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($P_{ex}=0$)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)．$\Delta U=\Delta H-P\Delta V\simeq\Delta H-nRT_b>0$($\Delta U$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，$\Delta G=0$．$\Delta S=\dfrac{\Delta H-\Delta G}{T_b}=\dfrac{\Delta H}{T_b}>0$．

d)この反応は $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$．$\Delta H=q_P<0$($q_P$：$P$一定の中和熱)．$\Delta U=\Delta H-P\Delta V\simeq\Delta H<0$．$\Delta G<0$(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，$\Delta_r S^{\ominus}=\bar{S}^{\ominus}_{H_2O}-(\bar{S}^{\ominus}_{H^+}+\bar{S}^{\ominus}_{OH^-})=[69.91-\{0+(-10.75)\}]\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}=80.66\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ と得られる)．

5.9 $Pt=n\Delta_c G^{\ominus}=\dfrac{w}{M}\Delta_c G^{\ominus}$ より，$w=\dfrac{MPt}{\Delta_c G^{\ominus}}=\dfrac{(180\,\mathrm{g\,mol^{-1}})\times(25\,\mathrm{J\,s^{-1}})\times(3600\,\mathrm{s})}{(2808\times10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}})}=5.8\,\mathrm{g}$

※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 $\dfrac{P}{V}=\dfrac{(-\Delta G_{ATP})(N/t)/N_A}{4\pi r^3/3}=\dfrac{(31\times1000\,\mathrm{J\,mol^{-1}})\times(10^6\,\mathrm{s^{-1}})/(6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}})}{(4\pi/3)\times(10\times10^{-6}\,\mathrm{m})^3}=12.3\,\mathrm{W\,m^{-3}}$

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

$\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\dfrac{nR}{V}$ を得る．T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**：$\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_T+T\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$，**う**：$-P\mathrm{d}V-S\mathrm{d}T$，**え**：$\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV+\left(\dfrac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$，

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

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

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

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

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

5.16 あ： $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$，　い： $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T$，　う： $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$，

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： $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V$，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

$$b\equiv 1/\sqrt{\frac{2e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}\sum\frac{1}{2}n_i z_i^2}=1/\sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}}$$

$$=1/\sqrt{\frac{2\times\left(6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}\right)\times\left(1.602\times10^{-19}\ \mathrm{C}\right)^2\times\left(0.01\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\right)\times\left(10^3\ \mathrm{dm^3\ m^{-3}}\right)}{\left(8.854\times10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}\right)\times78.36\times\left(1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}\right)\times\left(298.15\ \mathrm{K}\right)}}$$

$$=3.04\times10^{-9}\ \mathrm{m}\ \left(=30.4\ \text{Å}\right)$$

※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, $CuCl_2$ は 1:2, $CuSO_4$ 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，

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

となる．$I=\left(\frac{2^2+2}{2}\right)\times0.01\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$ 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

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

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．

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

$$=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V/\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2/\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

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＋NH^4 ⇌ 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$\Delta_rG^{\oplus}{}_{\mathrm{Gln}}$とすると，ATPの分子数$N$は

$$N=nN_A=\frac{(1\,\mathrm{mol})\times\Delta_rG^{\oplus}{}_{\mathrm{Gln}}}{\left(-\Delta_rG^{\oplus}{}_{\mathrm{ATP}}\right)}N_A=(1\,\mathrm{mol})\times\frac{4.2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{31\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}\times\left(6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}\right)\simeq2.8\times10^{23}.$$

5.23 式(5.67)を用いて求めればよい．

$$\frac{q_{\mathrm{trans}}}{V}\frac{k_BT}{P^{\ominus}}=\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{k_BT}{P^{\ominus}}=\left(\frac{2\pi M}{N_Ah^2}\right)^{3/2}\frac{(k_BT)^{5/2}}{P^{\ominus}}$$

$$=\left[\frac{(2\times3.314)\times\left(0.03995\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}\right)}{\left(6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}\right)\times\left(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}\right)^2}\right]^{3/2}\times\frac{\left[\left(1.3806\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\right)\times(298.15\,\mathrm{K})\right]^{5/2}}{1.00\times10^5\,\mathrm{Pa}}$$

$$=1.00595\times10^7$$

$$\mu^{\ominus}=-RT\ln\left(\frac{q_{\mathrm{trans}}}{V}\frac{k_BT}{P^{\ominus}}\right)=-\left(8.314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\right)\times(298.15\,\mathrm{K})\ln\left(1.00595\times10^7\right)=-3.997\times10^4\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$$

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，

$$<\varepsilon_{\mathrm{trans}}>=k_BT^2\left(\frac{\partial(\ln q_{\mathrm{trans}})}{\partial T}\right)=k_BT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}\right)\ln T\right)=\frac{3}{2}k_BT$$

となり，式(2.50)と一致する．

第6章

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

6.7 $\Delta_{\mathrm{fus}}\bar{V}^{\ominus}<0$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$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\mathrm{fus}}\bar{H}^{\ominus}}{T_m\Delta_{\mathrm{fus}}\bar{V}^{\ominus}}\right)$を用いると，