

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

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

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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 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、 $F = G \frac{m_1 m_2}{r^2} = \frac{(6.670 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}) \times (1.00 \text{ kg})^2}{(1.00 \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 6.670 \times 10^{-5} \text{ N}$

2.15

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

※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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.19

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

2.20

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

※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、

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

$v_{\text{rms}}/v = \sqrt{3/(7/5)} = 1.46$ 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、

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

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、

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

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

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

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. $cV = n$ (示強変数 \times 示量変数 = 示量変数)