

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、

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

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

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

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

※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 cm² とすると、圧力は (50 kg) × (9.8 m s⁻²) / (5 × 10⁻⁵ m²) = 98 × 10⁵ Pa = 97 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

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

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ると生ゆでになる。

6.9 式(6.21)より、

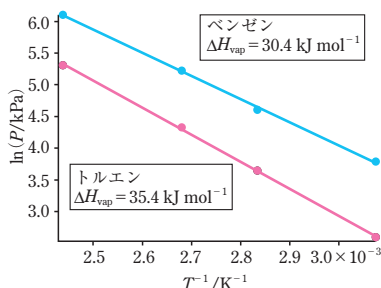
a) $c=1, p=2$ より $f=1-2+2=1$ (P か T),

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 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と、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と、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、

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

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 $\Pi = c'RT = c'RT/M$ 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。

$x = 1$ ($x_A \ll 1$) 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 $x = 1$ 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 $\Pi \approx i c_0 RT$ 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。