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

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

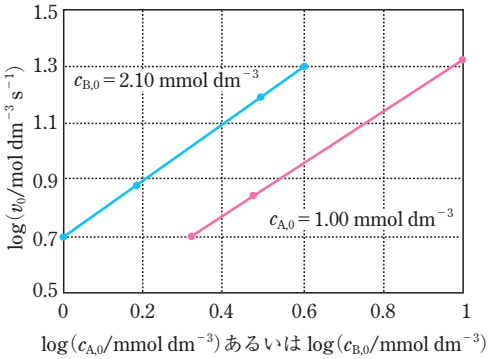
問 4 $\mu_{\mathrm{int}} = \left(\frac{\partial A_{\mathrm{int}}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j\neq n_i} = N_{\mathrm{A}}\frac{\partial\theta}{\partial N}\left(\frac{\partial A_{\mathrm{int}}}{\partial\theta}\right)_{T,V} = \frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{S}}}zN_{\mathrm{s}}\omega\theta = zN_A\omega\theta$

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

第 11 章

11.7 式(11.17)にしたがい，$c_{\mathrm{A,0}}$ または $c_{\mathrm{B,0}}$ 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，$c_{\mathrm{A,0}}$ に対して一次(青線)，$c_{\mathrm{B,0}}$ 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．

$v = kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}$



11.8 $k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{3\times10^{-12}\ \mathrm{s}} = 3.3\times10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$，$\tau_{1/2} = \ln\ 2 \times \tau = 0.693\times(3\times10^{-12}\ \mathrm{s}) = 2.1\times10^{-12}\ \mathrm{s}$

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とり，整理すると

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

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

$$\frac{c_{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A}}^{\ominus}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\left(\frac{t}{\tau_{1/2}}\right)} = 1/\left(2^{(20\ \mathrm{a})/(28.79\ \mathrm{a})}\right) = 0.618$$

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，$^{90}_{40}\mathrm{Zr}$ の生成速度は $^{90}_{38}\mathrm{Sr}$ 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，

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = k^*N\left(N = N_0\exp(-k^*t)\right)$$

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，

$$N=\frac{1}{k^*}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\frac{\tau_{1/2}}{\ln 2}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\frac{(12.3\ \mathrm{a})\times\left((365\times24\times60\times60)\ \mathrm{s\ a^{-1}}\right)}{0.693}\times\left(3.7\times10^{10}\ \mathrm{molecule\ s^{-1}}\right)=2.07\times10^{19}\ \mathrm{molecule}$$

これをアボガドロ数で割って，3.44×10^{-5} 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，$\log(N/N_0)=(t/g)\log 2$

$g=t\log 2/\log(N/N_0)=(8\times60\ \mathrm{min})\times\log 2/\log(10^8/10^4)=36.1\ \mathrm{min}$

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，$-\mathrm{d}I/\mathrm{d}l=kcI$ 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

$-\int_{I_0}^{I}\mathrm{d}I/I=kc\int_0^l\mathrm{d}l$ となり，$-\ln(I/I_0)=kcl$ が得られる．ここで，$A\equiv\log(I_0/I)$，$\varepsilon\equiv k/2.303$ 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 $c_{\mathrm{A},0}\ll c_{\mathrm{B},0}$ として，A の偽一次反応として，$v=k_1'c_{\mathrm{A},0}$ 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 $k_1'\equiv k_2c_{\mathrm{B},0}$ であるから，k_1' と $c_{\mathrm{B},0}$ 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，

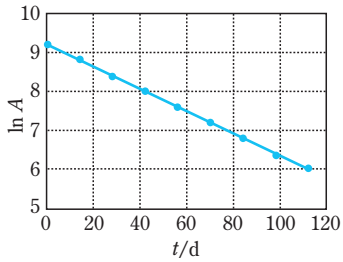
① $H_2O_2(\mathrm{aq})+Br^-(\mathrm{aq})\longrightarrow BrO^-(\mathrm{aq})+H_2O(\mathrm{l})$

② $H_2O_2(\mathrm{aq})+BrO^-(\mathrm{aq})\longrightarrow H_2O(\mathrm{l})+O_2(\mathrm{g})+Br^-(\mathrm{aq})$

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 $k=2.9\times10^{-2}\ \mathrm{d^{-1}}$ と得られる．また，半減期は式(11.24)に代入して

$$\tau_{1/2}=\frac{0.693}{2.9\times10^{-2}\ \mathrm{d^{-1}}}=24\ \mathrm{d}$$



11.18 この反応を簡略化して書くと

$$HA+B\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}A^-+BH^+$$

$$A^-+HA\xrightarrow{k_2}P$$

A^- に対して定常状態近似すると

$$\frac{\mathrm{d}c_{A^-}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{HA}c_B-\left(k_{-1}c_{BH^+}+k_2c_{HA}\right)c_{A^-}=0$$

$$c_{A^-}=\frac{k_1c_{HA}c_B}{k_{-1}c_{BH^+}+k_2c_{HA}}$$

反応速度式は次のようになる．

$$v\equiv\frac{\mathrm{d}c_P}{\mathrm{d}t}=k_2c_{HA}c_{A^-}=\frac{k_1k_2c_{HA}{}^2c_B}{k_{-1}c_{BH^+}+k_2c_{HA}}$$

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き，その初期濃度はともに c_0 となるので，式(11.45)と同様になり，その解は式(11.47)で与えられる．$c=c_0/2$ となる時間を $\tau_{1/2}$ とすると，$\tau_{1/2}=\dfrac{1}{kc_0}$ 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．