

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). $\Delta U=\Delta H-P\Delta V=\Delta H-nRT_b > 0$ (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、 $\Delta_r S^\ominus = \bar{S}^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{S}^\ominus_{\text{H}^+} + \bar{S}^\ominus_{\text{OH}^-}) = [69.91 - \{0 + (-10.75)\}] \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 80.66 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ と得られる).

5.9 $Pt = n\Delta_c G^\ominus = \frac{w}{M}\Delta_c G^\ominus$ 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 $\frac{P}{V} = \frac{(-\Delta G_{\text{ATP}})(N/t)/N_A}{4\pi r^3/3} = \frac{(31 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}) \times (10^6 \text{ s}^{-1}) / (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(4\pi/3) \times (10 \times 10^{-6} \text{ m})^3} = 12.3 \text{ W m}^{-3}$

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 : $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$,

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

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

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

5.16

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

5.17

ある狭い温度範囲で ΔH^\ominus と ΔS^\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 ΔG_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、 ΔH^\ominus も ΔS^\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

$$\begin{aligned} b &\equiv 1 / \sqrt{\frac{2e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum \frac{1}{2} n_i z_i^2} = 1 / \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \\ &= 1 / \sqrt{\frac{2 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times (0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \times (10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3})}{(8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}) \times 78.36 \times (1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}} \\ &= 3.04 \times 10^{-9} \text{ m} (= 30.4 \text{ \AA}) \end{aligned}$$

※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。

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

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 + $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ の生化学的標準モル生成ギブズエネルギーを $\Delta_r G_{\text{Gln}}^\ominus$ とすると、ATP の分子数 N は

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

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、

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

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

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