = P_0 \exp\left\{1 - \exp\left(\frac{h}{h_0}\right)\right\} = P_0 \exp\left[1 - \exp\left(\frac{Mgh}{RT_0}\right)\right]$ に値を代入して、

$$P = (1 \text{ atm}) \times \exp\left[1 - \exp\left\{\frac{(28.8 \text{ g mol}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \times (9.80 \text{ m s}^{-2}) \times (8 \times 10^3 \text{ m})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}\right\}\right] = 0.182 \text{ atm}$$

2.25 式(2.65)より

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times \left(2.9979 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)}{(4.00 \times 10^{-7} \text{ m}) \times \left(1.602 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}\right)} = 3.10 \text{ eV}$$

$$E_A = N_A \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \left(2.9979 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)}{(4.00 \times 10^{-7} \text{ m})} = 2.99 \times 10^5 \text{ J} = 299 \text{ kJ}$$

2.26 式(2.76)より, $\Delta m = E/c^2$ となるから, 式(2.62)を用いて単位変換すると

$$\frac{\Delta m}{m_e} = \frac{E}{c^2 m_e} = \frac{(200 \times 10^6 \text{ eV}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})}{(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})} = 391$$

電力 P , モル質量 M , 重さ w とし, 単位変換して計算すると,

$$\frac{w}{t} = \frac{PM}{EN_A} = \frac{(10^9 \text{ J s}^{-1}) \times (235 \text{ g mol}^{-1})}{(200 \times 10^6 \text{ eV}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} = 0.0122 \text{ g s}^{-1} = 12.2 \text{ mg s}^{-1}$$

※このような核分裂反応は人類が制御できない素反応である。参考までに, C-C の結合エネルギーは 3.8 eV, 水素結合のエネルギーは 0.1 ~ 0.4 eV である。通常の化学反応のエネルギーは主にこれらの化学結合の組み替えによるものであり, 質量欠損によるものではない。

2.27 式(2.79)を mol あたりに書き換え, 代入すると

$$\frac{N_{\text{linear}}}{N_{\text{random}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{linear}} - E_{\text{random}}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(3500 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right) = 0.244$$

2.28 ピークでは存在確率 F が速度 v に依存しないので $\frac{dF(v)}{dv} = 0$ となる。そこで式(2.100)を v で微分して

$$\frac{d}{dv} \left[v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \right] = 2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) - \frac{mv^3}{k_B T} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = 0$$

$$2\alpha = \frac{m\alpha^3}{k_B T} \quad (\because \alpha = v \text{ (at } \frac{dF(v)}{dv} = 0))$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\text{題意より } \alpha_{\text{Ar}} = \sqrt{\frac{2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{(39.95 \text{ g mol}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kg g}^{-1})}} = 353 \text{ m s}^{-1}$$

第3章

3.7 a) 孤立系, b) 閉鎖系, c) 閉鎖系, d) 閉鎖系, e) 開放系, f) 開放系, g) 開放系

ただし, b), c), d) は場合によっては開放系になる。また d) は光輻射がなければ, 孤立系であると考えられる。

3.8 示強変数, $cV = n(\text{示強変数} \times \text{示量変数} = \text{示量変数})$

3.9 式(3.14)を微分して極小位置 $r_{\min}$ を求めると,

$$\frac{du}{dr} = 4\varepsilon \left(-\frac{12\sigma^{12}}{r_{\min}^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r_{\min}^7} \right) = 0, \quad 2\sigma^6 = r_{\min}^6, \quad r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$$

これを式(3.14)に代入して

$$u_{\min}(r_{\min}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = -\varepsilon$$

3.10 $\delta q_{\text{rev}} = \frac{5}{2}P dV + \frac{3}{2}V dP = \left(\frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial P} \right)_V dP$

となる. 係数比較して

$$\left(\frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial V} \right)_P = \frac{5}{2}P, \quad \left(\frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial P} \right)_V = \frac{3}{2}V.$$

これをさらに微分すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial V} \right)_P \right)_V = \frac{5}{2} \neq \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial q_{\text{rev}}}{\partial P} \right)_V \right)_P = \frac{3}{2}$$

よって, δq_{rev} は不完全微分である.

理想気体の状態方程式を用いて, T を P と V の関数で表し, 問題文の式に代入すると

$$\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nR\delta q_{\text{rev}}}{PV} = \frac{5nR}{2V} dV + \frac{3nR}{2P} dP = \left(\frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial P} \right)_V dP$$

となる. 係数比較して

$$\left(\frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial V} \right)_P = \frac{5nR}{2V}, \quad \left(\frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial P} \right)_V = \frac{3nR}{2P}$$

これをさらに微分すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial V} \right)_P \right)_V = 0 = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial(q_{\text{rev}}/T)}{\partial P} \right)_V \right)_P$$

よって, $\delta q_{\text{rev}}/T$ は完全微分である.

3.11 理想気体は, 273 K, 1 atm で $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. 0.5 atm では $22.4 \times 2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

・定圧等温膨張

$$dT=0 \text{ より, } \Delta U(T)=0.$$

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV = -P_{\text{ex}}(V_2 - V_1) \\ &= -(0.5 \text{ atm}) \times (1.013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}) \times (22.4 \times 2 \text{ dm}^3 - 22.4 \text{ dm}^3) \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3}) = -1134 \text{ J} \end{aligned}$$

$$q = \Delta U - w = 1134 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$$

・等温可逆膨張

$$\Delta U(T) = 0$$

$$\begin{aligned} q &= -w = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= (1 \text{ mol}) \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \times (273 \text{ K}) \times \ln \left(\frac{0.5 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \right) = 1573 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$$

3.12 $dP=0$ では、式(3.30)より

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}\bar{U} &= \Delta_{\text{vap}}\bar{H} - P\Delta_{\text{vap}}\bar{V} \\ &= (40.6 \text{ kJ mol}^{-1}) - \left(1 \text{ atm} \times \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) \times \left(3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}\right) \times 10^{-3} \text{ kJ J}^{-1} \\ &= 37.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

3.13 この熱量計の熱容量を C とすると、 $\frac{w}{M} \times (-\Delta_c \bar{H}) = C\Delta T$ となる。グルコースを 1、安息香酸を 2 とすると、

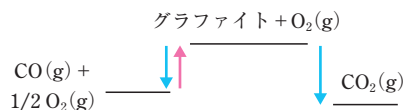
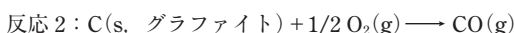
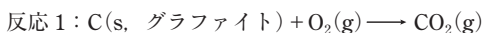
$$\begin{aligned}\Delta_c \bar{H}_1 &= -\frac{\Delta T_1 M_1}{w_1} \times C = \frac{\Delta T_1 M_1}{w_1} \times \frac{w_2 \times (\Delta_c \bar{H}_2)}{\Delta T_2 M_2} = \frac{(1.09 \text{ K}) \times (180.16 \text{ g mol}^{-1}) \times (0.953 \text{ g}) \times (-3226 \text{ kJ mol}^{-1})}{(0.746 \text{ g}) \times (2.36 \text{ K}) \times (122.12 \text{ g mol}^{-1})} \\ &= -2808 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{また、電気エネルギーとの関係は式(2.54)より、}\omega_{\text{elec}} = EIt = C\Delta T = \frac{w_2 \times (\Delta_c \bar{H}_2)}{\Delta T_2 M_2} \Delta T_1$$

$$t = \frac{w_2 \times (-\Delta_c \bar{H}_2)}{\Delta T_2 M_2} \Delta T_1 \times \frac{1}{EI} = \frac{(0.953 \text{ g}) \times (3226 \text{ kJ mol}^{-1}) \times (1.09 \text{ K})}{(2.36 \text{ K}) \times (122.12 \text{ g mol}^{-1}) \times (100 \text{ V}) \times (10 \text{ A})} \times \frac{1000}{1 \text{ k}} = 11.6 \text{ s}$$

3.14 標準昇華エンタルピー、標準融解エンタルピー、標準蒸発エンタルピーを示す。昇華は融解と蒸発過程をあわせたものであるから、ヘスの法則より、 $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus + \Delta_{\text{vap}}H^\ominus$

3.15 この反応は次の 2 つの反応に分けることができる。



反応 1 の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus_1$ は、式(3.33)より $\text{CO}_2(\text{g})$ の標準モル生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2(\text{g}))$ に等しく、

$$\Delta_r H^\ominus_1 = \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\ominus(\text{C(s)}) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1} - 0$$

となり、発熱反応である。同様に、反応 2 は、

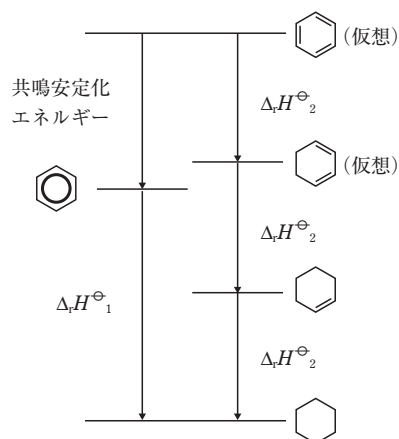
$$\Delta_r H^\ominus_2 = \Delta_f H^\ominus(\text{CO}(\text{g})) - \Delta_f H^\ominus(\text{C(s)}) = -110.53 \text{ kJ mol}^{-1} - 0$$

となる。題意の反応は、右図に示すように反応 1 と反応 2 の逆反応の和であるから、化学量論係数も考慮して $\Delta_r H^\ominus = 2(\Delta_r H^\ominus_1 - \Delta_r H^\ominus_2) = -565.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ と得られる。CO の標準モル燃焼エンタルピー (standard molar enthalpy of combustion) $\Delta_c H^\ominus$ は、 $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ の $\Delta_r H^\ominus$ に等しいので、 $\Delta_c H^\ominus = -282.98 \text{ kJ mol}^{-1}$

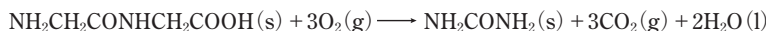
3.16 $\Delta_r H^\ominus_1 = \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6) - 3\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2) = (-123.1 - 82.93 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -206.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus_2 &= \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_8) - \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2) \\ &= (-123.1 - (-7.11) - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -116.0 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$3\Delta_r H^\ominus_2 = (-348 \text{ kJ mol}^{-1})$ は 3 つの二重結合の水素化の標準反応エンタルピーと考えられる。したがって、 $3\Delta_r H^\ominus_2 - \Delta_r H^\ominus_1 = -142 \text{ kJ mol}^{-1}$ は、3 つの二重結合の相互作用エンタルピー、すなわち共鳴エネルギーを表す。



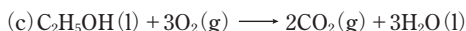
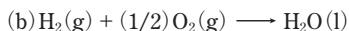
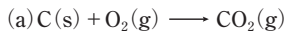
3.17 化学量論的に化学反応式は次のようになる。



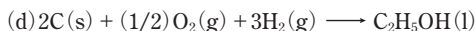
式(3.32)より

$$\begin{aligned}\Delta_c H &= n\Delta_c \bar{H} = n(\Delta_f H_{\text{urea}} + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2} + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H_{\text{GG}} - 3\Delta_f H_{\text{O}_2}) \\ &= \frac{1\text{ g}}{132.12\text{ g mol}^{-1}} \times [-333.51 + 3 \times (-393.51) + 2 \times (-285.83) - (-747.7) - 3 \times 0] \text{ kJ mol}^{-1} = -10.1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

3.18 それぞれの燃焼の反応式は



となる。エタノールの生成反応は



と書け、 $d) = 2a) + 3b) - c)$ となるから

$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}) = 2\Delta_c H^\ominus(\text{C(s)}) + 3\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_c H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}) = -277.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(d) の反応は $\Delta_r v_{\text{gas}} = 0 - (1/2 + 3) = -7/2$ であるので、

$$\Delta_r U^\ominus = \Delta_r H^\ominus - \Delta_r v_{\text{gas}} RT = \left(-277.69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-\frac{7}{2}\right) \times \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \times (298 \text{ K}) \times \left(\frac{1 \text{ k}}{1000}\right) = -269.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

※化学反応式に気体状態で現れる化学種のみに対して、その化学量論係数の差を $\Delta_r v_{\text{gas}}$ とすると、 $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r U^\ominus + \Delta_r v_{\text{gas}} RT$ となる。たとえば、 $2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$ では、 $\Delta_r v_{\text{gas}} = 0 - (2 + 1) = -3$ となる。

3.19 抵抗は温度一定に保たれており、 $\delta q = 0$ であるため、 $\Delta S = 0$ 。一方、冷却水は抵抗から、電気エネルギー $IE\Delta t$ に相当する熱をもらうが、十分量あるため、實際上温度変化はない。したがって、冷却水(=外界)のエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T = IE\Delta t/T = I^2 R \Delta t/T = (10 \text{ A})^2 \times (10 \Omega) \times (10 \text{ s}) / (298 \text{ K}) = 33.6 \text{ J K}^{-1}$$

3.20 T 一定条件では $dU(T) = 0$ 。したがって、 $\frac{dS}{dP} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T dP} = \frac{dU - \delta w_{\text{rev}}}{T dP} = \frac{-\delta w_{\text{rev}}}{T dP} = \frac{P_{\text{ex}} dV}{T dP} = \frac{PdV}{T dP}$ 。

ここで理想気体では、 $dT = 0$ のとき $d(PV) = PdV + VdP = d(nRT) = 0$ となるので、 $PdV = -VdP$ として代入

すると $\frac{dS}{dP} = -\frac{V}{T} = -\frac{nR}{P}$ となる。これを積分して

$$\int dS = -nR \int \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3.21 可逆(断熱)のとき、 $q = q_{\text{rev}} = 0$ 。式(3.23)より $\Delta S = 0$ 。

断熱であるので $q_{\text{surr}} = -q = 0$ 。式(3.23)より $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ 。

可逆であるので、 $\Delta S_{\text{total}} = 0$ (または $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} = 0$)。

ΔS は状態関数であるので、断熱自由膨張の ΔS は等温可逆膨張系の ΔS に等しい。また $dT = 0$ ($\because dU(T)$

$$\equiv \delta q + \delta w = 0) \text{ だから、式(3.23)と式(3.26)から } \Delta S \equiv \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0。 \text{ 一方、断熱であるので } q_{\text{surr}} = -q$$

$= 0$ で、式(3.23)より $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ 。したがって、 $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} > 0$ となり、式(3.24)により、不可逆であると結論できる。

3.22 孤立系では $\delta q_{\text{total}} (\equiv \delta q + \delta q_{\text{surr}}) = 0$, $\delta w_{\text{total}} (\equiv \delta w + \delta w_{\text{surr}}) = 0$ であるから, 熱力学第一法則(式(3.22))により, 孤立系の内部エネルギー変化は $dU_{\text{total}} = 0$ となる. 一方, 熱力学第二法則(式(3.23))より, $dS_{\text{total}} (\equiv dS + dS_{\text{surr}}) > \frac{\delta q_{\text{total}}}{T}$ と与えられるが, 孤立系では $\delta q_{\text{total}} = 0$ であるから, $dS_{\text{total}} > 0$ (式(3.24)). つまり, 孤立系のエントロピーは増大し続ける.

ところで, 外界の熱変化は $\delta q_{\text{surr}} = -\delta q$ で与えられる. また, 外界は無限に大きく, 外界に δq_{surr} を与える過程は可逆と考えられる. したがって, 式(3.16)より, 外界のエントロピー変化は $dS_{\text{surr}} = \frac{\delta q_{\text{surr}}}{T} = -\frac{\delta q}{T}$ と得られる. これを先の結果と合わせると, $dS_{\text{total}} = dS + dS_{\text{surr}} = dS - \frac{\delta q}{T} > 0$ と得られる. これより, $\delta q - TdS < 0$ となり, 系の自由エネルギーは減少することになる.

※ちなみに, T, P が一定のとき, 式(3.28)と式(3.20)を代入して, $\delta q_P - TdS = dH - TdS = dG < 0$ となり, 系のギブズエネルギーが減少することになる. また, T, V が一定のとき, 式(3.31)と式(3.18)を代入して, $\delta q_V - TdS = dU - TdS = dA < 0$ となり, 系のヘルムホルツエネルギーが減少することになる.

3.23 熱力学第二法則は, 孤立系 (= 宇宙) のエントロピーは増大し続けることを述べている. 一方, 生物は, 生きている限り個体の秩序を保つためにエントロピーを減少させなければならない. したがって, 生物が生きるためには, 自身のエントロピーの減少以上に外界のエントロピーを増大させなければならない. 外界のエントロピーの増大とは, 自身が熱を発散(外界が熱を吸収)することにほかならない. この熱源は食物(光合成でできた還元物)の酸化のエネルギーに由来する. エントロピーの符号を反対にして考えると, 生物が食物を絶えず摂取するということは, 負エントロピーを絶えず摂取していることに相当する.

※ちなみに, 平衡とは, (生物と外界をあわせた)孤立系のエントロピーが最大になったときであり, 生物では死を意味する. 生物を(動的な)平衡状態としてとらえて表現する人も多いが, それは間違っている. 一見, 大きな変化がないように見えるのは定常であるからである. 定常($dG < 0$)と平衡($dG = 0$)は根本的に異なるのである.

3.24 これは図 3.7 で $P_2 = 0$ の不可逆過程に相当する. 断熱より $q = 0$. 自由膨張より, $w = 0$ (式 3.2).

熱力学第一法則(式(3.22))より $dU = 0$. 式(3.15)より $\Delta H \equiv \Delta U + \Delta(PV) = 0$.

ΔS は状態関数であるので, 可逆膨張の ΔS と等しい. $dU = 0$ だから $dT = 0$. 式(3.23)と式(3.26)から

$$\Delta S \equiv \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

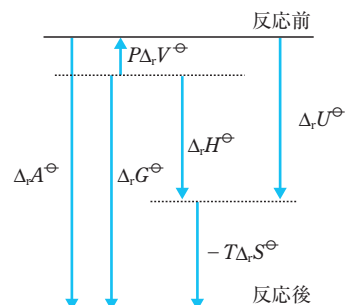
$$dT = 0 \text{ の条件で式(3.20)より } \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

3.25 問題文の表より, 反応に関係する熱力学量は右図のようになる.

$$\begin{aligned} \textcircled{1} -w_{PV} &= P_{\text{ex}} \Delta V^{\ominus} = P \Delta_r V^{\ominus} = \Delta_r V_{\text{gas}} RT \\ &= 2 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (1 \text{ k}/1000) \\ &= 4.96 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} -q_P &= -\Delta_r H^{\ominus} = -[2\Delta_r H^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) + 2\Delta_r H^{\ominus}(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_r H^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}))] \\ &= -[2 \times (-278 \text{ kJ mol}^{-1} - 393 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1263 \text{ kJ mol}^{-1})] \\ &= 79 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\textcircled{3} -\Delta_r U^{\ominus} = -(\Delta_r H^{\ominus} - P \Delta_r V) = -(-79 \text{ kJ mol}^{-1} - 4.96 \text{ kJ mol}^{-1}) = 84 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\textcircled{4} \Delta_r S_{\text{surr}} = -q_p/T = -\Delta_r H/T = -[(-79 \text{ kJ mol}^{-1})/(298.15 \text{ K})] \times 1000 = 265 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{5} \Delta_r S^\ominus &= \{2\Delta \bar{S}^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) + 2\Delta \bar{S}^\ominus(\text{CO}_2(\text{g}))\} - \Delta \bar{S}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})) \\ &= 2 \times (161 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - 264 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 486 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{6} -\Delta_r G^\ominus &= -(\Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus) \\ &= -[(-79 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K}) \times (486 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})/1000] = 224 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

なお、現実には、酵母が生育のために⑥のエネルギーの一部を利用し、発熱量も $-\Delta_r H^\ominus$ より小さくなる。

3.26 3.12 節より、 $\bar{U} = E_K = \frac{3}{2}P\bar{V} = \frac{3}{2}RT$ (式(2.49))。また式(3.15)より $\bar{H} = U + P\bar{V} = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$ 。つまり、理想気体では、 U も H も T だけの関数となる。式(3.40)より $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$ 、式(3.38)より $\bar{C}_P = \frac{5}{2}R$ となる。したがって、 $\bar{C}_P = \bar{C}_V + R$ となる。

3.27 この過程を、① 20°C の $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ を 99.6°C まで昇温し、② 99.6°C で沸騰させ、③ 99.6°C の $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ を 20°C まで降温させたと考え、全過程のエントタルピーは次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{20^\circ\text{C}} &= \Delta_{20^\circ\text{C} \rightarrow 99.6^\circ\text{C}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + \Delta_{\text{vap}} \bar{H} + \Delta_{99.6^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \\ &= (\bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}) \Delta T + \Delta_{\text{vap}} \bar{H} \\ &= [(75.291 - 33.58) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \times [(99.6 - 20) \text{ K}] / (1000 \text{ J kJ}^{-1}) + 40.657 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 44.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

3.28 $H \equiv U + PV$ を $dT=0$ の条件で、 V で微分すると、 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V + P$ となる。ここで、理想

気体の場合、 $U = (3/2)RT$ であるので、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。また、 $PV = nRT$ より、 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$ 、つまり

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V = -\frac{nRT}{V} = -P \text{ となるので、} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V + P = 0 \text{ となる。}$$

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ だから、} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \text{ また、} dU(T,V) \text{ が完全微分であるので、オイラーの交換関}$$

$$\text{係式} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \text{ が成り立つ。ここで、} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ を代入し、} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ となる。}$$

3.29 式(3.39)と式(3.42)より

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \int \bar{C}_P dT = n(\bar{C}_V + R) \Delta T \\ &= (0.5 \text{ mol}) \times (20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (393 \text{ K} - 298 \text{ K}) / (1000 \text{ J kJ}^{-1}) = 1.38 \text{ kJ} \end{aligned}$$

式(3.29)より、 $q = 1.38 \text{ kJ}$

$$\text{式(4.40)より } \Delta U = n \int \bar{C}_V dT = (0.5 \text{ mol}) \times (20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (393 \text{ K} - 298 \text{ K}) / (1000 \text{ J kJ}^{-1}) = 0.99 \text{ kJ}$$

$$\text{式(3.22)より } w = \Delta U - q = 0.99 \text{ kJ} - 1.38 \text{ kJ} = -0.39 \text{ kJ}$$

3.30 $\bar{C}_P$ が温度に依存しないとすれば、式(3.39)より、

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1) \bar{C}_P$$

と得られる。これを式(3.33)に代入して

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r \bar{C}_P \quad (1)$$

が得られる。ここで、

$$\Delta_r \bar{C}_P \equiv \sum \nu \bar{C}_P(\text{生成物}) - \sum \nu \bar{C}_P(\text{反応物})$$

式(1)をキルヒホッフの法則(Kirchhoff's law)といい、 $\Delta_r H^\ominus(T_2)$ を求める場合に頻繁に用いられる。

3.31 反応は $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

式(3.32)をエントロピーにも適用し、式(3.43)を考慮すると

$$\begin{aligned}\Delta_c S_{373} &= 2\left(\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} + \int_{\ln 298}^{\ln 373} \bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}} d\ln T\right) - 2\left(\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2} + \int_{\ln 298}^{\ln 373} \bar{C}_{P,\text{H}_2} d(\ln T)\right) - \left(\bar{S}^\ominus_{\text{O}_2} + \int_{\ln 298}^{\ln 373} \bar{C}_{P,\text{O}_2} d(\ln T)\right) \\ &= (2\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - 2\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2} - \bar{S}^\ominus_{\text{O}_2}) + (2\bar{C}_{P,\text{H}_2\text{O}} - 2\bar{C}_{P,\text{H}_2} - \bar{C}_{P,\text{O}_2}) \ln \frac{373}{298} \\ &= (2 \times 188.83 - 2 \times 130.684 - 205.138) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\ &\quad + \left[(2 \times 33.58 - 2 \times 28.824 - 29.355) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}\right] \times \ln \frac{373}{298} \\ &= -93.30 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(cf. 問題 3.30)

3.32 温度上昇が可逆、非可逆にかかわらず系のエントロピー変化は式(3.44)より、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_V}{T} dT = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} \bar{C}_V d\ln T = \bar{C}_V \ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 0.312 \bar{C}_V$$

となる。一方、可逆のとき、孤立系(宇宙)のエントロピー変化はゼロであるので、 $\Delta S_{\text{surr, rev}} = -\Delta S$ となる。しかし、外界の 100°C の熱源に接して、非可逆的に温度上昇した場合、外界の熱の変化量は $-\bar{C}_V \Delta T = -(100 \text{ K}) \times \bar{C}_V$ となるが、外界は無限に広く温度変化はないと考えるので外界のエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} = \frac{-q_V}{T_{\text{surr}}} = -\frac{\bar{C}_V \Delta T}{T_{\text{surr}}} = -\bar{C}_V \frac{100 \text{ K}}{373 \text{ K}} = -0.276 \bar{C}_V$$

となる。つまり、この非可逆系において孤立系のエントロピーは $0.312 \bar{C}_V - 0.276 \bar{C}_V = 0.036 \bar{C}_V$ だけ増加する。

3.33 C_P は一般には温度の関数であり、一定ではない。したがって、例えば、圧力が一定という条件で考えれば、いくつかの温度で定圧熱容量 C_P を測定し図 3.11 のように、 C_P/T を T に対してプロットしたグラフで、 T_1

から T_2 の間までの曲線の下を占める面積を求める ($\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$)。

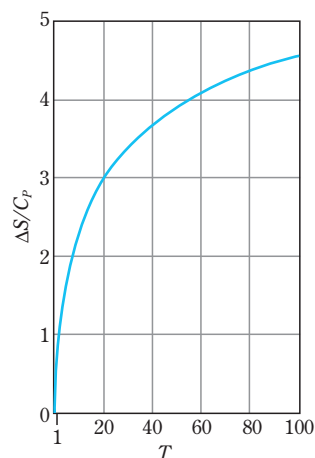
ただし、温度範囲が狭く、 C_P が一定と考えられる場合には、右図のように S は T に対して対数的に増加するため、ある温度で C_P を測定し、 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} d(\ln T) = C_P \ln(T_2/T_1)$ より求めることもできる。

3.34 式(3.58)を用いて、初めの状態(1)と終わりの状態(2)で整理すると、 $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1}$ となる。題意の数値、および 2 原子分子の $\gamma = \frac{7}{5}$ (式

(3.61)) を代入して、 $T_2 = (298 \text{ K}) \times (20)^{0.4} = 988 \text{ K} = 715^\circ\text{C}$ となる。

3.35 独立変数を (V, T) から (P, T) に変える問題である。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(U, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{となり、} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \neq 0 \quad \text{なので} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{であれば、} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= 0 \quad \text{となる。}\end{aligned}$$



第4章

4.6 式(4.1)より, $q_1 (= q_H) = -w_1 = T_H \Delta S_H$. 式(4.4)と式(4.6)より, $q_3 = -w_3 = -T_L \Delta S_H$. 式(4.9)より $w_{\text{rev}} = w_1 + w_3 = -\Delta S_H (T_H - T_L)$.

※ちなみに, これらの関係より, $\varepsilon_{\text{max}} \equiv \frac{-w_{\text{rev}}}{q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}$ と得られる.

4.7 循環過程であるので, 熱力学第二法則より $\Delta S = \frac{q_{L,\text{rev}}}{T_L} + \frac{q_{H,\text{rev}}}{T_H} = 0$ となるので,

$$q_{H,\text{rev}} = -q_{L,\text{rev}} \left(\frac{T_H}{T_L} \right) \quad (1)$$

また, 熱力学第一法則より

$$\Delta U = q_{L,\text{rev}} + q_{H,\text{rev}} + w_{\text{rev}} = 0 \quad (2)$$

となるので, 式(2)に式(1)を代入して, $w_{\text{rev}} = -q_{L,\text{rev}} \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right)$ となる. これより, $\varepsilon_{\text{max}} \equiv \frac{q_{L,\text{rev}}}{w_{\text{rev}}} = \frac{q_{L,\text{rev}}}{q_{L,\text{rev}} \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right)}$

$= \frac{T_L}{T_H - T_L}$ と得られる. カルノーサイクルの逆回転の場合は, T_H と T_L の差が小さい方が, 効率がよくなる.

4.8 ① $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r S^\ominus = 2\bar{S}^\ominus_{\text{CO}_2} + 3\bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{S}^\ominus_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 3\bar{S}^\ominus_{\text{O}_2}) = [(2 \times 213.74 + 3 \times 69.91) - (160.7 + 3 \times 205.138)] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -138.90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

② $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$\Delta_r S^\ominus = \bar{S}^\ominus_{\text{H}^+} + \bar{S}^\ominus_{\text{OH}^-} - \bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} = [(0 + (-10.75)) - (69.91)] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -30.66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

4.9 外界の熱移動は可逆であり, 化学反応の反応熱 $q_P (= \text{標準反応エンタルピー})$ 分だけ外界は熱を失うことに

なるので, $\Delta S^\ominus_{\text{surr}} = -\frac{q_P}{T} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T}$ と与えられる. $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} = \Delta_r S^\ominus + \Delta S^\ominus_{\text{surr}} = \Delta_r S^\ominus - \frac{\Delta_r H^\ominus}{T} \geq 0$ となる

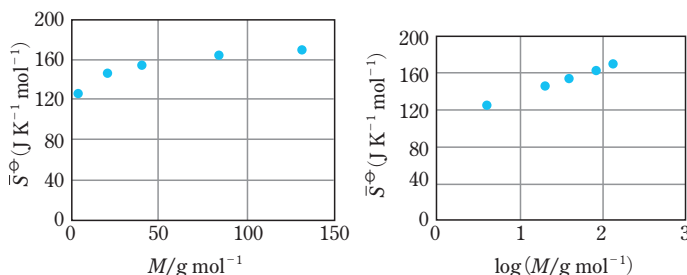
から, 熱力学第二法則により $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} > 0$ となれば, 反応は(標準状態で)自発的に進行する. $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} = 0$ では平衡となる. また, $\Delta_r S^\ominus_{\text{total}} < 0$ の場合には, 逆反応が自発的に進行する. ところで, 標準反応ギブズエネルギーを $\Delta_r G^\ominus \equiv -T \Delta_r S^\ominus_{\text{total}}$ とおくと(5.2節), 非常に重要な関係式 $\Delta_r G^\ominus \equiv \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$ が得られる.

4.10 $\Delta_{\text{mix}} S = -R(0.79 \ln 0.79 + 0.20 \ln 0.20 + 0.01 \ln 0.01) = 4.60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta_{\text{mix}} G = -T \Delta_{\text{mix}} S = -(298 \text{ K}) \times (4.60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (1 \text{ K}/1000) = -1.37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.11 炭素-水素間の結合の自由度が大きくなり, C-H 結合の数が増加することにより, 分子の振動の仕方(場合の数 W)が多くなり, エントロピーは増大する.

4.12 $\bar{S}^\ominus$ をモル質量 M に対してプロットすると, 対数関係が予測される. そこで, $\log(M/\text{g mol}^{-1})$ に対して $\bar{S}^\ominus$ をプロットすると, 比例関係が認められる. このことより, 希ガスの $\bar{S}^\ominus$ は $\log(M/\text{g mol}^{-1})$ に対して線形に増大すると結論できる.



エントロピーの分子論的解釈はボルツマンの式 $S = k_B \ln W$ (式(4.23)) に基づいて考える. いま, 並進のエ

エネルギー(運動エネルギー)は式(2.86) $\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ で与えられるので、分子質量 m が増大すれば(あるいは体積 $V=a^3$ が増大すれば)、エネルギー幅は小さくなり、エントロピーは増大する。

実際、(導出は省くが)統計熱力学によると分子のエントロピー S を分配関数 Q で表すと、

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + \ln Q \right]$$

となる。一方、5.8.2 節[発展5.2]で示すように単原子理想気体の分配関数は

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} V^N$$

で表される。したがって

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3N}{2T}$$

となる。この2つの関係を S の関係式に代入し、mol あたりで表現すると ($R = k_B N_A$),

$$\bar{S}^\ominus = \frac{3}{2} k_B N_A + k_B N_A \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + k_B N_A \ln \bar{V} - k_B \ln N_A! = \frac{3}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \bar{V} \right] - k_B \ln N_A!$$

スターリングの公式(式(1.55)) ($\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A$) を用いると ($M = N_A m$),

$$\bar{S}^\ominus = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right]$$

となり、 $\bar{S}^\ominus$ が $\ln (M/\text{g mol}^{-1})$ と線形関係にあることが示される。

4.13 アセトンの $\bar{S}^\ominus$ は分子内の C-C 結合のまわりのメチル基の自由回転のために、トリメチレンオキシドの $\bar{S}^\ominus$ より大きい。つまり、トリメチレンオキシドの環の構造が比較的堅いために、環内の原子の動きが制限されている。堅い方がエネルギーを受け取る能力が小さいということもできる。

4.14 炭化水素のような疎水的分子が水に溶解するとき(水のネットワークを形成している水素結合を切り)、炭化水素分子の表面に沿った形でならび熱運動が抑えられた形で炭化水素分子を包み込む。このため、 $\Delta_{\text{diss}} \bar{S}^\ominus < 0$ となる。

一方、両親媒性分子の疎水性部分はエネルギー的により不安定な水と接触の面積を減らすために、互いに集まってクラスターを形成しようとする結果、自由に動ける水分子の数が増え、 $\Delta_{\text{diss}} \bar{S}^\ominus > 0$ となる。

※疎水性相互作用(hydrophobic interaction)を疎水結合とよぶこともあるが、水との接触を避けるように集まっただけであり、特別な結合があるわけではないので、疎水結合というよりは好ましくない。

4.15 T, P 一定では $\Delta_{\text{diss}} G = \Delta_{\text{diss}} H - T \Delta_{\text{diss}} S$ である。題意より、硝酸アンモニウムや尿素の水への溶解反応は $\Delta_{\text{diss}} G < 0$, $\Delta_{\text{diss}} H > 0$ となる。したがって、 $\Delta_{\text{diss}} S > 0$ でなければならない。尿素の場合、6つの水素結合が可能で、水と強く結合をする。このため、水分子間の水素結合ネットワークが破壊され、自由な水分子の数が増え、エントロピーは増加する。尿素が保湿クリームに加えられているのもこの水素結合力による。しかし、高濃度の尿素をタンパク質溶液に加えると、水分子はほとんど尿素との結合に使われる。このため、タンパク質は変性する。塩も水和に水を使い、水分子間の水素結合ネットワークを破壊するため、 $\Delta_{\text{diss}} S > 0$ となる。

第5章

5.8 a) 4つの物理量は状態量であるから、その周回積分はいずれもゼロとなる(式(3.7)).

b) 断熱であるので $q=0$. また真空($P_{\text{ex}}=0$)に対して膨張するので $w=0$. したがって, $\Delta U=0$. 理想気体で $\Delta U=0$ であるので, $\Delta(PV)=nR\Delta T=0$. したがって, $\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)=0$. 気体の非可逆膨張であるので $\Delta S > 0$. $\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)=\Delta H-T\Delta S < 0$.

c) $\Delta H=q_P > 0$ (q_P : P 一定の蒸発熱). $\Delta U=\Delta H-P\Delta V \approx \Delta H-nRT_b > 0$ (ΔU は液体の分子間結合を切るためのエネルギーであるから正). T, P 一定で平衡であるから, $\Delta G=0$. $\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T_b}=\frac{\Delta H}{T_b} > 0$.

d) この反応は $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. $\Delta H=q_P < 0$ (q_P : P 一定の中和熱). $\Delta U=\Delta H-P\Delta V \approx \Delta H < 0$. $\Delta G < 0$ (自発的に進行するから). $\Delta S > 0$ (イオンの水和には多くの水分子が秩序よく配置している. 中和によりイオンがなくなり, 水和水分子が自由になるので, 反応のエントロピー変化は正となる. 実際, 巻末表より, $\Delta_f S^\ominus = \bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{S}^\ominus_{\text{H}^+} + \bar{S}^\ominus_{\text{OH}^-}) = [69.91 - \{0 + (-10.75)\}] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 80.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と得られる).

$$5.9 \quad Pt = n\Delta_c G^\ominus = \frac{w}{M} \Delta_c G^\ominus \text{ より, } w = \frac{MPt}{\Delta_c G^\ominus} = \frac{(180 \text{ g mol}^{-1}) \times (25 \text{ J s}^{-1}) \times (3600 \text{ s})}{(2808 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})} = 5.8 \text{ g}$$

※エネルギー変換効率は1以下であるため, 実際には, より多くのグルコースを必要とする.

5.10 dG は完全微分であるから, 交差微分導関数に関するオイラーの関係式(式(1.40))より, 式(5.18)が得られる.

$$5.11 \quad \frac{P}{V} = \frac{(-\Delta G_{\text{ATP}})(N/t)/N_A}{4\pi r^3/3} = \frac{(31 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}) \times (10^6 \text{ s}^{-1}) / (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(4\pi/3) \times (10 \times 10^{-6} \text{ m})^3} = 12.3 \text{ W m}^{-3}$$

5.12 理想気体の場合, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ となる. これを式(5.18)に代入して

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V} \text{ を得る. } T \text{ 一定で積分すると,}$$

$$\Delta S \equiv \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \int_{\ln V_1}^{\ln V_2} d(\ln V) = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

5.13 あ: $A \equiv U - TS$ (式(3.18)), い: $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, う: $-PdV - SdT$, え: $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$,

$$\text{お: } -P, \text{ か: } -S, \text{ き: } \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)\right]_T, \text{ く: } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ け: } -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ こ: } \frac{nR}{V}$$

5.14 あ: $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$, い: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$, う: $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$,

$$\text{え: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{ お: } \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right], \text{ か: } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \text{ き: } \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$$

5.15 あ: $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$, い: $VdP - SdT$, う: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$, え: V , お: $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$,

$$\text{か: } V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

5.16 あ : $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT$, い : $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$, う : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$,
 え : $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, お : $\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right]$, か : $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, き : $\left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]$

5.17 ある狭い温度範囲で $\Delta H^\ominus$ と $\Delta S^\ominus$ が温度に依存せず一定であるとするならば, $\Delta G_2^\ominus = \Delta H^\ominus - T_2 \Delta S^\ominus$ として $\Delta G_2^\ominus$ を計算することはできる. しかし, 3.8 節や 3.9 節に示したように, $\Delta H^\ominus$ も $\Delta S^\ominus$ も温度とともに増加するので, 一般にはこの考え方は適用できない. これに対して 5.6 節で述べた G あるいは G/T の温度依存性の記述は常に成り立つものである. なお, (P 一定の場合における) G の温度依存性は S の関数であり, G/T の温度依存性は H の関数となることに注意されたい.

5.18 式(5.1)より, a) $I/m = (1+1)/2 = 1$, b) $I/m = (2+2^2)/2 = 3$, c) $I/m = (2^2+2^2)/2 = 4$, d) $I/m = (3+3^2)/2 = 6$.

5.19 式(5.92)に代入して

$$b \equiv 1 / \sqrt{\frac{2e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum \frac{1}{2} n_i z_i^2} = 1 / \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}$$

$$= 1 / \sqrt{\frac{2 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times (0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \times (10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3})}{(8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}) \times 78.36 \times (1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}}$$

$$= 3.04 \times 10^{-9} \text{ m} (= 30.4 \text{ \AA})$$

※ちなみに, 下のように示すように濃度が増加するとデバイの長さは短くなる. また, イオンの電荷が増加してもデバイの長さは短くなる.

塩濃度 重量モル濃度	電解質の結合型 ^{b)}		
	1 : 1	1 : 2	2 : 2
0.0001	30.4	17.6	15.2
0.001	9.6	5.55	4.81
0.01	3.04	1.76	1.52
0.1	0.96	0.55	0.48

a) デバイの長さ b は nm で示している (1 nm = 10 Å).

b) 電解質の結合型は電解質の 2 つのイオンの電荷に相当する. 例えば NaCl は 1:1, CuCl₂ は 1:2, CuSO₄ は 2:2 である.

5.20 温度 T_1 と T_2 における A は, 式(5.103)より,

$$\frac{A_{T_2}}{A_{T_1}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \quad (3)$$

となる. $I = \left(\frac{2^2+2}{2}\right) \times 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ と 25 °C における A の値を考慮して, 式(3)を式(2)に代入して計算すると

$$\log \gamma_{\pm} = -2 \times (0.5091 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}) \times \left(\frac{298.15 \text{ K}}{310.15 \text{ K}}\right)^{3/2} \times \sqrt{0.03} \text{ mol}^{1/2} \text{ kg}^{-1/2} = -0.1662$$

したがって, $\gamma_{\pm} = 10^{-0.1662} = 0.681$ と小さくなる. 生体中での I はもっと大きいことを考えると, 理想系からのずれはさらに大きくなる.

5.21 $S(T, P)$ から $S(T, V)$ への変数変化と考える.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right\} / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

ここで, マクスウェルの関係式の1つである $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ を用いた. $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ なので $C_P \geq C_V$ となる.

5.22 グルタミン酸 + $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons$ グルタミン + H_2O + H^+ の生化学的標準モル生成ギブズエネルギーを $\Delta_r G^\ominus_{\text{Gln}}$ とすると, ATP の分子数 N は

$$N = nN_A = \frac{(1 \text{ mol}) \times \Delta_r G^\ominus_{\text{Gln}}}{(-\Delta_r G^\ominus_{\text{ATP}})} N_A = (1 \text{ mol}) \times \frac{4.2 \text{ kJ mol}^{-1}}{31 \text{ kJ mol}^{-1}} \times (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \approx 2.8 \times 10^{23}.$$

5.23 式(5.67)を用いて求めればよい.

$$\begin{aligned} \frac{q_{\text{trans}}}{V} \frac{k_B T}{P^\ominus} &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P^\ominus} = \left(\frac{2\pi M}{N_A h^2} \right)^{3/2} \frac{(k_B T)^{5/2}}{P^\ominus} \\ &= \left[\frac{(2 \times 3.314) \times (0.03995 \text{ kg mol}^{-1})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2} \right]^{3/2} \times \frac{[(1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})]^{5/2}}{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 1.00595 \times 10^7 \end{aligned}$$

$$\mu^\ominus = -RT \ln \left(\frac{q_{\text{trans}}}{V} \frac{k_B T}{P^\ominus} \right) = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \ln (1.00595 \times 10^7) = -3.997 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

となり, 実測値とよく一致する.

※ちなみに, 式(2.110)を用いて分配関数から平均並進エネルギーを計算すると,

$$\langle \varepsilon_{\text{trans}} \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial (\ln q_{\text{trans}})}{\partial T} \right) = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} \right) \ln T \right) = \frac{3}{2} k_B T$$

となり, 式(2.50)と一致する.

第6章

6.6 $\Delta_{\text{pt}} S^\ominus = \frac{\Delta_{\text{pt}} H^\ominus}{T} = \frac{1900 \text{ J mol}^{-1}}{2000 \text{ K}} = 0.95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (pt, phase transition, 相転移)

6.7 $\Delta_{\text{fus}} \bar{V}^\ominus < 0$ は「固体が液体に浮かぶ」と同義であり, 水に特有の性質である. クラペイロンの式

$$\left(\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^\ominus}{T_m \Delta_{\text{fus}} \bar{V}^\ominus} \right) \text{ を用いると,}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta P &\approx \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^\ominus}{T_m \Delta_{\text{fus}} \bar{V}^\ominus} \Delta T \\
 &= \frac{(6.008 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \times (-1 \text{ K})}{(273.15 \text{ K}) \times (-1.634 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} \\
 &= 1.35 \times 10^7 \text{ J m}^{-3} \\
 &= 1.346 \times 10^7 \text{ Pa} / (1.013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}) \\
 &= 132.9 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

※ちなみに、スケートのエッジで氷を踏みつけると氷は溶ける。体重 50 kg, エッジ面積 0.5 cm^2 とすると、圧力は $(50 \text{ kg}) \times (9.8 \text{ m s}^{-2}) / (5 \times 10^{-5} \text{ m}^2) = 98 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 97 \text{ atm}$ となるので、融点は、 0.73°C 下がることになる。

6.8 水の蒸気圧と温度の関係であるので、クラウジウス-クラペイロンの式(式(6.19))を用いると

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{P}{P^\ominus}\right) &= \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}^\ominus}{R} \left[\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right], \quad \frac{1}{T_b} - \frac{R \ln(P/P^\ominus)}{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}^\ominus} = \frac{1}{T} \\
 T &= 1 / \left[\frac{1}{T_b} - \frac{R \ln(P/P^\ominus)}{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}^\ominus} \right] = 1 / \left[\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln(630/1013)}{40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} \right] = 360 \text{ K}
 \end{aligned}$$

となり、沸点は 13°C 減少する。

※富士山の頂上ではポテトチップスの袋はパンパンに膨れ、缶ビールをあけると泡だらけになるだけでなく、インスタントラーメンをつくと生ゆでになる。

6.9 式(6.21)より、

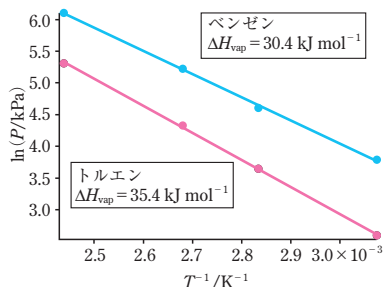
a) $c=1, p=2$ より $f=1-2+2=1$ (P か T),

b) $c=2, p=1$ より $f=2-1+2=3$ (P と T と c , 式(5.47)参照),

c) 化学種は 3 つあるが、平衡定数を定義できるので $c=2$ としてよい。 $p=1$ より $f=2-1+2=3$ (全圧 P と T と 3 種のうちの 1 つの分圧)

6.10 問 1 352.85 K においてトルエンとベンゼンを 1:1 で混合したときの、ベンゼンの分圧は 50 kPa, トルエンは 20 kPa である。また、トルエンとベンゼンの分圧が等しくなる溶液組成は $x_{\text{benzene}} = 0.28$ である。

問 2 $\ln P$ と T^{-1} のプロットをとると直線となり、その傾きは $(-\Delta H_{\text{vap}}/R)$ となる(式(6.20))。表のデータをプロットすると下記ようになる。この傾きより、トルエンの蒸発熱は 35.4 kJ mol^{-1} (化学便覧: 383.76 K で 33.5 kJ mol^{-1})、ベンゼンの蒸発熱は 30.4 kJ mol^{-1} (化学便覧: 353.5 K で $30.72 \text{ kJ mol}^{-1}$) となる。



問 3 どの温度でも純トルエンと純ベンゼンの蒸気圧のデータを直線で結んだところに実験データがあるので、相互作用の観点から理想溶液と見なしていい。

問 4 ベンゼン-トルエン間により斥力の相互作用があるとする、混合溶液中の全圧・分圧とも理想系より上昇する。混合溶液から気体に蒸発しやすいからである。この場合、全圧・分圧ともに蒸気圧曲線は上に

凸となる。ベンゼン-トルエン間により引力の相互作用があるとする、混合溶液中の全圧・分圧とも減少する。混合溶液から気体に蒸発しにくくなるからである。したがって、全圧・分圧ともに蒸気圧曲線は下に凸となる。

6.11 海水では蒸気圧降下が起こるうえ、蒸発するとともに蒸気圧降下の程度が大きくなるため、乾きにくい。

6.12 葉の葉面に塩をまぶすと、それが溶け、葉の表面の水の化学ポテンシャルが、内部のそれに比べて小さくなる。外部の塩溶液は、内部より浸透圧が高いという意味で高張液になるともいう。このため、葉の内部から外部へ水が移動する。その結果、葉はしおれる。

※ちなみに、逆に細胞を低張液につけると、外液から細胞内に溶液が入り込む。この原理で細胞内に目的物質を入れ込むことができる。より大きな圧力差をかけると、細胞を破壊させることができる。これらを**浸透圧ショック法**という。

6.13 図 6.13 の破線が、純水と海水を半透膜で隔てた状態を表すとする。平衡状態では、海水側に浸透圧 Π が加わるはずである。海水側だけに Π 以上の圧力を加える(逆浸透圧)と、その化学ポテンシャル μ は、 $\mu > \mu^\ominus$ となり、海水側の水分子は純水側へ移行する(溶媒のモル分率 x が減少する)。こうして海水から真水をつくることができる。

※ちなみに、この方法で NaCl を選択的に除去できるはずはない。こうして製造した飲料水に“ミネラル豊富”と表示されていることがあるが、当然そのミネラルは海水由来ではなく、後から加えたものである。ところで、逆浸透膜の日本メーカーのシェアは 2016 年現在世界の約 7 割を占めている。

6.14 -10°C の凝固点降下に必要な溶質の重量モル濃度は $m_{\text{solute}} = \frac{\Delta T_m}{K_m} = \frac{10\text{ K}}{1.855\text{ K kg mol}^{-1}} = 5.391\text{ mol kg}^{-1}$ となる。

a) エタノールの必要重量は

$$w = m_{\text{solute}} M_{\text{solute}} W_{\text{solvent}} = (5.391\text{ mol kg}^{-1}) \times (32.04\text{ g mol}^{-1}) \times (5.00\text{ kg}) = 864\text{ g}$$

b) エチレングリコールの必要重量は

$$w = m_{\text{solute}} M_{\text{solute}} W_{\text{solvent}} = (5.391\text{ mol kg}^{-1}) \times (62.068\text{ g mol}^{-1}) \times (5.00\text{ kg}) = 1673\text{ g}$$

※エタノールは重量の観点では優れているが、沸点が低く揮発しやすい。したがって、自動車の不凍液にはエチレングリコールを用いる。

6.15 ショ糖を大量に蓄積するため、凝固点降下が起こる。寒さに強いものは同様の性質を持つ。また、多くの穀物や野菜を、“寒ざらし”として、寒さにあてて甘みを増す手法が古くから使われているが、この過程では、多糖の加水分解によりショ糖が生成し、甘くなる。

6.16 等張のブドウ糖の濃度を $x\%$ (w/v) とし、%モル濃度で比較すると、NaCl は完全解離するので濃度が 2 倍となることを考慮して $\frac{0.9\%(\text{w/v})}{58.44\text{ g mol}^{-1}} \times 2 = \frac{x\%(\text{w/v})}{180.2\text{ g mol}^{-1}}$ となり、 $x = 5.55$ と得られる。

このときの浸透圧は体温 37°C として、

$$\Pi = cRT = \frac{2 \times 0.009 \times \left(1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}\right) \times \left(1000 \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3}\right)}{58.44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 310\text{ K} = 7.94 \times 10^5\text{ Pa} = 7940\text{ hPa} \approx 7.8\text{ atm}$$

となる。水に浸かっていると、膨れ上がるのはこの理由による(土左衛門のイメージ!?)。

6.17 質量濃度を c' とすると、式(6.55)より $\Pi = cRT = c'RT/M$ となる。したがって

$$M = \frac{c'RT}{\Pi} = \frac{(10.0\text{ g dm}^{-3}) \times (10^3\text{ dm}^3\text{ m}^{-3}) \times (8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \times (298.15\text{ K})}{(0.0244\text{ atm}) \times (1.01325 \times 10^5\text{ Pa atm}^{-1})} = 1.00 \times 10^4\text{ g mol}^{-1}$$

6.18 溶解平衡において、固体の化学ポテンシャル $\mu^{\ominus, S}$ と溶質の化学ポテンシャル μ^L は等しい。ここで溶液は理想溶液であることから、溶質を溶媒と見直すことができる。初めに T_m で溶質(固体)とその純液体が平衡にあり、 T_m から温度を下げたとき、(溶質を見直し→)溶媒のモル分率 x を減少することにより平衡になったとすると、平衡条件は次のように表される。

$$\left(\frac{\partial \mu^{*, S}}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu^{*, L}}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \left(\frac{\partial (RT \ln x)}{\partial x} \right)_{P, T} dx \quad (3)$$

式(3)を変形して

$$-\bar{S}^{\ominus, S} dT = -\bar{S}^{\ominus, L} dT + RT d(\ln x) \quad (\because \text{式(6.23)}) \quad (4)$$

$$RT d(\ln x) = \Delta_{\text{fus}} \bar{S}^{\ominus} dT = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{T_m} dT \quad (\because \text{式(6.14)}) \quad (5)$$

となる。式(5)を積分すると

$$\int_{\ln 1}^{\ln x} d(\ln x) = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \int_{T_m}^T \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \int_{1/T_m}^{1/T} d(1/T) \quad (6)$$

となるので、式(1)が得られる。

ナフタレンのデータを式(1)に入れて計算すると

$$\frac{19290 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{353.2 \text{ K}} - \frac{1}{298.2 \text{ K}} \right) = 2.303 \log X$$

$$X = 0.298$$

となる。ちなみに、各溶媒に対するナフタレンの溶解度 X の実測値は、ベンゼン：0.296、トルエン：0.286、アセトン：0.224、ヘキサン：0.125 である。ベンゼンの値が計算値に近いことから、ナフタレンとベンゼンの混合溶液はほぼ理想溶液として振る舞うことを示している。

$x \approx 1 (x_A \ll 1)$ のとき、式(1)は凝固点降下の式としてとらえてもよい。したがって $x \approx 1$ のとき、 $T_m - T = \Delta T_m$ (凝固点降下)、 $T_m T \approx T_m^2$ として、式(1)の左辺に代入すると

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus}}{R} \frac{T - T_m}{T_m T} \approx -\frac{\Delta_{\text{fus}} \bar{H}^{\ominus} \Delta T_m}{RT_m^2} \quad (7)$$

また、式(1)の右辺は式(6.40)と式(6.41)により

$$\ln(1 - x_A) \approx -x_A \approx -\frac{m_A M}{1000 \text{ g kg}^{-1}} \quad (8)$$

となり、式(7)と式(8)より式(2)が得られる。このように理想溶液は、相互溶解度も、凝固点降下も同じように考えることができる。

6.19 AB の分析濃度を c_0 とすると $c_A^- = c_B^+ = \alpha c_0$ 、 $c_{AB} = (1 - \alpha) c_0$ となる。したがって、浸透圧に関与する溶質の全濃度は $c_A^- + c_B^+ + c_{AB} = (1 + \alpha) c_0 = i c_0$ となる。ここで、 $i (\equiv 1 + \alpha)$ をファント・ホッフ係数という。この条件での浸透圧は $\Pi \approx i c_0 R T$ となるから、既知濃度の浸透圧を測定すれば、 i を求めることができる。さらに $\alpha = i - 1$ より α を求めることができる。

第7章

7.6 1) $\Delta G^{\ominus} < 0$ (塩化水素の解離), 2) $\Delta G^{\ominus} > 0$ (酢酸の解離), 3) $\Delta G^{\ominus'} < 0$ (呼吸あるいは燃焼), 4) $\Delta G^{\ominus} < 0$ (燃焼あるいは燃料電池), 5) $\Delta G^{\oplus} < 0$ (呼吸鎖), 6) $\Delta G^{\oplus} < 0$ (ATP の加水分解), 7) $\Delta G^{\oplus} > 0$ (NADPH の酸化の逆反応), ただし、 $\text{NADP}^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2h\nu \longrightarrow \text{NADPH}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq})$ とすれば、 ν によっては光合成を表すことになり $\Delta G^{\ominus'} < 0$ となる。

7.7 式(7.16)で $\mu^\ominus \equiv \Delta_r G^\ominus$ であることを考慮し、

$$\Delta_r G^\ominus = (3/2)\Delta_r G^\ominus_{\text{H}_2(\text{g})} + (1/2)\Delta_r G^\ominus_{\text{N}_2(\text{g})} - \Delta_r G^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} = 0 + 0 - (-16.45 \text{ kJ mol}^{-1}) = 16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

式(7.19)より

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{16450 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right) = 1.31 \times 10^{-3}$$

$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ と書くとき、物質量が2倍になるので $\Delta_r G^\ominus_2 = 2\Delta_r G^\ominus = 32.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる(ただしこれは NH_3 ではなく N_2 の1 molあたりの値となる)。また、

$$K_{P,2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus_2}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{2\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)^2 = (K_P)^2 = 1.72 \times 10^{-6}$$

となり、 K_P は化学反応式に依存する。

7.8 $T\Delta_r S = \Delta_r H - \Delta_r G > 0$ ($\because \Delta_r H > 0, \Delta_r G < 0$)

例としては、融解、蒸発、尿素や NH_4NO_3 の溶解など。

7.9 $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-1700 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right) = 0.50$

題意により

$$f = \frac{c_{\text{F6P}}}{c_{\text{G6P}} + c_{\text{F6P}}} = \frac{c_{\text{F6P}}/c_{\text{G6P}}}{1 + c_{\text{F6P}}/c_{\text{G6P}}} = \frac{K}{1+K} \quad \left(\because K = \frac{c_{\text{F6P}}}{c_{\text{G6P}}}\right)$$

$$= 0.5/(1+0.5) = 0.33$$

7.10 $\Delta_r G^\ominus$ は (P) と T の関数であるので、 K の温度依存性を議論する場合、 $\Delta_r G^\ominus$ を定数とおくことはできない。式(7.40)に示すように $\Delta_r G^\ominus/T$ の T 依存性は $\Delta_r H^\ominus$ の関数となるから、ある T_1 における K_1 だけから K_2 を予測することはできない。図7.5のように実験的に $\Delta_r H^\ominus$ を求め、式(7.40)(あるいは狭い温度範囲であれば、式(7.41))を用いることにより、 K_2 を求めることができる。

7.11 平衡は速度論的に決定されるものではなく、(ギブズ)エネルギー的に決まる(T, P 一定のとき、 $\Delta_r G = 0, v = 0$)。したがって“平衡”に“動的”という修飾語を付けるのは好ましくない。一方、定常は非平衡状態の1つで、反応中間体の時間変化がなく、変化速度が一定の場合をさす($\Delta_r G < 0, v = \text{一定} \neq 0$)。生命は定常状態に近い。この定常的な状態を、“動的平衡”という紛らわしい表現で置き換えることも好ましくない。

7.12 熱力学的平衡定数、圧平衡定数、モル分率平衡定数、および溶質の濃度平衡定数の場合、式(7.42)より、 $\ln K$ と $1/T$ のプロットの傾きから $\Delta_r H^\ominus$ を求めることができる。気体の濃度平衡定数の場合、式(7.43)により、 $\ln K$ と $1/T$ のプロットの傾きから $\Delta_r U^\ominus$ を求めることができる。

7.13 298 Kにおける $\ln K_P$ vs. $1/T$ プロットの接線を引き、例えば $1/T_1 = (2/1000) \text{ K}^{-1}$ と $1/T_2 = (10/1000) \text{ K}^{-1}$ における縦軸の差 $\Delta(\ln K_P) = 44.5$ と読み取り、式(7.40)に代入して

$$\Delta_r H^\ominus = -R \left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial(1/T)} \right)_P = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \frac{44.5}{(8/1000) \text{ K}^{-1}} \times \frac{1}{1000} = -46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られる。一方、式(3.32)と巻末表より

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} - [(1/2)\Delta_r H^\ominus_{\text{N}_2(\text{g})} + (3/2)\Delta_r H^\ominus_{\text{H}_2(\text{g})}] = \Delta_r H^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られ、実験値とよく一致する。

また、298 Kにおける $\ln K_P = 6.6$ を式(7.19)に代入して、

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_P = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times 6.6 = -16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られる。一方、式(5.3)と巻末表より

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} = -16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり、これもよく一致する。

さらに、式(7.20)に $\Delta_r G^\ominus$ と $\Delta_r H^\ominus$ を代入して

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T} = \frac{[-46.2 - (-16.4)] \text{ kJ mol}^{-1}}{297 \text{ K}} \times 1000 = -99.381 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

と得られる。一方、式(4.64)と巻末表より

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= \Delta \bar{S}^\ominus_{\text{NH}_3(\text{g})} - \left[(1/2) \Delta \bar{S}^\ominus_{\text{N}_2(\text{g})} + (3/2) \Delta \bar{S}^\ominus_{\text{H}_2(\text{g})} \right] = (192.45 - 191.61/2 - 130.684 \times (3/2)) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -99.381 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

となり、これもよく一致する。

演習問題 3.30 にあるキルヒホッフの法則により

$$\begin{aligned} \Delta_r \bar{C}_P &= \bar{C}_{P_{\text{NH}_3}} - [(1/2) \bar{C}_{P_{\text{N}_2}} + (3/2) \bar{C}_{P_{\text{H}_2}}] = (35.06 - 29.125/2 - 28.814 \times (3/2)) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -22.7235 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus_{500} &= \Delta_r H^\ominus_{297} + [(500 - 297) \text{ K}] \Delta_r \bar{C}_P = -46.2 \text{ kJ mol}^{-1} + (203 \text{ K}) \times (-22.7235 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) / 1000 \\ &= -50.79 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

と得られる。グラフより、 $\Delta_r H^\ominus_{500} = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$ と読み取れ、よく一致している。これらの結果は、化学

平衡を表現する上で熱力学がいかにも有用であることを明確に示している。

7.14

式(7.20)と式(7.19)より

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = (-113 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298 \text{ K}) \times (-146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / (1000 \text{ J/kJ}) = -69.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -RT \ln K_1 \end{aligned}$$

$$K_1 = \exp \left(\frac{69500 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \right) = 1.5 \times 10^{12}$$

と得られる。

$\Delta_r H^\ominus$ は温度に依存しないとするので、式(7.41)を用いて

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2}{K_1} &= -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \frac{K_2}{K_1} &= \exp \left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) = \exp \left(-\frac{(-113000 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \right) = 0.23 \\ K_2 &= 3.4 \times 10^{11} \end{aligned}$$

と得られる。発熱反応であるから、温度を上げることにより平衡定数は減少する。

※なお、狭い温度範囲では $\Delta_r S^\ominus$ は温度に依存しないと近似すれば、式(7.20)と式(7.19)を用いて、同じ結論が得られる(しかし、実際には物質の S は温度とともに上昇するので、 $\Delta_r S^\ominus$ は温度の関数である)。

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus_2 &= \Delta_r H^\ominus - T_2 \Delta_r S^\ominus = (-113 \text{ kJ mol}^{-1}) - (308 \text{ K}) \times (-146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / (1000 \text{ J/kJ}) = -68.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -RT \ln K_2 \end{aligned}$$

$$K_2 = \exp \left(\frac{68032 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (308 \text{ K})} \right) = 3.4 \times 10^{11}$$

7.15

この反応では、式(7.47)で反応に関与するプロトン数は $m = -1$ となるから

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\oplus &= \Delta_r G^\ominus + 16.121 m RT = (9.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 16.121 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) / (1000 \text{ J/kJ}^{-1}) \\ &= -30.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

と得られ、下り坂反応となる。つまり、 $\text{pH}=0$ から $\text{pH}=7$ に変化することにより、反応生成物である H^+ が減少し、平衡は生成物側に傾く。ピロリン酸など、通常のリン酸化合物のリン酸無水物結合の加水分解の $\Delta_r G^\ominus$ は -12 kJ mol^{-1} 程度であるのに対して、ATP の加水分解の $\Delta_r G^\oplus$ は負に大きい。このことから生化学領域では、ATP のリン酸無水物結合を高エネルギーリン酸結合 (high-energy phosphate bond) とよぶ。しかし、題意のとおり、あくまで中性では大きな下り坂反応となるだけで、酸性では上り坂反応であることに留意されたい。

7.16

以下の化学反応を考える。 $\nu_A \text{A} + \nu_B \text{B} \rightleftharpoons \nu_P \text{P} + \nu_Q \text{Q}$ 。ここで ν_X は化学種 X の反応量論係数である。反応開始前の物質量を $n_{X,0}$ とすると、反応進行度 ξ での各物質の物質量は、

$$n_A = n_{A,0} - \nu_A \xi, \quad n_B = n_{B,0} - \nu_B \xi, \quad n_P = n_{P,0} + \nu_P \xi, \quad n_Q = n_{Q,0} + \nu_Q \xi \text{ となり、微量量は}$$

$$dn_A = -\nu_A d\xi, \quad dn_B = -\nu_B d\xi, \quad dn_P = \nu_P d\xi, \quad dn_Q = \nu_Q d\xi \text{ となるので、系のギブズエネルギーの微小変化は } (dG)_{T,P}$$

$$= (\nu_P \mu_P + \nu_Q \mu_Q - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) d\xi \text{ となる (ここで、} \mu_X \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_X} \right)_{T,P,n_i(i \neq X)} \text{)}.$$

これを化学平衡の定義(式(7.18))に代入して、

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} \equiv \Delta_r G = \nu_P \mu_P + \nu_Q \mu_Q - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

となるが、熱力学的な安定性の概念から、反応進行度 ξ の変化について極小でなくてはならない。すなわち、

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{d\Delta_r G}{d\xi} \right)_{T,P} = \frac{\partial}{\partial \xi} (\nu_P \mu_P + \nu_Q \mu_Q - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) > 0$$

でなくてはならない。

1) 定圧で温度を上げたときに反応がどちらに動くかは、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G}$ で示される。平衡のまま移動していく

ので $\Delta_r G = 0$ の拘束条件がつく。圧力一定で、ヤコビアンを使って、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(T, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(\xi, T)} \frac{\partial(\xi, T)}{\partial(T, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\Delta_r G, \xi)}{\partial(T, \xi)} (-1) \frac{\partial(\xi, T)}{\partial(\Delta_r G, T)} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S = \frac{G-H}{T} \text{ より、} \Delta_r G = 0 \text{ を考慮すると、} \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} \text{ となる。したがって、}$$

て、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

と得られる。また、安定性より $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P,T} > 0$ となる。吸熱反応であれば、 $\partial H / \partial \xi > 0$ なので、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} > 0. \text{ すなわち、温度上昇とともに反応進行度が増加する方向に平衡が移動する。発熱反応で}$$

あれば、 $\partial H / \partial \xi < 0$ なので、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P,\Delta_r G} < 0$ 。すなわち、温度上昇とともに反応進行度が減少する方向に

平衡が移動する。

2) 温度一定で圧力を上昇させたときに反応がどちらに動くかは、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_{T,\Delta_r G}$ で示される。このときも平衡の

まま移動していくので $\Delta_r G = 0$ の拘束条件がつく。温度一定で、ヤコビアンを使って、

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, \Delta_r G} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(P, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\xi, \Delta_r G)}{\partial(\xi, P)} \frac{\partial(\xi, P)}{\partial(P, \Delta_r G)} = \frac{\partial(\Delta_r G, \xi)}{\partial(P, \xi)} (-1) \frac{\partial(\xi, P)}{\partial(\Delta_r G, P)} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_{T, \xi} / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{P, T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ より, } \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_{T, \xi} = \Delta_r V = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P, T} \text{ で反応による体積変化となる.}$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{P, \Delta_r G} = -\Delta_r V / \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{P, T}$$

また、安定性より $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)_{P, T} > 0$ となる。反応物から生成物に体積が増加する反応であれば、 $\Delta_r V > 0$ な

ので、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, \Delta_r G} < 0$ 。すなわち、圧力上昇とともに反応進行度が減少する方向に平衡が移動する。反応

物から生成物に体積が減少する反応であれば、 $\Delta_r V < 0$ なので、 $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, \Delta_r G} > 0$ 。すなわち、圧力上昇と

ともに反応進行度が増加する方向に平衡が移動する。

第8章

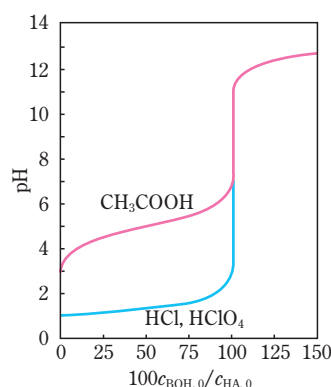
8.7

$pK_a(\text{HClO}_4) < pK_a(\text{HCl}) < pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$ だから、塩酸および過塩素酸水溶液は $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ および $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ の反応がほぼ完結している。したがって、これら強酸の水溶液の中和反応は $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ で、これを書き換えると $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ となる。また(定圧における)中和熱は、標準反応エンタルピーに等しいから、

$$\begin{aligned} \bar{q}_P &= \Delta_r H^\ominus = H_f(\text{H}_2\text{O}(l)) - H_f(\text{H}^+(\text{aq})) - H_f(\text{OH}^-(\text{aq})) \\ &= [-285.83 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 - (-229.99)] \text{ kJ mol}^{-1} = -55.84 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。

一方、上記の理由から、塩酸および過塩素酸水溶液の強塩基による滴定曲線は同じになり、 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ の2つの緩衝能とその間の pH 飛躍からなる。また、酢酸水溶液の強塩基による滴定曲線は右図の赤線のようになり、 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ と $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ の2つの緩衝能とその間の pH 飛躍からなる。



8.8

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= (\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus) / T \\ &= ((55.9 - 79.9) \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1000 \text{ J kJ}^{-1}) / (298 \text{ K}) \\ &= -80.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

生成するイオンの溶媒和のために、多数の水分子が秩序化されるため、エントロピーが減少する。

8.9

(定圧における)中和熱は、標準反応エンタルピーに等しい($q_P = \Delta_r H^\ominus$)から、次のように得られる。

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta H_f^\ominus(\text{H}^+(\text{aq})) - \Delta H_f^\ominus(\text{OH}^-(\text{aq})) \\ &= [-285.83 - 0 - (229.99)] \text{ kJ mol}^{-1} = -55.84 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

水の自己解離は $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{OH}^-(\text{aq})$ の中和の逆反応であるから、その標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^\ominus = 55.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。これを考慮して、式(7.41)に代入すると

$$-\log \frac{K_w(T)}{K_w(25^\circ\text{C})} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{ K}} \right) = \frac{55840\text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times (8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{ K}} \right)$$

$$\text{p}K_w(T) = \text{p}K_w(25^\circ\text{C}) + (2916.3\text{ K}) \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{ K}} \right)$$

と得られる。 $T=278\text{ K}(5^\circ\text{C})$ では $\text{p}K_w=14.7$, $T=313\text{ K}(40^\circ\text{C})$ では $\text{p}K_w=13.5$ となる。

※ちなみに、純水の pH は $\text{p}K_w/2$ であるから、5, 25 および 40°C における純水の pH は、それぞれ 7.35, 7.00 および 6.75 となる。

8.10 水の自己解離を無視すれば、 $\alpha_{\text{HA}}=c_0(1-\alpha)$, $c_{\text{H}^+}=c_{\text{A}^-}=c_0\alpha$ となり、

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} c^\ominus} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)c^\ominus} = (c_0/c^\ominus)\alpha^2$$

したがって、 $\alpha = \sqrt{K_a c^\ominus / c_0} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5}) / (0.1)} = 0.0132$, また $\text{pH} \approx -\log(c_{\text{H}^+}/c^\ominus) = -\log(0.00132) = 2.9$

※なお、 $c_0(1-\alpha) \approx c_0$ という近似を使わない場合は、 $c_0\alpha=x$, $K_a c^\ominus = K$ とおき、

$$2\text{ 次方程式 } x^2 + Kx - Kc_0 = 0 \text{ の解として, } x = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 - 4Kc^\ominus}}{2} \text{ を得る. } x > 0 \text{ より}$$

$$x = \frac{-K + \sqrt{K^2 - 4Kc^\ominus}}{2} = \frac{-1.75 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})^2 - 4 \times (1.75 \times 10^{-6})}}{2} \text{ mol dm}^{-3} = 1.31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

となり、上の近似計算が妥当であることがわかる。

8.11 加えた酢酸の分析濃度は $c_{\text{HA},0}=0.10\text{ mol dm}^{-3}$, 酢酸ナトリウムの分析濃度は $c_{\text{BA},0}=0.05\text{ mol dm}^{-3}$ である。ヘンダーソン-ハッセルバルヒの近似式に代入して

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{c_{\text{BA},0}}{c_{\text{HA},0}} \right) = 4.76 + \log \left(\frac{0.05}{0.10} \right) = 4.46$$

を得る。ここで、酢酸イオンだけ活量として取り扱うと、ヘンダーソン-ハッセルバルヒの近似式(式(8.38))は次のように変形できる。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{\gamma_{\text{A}^-} c_{\text{BA},0}}{c_{\text{HA},0}} \right) = \text{p}K_a + \log \gamma_{\text{A}^-} + \log \left(\frac{c_{\text{BA},0}}{c_{\text{HA},0}} \right)$$

この緩衝液のイオン強度は式(5.101)より

$$I = \frac{1}{2} \left((z_{\text{B}^+})^2 c_{\text{B}^+} + (z_{\text{A}^-})^2 c_{\text{A}^-} \right) = \frac{1}{2} (1^2 \times 0.05\text{ mol dm}^{-3} + (-1)^2 \times 0.05\text{ mol dm}^{-3}) = 0.05\text{ mol dm}^{-3}$$

となる。これを式(5.104)に代入して

$$\log \gamma_{\text{A}^-} = -\frac{A(z_{\text{A}^-})^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/m^\ominus}} \approx -\frac{(0.509\text{ mol}^{-1/2}\text{ dm}^{3/2}) \times \sqrt{0.05\text{ mol}^{1/2}\text{ dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{0.05}} = -0.093$$

となる。つまり、酢酸イオンが静電相互により安定化され、その活量が減少するため、pH は 0.09 程度減少することが予測される。

第9章

9.6 ヒドロキシ基が結合している C もアルデヒド基の C も炭素数は変化しない。つまりこの反応は酸化還元反応ではない。

9.7 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ の C の酸化数は左から -3, 0, +3, CH_3COCOOH の C の酸化数は左から -3, +2, +3 となる。乳酸からピルビン酸への酸化は 2 電子反応である。同時に 2 つの H^+ が移動する。

9.8

酸素還元反応は

$$\Delta_r G^\ominus_{O_2} = 2\Delta_f G^\ominus_{H_2O} - \Delta_f G^\ominus_{O_2} - 4\Delta_f G^\ominus_{H^+} = 2\Delta_f G^\ominus_{H_2O} = -237.13 \times 2 \text{ kJ mol}^{-1} = -474.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\ominus_{O_2} = -\frac{\Delta_r G^\ominus_{O_2}}{nF} = -\frac{474.26 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}}{4 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.23 \text{ V}$$

一方、 $2H^+/H_2$ の標準酸化還元電位は $\Delta_f G^\ominus_{H_2} = 0$ 。したがって、標準起電力は

$$E^\ominus_{\text{cell}} = E^\ominus_{O_2} - E^\ominus_{H_2} = 1.23 \text{ V}.$$

※ちなみに、 $O_2/2H_2O$ と $2H^+/H_2$ の条件標準酸化還元電位は pH とともに負側にシフトするが、ともに電子数とプロトン数が等しいので、その変化量は同じであるため、標準起電力は pH に依存しない。

9.9

当量点までは、 $Ce(IV)(aq) + Fe(II)(aq) \longrightarrow Ce(III)(aq) + Fe(III)(aq)$ の反応は完結すると考えると、溶液電位 E は $Fe(III)/(II)$ 対により決まる。したがって、 5 cm^3 滴下時点では

$$\begin{aligned} E_{Fe} &= E^\ominus_{Fe} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe(III)}}{c_{Fe(II)}} = E_{Fe} + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{n_{Fe(III)}}{n_{Fe(II)}} \\ &= 0.77 \text{ V} + (0.059 \text{ V}) \times \log \frac{(0.10 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.005 \text{ dm}^3)}{(0.010 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.200 \text{ dm}^3) - (0.10 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.005 \text{ dm}^3)} = 0.74 \text{ V} \end{aligned}$$

同様に、 10 cm^3 滴下時点では $E_{Fe} = 0.77 \text{ V}$ ($E^\ominus_{Fe}$) となる。

一方、 20.00 cm^3 滴下時点は当量点 ($c_{Fe(III)} = c_{Ce(IV)}$, $c_{Fe(III)} = c_{Ce(III)}$) である。このとき溶液の溶液電位 E は E_{Fe}

だけでなく、 $Ce(III)/(IV)$ 対により決まる $E_{Ce} = E^\ominus_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ce(IV)}}{c_{Ce(III)}}$ にも等しい。したがって

$$2E = E_{Fe} + E_{Ce} = E^\ominus_{Fe} + E^\ominus_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ce(III)}c_{Ce(IV)}}{c_{Fe(II)}c_{Ce(III)}} = E^\ominus_{Fe} + E^\ominus_{Ce}$$

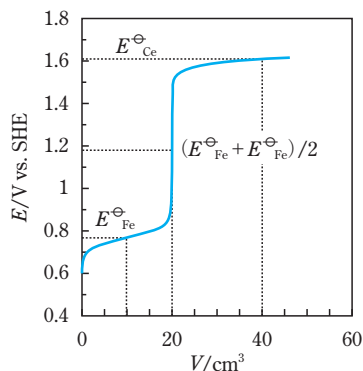
となり、 $E = \frac{E^\ominus_{Fe} + E^\ominus_{Ce}}{2} = (0.77 + 1.61) \text{ V} = 1.19 \text{ V}$ となる。

30.00 cm^3 滴下時点では $Ce(IV)/(III)$ 対により決まり、

$$\begin{aligned} E_{Ce} &= E^\ominus_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{n_{Ce(IV)}}{n_{Ce(III)}} \\ &= 1.61 \text{ V} + (0.059 \text{ V}) \times \log \frac{(0.10 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.30 \text{ dm}^3) - (0.010 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.200 \text{ dm}^3)}{(0.010 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.200 \text{ dm}^3)} = 1.592 \text{ V} \end{aligned}$$

となる。

滴定曲線は図のようになる。当量点までは $Fe(III)/(II)$ の酸化還元緩衝能があり、当量点以後は $Ce(IV)/(III)$ の酸化還元緩衝能がみられる。当量点における電位飛躍とは、2つの緩衝能への移行を表している。



9.10 ネルンスト式により L 側の平衡電位は $a_{\text{Cu}}=1$ である (5.9 節) ことに留意すると

$$E_{\text{L}} = E^{\ominus}_{\text{L}} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) = 0.337 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \times \log(0.01) = 0.278 \text{ V}$$

また, R 側の平衡電位は

$$E_{\text{R}} = E^{\ominus}_{\text{R}} + \frac{RT}{F} \ln(c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}}) = 0.771 \text{ V} + (0.059 \text{ V}) \cdot \log(0.10/0.02) = 0.812 \text{ V}$$

となる. ここで, L の反応を逆反応にし, R の反応を 2 倍の分子数とすれば, 全反応は



となる. したがって, 全反応 (1) のギブズエネルギーは

$$\Delta_{\text{r}}G = 2\Delta_{\text{r,R}}\tilde{G} - \Delta_{\text{r,L}}\tilde{G} = -2F(E_{\text{R}} - E_{\text{L}}) = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times [(0.812 - 0.278) \text{ V}] / 1000 = -103 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり自発的に進行する. つまり L 側から R 側へ電子が流れる. このとき L 側が陽極(負極)となり, R 側は陰極(正極)となる. 起電力 E_{cell} は $(0.812 - 0.278) \text{ V} = 0.534 \text{ V}$. 一方, 標準起電力は

$$E^{\ominus}_{\text{cell}} = E^{\ominus}_{\text{L}} - E^{\ominus}_{\text{R}} = (0.771 - 0.337) \text{ V} = 0.434 \text{ V}$$

で, 反応 (1) の標準反応ギブズエネルギーは

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -2F(E^{\ominus}_{\text{R}} - E^{\ominus}_{\text{L}}) = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.434 \text{ V}) = -83748 \text{ J mol}^{-1}$$

と与えられる. したがって, その平衡定数は

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{83748 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}\right) = 4.78 \times 10^{14}$$

と得られる. このような大きな平衡定数は化学分析では測定しがたいが, 電池を組むことができるならば, その起電力から容易に測定できる.

9.11 電気泳動では, カチオンは陰極へ移動し, アニオンは陽極へ移動する(実際, ファラデーは, anode(陽極)に向かって移動するイオンを anion, cathode(陰極)に向かって移動するイオンを cation と名付けた). 高校の教科書などで, 移動と電解を同じように扱い, カチオンが陰極で還元されるといった記述がみられる. しかし, 電気泳動による移動の方向と電解の方向は無関係である. 実際, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ は陰極で還元され $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ となる. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ は陽極で酸化され $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ となる. 当然, 中性分子も酸化や還元される.

9.12 問 1
$$\frac{100 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \cdot 4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \cdot 1000 \frac{\text{cal}}{\text{kcal}}}{60 \frac{\text{h}}{\text{min}} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{s}}} = 116 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 116 \text{ W}$$

問 2
$$\frac{116 \text{ W}}{0.2 \text{ V}} \times \frac{1}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0.006 \text{ mol s}^{-1}$$

問 3
$$\frac{\left(116 \frac{\text{J}}{\text{s}}\right) \times \left(60 \times 60 \times 24 \frac{\text{s}}{\text{d}}\right)}{0.4} = \frac{\left(2828 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \times \left(1000 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}\right) \times x \times \left(1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}}\right)}{180 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad x = 1.6 \text{ kg d}^{-1}$$

9.13 $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{\text{cell}}$ を T で微分すると, $\frac{d\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}}{dT} = -\Delta_{\text{r}}S^{\ominus} = -nF\frac{dE^{\ominus}_{\text{cell}}}{dT}$ となることから, $E^{\ominus}_{\text{cell}}$ の温度依存性の係数に nF をかければ $\Delta_{\text{r}}S^{\ominus}$ を求めることができる. また, $E^{\ominus}_{\text{cell}}$ から標準反応ギブズエネルギー $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$ を求めることができるので, $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} + T\Delta_{\text{r}}S^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{\text{cell}} + nFT\frac{dE^{\ominus}_{\text{cell}}}{dT}$ より, $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}$ を求めることができる.

9.14 $\text{NAD}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH} \quad E_{\text{NAD}}^\ominus = -0.32 \text{ V}$ (1)

より, $\Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus = -nFE_{\text{NAD}}^\ominus = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (-0.32 \text{ V}) / 1000 = 61.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

アセトアルデヒド(aq) + 2H⁺(aq) + 2e⁻ ⇌ エタノール(aq) $E_s^\ominus = -0.20 \text{ V}$ (2)

より, $\Delta_r \vec{G}_s^\ominus = -nFE_s^\ominus = -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (-0.20 \text{ V}) / 1000 = 38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

酵素名が指す反応は, アルデヒド生成だから(2)の逆反応となる。したがって, 全反応の標準ギブズエネルギーは

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus + \Delta_r \vec{G}_s^\ominus = (61.7 - 38.6) \text{ kJ mol}^{-1} = 23.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

であり, 上り坂反応である。

反応(1),(2)ともに反応物として H⁺ が関与するので, ある pH における条件標準ギブズエネルギーは,

(1)の場合, $m_1 = 1$ だから $\Delta_r \vec{G}_{\text{NAD,pH}}^{\ominus'} = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus - RT \ln(a_{\text{H}^+} / 10^{-7}) = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus + 2.303RT(\text{pH} - 7)$

(2)の場合, $m_2 = 2$ だから $\Delta_r \vec{G}_{\text{NAD,pH}}^{\ominus'} = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus - 2RT \ln(a_{\text{H}^+} / 10^{-7}) = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus + 2 \times 2.303RT(\text{pH} - 7)$

となる。全反応の標準反応ギブズエネルギーがゼロになる pH における条件標準反応ギブズエネルギーは,

$$0 = \Delta_r G^{\ominus'} = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD,pH}}^{\ominus'} - \Delta_r \vec{G}_{s,\text{pH}}^{\ominus'} = \Delta_r \vec{G}_{\text{NAD}}^\ominus + \Delta_r \vec{G}_s^\ominus + 2.303RT(m_1 - m_2)(\text{pH} - 7)$$

$$23.1 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1000 = 2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (\text{pH} - 7)$$

となり, pH = 11.0(ただし, この pH で酵素は失活しており, 触媒として機能しない)。

9.15 問1 式(3b)の反応は, 式(3)の反応において逆反応になっていることと, 各半電池反応の標準反応ギブズエネルギーは $\Delta_r \vec{G}^{\ominus'} = -nFE^\ominus$ で表されることに留意して,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{3}^\ominus &= \Delta_r \vec{G}_{3a}^\ominus + \Delta_r \vec{G}_{3b}^\ominus = -nF(E_{3a}^\ominus - E_{3b}^\ominus) = -2 \times \left(96485 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \times (-0.19 \text{ V} + 0.32 \text{ V}) \times \left(\frac{1}{1000} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \right) \\ &= -25 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

と得られ, $\Delta_r G_{3}^\ominus < 0$ であるから自発的に進行する。

問2 式(4)の反応の分子数は式(2), 式(3)のそれぞれの2倍であることに留意すると,

$$-2\Delta G_2^\ominus / (\Delta G_1^\ominus + 2\Delta G_3^\ominus) \times 100 = ((2 \times 30 \text{ kJ mol}^{-1}) / ((146 + 2 \times 25) \text{ kJ mol}^{-1})) \times 100 = 30.6 \%$$

問3 標準反応ギブズエネルギーと標準モル生成ギブズエネルギー, および標準反応エンタルピーと標準モル生成エンタルピーの関係はそれぞれ式(5.3)および式(3.33)で与えられる。これに代入すると

$$\Delta_r G^\ominus = [6 \times (-386 - 237) - (-917)] \text{ kJ mol}^{-1} = -2821 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = [6 \times (-413 - 286) - (-1264)] \text{ kJ mol}^{-1} = -2930 \text{ kJ mol}^{-1}$$

よって, 取り出しうる最大エネルギーは $-\Delta_r G^\ominus = 2821 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。また $-\Delta_r H^\ominus < 0$ であるので発熱反応となる。

問4 体温を上げる役割をする。具体的には褐色脂肪細胞の脱共役タンパク質(uncoupler protein, UCP)により, 式(5)と式(2)の反応が共役しなくなることにより, 式(5)の反応熱が体温上昇に寄与する。

9.16 式(9.53)に従い, ガラス膜電位は $\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{out}}}{a_{\text{H}^+, \text{in}}}$ となり, $a_{\text{H}^+, \text{in}}$ は一定である。したがって

$$\begin{aligned} \Delta\Delta\phi &= \Delta\phi_{\text{pH4}} - \Delta\phi_{\text{pH7}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{pH4}}}{a_{\text{H}^+, \text{pH7}}} = -2.303 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{pH4}}}{a_{\text{H}^+, \text{pH7}}} \\ &= -2.303 \times \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (293.15 \text{ K})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times (4.0 - 7.0) = 0.175 \text{ V} \end{aligned}$$

第10章

10.4 半径 r の球形の水滴の個数を N 、液滴の1つの表面積を S とすると、 w_{surface} は式(10.1)より

$$w_{\text{surface}} = \gamma A = \gamma NS = \gamma \frac{V}{(4\pi/3)r^3} 4\pi r^2 = \frac{3\gamma V}{r} = \frac{3 \times (7.275 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}) \times (1.00 \times 10^{-2} \text{ cm}^3) \times (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})}{0.50 \times 10^{-6} \text{ m}}$$

$$= 4.365 \times 10^{-2} \text{ J}$$

水の密度を ρ とすると、

$$h = \frac{w_{\text{surface}}}{mg} = \frac{w_{\text{surface}}}{\rho V g} = \frac{4.365 \times 10^{-2} \text{ J}}{(1.00 \text{ g cm}^{-3}) \times (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \times (1.00 \text{ cm}^3) \times (9.80 \text{ m s}^{-2})} = 4.454 \text{ m}$$

10.5 10.3 節と同様に平衡論的に導くと、題意より



A, B の被覆率を θ_A , θ_B とするとき、A, B, 空の吸着サイトおよび A, B の占有状態の吸着サイトの化学ポテンシャルは、

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln (P_A / P^\ominus)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln (P_B / P^\ominus)$$

$$\mu_S = \mu_S^\ominus + RT \ln (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$\mu_{AS} = \mu_{AS}^\ominus + RT \ln \theta_A$$

$$\mu_{BS} = \mu_{BS}^\ominus + RT \ln \theta_B$$

となる。

反応(1)の平衡条件 ($\mu_A + \mu_S = \mu_{AS}$) より、

$$\mu_{AS}^\ominus - \mu_A^\ominus + \mu_S^\ominus (= -RT \ln B_A = -RT [\ln \theta_A - \ln (P_A / P^\ominus) - \ln (1 - \theta_A - \theta_B)])$$

したがって、A の吸着係数 B_A は

$$B_A = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A - \theta_B)(P_A / P^\ominus)} \quad (3)$$

同様に、B の吸着係数 B_B は

$$B_B = \frac{\theta_B}{(1 - \theta_A - \theta_B)(P_B / P^\ominus)} \quad (4)$$

式(3), (4)を割って整理すると

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{B_A P_A}{B_B P_B} \quad (5)$$

式(3)と式(5)から θ_B を消去して、整理すると

$$\theta_A = \frac{B_A P_A / P^\ominus}{1 + B_A P_A / P^\ominus + B_B P_B / P^\ominus} \quad (6)$$

式(6)に式(5)を代入して

$$\theta_B = \frac{B_B P_B / P^\ominus}{1 + B_A P_A / P^\ominus + B_B P_B / P^\ominus}$$

と得られる。

10.6 問1 2 番目の偏微係数から $-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$ となり、 $A = U - TS$ より $-S = (A - U) / T$ となる。

問2 $\partial / \partial T^{-1} = (\partial T / \partial T^{-1}) (\partial / \partial T) = (\partial T^{-1} / \partial T)^{-1} (\partial / \partial T) = (-T^{-2})^{-1} (\partial / \partial T) = -T^2 (\partial / \partial T)$ となるため、

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T^{-1}}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(T^{-1} \frac{\partial A}{\partial T} - AT^{-2}\right)_V = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V + A = -T \frac{A-U}{T} + A = U$$

問3 $\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T^{-1}}\right)_V = U$ を T^{-1} で積分すると, $A_{\text{int}}/T = U_{\text{int}}/T$ すなわち $A_{\text{int}} = U_{\text{int}} = E_{\text{int}}$ となる.

$$\text{問4 } \mu_{\text{int}} = \left(\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} = N_A \frac{\partial \theta}{\partial N} \left(\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial \theta}\right)_{T,V} = \frac{N_A}{N_S} z N_S \omega \theta = z N_A \omega \theta$$

※ヘルムホルツエネルギー $A(T, V, \{n_i\})$ で示量変数は V とモル数 n_i である. $\mu'_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i}$ とする

と, 1.11 節のオイラーの定理より, $A = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} n_i = -PV + \sum_i \mu'_i n_i$ となり

$$A + PV = G = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i \mu'_i n_i, \text{ すなわち, } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} \text{ である.}$$

第11章

11.7 式(11.17)にしたがい, $c_{A,0}$ または $c_{B,0}$ の対数に対して v_0 の対数をプロットすると右図のようなプロットが得られる. この傾きが反応次数に相当する. いまの場合, $c_{A,0}$ に対して一次(青線), $c_{B,0}$ に対しても一次(赤線)となる. したがって, この反応は実験的に二次反応で表すことができる.

$$v = k c_A c_B$$

$$11.8 \quad k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{3 \times 10^{-12} \text{ s}} = 3.3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}, \quad \tau_{1/2} = \ln 2 \times \tau =$$

$$0.693 \times (3 \times 10^{-12} \text{ s}) = 2.1 \times 10^{-12} \text{ s}$$

電荷分離した特別ペアが再結合するまえに, 励起電子を Pheo に渡さなければならないので本反応は非常に速い.

11.9 式(11.26)を逆数表示して対数を取り, 整理すると

$$t = \frac{\log(c_{A,0}/c_A)}{\log 2} \tau_{1/2} = \frac{\log 4}{\log 2} \times (5730 \text{ a}) = 11460 \text{ a}$$

11460 年前に死滅した木材に由来すると結論できる.

11.10 式(11.26)に代入して

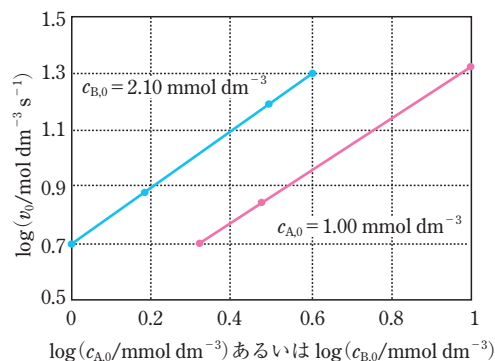
$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\left(\frac{t}{\tau_{1/2}}\right)} = 1 / \left(2^{\frac{(20 \text{ a})}{(28.79 \text{ a})}}\right) = 0.618$$

となり, 61.8 % 残留する.

※ちなみに, 2つの逐次 β 壊変で先行反応の半減期が後続反応のそれに比べはるかに大きいので, $^{90}_{40}\text{Zr}$ の生成速度は $^{90}_{38}\text{Sr}$ の消滅速度にほぼ等しい.

11.11 一次反応であるので, その放射性物質の分子数 N に関する速度式を書くと式(11.20)と同様,

$$-\frac{dN}{dt} = k^* N \quad (N = N_0 \exp(-k^* t))$$



と書き表せる (k^* : 崩壊定数, N_0 : 初期分子数). 式(11.24)を考慮して半減期 $\tau_{1/2}$ を用いて N を書き直すと,

$$N = \frac{1}{k^*} \frac{dN}{dt} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \frac{dN}{dt} = \frac{(12.3 \text{ a}) \times ((365 \times 24 \times 60 \times 60) \text{ s a}^{-1})}{0.693} \times (3.7 \times 10^{10} \text{ molecule s}^{-1}) = 2.07 \times 10^{19} \text{ molecule}$$

これをアボガドロ数で割って, $3.44 \times 10^{-5} \text{ mol}$ と得られる.

11.12 求める時間を $\tau_{0.999}$ とすると, 式(11.21)より, $k\tau_{0.999} = \ln(1/0.001)$, $k\tau_{1/2} = \ln 2$. これより

$$\tau_{0.999} = \ln(1/0.001) \tau_{1/2} / \ln 2 = 3 \ln 10 \tau_{1/2} / \ln 2 = 9.97 \tau_{1/2}$$

11.13 式(11.29)の常用対数をとると, $\log(N/N_0) = (t/g) \log 2$

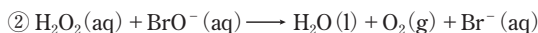
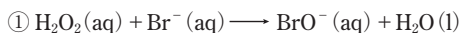
$$g = t \log 2 / \log(N/N_0) = (8 \times 60 \text{ min}) \times \log 2 / \log(10^8/10^4) = 36.1 \text{ min}$$

11.14 題意にしたがって光子が光の進行方向あたりに減衰する量を記述すると, $-dI/dl = k c I$ となる. ここで, 題意にしたがい, 基底状態の濃度 c は一定であると仮定し積分すると

$$-\int_{I_0}^I dI / I = k c \int_0^l dl \text{ となり, } -\ln(I/I_0) = k c l \text{ が得られる. ここで, } A \equiv \log(I_0/I), \varepsilon \equiv k/2.303 \text{ と定義すると, ランベルト-ベールの法則が得られる.}$$

11.15 初濃度を $c_{A,0} \ll c_{B,0}$ として, A の偽一次反応として, $v = k_1' c_{A,0}$ の速度式にしたがって, 11.3 節で述べた方法で k_1' を求める. ここで $k_1' \equiv k_2 c_{B,0}$ であるから, k_1' と $c_{B,0}$ に直線関係が予測される. その傾きが二次反応速度定数 k_2 に相当する.

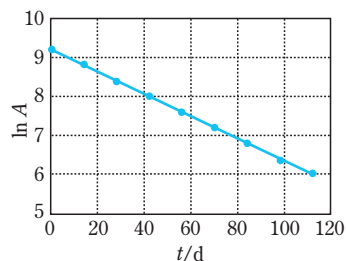
11.16 題意より,



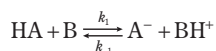
の2つの反応が逐次に進行すると考えられる. 実験結果より①が律速段階となっている. つまり反応速度定数は②に比べて①が十分小さいことを示している.

11.17 $\ln A$ を t に対してプロットすると直線となることから, 一次反応であることがわかる. またその傾きより, 式(11.21)にしたがって速度定数は $k = 2.9 \times 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ と得られる. また, 半減期は式(11.24)に代入して

$$\tau_{1/2} = \frac{0.693}{2.9 \times 10^{-2} \text{ d}^{-1}} = 24 \text{ d}$$



11.18 この反応を簡略化して書くと



A^- に対して定常状態近似すると

$$\frac{dc_{\text{A}^-}}{dt} = k_1 c_{\text{HA}} c_{\text{B}} - (k_{-1} c_{\text{BH}^+} + k_2 c_{\text{HA}}) c_{\text{A}^-} = 0$$

$$c_{\text{A}^-} = \frac{k_1 c_{\text{HA}} c_{\text{B}}}{k_{-1} c_{\text{BH}^+} + k_2 c_{\text{HA}}}$$

反応速度式は次のようになる.

$$v \equiv \frac{dc_{\text{P}}}{dt} = k_2 c_{\text{HA}} c_{\text{A}^-} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{HA}}^2 c_{\text{B}}}{k_{-1} c_{\text{BH}^+} + k_2 c_{\text{HA}}}$$

11.19 二本鎖 DNA が D と D' という相補的な一本鎖になったとすると, その初期濃度はともに c_0 となるので,

$$\text{式(11.45)と同様になり, その解は式(11.47)で与えられる. } c = c_0/2 \text{ となる時間を } \tau_{1/2} \text{ とすると, } \tau_{1/2} = \frac{1}{k c_0}$$

と得られる. この速度定数 k は塩基配列が複雑になる(高等生物になる)ほど小さくなる.

第12章

12.9 式(12.49)を、2つの活性化エネルギーで表し、式を引いて書き直すと

$$E_{a,2} = E_{a,1} - RT \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = 76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \times (296 \text{ K}) \times \ln(10^{12}) \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 8.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

12.10 式(12.60)に代入して

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(k_2/k_1) = \left(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right) \times \left(\frac{(277 \text{ K}) \times (298 \text{ K})}{(298 \text{ K}) - (277 \text{ K})} \right) \times \ln(40) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

12.11 2つの活性化エネルギーに対応する速度定数を、式(12.50)を用いて表し、その比をとると

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp \left(\frac{-\Delta E_a}{RT} \right) = \exp \left(\frac{20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298 \text{ K}} \right) = 3204$$

酵素による活性化エネルギーの低下の1つの要因は水素結合形成にある。

12.12 各速度定数をアレニウスの式で表すと、 $k_1/k^\ominus = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT)$ 、 $k_{-1}/k^\ominus = A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT)$ 、 $k_2/k^\ominus = A_2 \exp(-E_{a,2}/RT)$ となる。したがって、

$$\begin{aligned} \ln(k/k^\ominus) &= \ln(k_1/k^\ominus) - \ln(k_{-1}/k^\ominus) + \ln(k_2/k^\ominus) \\ &= \ln \left(\frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \right) \exp \left(-\frac{E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}}{RT} \right) \end{aligned}$$

つまり、図の(A)のように全体の活性化エネルギーは $E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2}$ となる(図ではAの反応として表現している)。

ちなみに、 $k_{-1} \ll k_2$ の場合には、図の(B)のように、I生成反応が律速段階となり、全体の活性化エネルギーは $E_{a,1}$ に等しい。また、 $c_{A,0} \ll c_{B,0}$ の場合には、I生成はAの偽一次反応となり、偽一次反応速度定数は $k_1 c_{B,0}$ で与えられ、その前駆平衡定数は $K' = \frac{(c_I/c^\ominus)}{(c_A/c^\ominus)} = \frac{k_1 c_{B,0}}{k_{-1}}$ となる。

$K' \gg 1$ のとき、ほとんどすべてのAはIになる。

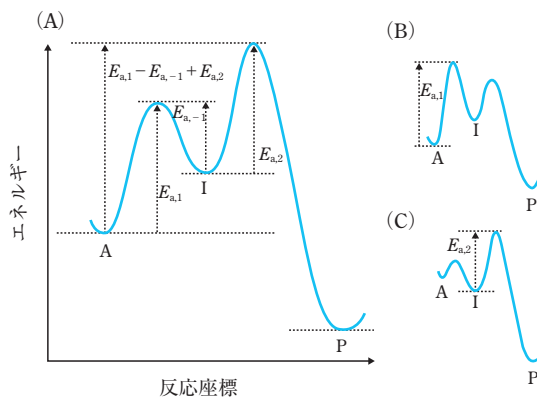
したがって、全体の活性化エネルギーは $E_{a,2}$ に等しい(図のC)。これは13章のミカエリス-メンテン式で、 $K_M/c_S \ll 1$ の場合に相当する。

12.13 式(12.60)に数値を代入して、 $\frac{k_2}{k_1} = \exp \left[-\frac{(60 \text{ kJ mol}^{-1}) \times 10^3 \text{ J kJ}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{307.15 \text{ K}} - \frac{1}{297.15 \text{ K}} \right) \right] = 2.20$

一次反応における初濃度とある時刻における濃度の比は式(11.21)で与えられる。したがって、いまの場合、 $k_1 \times (20 \text{ min}) = 2.2 k_1 t$ となる。 $t = 9.1 \text{ min}$ 。つまり、 k が2.2倍大きくなれば、反応時間は2.2倍短縮される。

12.14 式(12.32)をPで微分し、式(7.36)を用いると

$$\left(\frac{\partial \ln(k/k^\ominus)}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger G^\ominus(T, P)}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta^\ddagger V^\ominus(T)$$



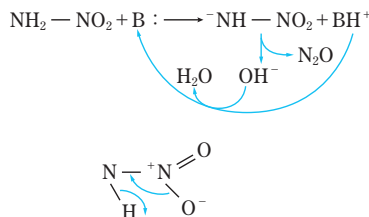
これを積分して $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{\Delta^\ddagger V^\ominus}{RT}(P_2 - P_1)$ と得られる。これに題意の数値を代入して、

$$\Delta^\ddagger V^\ominus = -\frac{RT \ln(k_2/k_1)}{P_2 - P_1} = -\frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times \ln 2}{[(3000 - 1) \text{ atm}] \times (101325 \text{ Pa atm}^{-1})} \times (10^6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}) = -5.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

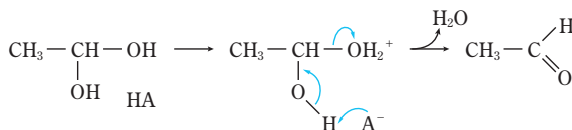
12.15 実験結果を式で表すと

$$\log(k_B/k^\ominus) = C - 0.82 \log K_a = C - 0.82 \log K_w + 0.82 \log K_b$$

となり、塩基触媒であることがわかる。この事実から次のような反応機構が考えられる。



12.16 実験結果を数式で表すと $\log(k_A/k^\ominus) = C + 0.46 \log K_a$ となり、酸触媒反応であることがわかる。これをもとに次のような反応機構が考えられる。



12.17 式(12.100)にしたがって、 $\log(k/k_0)$ を $\sqrt{I/\text{mol kg}^{-1}}$ に対してプロットする。その傾きから、律速段階の反応物質の電荷の積($z_A z_B$)がわかる。ただし、反応物質がタンパク質の場合のように、反応部位に対して全体の大きさが非常に大きい場合には、全体の正味の電荷ではなく、反応部位付近の電荷を反映する。

12.18 式(12.100)を変形して、 $\frac{k_0}{k} = \frac{1}{10^{2Az_A z_B \sqrt{I}}} = \frac{1}{10^{(1.02 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}) \times 2 \times \sqrt{0.0241 \text{ mol kg}^{-1}}}} = 0.232$

※生化学反応を含め電荷の大きなものどうしが反応する場合、その反応速度(および見かけの平衡定数)はイオン強度に大きく依存することに留意しておく必要がある。

12.19 14.8節で述べるように、酸の溶液の比伝導率 κ は、酸濃度を c 、解離度を α 、プロトン濃度を c_{H^+} とすると、 $\kappa = \Lambda c = \Lambda^\infty \alpha c = (\lambda^\infty_{\text{H}^+} + \lambda^\infty_{\text{A}^-}) \alpha c \simeq \lambda^\infty_{\text{H}^+} \alpha c \simeq \lambda^\infty_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}$

と表される(Λ : モル伝導率, Λ^∞ : 無限希釈モル伝導率, λ^∞ : 無限希釈モルイオン伝導率、式の変形は順に、式(14.62)、式(14.66)、式(14.63)、 $\lambda^\infty_{\text{H}^+} \gg \lambda^\infty_{\text{A}^-}$ 、 $\alpha c \simeq c_{\text{H}^+}$ を用いている)。相対電気伝導率は相対的プロトン濃度 c_{H^+} を表している。このことを考え、実験結果を数式で表すと、 $k \simeq k_1 c_{\text{H}^+}$ と与えられ、酸触媒であることがわかる。

12.20 本反応系では参考12.3において $\Delta^\ddagger n = -2$ となるので、式(12.59a)は $E_a \Delta = {}^{\ddagger}H^\ominus + 3RT$ と書き換えられる。したがって、

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = E_a - 3RT = 22.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \frac{(673.15 \text{ K})}{1000} = 5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。また、式(12.50)に代入して

$$A = \frac{k/k^\ominus}{\exp(-E_a/RT)} = \frac{k}{k^\ominus} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{0.0234 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}}{1 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}} \times \exp\left(\frac{2.22 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (673.15 \text{ K})}\right) = 1.24$$

と得られる。一方、 $E_a = \Delta^\ddagger H^\ominus + 3RT$ となることから、式(15.59c)の e^2 は e^3 となることと $k^\ominus c^\ominus = 1 \text{ s}^{-1}$ を考慮すると

$$\Delta^\ddagger S^\ominus = R \left\{ \ln \left(\frac{k^\ominus c^\ominus A h}{k_B T} \right) - 3 \right\} = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left\{ \ln \left(\frac{(1 \text{ s}^{-1}) \times 1.24 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (673.15 \text{ K})} \right) - 3 \right\}$$

$$= -275 \text{ J mol}^{-1}$$

と得られ、中間体形成により $\Delta^\ddagger S^\ominus$ が減少することがわかる。

高校の教科書等で示されている $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ の反応は素反応ではなく、 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ の先行反応として $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$ の平衡反応があることが提唱されている。ただし、この反応の詳細については、まだ論争が続いている。

12.21 式(12.60)に代入して、

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right. = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \left(\frac{2.77 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}}{1.73 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}} \right) \left/ \left(\frac{1}{334.15 \text{ K}} - \frac{1}{344.35 \text{ K}} \right) \right.$$

$$= 1.273 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 127.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

この問題では一次反応を議論しているので $k^\ominus = 1 \text{ s}^{-1}$ となる。式(12.50)に代入して

$$A = (k/k^\ominus) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \frac{(0.713 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}) \times (1/60 \text{ min s}^{-1})}{1 \text{ s}^{-1}} \exp \left(\frac{1.273 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (334.15 \text{ K})} \right)$$

$$= 9.38 \times 10^{12}$$

と得られる。 $Ak^\ominus$ の振動数の電磁波を考えると、その波長は、式(2.63)に代入して、

$$\lambda = c/\nu = (2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) / (9.38 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) = 3.2 \times 10^{-5} \text{ m}$$

となり、赤外線領域の電磁波となる。赤外線のエネルギーは分子内の原子の振動エネルギーに相当するので(2.14節)、 T が十分大きい場合には、この反応は原子の振動と同じくらいの速さで進行することを意味している。

式(12.52)に代入して

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = E_a - RT = 127.3 \text{ kJ mol}^{-1} - (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (334.15 \text{ K}) / 1000 = 124.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる(多くの場合、 $E_a \approx \Delta^\ddagger H^\ominus$ と近似できる)。ここで一次反応を考えているので、式(12.54)の $k^\ominus c^\ominus$ は $k^\ominus$ となることに留意して、 $\kappa = 1$ として、式(12.54)に代入すると

$$\Delta^\ddagger S^\ominus = R \left\{ \ln \left(\frac{k^\ominus A h}{k_B T} \right) - 1 \right\} = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left\{ \ln \frac{(9.38 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (334.15 \text{ K})} - 1 \right\}$$

$$= -5.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

と得られ、 $\Delta^\ddagger S^\ominus$ は非常に小さいことがわかる。

12.22 この速度を速度定数にみため、式(12.49)と同様に

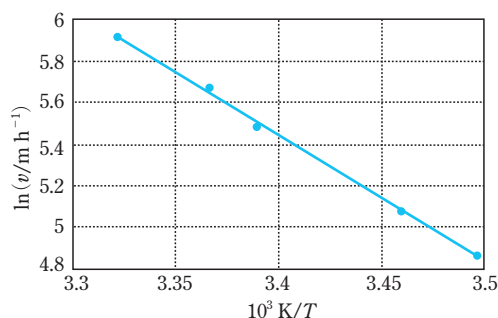
$$\ln(v/v^\ominus) = -\frac{E_a}{RT} + c$$

と表せると仮定する。そこで、セルシウス温度 θ を絶対温度 T に変換し、 $\ln(v/\text{m h}^{-1})$ を $1/T$ に対してプロットすると、右の図のような直線となる。このことから、上の仮説は成り立つと考えられる。つまり、アリの体内の何かの反応がアリの動きを支配している(律速段階)と考えられる。そして、この傾きは

は $-6.06 \times 10^3 \text{ K}^{-1} = -E_a/R$ となるので、その律速段階の活性化エネルギー E_a は

$$E_a = (6.06 \times 10^3 \text{ K}^{-1}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 50.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と判断できる。



12.23 この反応は第一段階が H^+ の求電子付加反応 ($\rho_{k,1} < 0$, 反応速度定数 k_1) で、続いて水の求核付加反応 ($\rho_{k,2} > 0$, 反応速度定数 k_2) が進行する。 σ が大きい場合は第一段階が律速となり、 σ が小さい場合は第二段階が律速となる。したがって、定性的にはハメット則で表される2つの直線

$$\log k_{1,j} = \rho_{k,1}\sigma_j + C_1 \quad (1)$$

$$\log k_{2,j} = \rho_{k,2}\sigma_j + C_2 \quad (2)$$

の合成 (2 直線モデル (bilinear model)) で説明できる。

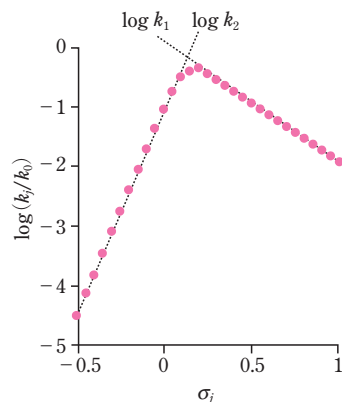
この2直線型のハメットプロットについてももう少し厳密に考えてみる。まず、2つの反応が直列につながっているため、全体の反応速度定数 k は

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (3)$$

と与えられる。式(3)より、 $k = \frac{k_1}{1 + k_1/k_2}$ と与えられるからこれに式(1)、式(2)を代入すると

$$\begin{aligned} \log k_j &= \rho_{k,1}\sigma_j + C_1 - \log(1 + 10^{(\rho_{k,1} - \rho_{k,2})\sigma_j + C_1 - C_2}) \\ &= A\sigma_j - \log(1 + C10^{B\sigma_j}) + D \end{aligned} \quad (4)$$

となる ($A = \rho_{k,1}$, $B = \rho_{k,1} - \rho_{k,2}$, $C = C_1 - C_2$, $D = C_1$)。実際、右図に示すように、式(4)は $\rho_{k,1} = -2$, $\rho_{k,2} = 7$ として、2直線型のハメットプロットをよく再現できる。



12.24 問 1 i) 電子供与体を D, 電子受容体を A として $E^\ominus_{\text{cell}} = E^\oplus_{\text{A}} - E^\oplus_{\text{D}} = 0.286 \text{ V} - 0.260 \text{ V} = 0.026 \text{ V}$

$$\Delta_r G^\oplus = -nFE^\ominus_{\text{cell}} = -1 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.026 \text{ V}) \times /1000 = -2.509 \text{ kJ mol}^{-1}$$

式(12.92)に代入して

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= \sqrt{k_{\text{DD}} k_{\text{AA}} K} = \sqrt{k_{\text{DD}} k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\oplus}{RT}\right)} \\ &= \sqrt{(1.5 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (4.6 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times \exp\left(\frac{-2.509 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right)} \\ &= 1.38 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

逆反応では、 $\Delta_r G^\oplus = 2.509 \text{ kJ mol}^{-1}$, $k_{\text{obs}} = 5.00 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

ii) i) と同様にして数値を代入すると

$$E^\ominus_{\text{cell}} = 0.350 \text{ V} - 0.260 \text{ V} = 0.090 \text{ V}$$

$$\Delta_r G^\oplus = -nFE^\ominus_{\text{cell}} = -1 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.350 \text{ V}) \times /1000 = -8.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= \sqrt{k_{\text{DD}} k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\oplus}{RT}\right)} \\ &= \sqrt{(1.5 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (6.6 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times \exp\left(\frac{-8.68 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (297.15 \text{ K})}\right)} \\ &= 1.81 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

プラストシアニンの k_{ii} がシトクロム c_{551} のそれに比べてはるかに小さいので、 $\Delta_r G^\oplus$ が負に大きくなっても k_{obs} は小さい。上り坂となる逆反応は $k_{\text{obs}} = 5.46 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ときわめて小さくなる。

問 2 式(12.92)を変形して

$$\begin{aligned}
 k_{\text{DD}} &= \frac{k_{\text{obs}}^2}{k_{\text{AA}} K} = \frac{k_{\text{obs}}^2}{k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)} = \frac{k_{\text{obs}}^2}{k_{\text{AA}} \exp\left(\frac{nFE_{\text{cell}}^\ominus}{RT}\right)} \\
 &= \frac{\left(1.6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\right)^2}{\left(1.5 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\right) \exp\left(\frac{(96485 \text{ C mol}^{-1}) \times [(0.260 - 0.304) \text{ V}]}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}\right)} \\
 &= 9.5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

第13章

13.7 k_c/K_M とは、酵素と基質の二次反応速度定数 k_2 であり、この条件で $k_2 c_{E,0}$ が偽一次反応速度定数 k_1 となる。題意を式 (11.21) に代入して、

$$\ln \frac{6.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}{2.20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} = -k_2 \times (1.00 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}) \times (1.23 \times 10^2 \text{ s})$$

$k_2 \equiv k_c/K_M = 1.06 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と得られる。

また、題意より、 $c_s < 2.20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で $K_M/c_s > 1$ ということであるので、 K_M は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ より大きいと考えられる。

13.8 式 (13.7) より

$$v \equiv -\frac{dc_S}{dt} = \frac{V_{\text{max}}}{1 + K_M/c_S}$$

$$-dc_S(1 + K_M/c_S) = V_{\text{max}} dt$$

これを積分すると

$$-\int_{c_{S,0}}^{c_S} dc_S - K_M \int_{c_{S,0}}^{c_S} dc_S / c_S = V_{\text{max}} \int_0^t dt$$

$$(c_{S,0} - c_S) + K_M \ln \frac{c_{S,0}}{c_S} = V_{\text{max}} t$$

左辺第1項はゼロ次反応による濃度変化、第2

項は一次反応による濃度変化を表している。

ある c_S に対する t を計算し、 t に対してプロットすると右図の●のようになる。破線はゼロ次反応を想定したときの濃度の減少の様子を表している。

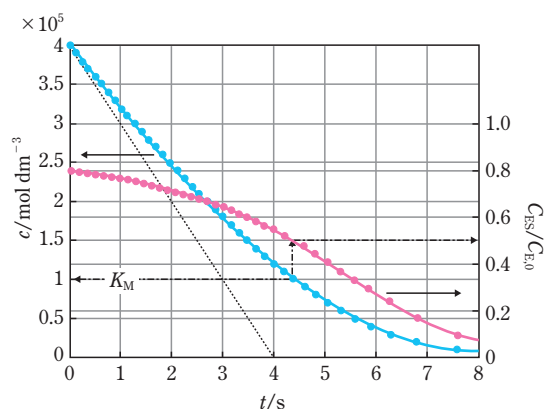
また、式 (13.6) より、ある c_S に対する $c_{ES}/c_{E,0}$ を求めて、対応する t に対してプロットすると、●のようになる。 $t = 44 \text{ s}$ あたりで、 $c_S = K_M$ となり、そのとき $c_{ES}/c_{E,0} = 0.5$ となることがわかる。

13.9 式 (13.14) に代入して、

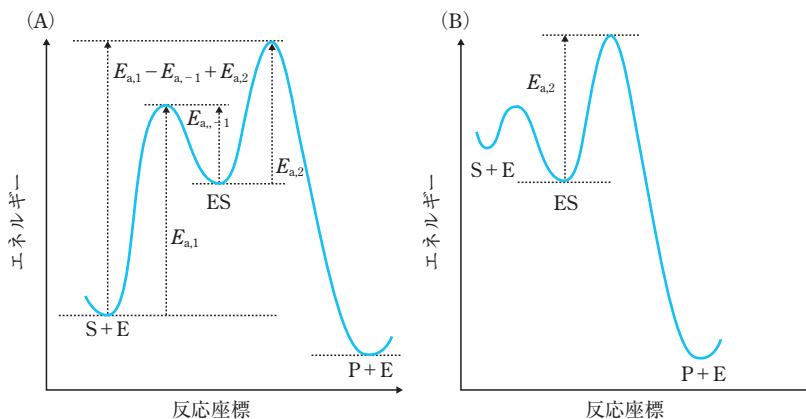
$$K_M = \frac{2.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1} + 0.04 \times 10^4 \text{ s}^{-1}}{5.0 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 4.08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

また、 $k_{-1} \gg k_2$ であるので、前駆平衡近似は成り立つ。

$k_1/k^\ominus = A_1 \exp(-E_{a,1}/RT)$, $k_{-1}/k^\ominus = A_{-1} \exp(-E_{a,-1}/RT)$, $k_2/k^\ominus = A_2 \exp(-E_{a,2}/RT)$ とし、 A_1 , A_{-1} , A_2 は同程度であると仮定するなら、 $k_{-1} \gg k_2$ であるため、 $\text{ES} \rightarrow \text{S} + \text{E}$ の活性化エネルギーより、 $\text{ES} \rightarrow \text{P} + \text{E}$ の活性化エネルギーの方が大きくなる。また、 $K_M/c_S \gg 1$ のとき、 $v = (k_2/K_M) c_S c_{E,0} \ll k_2 c_{E,0}$ であるので、図の(A)のように、 $\text{S} + \text{E} \rightarrow \text{ES}$ の活性化エネルギーは、 $\text{ES} \rightarrow \text{P} + \text{E}$ の活性化エネルギーより大き

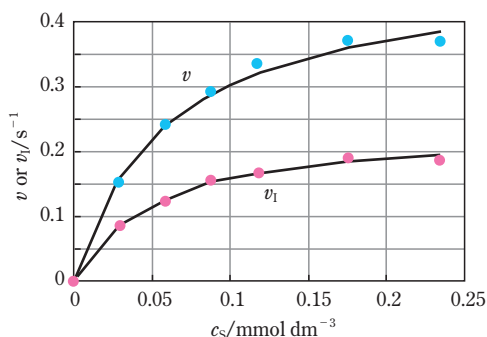


くなる。また、 $K_M/c_S \ll 1$ のとき、 $c_{ES}/c_E = c_S/K_M \gg 1$ となり、ほとんどの酵素は ES 状態となる。そのときの律速段階は図の (B) に示すように、 $ES \rightarrow P + E$ であり、系の活性化エネルギーは $E_{a,2}$ である。



13.10 問題のデータをプロットすると右の図のようになる。式(13.7)にしたがって、 v を c に対してプロットし、重みをつけずに非線形回帰すると $V_{\max}/s^{-1} = 0.48 \pm 0.02$, $K_M/\text{mol dm}^{-3} = 0.058 \pm 0.007$ と得られる。

同様に、 v_1 を c に対してプロットし、重みをつけずに非線形回帰すると $V_{\max}/s^{-1} = 0.238 \pm 0.009$, $K_M/\text{mol dm}^{-3} = 0.051 \pm 0.006$ と得られる。誤差範囲内では K_M は変化しておらず、 $V_{\max}$ だけが減少したと判断できる。式(13.42)の場合に相当して非拮抗阻害である。



13.11 問 1 式(13.7)に代入して

$$v_A = \frac{k_c c_{E,0}}{1 + K_{M,A}/c_A} = \frac{(150 \text{ s}^{-1}) \times (1.00 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3})}{1 + (2.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) / (5.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} = 1.07 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

問 2 式(13.26)を上式の式で割り、相当する値を代入すると

$$\begin{aligned} v_{A,I}/v_A &= \frac{k_c c_{E,0}}{1 + \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) K_{M,A}/c_A} \bigg/ \frac{k_c c_{E,0}}{1 + K_{M,A}/c_A} = \frac{1 + K_{M,A}/c_A}{1 + \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right) K_{M,A}/c_A} \\ 1 + \frac{c_I}{K_I} &= \left\{ \left(\frac{1 + K_{M,A}/c_A}{v_{A,I}/v_A} \right) - 1 \right\} / (K_{M,A}/c_A) \\ K_I &= c_I / \left[\left\{ \left(\frac{1 + K_{M,A}/c_A}{v_{A,I}/v_A} \right) - 1 \right\} c_A / K_{M,A} - 1 \right] \\ &= (5.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) / \left[\left\{ \frac{1 + (2.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) / (5.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})}{1/2} - 1 \right\} \times \frac{(5.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})}{(2.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} - 1 \right] \\ &= 1.43 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

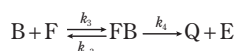
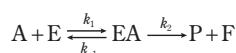
問 3 基質濃度が K_M より十分小さい条件では、ほとんどの酵素は遊離状態にあるので、初速度は $v = (k_c/K_M) c_{E,0} c_S$ で表される。したがって、速度の比は

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{(k_{c,A}/K_{M,A})c_{E,0}c_A}{(k_{c,B}/K_{M,B})c_{E,0}c_B} = \frac{(k_{c,A}/K_{M,A})}{(k_{c,B}/K_{M,B})} = \frac{(150 \text{ s}^{-1})/(2.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})}{(100 \text{ s}^{-1})/(10.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} = 7.5$$

13.12 基質自身が阻害剤となっている(基質阻害(substrate inhibition)とよぶ)。ここで、基質阻害がなかった場合、破線になると考えるとする。 c_S の高いところで阻害が起きているので、不拮抗阻害と考えられる。式(13.32)の c_1 を c_S に入れ替えて、次の式が得られる。

$$v = \frac{k_2 c_{E,t}}{1 + \frac{K_M}{c_S} + \frac{c_S}{K_{SI}}}$$

13.13 図 13.14 の各過程の速度定数を以下のように定義する。



この過程で4つの酵素種が現れるので、4つの式を連立させれば、各酵素濃度が得られる。簡単のため、各酵素種の濃度は小文字のイタリックで示すこととする(例えば、 $c_{EA} \equiv ea$)。4つのうちの1つは、質量保存の法則である。

$$c_{E,0} = e + ea + f + fb \quad (1)$$

他の3つは、題意にしたがい、4種の酵素種のうち、任意の3種に対して定常状態近似すればよい。

$$(de/dt) = 0 = k_1 c_A e - (k_{-1} + k_2) ea \quad (2)$$

$$(df/dt) = 0 = k_2 ea + k_{-3} fb - k_3 c_B f \quad (3)$$

$$(dfb/dt) = 0 = k_3 c_B f - (k_{-3} + k_4) fb \quad (4)$$

また、酵素反応速度は次のように与えられる。

$$v \equiv k_4 fb \quad (5)$$

式(1)~(5)を連立して、解けばよい。

$$\text{式(4)より, } f = [(k_{-3} + k_4)/k_3] c_B fb \quad (6)$$

$$\text{式(2)+式(3)より, } k_2 ea - k_4 fb = 0 \text{ だから, } ea = (k_4/k_2) fb \quad (7)$$

$$\text{式(1)に式(7)を代入して, } e = [(k_{-1} + k_2)/k_1] c_A fb = [(k_{-1} + k_2)/k_1] c_A [(k_4/k_2) fb] \quad (8)$$

式(6), 式(7), 式(8)を式(1)に代入して

$$c_{E,0}/fb = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} c_A} \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_{-3} + k_4}{k_{-3} c_B} + 1 = \left(\frac{k_2 + k_4}{k_2} \right) \left(1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} c_A} \frac{k_4}{k_2 + k_4} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} c_A} \frac{k_2}{k_2 + k_4} \right) \quad (9)$$

最後の式変形は、ミカエリス・メンテンの基本式のように、定数項を1とするためにまとめるためである。

$$\text{式(9)を式(5)に代入して, } k_c \equiv \frac{k_2 k_4}{k_2 + k_4}, \quad K_M^A \equiv \frac{k_4}{k_2 + k_4} \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}, \quad K_M^B \equiv \frac{k_2}{k_2 + k_4} \frac{k_{-3} + k_4}{k_3} \text{ とおくと, 式(13.48)}$$

が得られる。

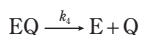
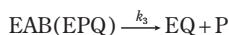
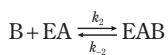
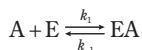
ここで、酵素と基質AあるいはBの触媒効率(二次反応速度定数)は次のように与えられる。

$$\frac{k_c}{K_M^A} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}, \quad \frac{k_c}{K_M^B} = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4}$$

また、触媒定数は $\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_4}$ と書き換えることができる。この逆数表現は、2段の反応の直列に進行して

いることを示している(13.1節 [参考13.2](#))

13.14 図 13.13 の各過程の速度定数を以下のように定義する.



演習問題 13.13 と同様に, 酵素の分子種は 4 つで, 4 つの方程式は次のように与えられる.

$$c_{E,0} = e + ea + eab + eq \quad (1)$$

$$(de/dt) = 0 = k_{-1}ea + k_4eq - k_1c_Ae \quad (2)$$

$$(deab/dt) = 0 = k_2c_Bea - (k_{-2} + k_3)eab \quad (3)$$

$$(deq/dt) = 0 = k_3eab - k_4eq \quad (4)$$

$$v \equiv k_4eq \quad (5)$$

式(1)~式(5)を連立して解けばよい.

$$\text{式(4)より, } eab = (k_4/k_3)eq \quad (6)$$

$$\text{式(3)に式(6)を代入して } ea = [(k_{-2} + k_3)/(k_2c_B)]eab = [(k_{-2} + k_3)k_4/(k_2k_3c_B)]eq \quad (7)$$

式(2)に式(7)を代入して

$$e = [k_{-1}/(k_1c_A)]ea + [k_4/(k_1c_A)]eq = [(k_{-1}(k_{-2} + k_3)k_4)/(k_1k_2k_3)]/(c_Ac_B)]eq + [k_4/(k_1c_A)]eq \quad (8)$$

式(6), 式(7), 式(8)を式(1)に代入して

$$\begin{aligned} c_{E,0}/eq &= \frac{k_{-1}(k_{-2} + k_3)k_4}{k_1k_2k_3c_Ac_B} + \frac{k_4}{k_1c_A} + \frac{(k_{-2} + k_3)k_4}{k_2k_3c_B} + \frac{k_4}{k_3} + 1 \\ &= \left(\frac{k_3 + k_4}{k_3} \right) \left(\frac{k_{-1}(k_{-2} + k_3)k_4}{k_1k_2(k_3 + k_4)c_Ac_B} + \frac{k_3k_4}{k_1(k_3 + k_4)c_A} + \frac{(k_{-2} + k_3)k_4}{k_2(k_3 + k_4)c_B} + 1 \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{式(9)を式(5)に代入して, } k_c \equiv \frac{k_3k_4}{k_3 + k_4}, \quad K_M^A \equiv \frac{k_3k_4}{k_1(k_3 + k_4)}, \quad K_M^B \equiv \frac{(k_{-2} + k_3)k_4}{k_2(k_3 + k_4)}, \quad K_I^A \equiv \frac{k_{-1}}{k_1} \text{ とおくと, 式}$$

(13.44)を得る.

13.15 問 1 ES 複合体生成反応の速度定数.

問 2 $\log(V'_{\max})$ が傾き 1 で pH に比例して増加しているので塩基触媒.

問 3 酸触媒を表しており, 折れ曲がり点はその pK_a に相当する.

問 4 ES 複合体生成に関する塩基触媒は His12 の塩基型で, 酸触媒は His119 の酸型である.

問 5 ES 複合体の分解(生成物生成)に関する塩基触媒は His119 の塩基型で, 酸触媒は His12 の酸型である.

13.16 ここでは, フリーソフト gnuplot[®] を使って解析した結果について述べる. 式(13.12)にしたがって, $1/v$ を $1/c$ に対してプロットし, 重みをつけずに線形回帰すると

$$1/(v/\text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) = A/(c/\text{mmol dm}^{-3}) + B \text{ とするとき, } A/\text{s} = 62 \pm 7, \quad B/\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ s} = 14 \pm 1 \text{ と得られ}$$

$$\text{る. } V_{\max} = 1/B \text{ であるので, 誤差は } \delta V_{\max} = \sqrt{\left(\frac{d(1/B)}{dB} \right)^2} \delta B^2 = \delta B / B^2 \text{ となり, } 0.05 \text{ mmol と得られる(式}$$

$$(14.37)). \text{ 結果として } V_{\max} = (7.1 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ となる. また, } K_M = A/B \text{ となるので, 誤差は}$$

$$\delta K_M = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_B^2 (\delta A)^2 + \left(\frac{A \partial(1/B)}{\partial B} \right)_A^2 (\delta B)^2} = \sqrt{\left(\frac{\delta A}{B} \right)^2 + \left(\frac{A \delta B}{B^2} \right)^2} \text{ となり, } 0.75 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ と得られる}$$

$$\text{(式(14.37)). したがって } K_M = (4.5 \pm 0.8) \text{ mmol dm}^{-3} \text{ となる.}$$

式(13.7)にしたがって, v を c に対してプロットし, 重みをつけずに非線形回帰すると

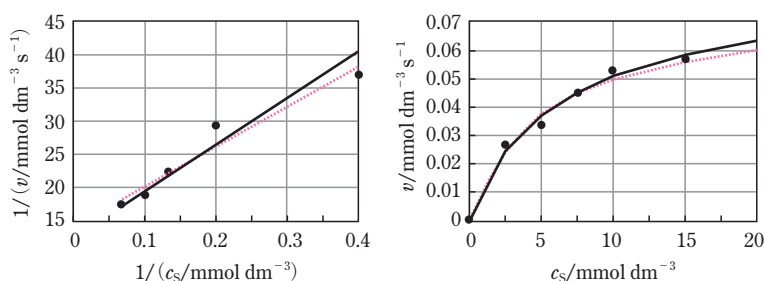
$$v/\text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = C \times (c/\text{mmol dm}^{-3}) / [D + (c/\text{mmol dm}^{-3})]$$

で, $C/\text{s}^{-1} = (8.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$, $D/\text{mmol dm}^{-3} = 6 \pm 1$ と得られる. これより, $V_{\max} = C = (8.2 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_M = D = (6 \pm 1) \text{ mmol dm}^{-3}$ となる.

右図で, 線形解析したものは赤の破線で, 非線形解析したものは黒の実線で示している. 逆数プロットでは, c_S が小さい領域での誤差が, 重みなしの線形解析に大きく影響する. また, 結果の解釈に関しても, 解析誤差の観点から, 非線形解析の方が優れている.

※ちなみに, $1/v$ に対して, $\delta(1/v) = \sqrt{\left(\frac{d(1/v)}{dv}\right)^2} \delta v^2 = \delta v / v^2$ の誤差があるとし, 重み付き線形解析を

すると, 例えば, $\delta v / \text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 0.004$ とした場合, $A/\text{s} = 70 \pm 8$, $B/\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ s} = 12.4 \pm 0.7$ となり, $V_{\max} = (8.1 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_M = (5.6 \pm 0.9) \text{ mmol dm}^{-3}$ となる. この結果は非線形回帰結果とほぼ一致する. このように, 逆数の線形回帰をする場合には, 必ず重み付きで解析しなければならない.



第14章

14.9 式(14.13)と式(14.14)より $\xi = \frac{k_B T}{D} = \frac{(1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (293.15 \text{ K})}{1.31 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 3.09 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}$

また, 式(14.13)より, $r = \frac{\xi}{6\pi\eta} = \frac{3.09 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}}{6 \times 3.142 \times (1.002 \times 10^{-3} \text{ Pa s})} = 1.64 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.64 \text{ nm}$

※これは水和したタンパク質の r である. 式(14.13)は長い棒状分子には適用できない.

14.10 式(14.47)に代入して, $D = \frac{RTu}{|z|F} = \frac{\left(8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \times (298.15 \text{ K}) \times \left(8.29 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V s}}\right)}{2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1.06 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

式(14.46)に代入して,

$$\lambda = |z|Fu = 2 \times \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}\right) \times \left(8.29 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V s}}\right) = 0.01599 \frac{\text{C m}^2}{\text{s V mol}} = 0.01599 \frac{\text{A m}^2}{\text{V mol}} = 1.60 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$$

式(14.14)に式(14.47)を代入し, $J = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{C V}$ であることに留意すると,

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} = \frac{|z|F}{6\pi\eta u N_A} = \frac{2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{6 \times 3.14 \times \left(1.002 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}\right) \times \left(8.29 \times 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V s}}\right) \times \left(6.23 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}\right)} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.0 \text{ \AA}$$

14.11 希薄溶液であることを考慮し，式(14.62)と式(14.63)に基づき，

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda} = \frac{\kappa}{\Lambda^\infty} = \frac{\kappa}{\lambda_{\text{Ag}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty} = \frac{1.26 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}}{(6.192 + 7.634) \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}} \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3}) = 9.113 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

14.12 式(14.62)と式(14.60)を用いて式変形し，対応する値を代入すると

$$\Lambda_{\text{Ac}} = \frac{\kappa_{\text{Ac}}}{c_{\text{Ac}}} = \frac{K_{\text{cell}}}{c_{\text{Ac}} R_{\text{Ac}}} = \frac{\kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}}}{c_{\text{Ac}} R_{\text{Ac}}} = \frac{(1.1639 \text{ s m}^{-1}) \times (24.36 \Omega) \times (10^{-2} \text{ m cm}^{-1})}{(0.01 \text{ mol dm}^{-3}) (10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-3}) \times (1982 \Omega)} = 14.30 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

また，式(14.69)に代入して

$$K_a = \frac{\Lambda_{\text{Ac}}^2 (c / c^\ominus)}{\Lambda_{0,\text{Ac}} (\Lambda_{0,\text{Ac}} - \Lambda_{\text{Ac}})} = \frac{(14.30 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1})^2 \times 0.010}{(390.7 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}) \times [(390.7 - 14.30) \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}]} = 1.39 \times 10^{-5}$$

14.13 ヘンリーの法則より $c_{\text{CO}_2} = k P_{\text{CO}_2}$ ．弱酸性であるから $c_{\text{H}^+} \approx c_{\text{HCO}_3^-}$ と近似できる．また水溶液は十分希薄と考えられるので，その比伝導率は $\kappa = c_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+}^\infty + c_{\text{HCO}_3^-} \lambda_{\text{HCO}_3^-}^\infty$ ．これより $\kappa = c_{\text{H}^+} (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{HCO}_3^-}^\infty)$ となる．これを K の定義に代入して，

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HCO}_3^-} / c^\ominus}{c_{\text{CO}_2}} = \frac{(c_{\text{H}^+})^2 / c^\ominus}{c_{\text{CO}_2}} = \frac{[\kappa / (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{HCO}_3^-}^\infty)]^2}{K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} c^\ominus}$$

$$= \frac{[(7.09 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}) / \{(349.82 + 44.5) \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}\}]^2 \times (10^{-6} \text{ m}^6 \text{ dm}^{-6})}{(0.029 \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}) \times (20 \text{ Torr} / 760 \text{ Torr atm}^{-1}) \times (1 \text{ mol dm}^{-3})} = 4.2 \times 10^{-7}$$

14.14 式(14.47)より，

$$D_{\text{K}^+} = \frac{RT \lambda_{\text{K}^+}}{z^2 F^2} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (73.52 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(96485 \text{ C mol}^{-1})^2}$$

$$= 1.958 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 1.958 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{\text{Cl}^-} = \frac{RT \lambda_{\text{Cl}^-}}{z^2 F^2} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (76.34 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(96485 \text{ C mol}^{-1})^2}$$

$$= 2.033 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 2.033 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

と得られる．これを題意の式に代入して

$$D_{\text{KCl}} = \frac{2D_{\text{K}^+} D_{\text{Cl}^-}}{D_{\text{K}^+} + D_{\text{Cl}^-}} = \frac{2 \times 1.958 \times 2.033}{1.958 + 2.033} \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 1.995 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

となり，実測値と一致する．

14.15 $a = \omega^2 x = (2\pi\nu)^2 x = \times 4\pi^2 \times [(60000 \text{ min}^{-1}) / (60 \text{ s min}^{-1})]^2 \times (0.065 \text{ m}) = 2.56 \times 10^6 \text{ m s}^{-2}$

$$(2.56 \times 10^6 \text{ m s}^{-2}) \times (g / (9.81 \text{ m s}^{-2})) = 2.61 \times 10^5 g$$

14.16 式(14.79)に代入して

$$M = \frac{RTs}{D\phi} = \frac{RTs}{D(1 - v\rho_s)} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (293.15 \text{ K}) \times (82.6 \times 10^{-13} \text{ s})}{(1.52 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}) [1 - (0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}) \times (1.00 \text{ g cm}^{-3})]}$$

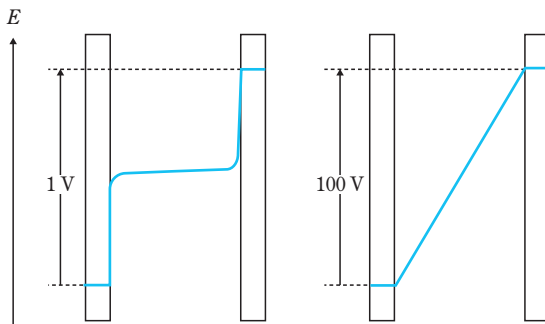
$$= 3.40 \times 10^3 \text{ kg mol}^{-1} = 3.40 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$$

14.17 式(14.79)より，

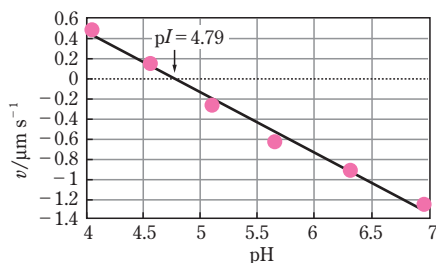
$$M_{\text{DNA}} = rM_{\text{T1}} = r \frac{RTs}{D\phi} = \frac{RTs}{D(1 - v\rho_s)} = 0.512 \times \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (293.15 \text{ K}) \times (453 \times 10^{-13} \text{ s})}{(6.03 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}) [1 - (0.639 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}) \times (1.00 \text{ g cm}^{-3})]}$$

$$= 2.60 \times 10^4 \text{ kg mol}^{-1}$$

- 14.18** 界面には必ず電気二重層ができる。電極 | 電解質界面には、1 nm 程度(電解質とその濃度に依存する)の厚さの電気二重層が形成され、①両端の電位差が 1 V 程度であれば、その電位差のほとんどはその電気二重層の形成に使われる(ただし、電流を流した場合には、溶液中にも多少電位勾配が生じる)。一方、②両端の電位差が 100 V 程度であれば、電気二重層が形成に使われる電位差は無視できるほど小さくなり、ほとんどが溶液内の電位勾配形成に使われる。

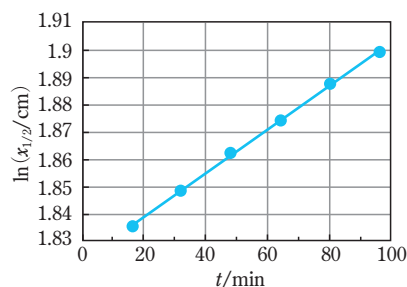


- 14.19** 式(14.43)より、 $q=0$ のとき $v=0$ となる。したがって、 v を pH に対してプロットするとき、pH 軸切片より $pI=4.8$ と求められる。



- 14.20** 問 1 $\ln(x_{1/2})$ を t に対してプロットすると、右のように直線になり、その傾き $\left(\frac{d(\ln x_{1/2})}{dt}\right)$ は $8.01 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ である。これより

$$s = \frac{d(\ln x_{1/2})}{(2\pi v)^2 dt} = \frac{(8.01 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}) \times (60 \text{ s min}^{-1})}{(2 \times 3.14 \times 25000 \text{ min}^{-1})^2} = 1.95 \times 10^{-12} \text{ s} = 19.5 \text{ S}$$



- 問 2 式(14.13)と 14.7 節の注の式より $s = \frac{m\phi}{\xi} = \frac{m(1-v\rho_w)}{6\pi\eta_w r}$ と与えられる。また、 $s_{20,w} = \frac{m(1-v\rho_{20,w})}{6\pi\eta_{20,w} r}$ となる。したがって、

$$s_{20,w} = s \frac{\eta_w}{\eta_{20,w}} \frac{(1-v\rho_{20,w})}{(1-v\rho_w)}$$

- 問 3 $s_{20,w} = (19.5 \text{ S}) \times \frac{1.040 \text{ mPa s}}{1.002 \text{ mPa s}} \times \frac{[1 - (0.556 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}) \times (0.9982 \text{ g cm}^{-3})]}{[1 - (0.556 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}) \times (1.040 \text{ g cm}^{-3})]} = 21.4 \text{ S}$

- 14.21** DEAE セファロースカラムは陰イオン交換体であるのでタンパク質の等電点より高い pH で利用する。つまり、酸性～中性のタンパク質の分離に適する。一方、CM セファロースカラムは陽イオン交換体であるので、タンパク質の等電点より低い pH で利用する。つまり、塩基性～中性のタンパク質の分離に適する。ま

た、静電相互作用は電解質濃度が低いほど強い。したがって、低濃度の電解質の溶離液でタンパク質を固定相に結合させ、溶離液の pH は一定として、電解質濃度を上昇させると静電相互作用が弱まり溶離する。この性質を用いてタンパク質を分離する。

なお、タンパク質でなく低分子イオンを分離する場合、pH を変化させる場合がある。たとえば、陰イオンクロマトグラフィー(アンモニウムイオンなどの陰イオン交換基を有する固定相を用いた分離法)では、高い pH で目的イオンを結合させた後、溶離液の pH を徐々に下げ溶出させる。このとき、塩基性物質から先に溶出され、後に酸性物質が溶出される。陽イオンクロマトグラフィー(スルホン酸、カルボン酸、リン酸などの陽イオン交換基を有する固定相を用いた分離法)では、低い pH でイオンを結合させた後、緩衝液の pH を徐々に上げて溶出させる。このとき、酸性物質から先に溶出される。