

追加演習問題

1章

問 1.1 水の体積 V は摂氏温度 $\theta = 0 \sim 40$ °C の範囲で次のように θ の関数として表されるとき、水が最大密度となる温度を求めなさい。

$$V/\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1} = 999.87 - 6.426 \times 10^{-2}(\theta/^\circ\text{C}) + 8.5045 \times 10^{-3}(\theta/^\circ\text{C})^2 - 6.79 \times 10^{-5}(\theta/^\circ\text{C})^3$$

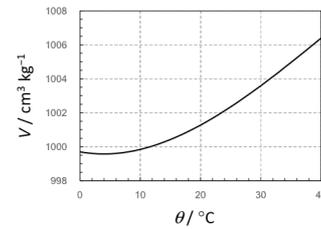
答 1.1 上の式を図示すると、右のようになる。以下では表記を簡単にするため、無次元化のための単位表記を省略する。極小点では $dV/d\theta = 0$ となるから、

$$dV/d\theta = -6.426 \times 10^{-2} + 17.009 \times 10^{-3}\theta - 20.37 \times 10^{-5}\theta^2 = 0$$

この二次方程式の解は

$$\begin{aligned} \theta/^\circ\text{C} &= \frac{1.7009 \pm \sqrt{(1.7009)^2 + 4 \times (2.037 \times 10^{-2}) \times (6.426)}}{2 \times (2.037 \times 10^{-2})} \\ &= 3.97, 79.5 \end{aligned}$$

となる。 $\theta = 0 \sim 40$ °C の中での解は $\theta = 3.97$ °C となる。



2章

問 2.1 気体運動論の平均二乗速度 ($\langle v^2 \rangle$, 式(2.51)) と一次元のマックスウェル-ボルツマン分布の平均二乗速度 ($\langle v_x^2 \rangle$, 式(2.98)) を比較しなさい。

答 2.1 $\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M}$, $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \frac{RT}{M}$ となる. $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ であるから, $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$ となる. 1 分子の運動エネルギーは $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ で与えられ, 1 mol では $\frac{1}{2}M\langle v^2 \rangle$ となり, 理想気体ではこれがモル内部エネルギー \bar{U} に等しいから, $\bar{U} = \frac{3}{2}RT$ という関係が得られる.

問 2.2 1日 2500 kcal の食物を摂取する体重 60 kg のヒトの仕事率(2.13 節)はいくらか. また, そのヒトが山を登るとき分速 10 m で高度を上げた場合, 仕事率はいくら加わることになるか.

$$\text{答 2.2 } P \equiv \frac{w}{t} = \frac{(2500 \text{ kcal}) \times (4.184 \times 10^3 \text{ J kcal}^{-1})}{(24 \text{ h}) \times (60 \text{ min h}^{-1}) \times (60 \text{ s min}^{-1})} \cong 121 \text{ W}$$

$$P \equiv \frac{mgh}{t} = \frac{(60 \text{ kg}) \times (9.80 \text{ m s}^{-2}) \times (10 \text{ m})}{(1 \text{ min}) \times (60 \text{ s min}^{-1})} \cong 98 \text{ W}$$

問 2.3 地球の質量を $m_E = 5.973 \times 10^{24} \text{ kg}$, 半径を $r_E = 6375 \text{ km}$ とするとき, 次の問に答えなさい.

- 1) 重力加速度 g を求めなさい.
- 2) 質量が $m = 10^3 \text{ kg}$ の物質を地球表面から宇宙へ移動するのに必要な仕事 w はいくらか.
- 3) この物質が地球表面から離れるために必要な初速度 v_1 はいくらか.
- 4) この物体は 100 s の間に一定の加速度 a で v_1 に達したとすると, a は g の何倍になるか.

答 2.3

- 1) 式(2.19)より

$$g = G \frac{m_E}{r_E^2} = (6.6738 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}) \times \frac{5.973 \times 10^{24} \text{ kg}}{[(6376 \text{ km}) \times (10^3 \text{ m km}^{-1})]^2}$$
$$= 9.806 \text{ N kg}^{-1} = 9.806 \text{ m s}^{-2}$$

- 2) 式(2.18)と式(2.27)より

$$w = \int F dr = G m_E m \int_{r_E}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \frac{G m_E m}{r_E}$$
$$= \frac{(6.6738 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}) \times (5.973 \times 10^{24} \text{ kg}) \times (10^3 \text{ kg})}{(6376 \text{ km}) \times (10^3 \text{ m km}^{-1})} = 6.252 \times 10^{10} \text{ N m} = 6.252 \times 10^{10} \text{ J}$$

- 3) $w = \frac{mv_1^2}{2}$ より

$$v_1 = \sqrt{\frac{2w}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times (6.252 \times 10^{10} \text{ J})}{10^3 \text{ kg}}} = 1.025 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$$

$$4) a = \frac{dv}{dt} = \frac{v_1 - v_0}{\Delta t} = \frac{1.025 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}}{100 \text{ s}} \times \frac{g}{9.806 \text{ m s}^{-2}} = 10.45 g$$

問 2.4 濃度の標準的なSI単位は mol dm^{-3} である。古い文献や分野によっては mol L^{-1} や mmol cm^{-3} あるいは molecule cm^{-3} という表現が使われることもある。これらの単位は mol dm^{-3} とどのような関係にあるか。

答 2.4 $\text{L} = \text{dm}^3$ であるから、 $\text{mol L}^{-1} = \text{mol dm}^{-3}$ である。

$$\text{mmol cm}^{-3} \text{ も } \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3} = (10^{-3} \text{ mol}) \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}}{\text{cm}^3} = \text{mol dm}^{-3} \text{ となる。}$$

一方、 molecule cm^{-3} は次のようになる。

$$\frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{molecule}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecule mol}^{-1}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}}{\text{cm}^3} = 1.661 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}$$

問 2.5 二酸化炭素用の容積 250 cm^3 のボンベの質量は、空のとき 0.74 kg で、二酸化炭素を満タンに詰めたとき 1.04 kg であった。 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるボンベ内の気体の圧力を求めなさい。

答 2.5 理想気体として考えると、

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{wRT}{VM} = \frac{[(1.04 - 0.74) \text{ kg}] \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (293 \text{ K})}{(250 \text{ cm}^3) \times (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3}) \times (44.01 \text{ g mol}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kg g}^{-1})} = 6.64 \times 10^7 \text{ Pa}$$

$$= \frac{6.64 \times 10^7 \text{ Pa}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}} = 656 \text{ atm}$$

(ただし、実際には液化しており、圧力はもっと低い。液化二酸化炭素の気化は吸熱反応であるから、気体として出すとボンベが冷える。)

3章

問 3.1 あるシリンダーの中で、99.6 °C の水 1 mol を 99.6 °C の水蒸気にしたとする。この相変化をつぎの(a)と(b)の条件で行った場合、 q , w , ΔU , ΔH を求めなさい。ただし、99.6 °C における水のモル蒸発エンタルピーは $\Delta_{\text{vap}}\bar{H} = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

(a) 外圧 1000 hPa としたシリンダーの中で蒸発させた場合。

(b) シリンダーの体積を(a)と同じ体積になるまで膨張させ、それを真空中に置き、熱を加え水を蒸発させ、内圧が 1000 hPa になるようにした場合 (仮想的設定)。

(注 : 1000 hPa での水の沸点は 99.6 °C とする (cf. 式(6.19)))

答 3.1

(a) $dP = 0$ より $q_p = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}}\bar{H} = 40.66 \text{ kJ}$ ($n = 1$)

$w_p \equiv -\int P_{\text{ex}} dV = -P \int dV = -P\Delta V = -RT = -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (372.75 \text{ K}) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = -3.10 \text{ kJ}$

$\Delta U \equiv q_p + w_p = 40.66 \text{ kJ} - 3.10 \text{ kJ} = 37.56 \text{ kJ}$

($\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\Delta V = q_p + w_p$ として求めてもよい)

(b) $w = 0$, 状態関数である ΔU と ΔH は同じになる。 $w = 0$. $q = \Delta U - w = \Delta U$

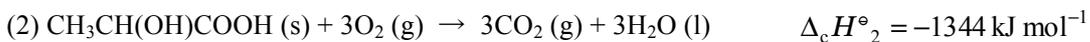
(この場合、 $\Delta U = \Delta H - V\Delta P = q - RT$ となる。)

問 3.2 グルコース(s)と乳酸(s)の標準モル燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ$ をそれぞれ $-2808 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-1344 \text{ kJ mol}^{-1}$ とするとき、つぎの反応 (cf. 解糖系と乳酸発酵を合わせた反応) の標準反応エンタルピーは、グルコースの燃焼 (cf. 呼吸) の何倍になるか。



(注 : 標準モル燃焼エンタルピーは、ある物質 1 mol が標準状態で完全燃焼する際の反応エンタルピーである。 cf. p.60)

答 3.2 燃焼の化学式は次のようになる。



問題の化学反応は (1) - 2×(2) であるから、

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ_1 - 2\Delta_c H^\circ_2 = -2808 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times 1344 \text{ kJ mol}^{-1} = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ / \Delta_c H^\circ_1 = 0.0427$$

問 3.3 10 °C の絶縁された 10 Ω の抵抗 (定圧熱容量 $C_p = 10.0 \text{ J K}^{-1}$) に 10 A の電流を 10 s 間流したとき、抵抗と周囲のエントロピー変化はいくらか?

答 3.3 絶縁されており、電気エネルギー (w_{elec}) はすべて抵抗の温度上昇のための熱 (q) に変換されると考えると温度上昇 ΔT は次のようになる (cf. 式(2.53)).

$$\Delta T = \frac{q}{C_p} = \frac{w_{\text{elec}}}{C_p} = \frac{I^2 R \Delta t}{C_p} = \frac{(10 \text{ A})^2 \times (10 \Omega) \times (10 \text{ s})}{10.0 \text{ J K}^{-1}} = 10^3 \text{ K}$$

エントロピー変化は (cf. 式(3.43))

$$\Delta S = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} C_P d(\ln T) = C_P \ln \frac{T_1 + \Delta T}{T_1} = (10.0 \text{ J K}^{-1}) \times \ln \frac{1283}{283} = 15.12 \text{ J K}^{-1}$$

周囲の温度変化はないので $\Delta S_{\text{surr}} = 0$

問3.4 $T_1 = 300 \text{ K}$, $P_1 = 40 \text{ atm}$ にある $n = 10 \text{ mol}$ の窒素ガスを不可逆断熱的に $P_2 = 10 \text{ atm}$ に減圧したとき、窒素ガスの温度 T_2 はいくらになるか。ただし、窒素ガスを理想気体として扱い、その定容モル熱容量は $\bar{C}_V = 20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。

答3.4 膨張に要する仕事($-w$)分だけ内部エネルギーは減少するから断熱条件($q = 0$)を考慮して、

$$\Delta U = w = n\bar{C}_V(T_2 - T_1) \quad (1)$$

また外圧が P_2 のときの膨張過程での w は

$$w \equiv -P_{\text{ex}}\Delta V = -P_2(V_2 - V_1) = -nRP_2\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right) \quad (2)$$

式(1)と式(2)より

$$\bar{C}_V(T_2 - T_1) = -RP_2\left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1}\right)$$

$$\bar{C}_V T_2 + RT_2 = \bar{C}_V T_1 + \frac{RP_2 T_1}{P_1}$$

$$T_2 = \frac{\left(\bar{C}_V + \frac{RP_2}{P_1}\right)T_1}{(\bar{C}_V + R)}$$

$$= \frac{\left[(20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (10 \text{ atm})}{40 \text{ atm}}\right] \times (300 \text{ K})}{\left[(20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})\right]}$$

$$\cong 236 \text{ K}$$

となる。

ちなみに、可逆断熱的に膨張させたら、式(3.53)で表されるから、圧力で表すと

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\bar{C}_V} = \left(\frac{T_1/P_1}{T_2/P_2}\right)^R$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\bar{C}_V + R} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^R$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/(\bar{C}_V + R)}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/(\bar{C}_V + R)} = (300 \text{ K}) \times \left(\frac{10 \text{ atm}}{40 \text{ atm}}\right)^{\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{(20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}} \approx 202 \text{ K}$$

となる.

問 3.5 標準圧力のもと, 1 kg の水($M = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$)を -10°C から 10°C まで昇温するための反応熱を求めなさい. ただし標準モル融解エンタルピーを $\Delta_{\text{fus}}\bar{H}^\circ = 6007 \text{ J mol}^{-1}$, 固体と液体の定圧モル熱容量をそれぞれ $\bar{C}_p^\circ(\text{s}) = 38.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\bar{C}_p^\circ(\text{l}) = 75.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする.

答 3.5 定圧の反応熱はエンタルピー変化に等しい. また題意の昇温は固体の昇温と融解そして液体の昇温に分けて考えればよいから

$$\begin{aligned} q &= \Delta\bar{H} = n(\bar{C}_p^\circ(\text{s})\Delta T_s + \Delta_{\text{fus}}\bar{H}^\circ + \bar{C}_p^\circ(\text{l})\Delta T_l) \\ &= \frac{1000 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} \times [(38.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (10 \text{ K}) + 6007 \text{ J mol}^{-1} + (75.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (10 \text{ K})] \times (10^{-1} \text{ kJ J}^{-1}) = \\ &= 397 \text{ kJ} \end{aligned}$$

問 3.6 次の操作で行われる仕事を, 符号をつけて求めなさい.

- 質量 10 kg の荷物を 20 m 持ち上げたときに, 荷物にされる仕事
- 5.0 N を加えると 0.5 cm 伸びる筋肉において, ある力を加え筋肉が 1.0 cm 伸びた. このとき筋肉にされた仕事 (ポテンシャルエネルギー).
- 一定圧力 1 bar のもとで, 理想気体が 1.00 L から 3.00 L まで膨張したとき, 気体がされた仕事
- 25°C で圧力 1 bar のもとにある理想気体が, 定温で 1.00 L から 3.00 L まで可逆膨張したとき, 外界がされた仕事

答 3.6

(a) 式(2.28)より, $w = E_G = mgh = (10 \text{ kg}) \times (9.807 \text{ m s}^{-2}) \times (20 \text{ m}) = 1961 \text{ J}$

(b) 式(2.7)と式(2.8)より,

$$w = E_p = -\int (-k_f) x dx = k_f \frac{x^2}{2} = -\frac{F_{r,x_1}}{x_1} \frac{x^2}{2} = -\frac{(-5.0 \text{ N})}{0.5 \text{ cm}} \times \frac{(1.0 \text{ cm})^2}{2} \times (10^{-2} \text{ m cm}^{-1}) = 0.05 \text{ J}$$

(c) 式(3.2)より $w = -\int P_{\text{ex}} dV = -(10^5 \text{ Pa}) \times [(3.00 \text{ L}) - (1.00 \text{ L})] \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}) = -200 \text{ J}$

これは温度上昇による定圧膨張過程に相当する.

(d) 等温可逆膨張であるから, $P_{\text{ex}} = P$ と理想気体の状態方程式を考慮して,

$$\begin{aligned} w_{\text{surr}} &= -w = \int P_{\text{ex}} dV = \int P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{P_1 V_1}{RT} RT \int_{\ln V_1}^{\ln V_2} d(\ln V) = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= (10^5 \text{ Pa}) \times (1.00 \text{ L}) \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}) \times \ln \left(\frac{3.00 \text{ L}}{1.00 \text{ L}} \right) = 110 \text{ J} \end{aligned}$$

4章

問 4.1 トルートン(Frederick Thomas Trouton, 1863–1922)は、液体の沸点 T_b における蒸発モルエンタルピーを $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ とするとき、水素結合等の特別な分子間相互作用がない限り、液体によらず

$$\Delta_{\text{vap}}\bar{H}/T_b = \Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx 85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

となることを示した (トルートンの規則)。

- 1) このことを分子論的に説明しなさい。
- 2) オクタンの沸点は $T_b = 126^\circ\text{C}$ である。この値から $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ と $\Delta_{\text{vap}}\bar{S}$ を概算しなさい。
- 3) 水の蒸発モルエンタルピーは $\Delta_{\text{vap}}\bar{S} = 109.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、トルートンの規則から予測されるよりも大きな値となることを分子論的に説明しなさい。

(注: 蒸発平衡状態では $\Delta_{\text{vap}}G = 0$ となる。)

答 4.1

- 1) 液体が特有の相互作用がなく、分子間相互作用がファンデルワース相互作用のような一般的なもので説明できる場合、液体から気体になる過程の乱雑さの増加は、液体の種類に依存しないことを示している。ちなみにここでは、気体分子の相互作用は無視できると考えている。
- 2) トルートンの規則により、
$$\Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx 85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \Delta_{\text{vap}}\bar{H} = T_b \Delta_{\text{vap}}\bar{S} \approx (399 \text{ K}) \times (85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \approx 39 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- 3) 液体の水は強く水素結合しており、秩序だった構造が存在するため、そのエントロピーは低い。そのため、秩序がない気相への相転移には余分にエントロピーの増加が必要となる (低分子量のアルコールやカルボン酸も同様である)。

問 4.2 ランダムコイルとなったあるタンパク質が、結合の自由回転により同じエネルギーで 1 分子あたり 1.0×10^{31} の配置がとれるとする。このたんぱく質のモルエンタルピーを概算しなさい。

答 4.2 1 分子あたりのエントロピー S_1 は (cf. 式(4.23)) より $S_1 = k_B \ln W$ 。モルあたりにすれば

$$\bar{S} = N_A S_1 = N_A k_B \ln W = R \ln W = (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln(1.0 \times 10^{31}) \approx 6 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

問 4.3 100°C の水 1 mol と 0°C の水 1 mol を接触し、定圧における個々のエントロピー変化はいくらになるか。また、熱の移動は熱力学第二法則に従うことを示しなさい。ただし、水のモル熱容量は温度に依存せず $\bar{C}_p = 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ として、外界に熱が漏れ出すことはなく、体積変化もない ($w_1 = w_2 = 0$) とする。

問 4.3 外界への熱移動はなく、熱水を(1)と冷水(2)の物質量は同じであるので、熱力学第一法則により $\Delta U = q_1 + q_2 = 0$ 。また外界のエントロピー変化は $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ となる。

熱水から冷水へ熱移動するとして ($q_2 = -q_1 > 0$ とし、最終温度が等しくなるとすれば、(1)も(2)も 50°C となる。このときのエントロピー変化は式(3.44)より

$$\Delta S_1 = n\bar{C}_p \ln \frac{T_b}{T_a} = (1 \text{ mol}) \times (75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \frac{323 \text{ K}}{373 \text{ K}} = -10.8 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = (1 \text{ mol}) \times (75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \frac{323 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 12.6 \text{ J K}^{-1}$$

宇宙全体のエントロピー変化は $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}} = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1.8 \text{ J K}^{-1} > 0$ となり、第二法則に反しない。(cf. 参考 4.1)

問 4.4 熱力学第三法則は、式(4.23)で $W=1$ とすれば得られることを学んだ (3.5.3節)。一方、式(4.34)と式(4.35)より

$$S = -k_B \sum_i N_i \ln p_i \quad (1)$$

と得られる。式(1)から出発して、熱力学第三法則を説明しなさい。

答 4.4 0 K では熱エネルギーがなく、すべてが基底状態にあると期待できる。つまり $p_1 = 1$, $p_{i>1} = 0$ となるから、 $S(0 \text{ K}) = 0$ となる。

問 4.5 空間は前後左右上下とどの方向についても対称的に移動できるが、時間は過去から未来に向けての一方向にしか (非対称的にしか) 進行しない。天体物理学者のエディントン伯爵 (Sir Arthur Stanley Eddington, 1882–1944) は、この時間の非対称性 (不可逆性) を、エントロピーに起因させ、一度放ってしまえば戻ってくることはない矢に例え、時間の矢 (arrow of time) と名付けた。この考えについて熱力学第二法則に基づいて議論しなさい。

注) エディントンは 20 世紀前半における最も重要な天体物理学者の一人で、相対性理論の理解者としても知られている。インド出身の天体物理化学者チャンドラセカール (Subrahmanyan Chandrasekhar, 1910–1995, 1983 年ノーベル物理学賞受賞) は、イギリスに渡って、エディントンに師事したが、エディントンはチャンドラセカールが有色人種であることを理由に、彼の理論に聞く耳を持たなかった。チャンドラセカールは傷心の中でも理論研究を続け、ついにブラックホールの存在を予言する理論をつくった。しかし、再びエディントンは、自身の (間違った) 理論を守るため、チャンドラセカールに対して妨害しはじめた。エディントンは、チャンドラセカールの賛同者のようにして近づき、彼のブラックホールに関する理論の詳細を学会発表前に密かに本人から聴いておいた。そして、学会の場では逆に公然とその理論を批判した。そして学会参加者はこの長老の主張に賛同してしまった。このため、ブラックホールの発見は 60 年ほど遅れることになった。再びどん底に落とされ耐え難い屈辱を浴びたチャンドラセカールは、欧州に見切りをつけてアメリカに渡った。彼の米国での活動により、欧州に大きく後れをとっていた米国の天文学は世界のトップに躍り出ることになった。

答 4.5 (略) 宇宙 (孤立系) の中で起こる各種の事象は、宇宙のエントロピーが増大する方向だけに時間とともに進行する。このことから、時間の進行の一方向性をエントロピー増大の一方向性で説明しようとしたものである。

問 4.6 一定温度 T にある理想気体 $n \text{ mol}$ を V_1 から V_2 まで等温膨張させたときの ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , および ΔG を求めなさい。

答 4.6 理想気体では $U = \frac{3}{2}nRT$ だから (2.12 節, 3.4.1 節), $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (cf. 参考 5.1)

だから $\Delta U = 0$

演習問題 3.28 より理想気体では $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ だから, $\Delta H = 0$

(参考: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$ としても得られる.)

式(4.28)より $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

式(3.18)より $\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

(参考: 式(5.7)で $dT = 0$, 式(5.4)で $dU = 0$ とすると $\Delta A_T = -P\Delta V = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ と得られる.)

式(3.20)より $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta A_T$ となる.

(参考: 式(5.6)で $dT = 0$, 式(5.5)で $dH = 0$ とすると $\Delta G_T = V\Delta P = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ と得られる.)

問 4.7 光学異性の相互変換を触媒するイソメラーゼのうち, 基質分子が不斉点を 1 つしか持たずそれを異性化する酵素をラセマーゼとよび, 基質分子内に複数ある不斉点の 1 つを異性化する酵素をエピメラーゼとよぶ. 通常アミノ酸は不斉点を 1 つしか持たないのでアミノ酸の異性化酵素は一般にはラセマーゼとよばれる. 糖は多数の不斉点を持つために異性化酵素は一般にはエピメラーゼとよばれる (糖であっても不斉点が一か所であればラセマーゼとよばれる). ラセマーゼ反応の平衡点はどこか?

答 4.6 D体とL体の標準化学ポテンシャル (5章) は等しい. したがって, ラセミ化の駆動力はD体とL体の混合のエントロピーの増大 ($-\Delta G = T\Delta S$) である. 2種の混合でエントロピーが最大となるのは混合比率が1:1となったときである. つまり50%変換されたときが平衡点である.

参考までに, ピリドキサル5'-リン酸 (PLP) を補酵素とするアミノ酸ラセマーゼの反応機構を以下に示す.

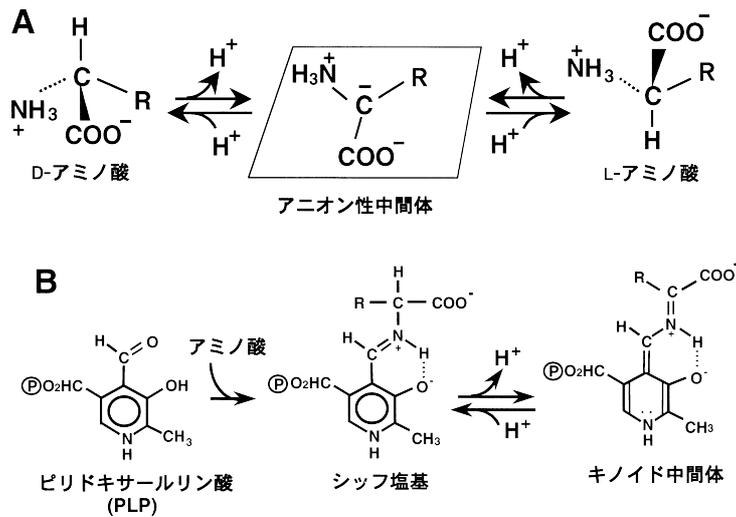


図1 アミノ酸のラセミ化 (A) と PLP の役割 (B)

5章

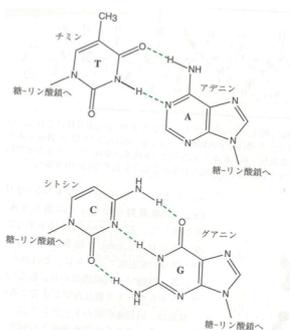
問 5.1 二本鎖 DNA は、一本鎖 DNA に転移し、転移エンタルピーと転移エントロピーは 25°C でそれぞれ $\Delta_{tr}H^\circ \approx 35 \text{ kJ mol}^{-1}/\text{塩基対}$ 、 $\Delta_{tr}S^\circ \approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}/\text{塩基対}$ である。これらの値は、どのような変化に対応するか考えなさい。また、この転移をさせるためにはどのようにすれば良いか考えなさい。

(注: $\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ$ の関係を用いる (cf. 演習問題 5.17)。また上り坂反応は $\Delta_{tr}G^\circ > 0$ 、下り坂反応は $\Delta_{tr}G^\circ < 0$ となる (cf. p.126)。)

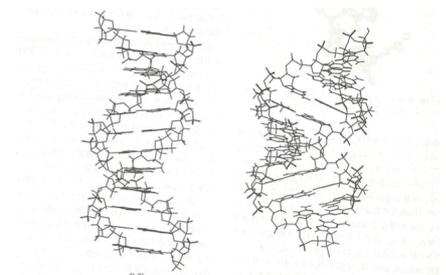
答 5.1 $\Delta_{tr}H^\circ$ は主に、二つの塩基対が平行に重なり合うスタッキング (stacking) と塩基間の水素結合を切るためのエネルギーに相当し、 $\Delta_{tr}S^\circ$ はヌクレオチドの単結合の周りの回転運動の自由度が大幅に増加したことによる。

$\Delta_{tr}G^\circ = \Delta_{tr}H^\circ - T\Delta_{tr}S^\circ$ であり、 25°C では $\Delta_{tr}G^\circ > 0$ (上り坂反応) で $\Delta_{tr}H^\circ > 0$ (吸熱反応) だから、温度を上げればよい。ちなみに、 $\Delta_{tr}H^\circ$ と $\Delta_{tr}S^\circ$ が温度に依存しないとすれば、 $\Delta_{tr}G^\circ < 0$ とするためには $T > \Delta_{tr}H^\circ / \Delta_{tr}S^\circ$ とすればよい。したがって、

$$T > \Delta_{tr}H^\circ / \Delta_{tr}S^\circ = (35 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{塩基対}) \times (10^3 \text{ J kJ}^{-1}) / \Delta_{tr}S^\circ \approx 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / \text{塩基対} - 273 \text{ K} = 128^\circ\text{C}$$



また、A と T は水素結合は 2 本、C と G は水素結合 3 本であるため、後者の方が $\Delta_{tr}H^\circ$ は大きい。



問 5.2 理想気体の S vs. T 図において, 等圧線と等容線の傾きはどのように表されるか. また同一温度における勾配の日は C_p/C_V であることを示しなさい.

答 5.2 P 一定であるから H を用いて書き表すと等圧線の勾配は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} C_p \quad (\text{cf. 式(5.13), 式(3.38)})$$

V 一定のときは U を用いて書き表すと等圧線の勾配は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} C_V \quad (\text{cf. 式(5.13), 式(3.40)})$$

従って, 同一温度における勾配の日は C_p/C_V となる. $C_p > C_V$ だから(式(342)) 等圧線の勾配の方が大きい.

問 5.2 定温におけるエントロピーの圧力依存性の一般式 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (式(5.17))を, 式(5.6)に対してオイラーの交換関係式(式(1.40))を用いて求めなさい. これより, 理想気体のエントロピーの圧力変化を求めなさい.

答 5.2 式(5.6)と式(5.8)の係数比較より式(5.9)と式(5.10)が得られる. G は状態関数であるから, 式(1.40)を適用し $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ が得られる. 理想気体では $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ だから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{nR}{P}$$

となる. これを積分して

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} \Delta S = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{nR}{P} dP = -nR \int_{\ln P_1}^{\ln P_2} d(\ln P) = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

となる.

ちなみに, T 一定のとき理想気体では $PV = \text{const.}$ であるから $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ となる (cf. 式

(4.28)). また, 理想気体のギブズエネルギーの圧力依存性は $\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$ で与えられる(式

(5.45)). T 一定の場合 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = 0$ であり,

$\Delta G = \Delta H - S\Delta T - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S$ となる. したがって,

$$\Delta S = -\frac{\Delta G}{T} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

が得られる. これは等温過程の ΔG の圧力依存性は圧力の ΔS への効果によって説明されることを意味している.

問 5.3 ある化学反応の標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ か標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ がわかっている場合, ある温度 T における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ(T)$ はどのように与えられるか, それぞれの場合について述べなさい. ただし, $\Delta_r S^\circ$ と $\Delta_r H^\circ$ はその温度範囲で一定であると仮定する.

答 5.3 式(5.39)にならって, 標準反応ギブズエネルギーの温度変化を積分形で書き表すと

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T^\circ) - \Delta_r S^\circ(T - T^\circ)$$

となる. ここで $T^\circ = 298.15 \text{ K}$ である.

また, 式(5.41)にならって, 標準反応ギブズエネルギーの温度変化を積分形で書き表すと

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r G^\circ(T^\circ)}{T^\circ} + \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \frac{T \Delta_r G^\circ(T^\circ)}{T^\circ} + \Delta_r H^\circ \left(1 - \frac{T}{T^\circ} \right)$$

問 5.4 固体あるいは液体の化学反応で, 標準反応体積変化 $\Delta_r V^\circ$ がわかっている場合, ある圧力 P における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ(P)$ はどのように与えられるか. ただし, $\Delta_r V^\circ$ はその温度範囲で一定で, 固体や液体の体積の温度変化は無視できるものと仮定する.

また, 気体が関与する化学反応で, 反応による気体の化学量論数変化 $\Delta_{r,\text{gas}} \nu$ がわかっている場合, ある圧力 P における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ(P)$ はどのように与えられるか. 理想気体としてふるまうとして考えなさい.

(注: $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の場合 $\Delta_{r,\text{gas}} \nu = -3$, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2/2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の場合 $\Delta_{r,\text{gas}} \nu = -3/2$)

答 5.4 式(5.44)にならって, 標準反応ギブズエネルギーの圧力変化を積分形で書き表すと

$$\Delta_r G^\circ(P) = \Delta_r G^\circ(P^\circ) + \Delta_r V^\circ(P - P^\circ)$$

となる.

また, 式(5.45)にならって, 標準反応ギブズエネルギーの温度変化を積分形で書き表すと

$$\Delta_r G^\circ(P) = \Delta_r G^\circ(P^\circ) + \Delta_r \nu RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

となる(ここで n は化学量論係数が 1 の物質の物質質量である).

問 5.5 グルコース(aq) \rightarrow $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ の標準反応ギブズエネルギーと標準状態における定圧モル反応熱をそれぞれ $\Delta_r G^\circ = -224 \text{ kJ mol}^{-1}$, $q_p = -79 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とするとき (cf. 演習問題 3.25), 37°C における標準反応ギブズエネルギーを求めなさい.

答 5.5 $q_p = \Delta_r H^\circ$ を考慮して問 5.3 の解より,

$$\Delta_r G^\circ(T) = \frac{T \Delta_r G^\circ(T^\circ)}{T^\circ} + \Delta_r H^\circ \left(1 - \frac{T}{T^\circ} \right)$$

$$= \frac{(310 \text{ K}) \times (-224 \text{ kJ mol}^{-1})}{298 \text{ K}} + (-79 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left(1 - \frac{310 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = -230 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ちなみに, 標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ = 486 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を使って

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T^\circ) - \Delta_r S^\circ(T - T^\circ)$$

で計算しても同じ値が得られる.

問 5.6 ダイヤモンドの標準モル生成ギブズエネルギーは $\Delta_f G^\circ_D = 2.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。黒鉛とダイヤモンドの密度をそれぞれ $d_C = 2.25 \text{ g cm}^{-3}$ と $d_D = 3.51 \text{ g cm}^{-3}$ とするとき、

黒鉛 (s) \rightarrow ダイヤモンド (s)

の反応を 25°C で自発的に進行するために必要な最小の圧力を求めなさい。ただし、固体の体積は圧力に依存しないと仮定しなさい。

答 5.6 定義より黒鉛の標準モル生成ギブズエネルギーは $\Delta_f G^\circ_C = 0$ であるから、上記の反応の標準ギブズエネルギーは $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_D - \Delta_f G^\circ_C = \Delta_f G^\circ_D$ となる。また、式(5.44)より

$$\Delta_r G^\circ(P) = \Delta_r G^\circ(P^\circ) + \int_{P^\circ}^P \Delta_r V dP$$

で、固体の反応の体積変化 $\Delta_r V$ は圧力に依存しないとすれば

$$\Delta_r G^\circ(P) = \Delta_r G^\circ(P^\circ) + \Delta_r V^\circ(P - P^\circ)$$

となる。自発的に進行するためには $\Delta_r G^\circ(P) < 0$ となることが必要条件となる。さらに

$$\Delta_r V^\circ \equiv V_D - V_C = \frac{M_D}{d_D} - \frac{M_C}{d_C} = \frac{M_C}{d_D} - \frac{M_C}{d_C} = (12.0 \text{ g mol}^{-1}) \times \left(\frac{1}{3.51 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{2.25 \text{ g cm}^{-3}} \right) = -1.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$P > P^\circ - \frac{\Delta_r G^\circ(P^\circ)}{\Delta_r V^\circ} = P^\circ - \frac{\Delta_r G^\circ_D}{\Delta_r V^\circ} = 1 \text{ bar} - \frac{(2.90 \text{ kJ mol}^{-1}) \times (10^3 \text{ J kJ}^{-1}) \times (10^{-5} \text{ bar Pa}^{-1})}{-1.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3})} \approx 1.52 \times 10^4 \text{ bar}$
 現実には、 $\Delta_r V^\circ$ のような圧力範囲で $\Delta_r V$ は一定と見做すことができる。工業用ダイヤモンドがつくられている。

問 5.7 式(5.4)に示すように内部エネルギー U の自然な独立変数は S と V である。いま、 U に対する独立変数を V と T とするとどのように表されるか、考えてみる。これに関して以下の あ \sim え に適当な数式を入れなさい。

答 5.7 題意は次の関係を解くことである。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1)$$

ここで、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ を求めるために、 A の定義式 ($A \equiv U - TS$, 式(3.18)) を温度一定のもとで

V で微分すると

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \text{ あ } \quad (2)$$

となる。式(2)の $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$ と あ に対して 5.5 節の関係式を代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \text{ い } \quad (3)$$

と得られる。一方、式(3.40)にしたがって

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{ う } \quad (4)$$

と表される。つまり式(1)は次のように、 V と T の関数として表すことができる。

$$dU = \text{ え } dV + \text{ う } dT \quad (5)$$

式(5)は式(5.4)に比べて複雑になり、 U の自然な独立変数とは言えないことがわかる。式(5.4)

は、 S と V が一定の条件での平衡条件は $dU_{S,V} = 0$ であり、自発的過程では $dU_{S,V} < 0$ という基準も明確に与えてくれる。

答 5.7

$$\text{あ: } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad \text{い: } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \text{う: } C_V, \quad \text{え: } T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

問 5.8 塩溶液に浸したコラーゲン繊維は可逆的に引き伸ばすことができる。コラーゲン繊維が 25°C で可逆的に $x = 10\text{ cm}$ から $x = 0$ に収縮するときのヘルムホルツエネルギー変化 ΔA を求めなさい。また、この過程で内部エネルギー変化がない ($\Delta U = 0$) とすると、コラーゲンの収縮によりエントロピー変化はいくらになるか。ただし、コラーゲン繊維の力の定数(2.5 節)は $k = 10^{-1}\text{ N cm}^{-1}$ とする。

答 5.8 コラーゲンがされた最大仕事 $w_{\text{non-PV}}$ はコラーゲンがした仕事 w_{out} と符号が反対となる ($w_{\text{non-PV}} = -w_{\text{out}}$)。復元力を F とするとき、式(2.7)より $w_{\text{out}} = \int_{x_1}^{x_2} F dx = -\int_{x_1}^{x_2} kx dx$ 。さらに式(5.1)を用いると

$$\Delta A = w_{\text{non-PV}} = \int_{x_1}^{x_2} kx dx = \frac{k}{2} (x_2^2 - x_1^2) = \frac{10^{-1}\text{ N cm}^{-1}}{2} \times (-10\text{ cm})^2 \times (10^{-2}\text{ m cm}^{-1}) = -0.05\text{ J}$$

となる。繊維が収縮により外部に対して正の仕事 ($w_{\text{out}} > 0$) をしたため、ヘルムホルツエネルギーが減少する。

式(3.18)より等温過程で $\Delta U = 0$ とすると $\Delta U = \Delta A + T\Delta S = 0$

従って、 $\Delta S = -\frac{\Delta A}{T} = \frac{0.05\text{ J}}{298\text{ K}} \approx 1.9 \times 10^{-4}\text{ J K}^{-1}$ となる。繊維は伸びた状態より収縮して密にしまった状態の方がエントロピーは大きい。この性質で繊維は縮まる。なお、この収縮過程で

$q_{\text{rev}} = T\Delta S = -\Delta A$ の熱をコラーゲンは吸収したことになる。

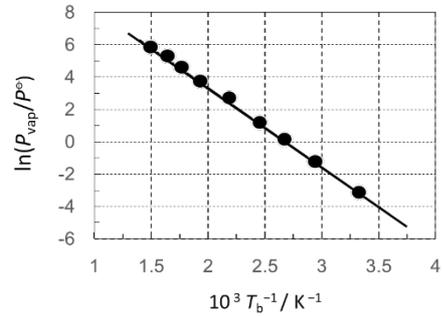
6章

問 6.1 水の蒸気圧 P_{vap} の沸点 T_b 依存性を右に示した. このプロットの近似直線は

$$\ln(P_{\text{vap}}/P^\circ) = 13.11 - 4.891 \times (10^3 T_b^{-1}/\text{K}^{-1})$$

である. 水のモル蒸発エンタルピーとモル蒸発エントロピーを求めなさい. ただし, 1 bar における水の沸点は 99.6°C とする.

求めた値を巻末の表 1 の H_2O の $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, \bar{C}_p° から求めたものと比較しなさい. \bar{C}_p° は温度に依存しないと仮定して考えなさい.



答 6.1 これは式(6.18)に対応したクラウジウス-クラペイロンプロットである. この傾きは

$$-\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R}$$

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{H} = (4891 \text{ K}) \times R = (4891 \text{ K}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と得られる. また, 式(6.7)より

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{S} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T_b} = \frac{(40.66 \text{ kJ mol}^{-1}) \times (10^3 \text{ J kJ}^{-1})}{(273.15 \text{ K}) + (99.6 \text{ K})} = 109.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

と得られる.

式(3.33)と式(3.39) (あるいは演習問題 3.30 の解答にあるキルヒホッフの法則) を用いて,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} \bar{H}(T_b) &= [\Delta_f \bar{H}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - \Delta_f \bar{H}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}] + (\bar{C}_p^\circ_{\text{P,H}_2\text{O}(\text{g})} - \bar{C}_p^\circ_{\text{P,H}_2\text{O}(\text{l})})(T_b - T^\circ) \\ &= [(-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1})] \\ &\quad + [(33.58 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (75.29 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \times (10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}) \times (99.6 - 25.0) \text{ K} \\ &= 40.90 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

式(3.43)を用いて同様に考えると

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} \bar{S}(T_b) &= [\Delta_f \bar{S}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - \Delta_f \bar{S}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}] + (\bar{C}_p^\circ_{\text{P,H}_2\text{O}(\text{g})} - \bar{C}_p^\circ_{\text{P,H}_2\text{O}(\text{l})}) \ln \frac{T_b}{T^\circ} \\ &= [(188.83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (69.91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \\ &\quad + [(33.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (75.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \times \ln \frac{(273.15 + 99.6) \text{ K}}{(273.15 + 25.0) \text{ K}} \\ &= 109.6 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる. もちろん,

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{S} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T_b} = \frac{(40.90 \text{ kJ mol}^{-1}) \times (10^3 \text{ J kJ}^{-1})}{(273.15 \text{ K}) + (99.6 \text{ K})} = 109.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

として予測することもできる.

ところで, 式(6.19)を書き直すと次のようになる.

$$\ln \left(\frac{P_{\text{vap}}}{P^\circ} \right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_{b,P_{\text{vap}}}} - \frac{1}{T_{b,P^\circ}} \right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT_{b,P_{\text{vap}}}} + \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT_{b,P^\circ}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT_{b,P_{\text{vap}}}} + \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}}{R}$$

したがって、図の切片は $\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{S}}{R}$ に等しい。図の結果から

$$\Delta_{\text{vap}}\bar{S} = 13.11R = 13.11 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 109.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

と得られる。

また、この気液平衡の平衡定数を K とおくと、水の活量は 1 であるから、次のようになる。

$$K \equiv \frac{P_{\text{H}_2\text{O(g)}}}{a_{\text{H}_2\text{O(g)}}} = P_{\text{H}_2\text{O(g)}} = P_{\text{vap}}$$

従って、式(6.19)は、次のように書き表すことができる。

$$\ln\left(\frac{K(T_{\text{b},P_{\text{vap}}})}{K(T_{\text{b},P^\circ})}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{b},P_{\text{vap}}}} - \frac{1}{T_{\text{b},P^\circ}}\right)$$

これは式(7.41)のファンツ・ホッフの式と全く同じである。

問 6.2 式(6.19)を次のように書きなおす(cf. 問 6.1).

$$\ln\left(\frac{P_{\text{vap}}}{P^\circ}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{b},P^\circ}}\right) \quad (1)$$

ここで、 T_{b,P° は $P^\circ (= 1 \text{ bar})$ のときの沸点、 T は圧力 P_{vap} のときの沸点である。式(1)では $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ が温度に依存しないと仮定している。しかし 3.8 節に記載したように、 H は温度とともに増加する。演習問題 3.30 の解答にあるキルヒホッフの法則を使えば

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}\bar{H}(T) &= \Delta_{\text{vap}}\bar{H}(T_{\text{b},P^\circ}) + \Delta_{\text{vap}}\bar{C}_P^\circ(T - T_{\text{b},P^\circ}) \\ \Delta_{\text{vap}}\bar{C}_P^\circ &\equiv \bar{C}_P^\circ(T_{\text{b},P^\circ}) - \bar{C}_P^\circ(T_{\text{b},P^\circ}) \end{aligned} \quad (2)$$

となる。式(2)を考慮して、式(6.17)を積分し、式(1)より厳密な形に書き改めなさい。

答 6.2 式(6.17)に式(2)を代入すると

$$d(\ln P) = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}(T_{\text{b},P^\circ}) - \Delta_{\text{vap}}\bar{C}_P^\circ T_{\text{b},P^\circ}}{RT^2} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{C}_P^\circ}{RT} dT$$

これを積分すると

$$\ln\left(\frac{P_{\text{vap}}}{P^\circ}\right) = -\frac{(\Delta_{\text{vap}}\bar{H}(T_{\text{b},P^\circ}) - \Delta_{\text{vap}}\bar{C}_P^\circ T_{\text{b},P^\circ})}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{b},P^\circ}}\right) + \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{C}_P^\circ}{R} \ln\left(\frac{T}{T_{\text{b},P^\circ}}\right) \quad (3)$$

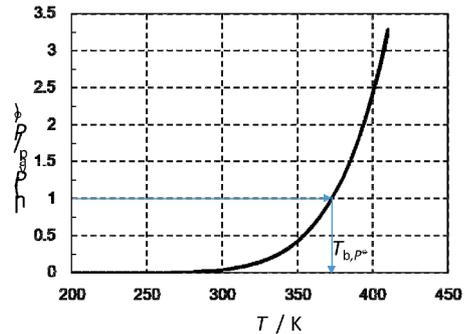
となる.

ちなみに, 水の場合,

$$T_{b,p^\circ} = (273.15 \text{ K}) + (99.6 \text{ K}) = 372.8 \text{ K}, \quad \Delta_{\text{vap}} \bar{H}(T_{b,p^\circ}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{C}_P^\circ = \bar{C}_P^\circ_{P,\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - \bar{C}_P^\circ_{P,\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = (33.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (75.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -41.71 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

として, 式(1)と式(3)を比較すると右図のようになる(青色の線が式(1)に, だいたい色の線が式(3)に対応する).



問 6.3 ある尿素水溶液の 350 K における浸透圧は 200 kPa であった. この水溶液の凝固点はいくらになるか.

答 6.3 容量モル濃度を c とし, 重量モル濃度 m と $c \cong m$ とすると式(6.55)と式(6.49)より

$$\Delta T_m = K_m m \cong K_m c = \frac{K_m \Pi}{RT} = \frac{(1.855 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (200 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (350 \text{ K})} \cong 0.13 \text{ K}$$

したがって -0.13°C となる.

問 6.4 1-オクタノールは水と混じらない溶媒で, 生体膜と似た溶媒特性を示す. そのため, オクタノール—水間の分配係数 $K_p \equiv c_o / c_w$ は化合物が脂質に濃縮される傾向を表す指標としてよく用いられる. 安息香酸 ($M = 122.1 \text{ g mol}^{-1}$) は保存料としてよく用いられるが, その K_p は 76 であり, 水への溶解度は 3.5 g dm^{-3} である. 安息香酸の水から 1-オクタノールへの標準移行ギブズエネルギー $\Delta_{tr} G^\circ$ と 1-オクタノールへの溶解度 c_o を求めなさい.

答 6.4

$$\Delta_{tr} G^\circ = -RT \ln K_p = (-8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (297.15 \text{ K}) \times \ln(76) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = -10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_o = K_p c_w = 76 \times (3.5 \text{ g dm}^{-3}) \times (122.1 \text{ g mol}^{-1}) = 2.2 \text{ mol dm}^{-3}$$

問 6.5 未知のタンパク質を単離し、SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法(SDS-PAGE, 参考 14.1)により、その分子質量を $m_f \approx 20 \text{ kDa}$ と見積もった。この値を他の方法でチェックするため、凝固点降下、沸点上昇、蒸気圧降下および浸透圧の測定を考えた。どの方法が好ましいか検討しなさい。ただし、濃度 $c' = 0.4 \text{ mg cm}^{-3}$ の試料を使うものとし、それは理想溶液としてふるまうものとする。

答 6.5 この試料の質量モル濃度 m は、容量モル濃度を c 、モル質量を M として

$$m \equiv c = \frac{c'}{M} = \frac{(0.4 \text{ mg cm}^{-3}) \times (10^{-3} \text{ g mg}^{-1}) \times (10^3 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3})}{2.0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$$

と概算できる。

凝固点降下は式(6.49)と式(6.50)より

$$\Delta T_m = (1.855 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (2.0 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}) \approx 3.7 \times 10^{-5} \text{ K}$$

となり、沸点上昇は式(6.42)と式(6.43)より

$$\Delta T_b = (0.512 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (1.0 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}) \approx 1.0 \times 10^{-6} \text{ K}$$

となる。 $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} > \Delta_{\text{fus}} \bar{H}$ であるから $\Delta T_m > \Delta T_b$ となる。また、タンパク質溶液を沸騰させる

とタンパク質が変性し、ときに不溶性となることがあり、沸点上昇法はタンパク質には適さない。ただし、凝固点降下法でも、この温度変化は測定するのが困難である。

蒸気圧降下は式(6.34)より

$$\Delta P = xP^\circ \approx \frac{m}{w_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}} P^\circ = \frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}}{(10^3 \text{ g kg}^{-1})/(18 \text{ g mol}^{-1})} \times (1 \text{ bar}) \approx 3.6 \times 10^{-7} \text{ bar}$$

となる。この圧力変化はあまりに小さく測定困難である。

25 °C における浸透圧は式(6.55)より

$$\Pi = (2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times (10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3}) \approx 50 \text{ Pa}$$

となる。これを水柱高さに換算すると、水柱の圧力は $P = \rho h g$ (演習問題 2.10 の解答) だから、

$$h = \frac{\Pi}{\rho g} = \frac{(50 \text{ Pa}) \times (10^3 \text{ mm m}^{-1})}{(1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2})} = 5.1 \text{ mm}$$

となり、十分測定できる変化量である。したがって、浸透圧法を用いるのが好ましい。

なお、このタンパク質が二量体であるとする、各物理量の変化量は SDS-PAGE から予測される値の 1/2 となる。

問 6.6 溶質 A を溶媒 B に溶かし (分析的な) 質量モル濃度 m の溶液中がある。この溶液中で $2A \rightleftharpoons A^2$ の二量平衡があるとき、沸点上昇 ΔT_b は二量平衡がないときに予想される

値より小さくなる．(質量モル濃度で表した) 二量化平衡定数 K を ΔT_b と溶媒 B のモル沸点上昇定数 K_b および m の関数で表しなさい．

答 6.6 二量化度を α とするとき，平衡状態における A および A₂ の質量モル濃度はそれぞれ， $m(1-\alpha)$ および $m\alpha/2$ と与えられるから，溶液の全質量モル濃度は $m(1-\alpha/2)$ となるので，式(6.42)は次のようになる．

$$\Delta T_b = K_b m \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$$

これを変形して

$$\alpha = \frac{2}{K_b m} (K_b m - \Delta T_b)$$

となる．したがって，平衡定数 K は

$$K/m^\circ = \frac{m\alpha/2}{[(m(1-\alpha))]^2} = \frac{1}{m} \frac{\frac{K_b m - \Delta T_b}{K_b m}}{\left\{1 - \frac{2}{K_b m} (K_b m - \Delta T_b)\right\}^2} = \frac{K_b (K_b m - \Delta T_b)}{2\Delta T_b - K_b m}$$

となる．ここで m° は標準質量モル濃度 (1 mol kg^{-1}) で， K を無次元化するためのものである．

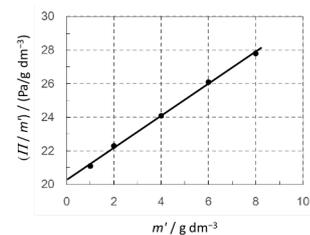
問 6.7 (生体) 高分子のモル質量 M を浸透圧 Π から求める方法を浸透圧法 (osmometry) とよぶ．高分子溶液はかなり希薄でも理想系からずれる振る舞いをすることが多い．その場合，式 (6.55) ではなく，第 n 浸透ビリアル係数 (osmotic virial coefficient) B_n を用いた n 次多項式で表すことができる．

$$\Pi/c = RT(1 + B_2 c + B_3 c^2 + \dots) \quad (1)$$

いくつかの質量濃度 m' のあるタンパク質溶液の浸透圧を 298 K で測定したところ，右図のようになった．直線回帰式は

$$\Pi/m' = (0.952 \text{ Pa dm}^6 \text{ g}^{-2}) \times m' + (20.28 \text{ Pa dm}^3 \text{ g}^{-1})$$

となる．ここで m' (単位: g dm^{-3}) は $m' = \frac{m}{V} = \frac{m}{n} \times \frac{n}{V} = M c$ (



質量, V : 体積) である．このタンパク質のモル質量 M を求めなさい．

(注: ビリアル (virial) とは力を意味するラテン語)

答 6.7 実験結果から，式(1)の右辺カッコ内の第二項までを用いた一次近似できることがわかる．一次近似式を， m' を用いて書くと

$$\Pi/m' = \frac{RT}{M} \left(1 + \frac{B_2}{M} m'\right)$$

となる。したがって、切片(= RT/M)より

$$M = \frac{RT}{\text{slope}} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(20.28 \text{ Pa dm}^3 \text{ g}^{-1}) \times (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})} = 1.22 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

と得られる。(分子質量で表現すると $m_f = 122 \text{ kDa}$)

7章

問 7.1 反応 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ の 1000°C における圧平衡定数は $K_p = 1.23 \times 10^2$ である。これに関して以下の問 1 から問 2 に答えなさい。

問 1 初期条件を $P_{\text{CO}_2,0} = 10 \text{ bar}$, $P_{\text{CO}} = 0$ として、体積一定のもとで平衡に達した時の全圧 P はいくらになるか。

問 2 K_p を濃度平衡定数 K_c^G と全圧 P のときのモル分率平衡定数 K_x に変換しなさい。

答 7.1

問 1 平常時の CO の分圧を P_{eq} とすると、 CO_2 の分圧は $P_{\text{CO}_2,0} - P_{\text{eq}}/2$ となる。また固体の炭素の活量は 1 であり ($a_{\text{C}} = 1$)、 K_p は P に依存しないことから

$$K_p \equiv \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^{\circ} a_{\text{C}}} = \frac{P_{\text{eq}}^2}{(P_{\text{CO}_2,0} - P_{\text{eq}}/2) P^{\circ}} = \frac{(P_{\text{eq}}/P^{\circ})^2}{\{P_{\text{CO}_2,0}/P^{\circ} - (P_{\text{eq}}/2P^{\circ})\}}$$

$$= \frac{(P_{\text{eq}}/P^{\circ})^2}{10 - P_{\text{eq}}/2P^{\circ}} = 1.23 \times 10^2$$

$$(P_{\text{eq}}/P^{\circ})^2 + 62.5(P_{\text{eq}}/P^{\circ}) - 1230 = 0$$

$$P_{\text{eq}}/P^{\circ} = \frac{-62.5 \pm \sqrt{62.5^2 + 4 \times 1230}}{2}$$

$$P_{\text{eq}}/P^{\circ} > 0 \text{ より}$$

$$P_{\text{eq}}/P^{\circ} \cong 15.7 \quad P_{\text{eq}} \cong 15.7 \text{ bar}$$

従って全圧 P は

$$P = P_{\text{CO}_2,0} - P_{\text{eq}}/2 + P_{\text{eq}} = P_{\text{CO}_2,0} + P_{\text{eq}}/2 \cong 10 \text{ bar} + (15.7 \text{ bar})/2 \cong 17.9 \text{ bar}$$

問 2 式(7.8)で、化学量論係数差 $\Delta \nu$ は気体だけに限ったもの ($\Delta_{\text{g}} \nu$) であり、この場合 $\Delta_{\text{g}} \nu = +1$ であることから

$$K_c^G = K_p \left(\frac{P^{\circ}}{RTc^{\circ}} \right)^{\Delta_{\text{g}} \nu} = \frac{(1.23 \times 10^2) \times (1 \text{ bar}) \times (10^5 \text{ Pa bar}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (1273 \text{ K}) \times (1 \text{ mol dm}^{-3}) \times (10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3})} = 1.16$$

また式(7.7)より

$$K_x = K_p \left(\frac{P^{\circ}}{P} \right)^{\Delta_{\text{g}} \nu} = 1.23 \times 10^2 \frac{P^{\circ}}{P}$$

となる。 $(K_p$ と K_c^G は P に依存しないが、 K_x は P に反比例して減少することがわかる。後者がル・シャトリエの原理となる。)

問 7.2 イオンに解離する化合物の溶解度は溶解度積 (K_{sp} : solubility product) とよばれる。 AgCl の場合、 $K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-10}$ である (無次元)。 $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ の平衡で式(7.3)にしたがって、 K_{sp} を定義しなさい。また、活量でなく、容量モル濃度で表したときの表記はどのようになるか示しなさい。

答 7.2 題意の化学平衡の平衡定数は $K_{\text{sp}} = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$ と書き表される。ここで AgCl は純固体

であるから、 $a_{\text{AgCl}} = 1$ である。また式(5.87)を用いて容量モル濃度で表すと、

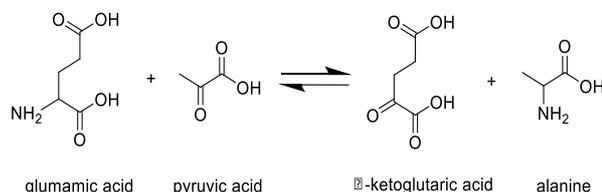
$$K_{sp} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = (\gamma_{Ag^+} c_{Ag^+} / c^\ominus)(\gamma_{Cl^-} c_{Cl^-} / c^\ominus) \approx c_{Ag^+} c_{Cl^-} / c^{\ominus 2}$$

となる。最後の式変換では、難溶性塩の溶解度積は非常に小さいので $\gamma \approx 1$ と近似した。教科書によっては $K_{sp} = c_{Ag^+} c_{Cl^-}$ として、AgCl の溶解度積の単位を $\text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$ としているものもあるが、熱力学的には好ましくない。

問 7.3 次の平衡反応に関して以下の問 1～問 2 に答えなさい。

1) グルタミン酸 + ピルビン酸 \rightleftharpoons ケトグルタル酸 + アラニン ($\Delta_r G_{303}^\ominus(1) = -1004 \text{ J mol}^{-1}$)

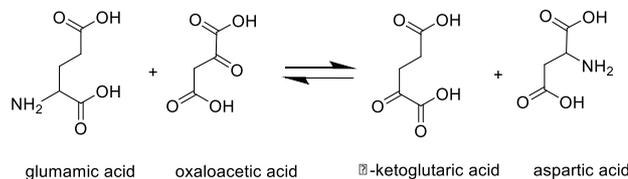
注) 本反応はグルタミン酸-ピルビン酸トランスアミナーゼ (glutamate-pyruvate transaminase, GPT; 別名: アラニンアミノ基転移酵素 alanine transaminase, ALT) の反応である。肝細胞に多く分布しているので、血清中の GPT 濃度は肝障害の程度の指標として用いられている。



2) グルタミン酸 + オキサロ酢酸 \rightleftharpoons

ケトグルタル酸 + アスパラギン酸 ($\Delta_r G_{303}^\ominus(2) = -4812 \text{ J mol}^{-1}$)

注) 本反応はグルタミン酸-オキサロ酢酸トランスアミナーゼ (glutamate-oxaloacetate transaminase, GOT; 別名: aspartate transaminase, AST) の反応である。血清中の GOT 濃度も肝障害等の程度の指標として用いられている。



問 1 ピルビン酸 + アスパラギン酸 \rightleftharpoons アラニン + オキサロ酢酸
の 303 K における平衡定数を求めなさい。

問 2 ある細胞で $c_{\text{ピルビン酸}} = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{アスパラギン酸}} = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{アラニン}} = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{オキサロ酢酸}} = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、反応ギブズエネルギー変化を求めなさい。

答 7.3

問 1 問題の反応 = 反応 1 - 反応 2 であるから

$$\Delta_r G_{303}^\ominus = \Delta_r G_{303}^\ominus(1) - \Delta_r G_{303}^\ominus(2) = -1004 \text{ J mol}^{-1} - (-4812 \text{ J mol}^{-1}) = 3808 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_{303}^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-3808 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (303 \text{ K})}\right) = 0.22$$

問 2

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{アラニン}} c_{\text{オキサロ酢酸}}}{c_{\text{ピルビン酸}} c_{\text{アスパラギン酸}}}$$

$$= 3808 \text{ J mol}^{-1} + (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (303 \text{ K}) \times \ln \frac{(10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}) \times (10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})}{(10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}) \times (10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1})$$

$$= -25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり、 $\Delta_r G^\circ > 0$ であっても生成物濃度が出発物濃度に比べ極めて低いので $\Delta_r G < 0$ となり反応は進行する。

このようなアミノ酸と α -ケト酸の間のアミノ基転移(transamination)はアミノ酸代謝で極めて重要な反応である。この反応では、ピルビン酸とアラニン、オキサロ酢酸とアスパラギン酸、 α -ケトグルタル酸とグルタミン酸が対となる。

覚え方！ 「昼起きた（発生した）けど、嵐明日（あす）来る」
 ヒル⇨アラ、オキ⇨アス、ケド⇨クル

問 7.4 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ の気相反応平衡で、1 bar において出発時の物質量を N_2 1 mol, H_2 3 mol, NH_3 0 mol とするとき、以下の問 1~問 4 に答えなさい。

問 1 系のギブズエネルギー G を反応進行度 ξ の関数として表し、プロットしなさい。 μ° に関しては巻末表 1 を参考にしなさい。

問 2 反応ギブズエネルギー $\Delta_r G$ 、標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ 、および平衡点は、問 1 のプロットのどこに現れるか。

化学反応のギブズエネルギー $\Delta_r G$ を平衡点を明示しなさい。また、 G vs. ξ プロットにおいて、標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ と $\Delta_r G$ はどこに現れるか示しなさい。

注：分圧 P_i と ξ の関係については参考 7.1 に記載

問 3 反応ギブズエネルギー $\Delta_r G$ を ξ の関数として表し、プロットしなさい。

問 4 ある反応進行度 ξ における $\text{N}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2(\text{g})$ と $\text{NH}_3(\text{g})$ の混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}} S$ と混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}} G$ を求めなさい。また、 $d\Delta_{\text{mix}} G/d\xi$ について考察しなさい。

答 7.4

問 1 参考 7.1 の表 7.1 で $P = P^\circ$ とすれば、題意の条件における分圧 P_i が得られる。すなわち、 $P_{\text{N}_2} = \frac{(1-\xi)P^\circ}{2(2-\xi)}$, $P_{\text{H}_2} = \frac{3(1-\xi)P^\circ}{2(2-\xi)}$, $P_{\text{NH}_3} = \frac{\xi P^\circ}{2-\xi}$ となる。したがって、系のギブズエネルギーは

$$G = n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3}$$

$$= (1-\xi) \left[\mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left\{ \frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} \right] + 3(1-\xi) \left[\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left\{ \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} \right] + 2\xi \left[\mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{2-\xi} \right) \right]$$

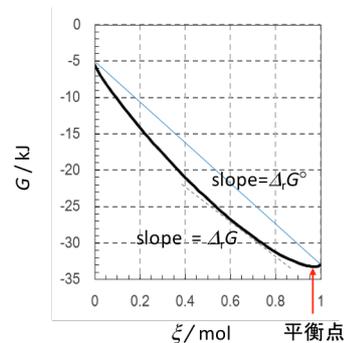
と得られる。 $\mu_{\text{N}_2}^\circ = 0$, $\mu_{\text{H}_2}^\circ = 0$, $\mu_{\text{NH}_3}^\circ = -16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ (巻末表 1) を代入してプロット

すると右図の実線のようなになる。

問 2 反応ギブズエネルギーは式(7.14)で定義されるから、右図の黒線の接線となる。

標準反応ギブズエネルギーは式(7.16)で表され

$$\Delta_r G^\circ = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ - (\mu_{\text{N}_2}^\circ + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ)$$



となる。式(1)より

$$G_{\xi=0} = \mu_{\text{N}_2}^\circ + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ, \quad G_{\xi=1} = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ$$

と与えられ、

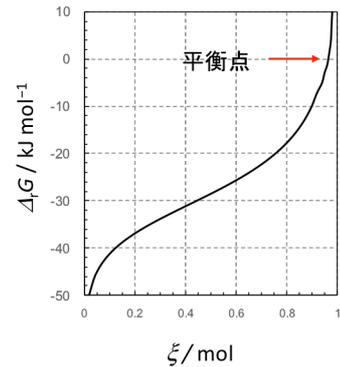
$$\Delta_r G^\circ = G_{\xi=1} - G_{\xi=0}$$

となる。したがって、右図の青色直線の傾きが $\Delta_r G^\circ$ となる。

式(7.18)より黒線の接線がゼロとなる点が平衡点となるので、図の赤矢印の点 ($\xi \cong 0.97$) となる。この場合、 $\Delta_r G^\circ = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ = -32.90 \text{ kJ mol}^{-1} \ll 0$ であるから、平衡点では反応はほぼ完結することになる。

問3 式(7.14)にしたがって式(3)を ξ で微分すると、

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \frac{dG}{d\xi} \\ &= - \left[\mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left\{ \frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} \right] + (1-\xi) RT \frac{2(2-\xi) \{(-1) \times 2(2-\xi) - (1-\xi) \times (-2)\}}{(1-\xi)^2 (2-\xi)^2} \\ &\quad - 3 \left[\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left\{ \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} \right] + 3(1-\xi) RT \frac{2(2-\xi) \{(-3) \times 2(2-\xi) - 3(1-\xi) \times (-4)\}}{3(1-\xi)^2 (2-\xi)^2} \\ &\quad + 2 \left[\mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left\{ \frac{\xi}{2-\xi} \right\} \right] + 2\xi RT \frac{2-\xi \{(2-\xi) - \xi \times (-1)\}}{\xi (2-\xi)^2} \\ &= - \left[\mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} \right) \right] - RT \frac{1}{2-\xi} \\ &\quad - 3 \left[\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \right) \right] - RT \frac{3}{2-\xi} \\ &\quad + 2 \left[\mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ} \right) \right] + RT \frac{4}{2-\xi} \\ &= 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ - (\mu_{\text{N}_2}^\circ + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ) + RT \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \left[Q = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{\xi}{2-\xi} \right)^2}{\left\{ \frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} \left\{ \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\}^3} \right] \end{aligned}$$



と得られる。これを図示すると右図のようになる。

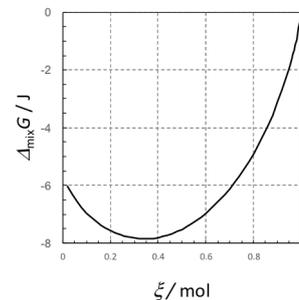
問4 問1の解の分圧と全圧 ($2(2-\xi)P^\circ$) を考え、式(4.58)より

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= -2(2-\xi)R \left[\frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} \ln \left\{ \frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} + \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \ln \left\{ \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} + \frac{\xi}{2-\xi} \ln \left\{ \frac{\xi}{2-\xi} \right\} \right] \\ &= -R \left[(1-\xi) \ln \left\{ \frac{(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} + 3(1-\xi) \ln \left\{ \frac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)} \right\} + 2\xi \ln \left\{ \frac{\xi}{2-\xi} \right\} \right] \end{aligned}$$

となる。また式(4.61)より

$$\Delta_{\text{mix}} G = -T \Delta_{\text{mix}} S$$

となる。 $d\Delta_{\text{mix}} G / d\xi$ は、問3で行った微分と同様にして



$$\frac{d\Delta_{\text{mix}}G}{d\xi} = RT \ln Q$$

と与えられる。これを図示すると右図のようになる。生成物と反応物の化学量論係数が異なる ($\Delta_r\nu = -2$) ので、混合ギブズエネルギーの極小値は $\xi = 0.5$ ではなく、この場合、 $\xi = 0.34$ あたりとなる。

問 7.5 タンパク質はネイティブ状態(native state)と変性状態(denatured state)が平衡に状態にあると考えられている。あるタンパク質溶液(全濃度 $c_0 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)について、ネイティブ状態と変性状態の平衡濃度($c_{\text{nat}}, c_{\text{den}}$)を2点の温度で調べたところ、下記の表のようになった。この変性反応の 50°C における反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus$ 、反応エンタルピー $\Delta_r H^\ominus$ 、反応エントロピー $\Delta_r S^\ominus$ を求めなさい。またこれらの値から考えられることを述べなさい。

$\theta / ^\circ\text{C}$	$c_{\text{nat}} / \text{mol dm}^{-3}$	$c_{\text{den}} / \text{mol dm}^{-3}$
50	9.97×10^{-4}	2.57×10^{-6}
100	8.6×10^{-4}	1.4×10^{-4}

答 7.5 題意より変性反応の平衡定数 K は次のように与えられる。

$$K_{323} = \frac{c_{\text{den}}}{c_{\text{nat}}} = \frac{2.57 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}}{9.97 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} = 2.578 \times 10^{-3}$$

$$K_{373} = \frac{c_{\text{den}}}{c_{\text{nat}}} = \frac{1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}{8.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} = 1.63 \times 10^{-1}$$

式(7.19)より

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus_{323} &= -RT \ln K_{323} \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (323 \text{ K}) \ln(2.578 \times 10^{-3}) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 16.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

また、式(7.41)より

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= -R \left(\frac{T_{323} T_{373}}{T_{323} - T_{373}} \right) \ln \frac{K_{373}}{K_{323}} \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \frac{(323 \text{ K}) \times (373 \text{ K})}{(323 \text{ K}) - (373 \text{ K})} \ln \left(\frac{1.63 \times 10^{-1}}{2.578 \times 10^{-3}} \right) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 83.1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

また演習問題 4.9 の解答にある重要な関係式より

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T} = \frac{(83.1 \text{ kJ mol}^{-1}) - (16.0 \text{ kJ mol}^{-1})}{323 \text{ K}} \times (10^3 \text{ J kJ}^{-1}) = 208 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

この反応はエントロピー駆動の自発的反応(吸熱反応)である。ネイティブ状態のタンパク質の三次構造は水素結合や疎水性相互作用により保たれている。熱を加えると水素結合が切断され疎水性相互作用も弱まり、タンパク質は変性する。このときペプチド鎖の自由度が極めて大きくなり、エントロピーが増加する。タンパク質を低温で保つことはこの理由による。(エントロピー駆動の反応の分子論的解釈については p.124 を参照のこと)

問 7.6 化学平衡を速度論的に説明することは大きな問題があることは 7.2 節で述べた。では、化学平衡における平衡点を定める因子は何か。熱力学的観点から述べなさい。

答 7.6 式(7.19)より $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ であるから、反応系と生成系のギブズエネルギーの差を反映するといえる。一方、式(7.25)に示すように $RT \ln Q = \left(\frac{\partial(\Delta_{\text{mix}} G)}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ となり、反応商 Q は混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}} G$ を反応進行度 ξ で微分したもので表すことができる。したがって、式(7.27)に示すように、 $\Delta_r G^\circ = - \left(\frac{\partial(\Delta_{\text{mix}} G)}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ を満たす点が平衡点となる。

問 7.7 ある溶液内反応で、標準反応体積変化が $\Delta_r V^\circ = -20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であるとき、1000 bar の圧力が加わると平衡定数 K は何倍になるか？

答 7.7 式(7.24)を積分すると

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{\Delta_r V^\circ}{RT} (P_2 - P_1)$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} \frac{K_2}{K_1} &= \exp \left[- \frac{\Delta_r V^\circ}{RT} (P_2 - P_1) \right] \\ &= \exp \left[\frac{(20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \times \{(1000 - 1) \text{ bar}\} \times (10^5 \text{ Pa bar}^{-1}) \right] \cong 2.24 \end{aligned}$$

このように、溶液内反応は一般には $\Delta_r V^\circ$ が小さいので、平衡定数の圧力依存性は小さい。これに比べて、**参考 7.1** のように、生成物と出発物での化学量論係数に差がある気体反応 ($\Delta_g \nu \neq 0$) の場合には、平衡定数の圧力依存性は大きい。

問 7.8 二酸化窒素 NO_2 と四酸化二窒素 N_2O_4 の反応に関する次の記述に関して、**あ** に化学反応式を書き、**ア** ~ **キ** に適切な数式を入れなさい。 NO_2 と N_2O_4 は理想気体としてふるまうものとする。

濃硝酸に銅片を入れて反応させると赤褐色の NO_2 が発生する。この反応式は次のように書き表される。

あ

NO_2 を透明な円筒の注射筒に入れて圧縮すると、瞬間的には色は濃くなるがすぐに薄くなる。これははじめに NO_2 と無色の N_2O_4 が



の平衡混合物として存在していたところ、圧縮により瞬間的には NO_2 濃度が高くなり濃くなるが、ルシャトリエの原理により平衡が N_2O_4 側に移動して色が薄くなるからである。この現象を、圧平衡定数 K_p を用いて記述してみる。

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \quad (2)$$

ここで、 P_{NO_2} と $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ は、それぞれ、 NO_2 と N_2O_4 の分圧で、全圧 P と次の関係にある。

$$P = \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

圧平衡定数 K_p は P に依存しない. このことから“ P を変化させても平衡は移動しない”と勘違いすることがある. そこで, 平衡時の NO_2 の物質量 x が P とともにどのように変化するか考えてみる. 円筒内の全窒素の物質量 n とするとき, P_{NO_2}/P と $P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P$ を n と x を用いて表すと

$$\frac{P_{\text{NO}_2}}{P} = \boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

$$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P} = \boxed{\text{ウ}} \quad (5)$$

となる. 式(4)と式(5)を式(2)に代入して, K_p を n , x , P を用いて表すと,

$$K_p = \boxed{\text{エ}} \quad (6)$$

となる. 式(6)を x に対して解くと

$$x = \boxed{\text{オ}} \quad (7)$$

が得られ, ルシャトリエの原理が示すように, x は P の増加とともに減少することがわかる.

次に圧縮前後の色の変化, すなわち平衡時の NO_2 の濃度 c_{NO_2} を考える. そのため, まず, この混合気体の体積 V を K_p , P , n , R (気体定数) および T (絶対温度) で表すと

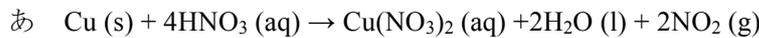
$$V = \boxed{\text{カ}} \quad (8)$$

となるので, c_{NO_2} は式(7)と式(8)を用いて

$$c_{\text{NO}_2} = \boxed{\text{キ}} \quad (9)$$

と得られる. つまり, c_{NO_2} は P とともに増加するので, 圧縮して平衡に達した時の色は圧縮前に比べて濃くなる.

答 7.8



(NO_3^- は 1 電子酸化剤として働き Cu を酸化する; N の酸化数変化: $+5 \rightarrow +4$)

ア: $P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$

イ: $\frac{2x}{n+x}$ (NO_2 と N_2O_4 の物質量はそれぞれ, x と $\frac{n-x}{2}$ で, 全物質量は $\frac{n+x}{2}$)

ウ: $\frac{n-x}{n+x}$

エ: $\frac{n^2 - x^2}{4x^2 P}$

オ: $\frac{n}{\sqrt{4PK_p + 1}}$

カ: $\frac{nRT}{2P} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{4PK_p + 1}} \right)$

(理想気体の状態方程式より $PV = \frac{n+x}{2}RT = \frac{nRT}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{4PK_p+1}} \right)$)

※ : $\frac{\sqrt{4PK_p+1}-1}{2K_pRT}$

注 :

$$c_{\text{NO}_2} = \frac{x}{V} = \frac{n}{\sqrt{4PK_p+1}} \frac{2P}{nRT \left(1 + \frac{1}{\sqrt{4PK_p+1}} \right)} = \frac{2P}{RT(\sqrt{4PK_p+1}+1)}$$

$$= \frac{2P(\sqrt{4PK_p+1}-1)}{RT(\sqrt{4PK_p+1}+1)(\sqrt{4PK_p+1}-1)} = \frac{2P(\sqrt{4PK_p+1}-1)}{4PK_pRT}$$

8章

問 8.1 25 °C における中性とは pH 7.0 であるが, 37 °C における中性とは pH 6.8 である. なぜそのようになるのか, 熱力学的に説明しなさい.

答 8.1 水の自己解離は吸熱反応であるから温度上昇により解離がより進んだところで平衡となる (ファンツ・ホッフの式, p.129). 定量的には演習問題 8.9 の解答にある最後の式に代入すると

$$pK_w(310\text{ K}) = pK_w(298\text{ K}) + (2916.3\text{ K}) \times \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298} \right) \cong 13.6$$

37 °C における中性とは pH 6.8 となる.

問 8.2 血液の pH は 7.40 である. イオン活量係数を 1 と近似して, 血液中の $c_{\text{HPO}_4^{2-}}/c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ の比を求めなさい. リン酸の第二解離の $pK_a^\circ = 7.12$ とする.

また, イオン強度を 0.1 mol kg^{-1} としたときの $c_{\text{HPO}_4^{2-}}/c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 比を求めなさい.

答 8.2 pH 7.4 付近では第一解離, 第三解離は無視できるので, 第二解離に対して式(8.9)に代入すると

$$c_{\text{HPO}_4^{2-}}/c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 10^{(\text{pH}-pK_a)} = 10^{(7.4-7.12)} = 1.91$$

pK_a に与えるイオン強度(I)の影響は式(5.106)で表される. ただし, I は必ずしも大きくなく塩析項 (KI) は無視できるものとして, 計算すると

$$pK_a = pK_a^\circ + A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/m^\circ}} \right) \{z_{\text{HA}^-}^2 - z_{\text{H}^+}^2\}$$

$$= 7.12 + (0.5069\text{ mol}^{-1/2}\text{ kg}^{1/2}) \times \frac{\sqrt{0.1\text{ mol}^{1/2}\text{ kg}^{-1/2}}}{1 + \sqrt{0.1}} \times (1^2 - 2^2) = 6.75$$

となる. pK_a を先の式に代入して

$$c_{\text{HPO}_4^{2-}}/c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 10^{(7.4-6.75)} = 4.47$$

となる. I を上昇させると, 電荷の絶対値 ($|z|$) がより大きい方のイオンが安定化される. このため, リン酸第二解離の場合 pK_a が減少し, $c_{\text{HPO}_4^{2-}}/c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ が増加する. このように電荷を有するイオン (タンパク質や DNA も含む) が関与する平衡には, I が大きく関与する. このため, 生化学実験でも I を一定にすることが極めて重要である (I を一定にしなくても結果は出るがその解釈は非常に複雑になる).

問 8.3 酢酸の pK_a を 4.76 とするとき, 濃度 $c = 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸水溶液の pH を, $c \gg c_{\text{H}^+} \gg c_{\text{OH}^-}$ として近似的に求めなさい.

答 8.3 $K_a = \frac{c_{\text{A}^-}c_{\text{H}^+}}{c_{\text{HA}}c^\circ}$ と表すことができる. ここで電気的中性の原理と上記の題意より

$$c_{\text{A}^-} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} \cong c_{\text{H}^+}. \text{ また } c_{\text{HA}} \cong c - c_{\text{A}^-} \cong c - c_{\text{H}^+} \cong c$$

したがって

$$K_a \cong \frac{c_{\text{H}^+}^2}{cc^\ominus}$$

が得られる。(これは弱酸水溶液中の解離の近似式としてよく用いられる。また当然のことながら、式(8.36)で $c_{\text{B},0} = 0$ として上記の近似を用いると同一の式が得られる。)

したがって

$$\text{pH} \cong -\log(c_{\text{H}^+}/c^\ominus) \cong -\log\sqrt{K_a c/c^\ominus} = \frac{1}{2}\{\text{p}K_a - \log(c/c^\ominus)\} = \frac{1}{2}(4.76 + 3.0) = 3.88$$

問 8.4 0.1 mol dm⁻³ 酢酸ナトリウム水溶液 20 cm³ と 0.1 mol dm⁻³ 酢酸水溶液 10 cm³ を混合したときの pH を求めなさい。酢酸の pK_a を 4.76 とする。

答 8.4 これは緩衝液となり、酢酸イオンの加水分解も、酢酸の解離も抑制される。したがって、式(8.38)のヘンダーソン-ハッセルバルヒの近似式を用いることができる。

$$\text{pH} \cong \text{p}K_a + \log\left(\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}\right) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{n_{\text{A}^-}}{n_{\text{HA}}}\right) = 4.76 + \log\left(\frac{(0.1 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.02 \text{ dm}^3)}{(0.1 \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.01 \text{ dm}^3)}\right) = 5.06$$

問 8.5 0.1 mol dm⁻³ 塩酸と 0.1 mol dm⁻³ 酢酸を 1 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、半当量点における pH (pH_{1/2}) はそれぞれ、1.34 および 4.78 であった。この結果より A さんは、塩酸の pK_a ≅ 1.3, 酢酸の pK_a ≅ 4.8 と推定した。この推定の是非について述べなさい。

答 8.5 酢酸の滴定においては滴定開始から当量点まで pH 3~8 の領域にあるから、水の解離の影響はほとんどない。そこで、式(8.38)のヘンダーソン-ハッセルバルヒの近似式を用いることができる。半当量点では $c_{\text{B},0} = c_{\text{A},0}/2$ であるから

$$\text{p}K_a \cong \text{pH}_{1/2} - \log\left(\frac{c_{\text{B},0}}{c_{\text{A},0} - c_{\text{B},0}}\right) = \text{pH}_{1/2}$$

となり、酢酸の pK_a の推定は正しい。

一方、塩酸の滴定の場合は明らかに滴定中の pH は pH 3 以下であるので水の解離の影響が極めて大きい。また、水溶液中には HCl は存在しないから、この滴定の緩衝能は HCl/Cl⁻ の酸塩基対によるものではなく、H₃O⁺/H₂O の酸塩基対によるものである。溶媒としての水の活量は 1 であるから、式(8.9)は

$$\text{p}K_a = \text{pH}_{1/2} - \log\left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right) = \text{pH}_{1/2} + \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{pH}_{1/2} - \text{pH}_{1/2} = 0$$

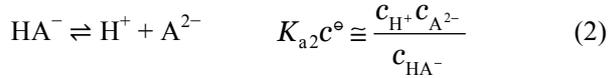
となる。これは参考 8.1 に記述した水の pK_a と一致する。

問 8.6 二塩基酸 H₂A の酸性塩 (ここでは NaHA) の等電点 pI はいくらか。c_{H₂A} >> c_{H⁺}, c_{A²⁻} >> c_{OH⁻} と近似として求めなさい (c は NaHA の分析濃度)。第 1, 第 2 解離の酸定数をそれぞれ K_{a1}, K_{a2} とする。

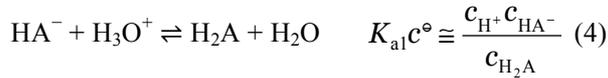
答 8.6 NaHA は次のように完全解離する。



HA⁻の解離と加水分解平衡は次のように表される.



式(3)の反応式の両辺に H⁺を足すと



物質収支より

$$c = c_{\text{Na}^+} = c_{\text{H}_2\text{A}} + c_{\text{HA}^-} + c_{\text{A}^{2-}} \quad (5)$$

電気的中性の原理より

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} = c_{\text{HA}^-} + 2c_{\text{A}^{2-}} + c_{\text{OH}^-} \quad (6)$$

式(6)-式(5)より

$$c_{\text{H}^+} + c_{\text{H}_2\text{A}} = c_{\text{A}^{2-}} + c_{\text{OH}^-} \quad (7)$$

ここで $c_{\text{H}_2\text{A}} \gg c_{\text{H}^+}$, $c_{\text{A}^{2-}} \gg c_{\text{OH}^-}$ と近似すると

$$c_{\text{H}_2\text{A}} \cong c_{\text{A}^{2-}} \quad (8)$$

式(8)に式(2)と式(4)を代入し,

$$\frac{c_{\text{H}^+}c_{\text{HA}^-}}{K_{a1}c^\circ} \cong \frac{c_{\text{HA}^-}K_{a2}c^\circ}{c_{\text{H}^+}}$$

$$c_{\text{H}^+}/c^\circ \cong \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$\text{pI} \cong \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} \quad (9)$$

という重要な関係式が得られる.

式(9)は次のように求めることもできる.

$$\text{pH} \cong K_{a1} + \log \frac{c_{\text{HA}^-}}{c_{\text{H}_2\text{A}}} \quad (10)$$

$$\text{pH} \cong K_{a2} + \log \frac{c_{\text{A}^{2-}}}{c_{\text{HA}^-}} \quad (11)$$

式(10)と式(11)を足して, 式(8)を代入すると式(9)が得られる.

($3 < \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < 11$ のときは) 二塩基酸 H₂A の強塩基による滴定曲線において, この pI は第一当量点の pH に相当する. 中性以外の pH 標準液の多くはこの特性を用いている (例えば, pH 4 の標準液はフタル酸水素カリウム水溶液). ただし, pH 標準液の pH は近似を用いずに計算したものである. またこの pH は pH 飛躍の midpoint に相当するので緩衝能は極端に小さく, 汚染により pH が変動しやすいことに留意すべきである.

多くの生化学の教科書には, グリシンなどの非極性側鎖アミノ酸やセリンなどの極性無電荷アミノ酸の pI も式(9)で表せるとしているが, $3 > \text{p}K_{a1}$ であるため, 水の解離の影響が

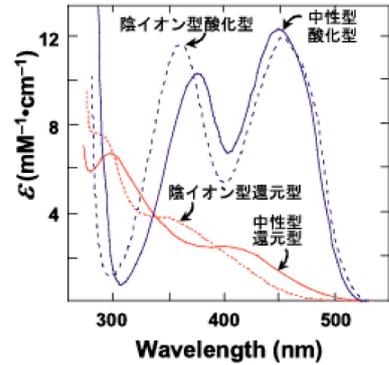
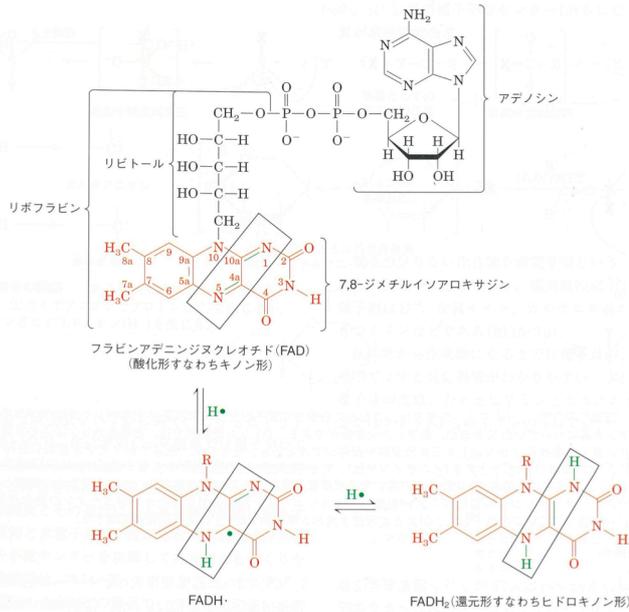
表れ, pH 飛躍の midpoint は $\frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$ より少し大きい値となる.

9章

問 9.1

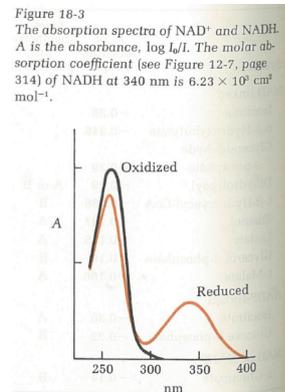
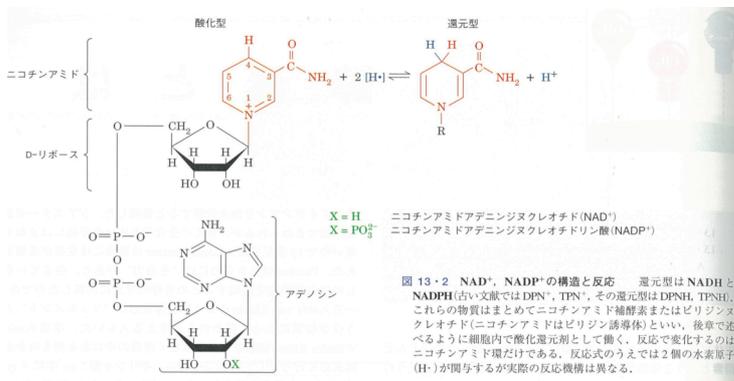
A) 酸化還元補酵素のひとつにフラビン類(flavin adenine dinucleotide, FAD および flavin mononucleotide, FMN)があり, FAD を例にあげると, 左下図のように変化する. フラビンの2電子還元反応でどの原子の酸化数がどのように変化するか.

また, フラビンは 400 nm 付近に特徴的な2つの吸収ピークがあるが, 還元されると右下図のように消失する. このことを共鳴構造的に説明しなさい.



B) 酸化還元補酵素のひとつにニコチンアミド類(nicotinamide adenine dinucleotide, NAD⁺ および nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADP⁺)があり, NAD⁺ を例にあげると, 左下図のように変化する. ニコチンアミド類の2電子還元反応でどの原子の酸化数がどのように変化するか.

また, ニコチンアミド類の還元型は 340 nm 付近に吸収ピークがあるが, 酸化されると消失する. このことを構造変化から説明しなさい.



答 9.1

A) FAD の 1N と 5N は還元によりひとつの結合の元素が C から H に変化するが、いずれも電気陰性度が N より小さいため、結合に関与する電子はすべて N に割り当てられ、N の酸化数は変化しない。FAD の 4aC は 2 つの C と単結合しているため、4aC に割り当てられる結合電子は 2 個である。還元されると一方が二重結合となるので、割り当てられる電子数は 3 個となる。C の価電子数は 4 であるから、酸化数は $+2 \rightarrow +1$ と変化し 1 電子還元されることがわかる。FAD の 10aC は 1 つの C と単結合しているため、4aC に割り当てられる結合電子は 1 個で、還元されると C と二重結合となるので割り当てられる電子数は 2 個となる。したがって、酸化数は $+3 \rightarrow +2$ と変化し 1 電子還元される。

FAD はイソアレキサジン環が共役しているうえ、2O-2C-1N-10aC-4aC-5N が環外キノイド構造を呈するので長波長側の吸収がある。還元されるとそれらの因子がなくなり、短波長側の吸収となる。還元型フラビンのことをロイコフラビン(leuco flavin)とよぶこともある。“leuco”とは白という意味で、白血球は leucocyto である。

B) NAD^+ の 2C と 3C は還元により結合様式が変化するが、C との単結合と二重結合の数は変化しないので酸化数は変化しない。 NAD^+ の 1N は、電気陰性度がより小さい C と結合しているため結合電子はすべて N に帰属される。しかし N の電荷が $+1$ であるため、割り当てられる電子数は 7 となる。還元されると、C との結合電子対 3 組 6 個と孤立電子対 2 個の 8 個が割り当てられる。N の価電子数は 5 だから 1N の酸化数は $-2 \rightarrow -3$ と変化し、1 電子還元されることがわかる。また、 NAD^+ の 4C は結合電子 5 個が割り当てられ、還元されると結合電子 6 個が割り当てられるので、4C の酸化数は $-1 \rightarrow -2$ と変化し、1 電子還元されることがわかる。

NAD^+ の電子構造はベンゼンのそれと似ているので、短波長での吸収となる。ここで、置換基 CONH_2 は、CO の求引性を N の孤立電子対から供給しているため、この置換基がピリジン環の電子状態に及ぼす効果は極めて小さい(酸アミドのアミンが酸であることと同義)。 NAD^+ の場合、フラビンとは異なり還元されると長波長吸収する。これは NADH のキノイド構造 Q に由来する(参考)。 NADH の場合は、N-Q- CH_2 の構造となっており、N 上の孤立電子対がキノイド構造と共役している(HOMO を押し上げる)ことで、長波長(340 nm)に移動させている。ただし、 CH_2 も超共役して多少長波長シフトに寄与していると考えられる。

(なお、 NADH には二重結合があるが、二重結合の繰り返しだけでは長波長移行はそれほど大きくなく(参考： $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (165 nm), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ (217 nm), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ (258 nm), \dots β カロテン(2重結合 9) (451 nm))、この効果で 340 nm 付近の吸収は説明できない。)

参考 キノイド構造(Q)とは一般には、キノン型の結合交代をもった 6 員環構造をさす。ベンゾキノン $\text{O}=\text{C}-\text{Q}-\text{C}=\text{O}$ の強い π 吸収帯(240 nm)は、ベンゼンの所謂ベンゼノイド吸収(254 nm)とは全く異なるもので、キノイド構造に由来する強い吸収帯である。一般に、Q の両端に供与基と吸引基がつくとキノイド構造に由来する吸収は著しく長波長シフトする。これは供与基が HOMO を押し上げ、吸引基が LUMO 下げることに寄与するからである。例えば、酸塩基の指示薬などに使われている $\text{O}=\text{C}-\text{Q}-\text{C}=\text{C}$ の構造は、キノンの $\text{C}=\text{O}$ の 1 つを $\text{C}=\text{C}$ に変化させただけで長波長に移動し、黄色になる。一方、 $\text{O}=\text{C}-\text{Q}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$ の構造(ブレドニゾロンの部分構造)だとキノンと変わらない吸収帯(240 nm)となる。

問 9.2 次の濃淡電池（厳密には電解質濃淡電池，concentration cell）の 25 °C における起電力 E を求めなさい。



答 9.2 左の極（陽極，負極）では



の反応が起こり，そのネルンスト式は電子数が $n = 2$ で， Zn(s) の活量は $a_{\text{Zn}} = 1$ であることを考慮すると，

$$E_{\text{L}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}, \text{L}}$$

となる．また，右の極（陰極，正極）では



の反応が起こり，そのネルンスト式は

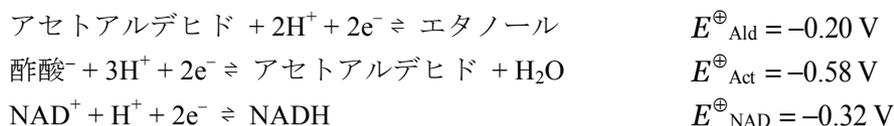
$$E_{\text{R}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}, \text{R}}$$

となる．したがって，塩橋での液間電位差を無視すれば，起電力は

$$\begin{aligned} E = E_{\text{R}} - E_{\text{L}} &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}, \text{R}}}{a_{\text{Zn}^{2+}, \text{L}}} \equiv \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Zn}^{2+}, \text{R}}}{c_{\text{Zn}^{2+}, \text{L}}} \\ &= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}{2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1})} \ln \left(\frac{10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}{10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 0.059 \text{ V} \end{aligned}$$

となる．

問 9.3 次の生化学的標準酸化還元電位 E^{\oplus} を用いて 1)~4)の生化学的標準反応ギブズエネルギー $\Delta_{\text{r}}G^{\oplus}$ を求めなさい。



- 1) エタノール + NAD⁺ ⇌ アセトアルデヒド + NADH + H⁺
- 2) アセトアルデヒド + NAD⁺ + H₂O ⇌ 酢酸⁻ + NADH + 2H⁺
- 3) エタノール + 2 NAD⁺ + H₂O ⇌ 酢酸⁻ + 2NADH + 3H⁺
- 4) 2 アセトアルデヒド + H₂O ⇌ エタノール + 酢酸⁻ + H⁺

答 9.3 酸化剤と還元剤の生化学的標準酸化還元電位をそれぞれ E^{\oplus}_{ox} ， E^{\oplus}_{red} とすると生化学的標準反応ギブズエネルギーは $\Delta_{\text{r}}G^{\oplus} = -nF(E^{\oplus}_{\text{ox}} - E^{\oplus}_{\text{red}})$ となる． E^{\oplus} を用いているので pH 7 であれば H⁺の寄与は考えなくてよい．

1) したがって

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G^{\oplus} &= -nF(E^{\oplus}_{\text{NAD}} - E^{\oplus}_{\text{Ald}}) \\ &= -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(-0.32 \text{ V}) - (-0.20 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \equiv 23.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

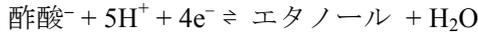
アルコールの NAD⁺による酸化反応は上り坂反応（吸エルゴン反応）である．

2) この場合は

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G^{\oplus} &= -nF(E^{\oplus}_{\text{NAD}} - E^{\oplus}_{\text{Act}}) \\ &= -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(-0.32 \text{ V}) - (-0.58 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \equiv -50.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

アルデヒドの NAD⁺による酸化反応は下り坂反応（発エルゴン反応）である．

3) この場合のエタノール/酢酸の半反応は



となり, その E^\ominus は $\frac{E^\ominus_{\text{Act}} + E^\ominus_{\text{Alt}}}{2} = -0.39 \text{ V}$ となる. したがって,

$$\Delta_r G^\ominus = -nF(E^\ominus_{\text{NAD}} - \frac{E^\ominus_{\text{Act}} + E^\ominus_{\text{Alt}}}{2})$$

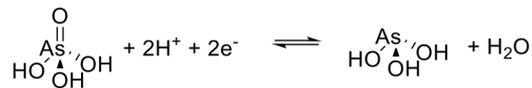
$$= -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(-0.32 \text{ V}) - (-0.39 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \cong -13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4) この反応はアセトアルデヒドが電子供与体にもなり, 電子受容体にもなる不均化反応である. したがって,

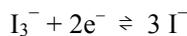
$$\Delta_r G^\ominus = -nF(E^\ominus_{\text{Ald}} - E^\ominus_{\text{Act}})$$

$$= -2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(-0.20 \text{ V}) - (-0.58 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \cong -73.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

問 9.4 ヒ酸(H_3AsO_4)は還元されて亜ヒ酸(H_3AsO_3)となり, その標準酸化還元電位は $E^\ominus_{\text{As}} = 0.56 \text{ V}$ である.



一方, ヨウ素 (水中では三ヨウ素イオン I_3^- となっている) は還元されてヨウ化物イオンとなり, その標準酸化還元電位は $E^\ominus_{\text{I}_2} = 0.536 \text{ V}$ である.



強酸性では H_3AsO_4 が I^- を酸化し, 中性では逆に I_3^- が H_3AsO_3 を酸化する. この理由について述べなさい.

答 9.4 H_3AsO_4 のネルンスト式は次のようになる.

$$E = E^\ominus_{\text{As}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{H}_3\text{AsO}_4} (c_{\text{H}^+} / c^\ominus)^2}{c_{\text{H}_3\text{AsO}_3}} = E^\ominus_{\text{As}} + 2.303 \frac{RT}{F} \log(c_{\text{H}^+} / c^\ominus) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{c_{\text{H}_3\text{AsO}_3}}$$

したがって, 条件酸化還元電位 E^\ominus_{As}' は

$$E^\ominus_{\text{As}}' \equiv E^\ominus_{\text{As}} + 2.303 \frac{RT}{F} \log(c_{\text{H}^+} / c^\ominus) = E^\ominus_{\text{As}} + 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} = E^\ominus_{\text{As}} - (59 \text{ mV}) \times \text{pH} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

となる. 一方, $E^\ominus_{\text{I}_2}$ は pH に依存しない. したがって, 例えば pH 0 では $E^\ominus_{\text{As}} > E^\ominus_{\text{I}_2}$ であるため H_3AsO_4 は I^- を酸化する. 一方, pH 7 では $E^\ominus_{\text{As}}' = 0.147 < E^\ominus_{\text{I}_2}$ となり, 逆反応, すなわち I_3^- による H_3AsO_3 の酸化が進行する.

問 9.5 ミトコンドリアの電子伝達鎖で NADH の O_2 による酸化過程でミトコンドリア内膜を通して, H^+ 濃度の低い負電位側の内部 (マトリックス) から H^+ 濃度の高い正電位側の外部 (膜間部) に H^+ を汲み出す ($c_{\text{H}^+_{\text{in}}} < c_{\text{H}^+_{\text{out}}}$, $\phi_{\text{in}} < \phi_{\text{out}}$). ミッチェル (Peter Michel, 1920–1991, ノーベル化学賞受賞 (1978)) により提唱された化学浸透圧説 (chemiosmotic theory) では, 膜貫通プロトン勾配でできる電気化学ポテンシャルエネルギー差 (プロトン勾配に逆らってプロトンを汲み出すのに必要な電気化学ポテンシャル) $\Delta \tilde{\mu}_{\text{H}^+}$ は次のように与えられる (cf. 9.8 節).

$$\Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+} \equiv \tilde{\mu}_{\text{H}^+, \text{out}} - \tilde{\mu}_{\text{H}^+, \text{in}} = RT \ln \frac{c_{\text{H}^+, \text{out}}}{c_{\text{H}^+, \text{in}}} + zF(\phi_{\text{out}} - \phi_{\text{in}}) = F\Delta\phi - 2.303RT\Delta\text{pH}$$

ここで $\Delta\phi \equiv \phi_{\text{out}} - \phi_{\text{in}}$ は膜電位差で, $\Delta\text{pH} \equiv \text{pH}_{\text{out}} - \text{pH}_{\text{in}}$ は膜内外の pH 差である. ATPase は, ここで蓄えられたエネルギーを利用して ADP を ATP にリン酸化する (生化学では $\Delta p \equiv \tilde{\mu}_{\text{H}^+} / F$ をプロトン駆動力 (proton-motive force) とよぶ).



肝ミトコンドリアは膜厚が約 80 \AA で, $\Delta\phi = 0.168 \text{ V}$, $\Delta\text{pH} = -0.75$ である. この電場とプロトンを含み出すギブズエネルギーを求めなさい (25°C). この汲み出しのギブズエネルギーは電気的寄与と浸透圧的寄与のどちらが大きい. また, 生理的条件下での ATP 合成のギブズエネルギーを $\Delta_r G_{\text{ATP}} \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ とするとき, 1 mol の ATP 生成に対してどれくらいの H^+ が内膜内部に戻る必要があるか.

答 9.5 電場は $E \equiv d\phi/dx = \frac{0.168 \text{ V}}{80 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2.1 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ となり, 極めて大きい.

$$\Delta G_{\text{H}^+} = \Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+}$$

$$= \{ (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (0.168 \text{ V}) + 2.303 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times 0.75 \} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1})$$

$$\approx 20.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

プロトン汲み出しは大きな上り坂反応 (吸エルゴン反応) である.

電気的寄与は $F\Delta\phi = 16.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ で浸透圧的寄与は $-2.303RT\Delta\text{pH} = 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり, 電気的寄与が大きい. つまり, 多くの教科書に書かれているような H^+ 濃度が高い膜間部への H^+ の汲み上げというより, 電位が高い膜間部への H^+ の汲み上げ というべきである.

H^+ の汲み上げの逆反応で生ずるエネルギーで ATP 合成する. H^+ と ATP の物質量をそれぞれ n_{H^+} , n_{ATP} とするとし, 共役系でのエネルギー収支バランスを書くと

$$n_{\text{H}^+} \Delta G_{\text{H}^+} = n_{\text{ATP}} \Delta_r G_{\text{ATP}}$$

$$n_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{ATP}} \Delta_r G_{\text{ATP}}}{\Delta G_{\text{H}^+}} = \frac{(1 \text{ mol}) \times (50 \text{ kJ mol}^{-1})}{20.5 \text{ kJ mol}^{-1}} \approx 2.44 \text{ mol}$$

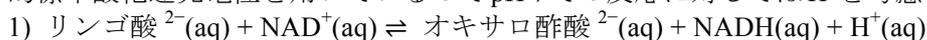
となる. 多くの測定結果によると約 3 mol となる.

問 9.6 次の化学反応の反応式を書き, 巻末表 5 の半反応の生化学的標準酸化還元電位 E^\ominus から生化学的標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus$ を求めなさい.

- 1) リンゴ酸²⁻の NAD^+ による酸化 (リンゴ酸脱水素酵素反応@TCA サイクル) (NAD^+ 1 mol あたり)
- 2) NADH の O_2 による酸化 (呼吸鎖 複合体 I, III, IV の反応) (O_2 1 mol あたり)
- 3) コハク酸²⁻のコエンザイム Q (CoQ) による酸化 (呼吸鎖 複合体 II の反応) (CoQ 1 mol あたり)
- 4) NADP^+ の H_2O による還元 (光合成明反応) (NADP^+ 1 mol あたり. ただし, 反応式には光を加えないこと. また, $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ の E^\ominus は -0.324 V とする.)

答 9.6 電子供与体および電子受容体の生化学的標準酸化還元電位をそれぞれ E_D^\ominus , E_A^\ominus とすると, 生化学的標準反応ギブズエネルギーは $\Delta_r G^\ominus = n_D F E_D^\ominus - n_A F E_A^\ominus$ となる (電子供与体の半反応は酸化還元電位の定義の半反応の逆反応であることに注意すること. 生化学

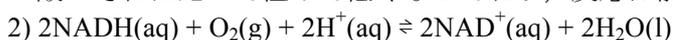
的標準酸化還元電位を用いているので pH 7 での反応に対しては H^+ を考慮する必要はない).



$$\Delta_r G^\ominus = 2F(E^\ominus_{\text{malate}} - \Delta E^\ominus_{\text{NAD}})$$

$$= 2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(-0.17 \text{ V}) - (-0.32 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \cong 28.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

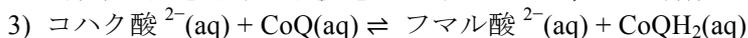
これは大きな上り坂反応 (吸エルゴン反応) である. しかし後続のクエン酸脱水素酵素反応は極めて大きな下り坂反応 (発エルゴン反応) であるため, オキサロ酢酸の濃度がリンゴ酸のそれに比べて極めて低くなっており, 反応は前向きに進行できる.



$$\Delta_r G^\ominus = 4F(\Delta E^\ominus_{\text{NAD}} - \Delta E^\ominus_{\text{O}_2})$$

$$= 4 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(-0.32 \text{ V}) - (0.82 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \cong -442 \text{ kJ mol}^{-1}$$

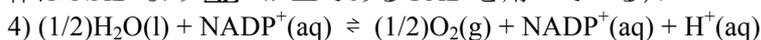
この非常に大きな下り坂反応のエネルギーは, ATP 合成に使われる.



$$\Delta_r G^\ominus = 4F(\Delta E^\ominus_{\text{succinate}} - \Delta E^\ominus_{\text{CoQ}})$$

$$= 2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(0.03 \text{ V}) - (0.04 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \cong -1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

わずかに下り坂反応であるが, この電子移動エネルギーでプロトンの汲み上げとは共役できない (フマル酸脱水素酵素反応は TCA サイクルの 1 反応でもあり, その場合, 電子受容体は NAD⁺ より ΔE^\ominus が正である FAD を用いている).



$$\Delta_r G^\ominus = 2F(E^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta E^\ominus_{\text{NADP}})$$

$$= 2 \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times \{(0.82 \text{ V}) - (-0.324 \text{ V})\} \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) \cong 221 \text{ kJ mol}^{-1}$$

光合成系ではこの大きな上り坂反応を駆動するために光エネルギーを利用している. またこれは基本的には反応 1) の逆反応である.

たしているのが擬一次反応と判断できる。この直線の傾きより、 $k_1 = 7.65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ と得られる。また、緩和時間は式(11.23)より、

$$\tau = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{7.65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 1.31 \times 10^2 \text{ min} = 2.2 \text{ h}$$

問 11.4 式(11.54)の反応で、中間体Iが最大となる時刻 t_{\max} はいくらか。

答 11.4 題意より、 $t = t_{\max}$ では $\frac{dc_I}{dt} = 0$ となるので、式(11.57)を t で微分して

$$\frac{dc_I}{dt} = \frac{k_a c_{A,0}}{k_b - k_a} [-k_a \exp(-k_a t) + k_b \exp(-k_b t)] = 0$$

したがって、

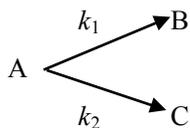
$$k_a \exp(-k_a t) = k_b \exp(-k_b t)$$

$$\frac{k_a}{k_b} = \exp[(k_a - k_b)t]$$

$$t = \frac{\ln(k_a / k_b)}{k_a - k_b}$$

となる。

問 11.5 次の並行反応を考えると、以下の空欄を埋めなさい。



この反応速度式はAの濃度 c_A を用いると次のように与えられる。

$$\frac{dc_A}{dt} = \boxed{\text{ア}} c_A \quad (1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A \quad (2)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A \quad (3)$$

式(1)を解くと (Aの初濃度を $c_{A,0}$ として)、

$$c_A = \boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

となる。式(4)を式(2)に代入し、Bの初濃度を $c_{B,0} = 0$ として解くと、

$$c_B = \boxed{\text{ウ}}$$

となる。同様に、Cの初濃度を $c_{C,0} = 0$ として解くと、

$$c_B = \boxed{\text{エ}}$$

となる。つまり、この反応は反応速度 $k_1 + k_2$ で進行して、そのときの生成物の比は常に

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} \text{ となる。}$$

答 11.5

ア： $-(k_1 + k_2)$,

イ： $c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$

注： $\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -(k_1 + k_2) \int_0^t dt$, $\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -(k_1 + k_2)t$

ウ： $\frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$

注： $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$, $\int_0^{c_B} dc_B = k_1 c_{A,0} \int_0^t \exp[-(k_1 + k_2)t] dt$

$$c_B = -\frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 + k_2} \{\exp[-(k_1 + k_2)t] - 1\}$$

エ： $\frac{k_2 c_{A,0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$

注： $\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$, $\int_0^{c_C} dc_C = k_2 c_{A,0} \int_0^t \exp[-(k_1 + k_2)t] dt$

$$c_C = -\frac{k_2 c_{A,0}}{k_1 + k_2} \{\exp[-(k_1 + k_2)t] - 1\}$$

12 章

問 12.1 式(12.18): $k_d = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B)N_A$ で表される拡散律速反応速度定数は二次反応に対するアレニウスの A 因子に等しいと考えられる. グルコースとヘキソキナーゼの二次反応速度定数を $k = 3.7 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とするとき, この反応は拡散律速と考えてよいか判断しなさい. ただし, グルコースとヘキソキナーゼの拡散係数はそれぞれ $D_G = 6.75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_H = 2.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とし, 最近接距離を $r_H + r_G = 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする.

答 12.1 式(12.18)に代入して,

$$\begin{aligned} k_d &= 4 \times 3.14 \times (5.0 \times 10^{-10} \text{ m}) \times (6.75 + 0.29) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \times (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3}) \\ &= 2.7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

この拡散律速予測値は実験値よりはるかに大きいので, この酵素反応は拡散律速ではない.

問 12.2 カチオンとアニオンの水溶液中での反応において, 中性の活性錯合体を経て反応が進行すると, 活性化エントロピーに対する溶媒の寄与は正になるか, 負になるか. 理由とともに答えなさい.

答 12.2 H_2O が溶媒和するとき, イオン種に比べて, 中性種に対して整列しにくいので, エントロピーは増大する.

問 12.3 アセトアルデヒド (エタナル, CH_3CHO) の気相分解反応の二次反応速度定数 $k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の自然対数を測定温度 T / K の逆数に対してプロットしたところ, 最小二乗法により, 傾き $a = -2.27 \times 10^4 \text{ K}$, 切片 $b = 27.7$ の最適化直線が得られた. これについて以下の問に答えなさい.

問 1 この結果より, この反応の活性化エネルギー E_a と 頻度因子 A を求めなさい.

問 2 この反応の 700 K での標準活性化エンタルピーと標準活性化エントロピーを求めなさい (ただし, 透過係数は $\kappa = 1$ とする).

答 12.3

問 1 式(12.49)より,

$$E_a = -Ra = (8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (2.27 \times 10^4 \text{ K}) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 189 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = \exp(b) = 1.07 \times 10^{12}$$

と得られる.

問2 この活性化錯合体生成は二分子反応であるとする、式(12.59a)より

$$\Delta^\ddagger H^\circ = E_a - 2RT = 189 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times (8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (700 \text{ K}) \times (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1}) = 179 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる (注: 一般に, $E_a \gg 2RT$ であるので, $\Delta^\ddagger H^\circ \approx E_a$ となる).

一方, 式(12.59c)により

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger S^\circ &= R \left[\ln \left(\frac{A k^\circ c^\circ h}{\kappa k_B T} \right) - 2 \right] \\ &= (8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \left[\ln \left(\frac{(1.07 \times 10^{12}) \times (1 \text{ s}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{1 \times (1.38110^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (700 \text{ K})} \right) - 2 \right] = -38.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

となる (中間体形成により $\Delta^\ddagger S^\circ < 0$ となる).

問 12.4 25 °C, pH 3.4 のギ酸-ギ酸ナトリウム緩衝液中でのあるタンパク質の酸変性速度を調べたら, 擬一次反応であり, その速度定数 k の常用対数 $\log(k/k^\circ)$ は ギ酸ナトリウム濃度 c の平方根に対してほぼ直線的に増加し, その傾きは $9.7 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$ であった ($k^\circ = 1 \text{ s}^{-1}$). この挙動を説明し, 酸変性における H^+ との反応部位の見かけの電荷について議論しなさい.

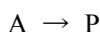
答 12.4 ギ酸ナトリウムは 1:1 電解質であり, その容量モル濃度はほぼイオン強度に等しい ($c/\text{mol dm}^{-3} \cong I/\text{mol kg}^{-1}$) ので, 題意の傾きは $9.7 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ としてもよい. 式(12.100)より,

$$z_A z_B = -\frac{\log(k/k_0)}{2A\sqrt{I}} = \frac{\log(k/k^\circ)}{2A\sqrt{I}} = \frac{9.7 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}}{1.02 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}} = 9.5$$

この反応の律速段階では H^+ とタンパク質が反応すると考えると, H^+ の電荷は $z_B = +1$ だから, タンパク質の反応部位の電荷は約 +9.5 となっていることがわかる. (注: タンパク質は低分子イオンとは異なり, 反応部位付近の電荷が重要であり, 必ずしもタンパク質全体の電荷を指しているわけではなく, 整数とはならないこともあり得る.).

問 12.5 光化学の素反応では通常は個々の分子は 1 個の光子を吸収して励起される (アインシュタインの光化学法則; Einstein law of photochemistry). 光化学の反応分子数を n , フォトン数を m とすると量子収率 (無次元) は $\phi \equiv n/m$ と定義される. したがって,

$$h\nu$$



の光反応の反応速度は, 入射光の強度を I_0 , 透過光の強度を I , 光路長を l , 吸光度を $A = \epsilon_A c_A l$ とすると

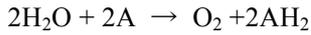
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{\phi(I_0 - I)}{l} = \frac{\phi I_0}{l} (1 - 10^{-A}) \cong 2.303 \frac{\phi I_0}{l} A = 2.303 \phi I_0 \epsilon_A c_A$$

となり，一次反応速度式の形をしている ($\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -2.303 \phi I_0 \epsilon_A t (= -kt)$)。ここで，式の変

形にはランベルトーベールの法則(演習問題 11.14)と指数関数の級数展開を用いている。

さて，ホウレンソウの葉緑体は電子受容体Aの存在下で水を酸化してO₂を生成する。

$h\nu$, 葉緑体



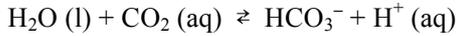
ホウレンソウ葉緑体懸濁液(光路長 $l = 1 \text{ cm}$)に $I_0 = 4.0 \times 10^{-7} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の光(波長 650 nm)を当てたとき，吸光度Aは0.140となり，光反応速度は電子の物質量に換算して $v = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。この反応の量子収率を求めなさい (1 einstein = 1 mol光子)。

問 12.5

$$\phi = \frac{vl}{2.303 I_0 A} = \frac{(6.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}) \times (1 \text{ cm}) \times (10^{-2} \text{ m cm}^{-1})}{2.303 \times (4.0 \times 10^{-7} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \times (0.140)} = 0.50 \text{ mol einstein}^{-1} = 0.50$$

13 章

問 13.1 炭酸脱水酵素 (carbonic anhydrase; 炭酸デヒドラターゼ(carbonate dehydratase)ともよばれる)は分子質量 30 kDaの亜鉛酵素で、次の正逆両反応を触媒する。



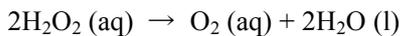
本酵素 8.0 μg により 37 °Cにおいて 30 s間に 0.146 gの CO_2 が水和されたとする。酵素 1 分子が 1 s間あたり何個の CO_2 分子を水和したか。ただし、この条件で、 CO_2 濃度はミカエリス定数に比べて十分高いとし、反応は一定速度で進行したとする。

答 13.1 題意は式(13.7)において $K_M/c_S \ll 1$ の条件で、触媒定数 k_2 を求めることである。分子質量 m にアボガドロ数をかければモル質量 M となる (具体的には単位 Daを g mol^{-1} に変更する)。

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{v(1+K_M/c_S)}{c_{E,0}} \cong \frac{v}{c_{E,0}} = \frac{\Delta c_S / \Delta t}{w_E / M_E} = \frac{(\Delta w_S / M_S) / \Delta t}{w_E / M_E} \\ &= \frac{(0.146 \text{ g}) \times (30 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1})}{(44 \text{ g mol}^{-1}) \times (30 \text{ s}) \times (8.0 \times 10^{-6} \text{ g})} = 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

1 s間に 4.1×10^5 個の CO_2 を水和したことになる。本酵素は、最も速い触媒定数をもつ酵素のひとつである。炭酸飲料を口に入れると急にガスが抜けるのは唾液中に含まれる本酵素の正方向反応の触媒作用による (栓をあけたときにはすぐにはガスが抜けない)。

問 13.2 カタラーゼ(catalase)は、プロトヘムを活性中心にもつヘムタンパク質の一種であり、過酸化水素を不均化して酸素と水に変える (つまり、酸化数-1のO原子2個を酸化数0と酸化数-2のO原子とする) 反応を触媒する酵素である。



本酵素のミカエリス定数は $K_M = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、触媒定数は $k_2 = 4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ である。酵素と基質の二次反応速度定数はいくらか?

また、この酵素と基質の反応は拡散律速と考えられるか。ただし、 H_2O_2 と酵素の相対的拡散係数を $D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、最近接距離を $R = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする。

答 13.2 式(13.9)の触媒効率 k_2/K_M を求めることである。

$$\frac{k_2}{K_M} = \frac{4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}}{2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}} = 1.6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

式(12.18)に代入して、

$$k_d = 4\pi RDN_A = 4 \times 3.14 \times (5 \times 10^{-10} \text{ m}) \times (8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}) \times (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (10^3 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3}) \\ = 1.9 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

この拡散律速予測値は上で求めた触媒定数とほぼ等しい。実際、カタラーゼの触媒定数 k_2 は酵素の中で最も大きいとされている。
