

章末問題

〈ベーシック薬学教科書シリーズ〉『物理化学』：章末問題の解答

1章

- $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101\,325 \text{ Pa}$ から $1 \text{ mmHg} = 133 \text{ Pa}$
 - a の数値により $1 \text{ Pa} = 9.87 \times 10^{-6} \text{ atm}$
 - c.~e. 換算式, $^{\circ}\text{C} = 5(^{\circ}\text{F} - 32)/9$ から, $0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$, $30^{\circ}\text{C} = 86^{\circ}\text{F}$, $100^{\circ}\text{F} = 38^{\circ}\text{C}$
 - f. $20 \text{ MPa} = 20 \times 10^6 \text{ Pa} = (20 \times 10^6)/101\,325 = 197 \text{ atm}$
 - g. $1\,000 \text{ hPa} = 10^3 \times 10^2 \text{ Pa} = (1 \times 10^5)/101\,325 \text{ atm} = 0.987 \text{ atm}$
- a, b. 換算式 $\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$ から, $3\,350^{\circ}\text{C} = 3\,623 \text{ K}$ および $77 \text{ K} = -196^{\circ}\text{C}$
- $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
 - $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 101\,325 \text{ N m}^{-2} = 101\,325 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
 - $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
 - $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} = 4.18 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
 - $1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
 - $1 \text{ hPa} = 1 \times 10^2 \text{ N m}^{-2} = 100 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
- $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm} = 0.01 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.01 \text{ \AA}$ である. そこで, $1.54 \text{ \AA} = 154 \text{ pm}$ となる.
- 同じ気体定数でありながら 3 数値が異なるのは, エネルギー単位部分である J, L atm, cal の部分が違うためである. エネルギーに相当する L atm を J に換算すると, $1 \text{ L} \times 1 \text{ atm} = (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \times (1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) = (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \times (1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}) = 101.3 \text{ N m} = 101.3 \text{ J}$ である. そこで, $R = 0.0820 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる. また, $1 \text{ cal} = 4.19 \text{ J}$ なので, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.31/4.19 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1.99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる.

2章

- 気体の状態方程式 $pV = nRT$ から $(1.0 \times 10^{-4} \text{ atm}) \times (1 \times 10^{-3} \text{ L}) = n \times (0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 300 \text{ K}$. そこで, $n = 4.07 \times 10^{-9} \text{ mol}$. アボガドロ定数を掛けると 2.45×10^{15} 個の気体分子数となる.
- 容器の体積は 12 L となる. ボイルの法則から, 酸素分圧は $8 \text{ L} \times 3 \text{ atm} = 12 \times p(\text{O}_2)$ により, $p(\text{O}_2) = 2.0 \text{ atm}$. 窒素分圧は $4 \text{ L} \times 5 \text{ atm} = 12 \times p(\text{N}_2)$ から $p(\text{N}_2) = 1.7 \text{ atm}$. ドルトンの法則を使うと全圧は $2.0 + 1.7 = 3.7 \text{ atm}$ になる.
- 二酸化炭素は $2\,000/12 = 167 \text{ mol}$ が 800 m^3 の空間に発生する. そこで, 二酸化炭素による圧力は $p = nRT/V = 167 \text{ mol} \times 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} / (800 \times 10^3 \text{ L}) = 5.1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ である. 分圧は気体成分が単独で容器体積を占めるときの圧力に等しいので, この値が

分圧になる.

4. 気体の体積は 60, 10, -50°C で 0.941 4, 0.801 4, 0.6334 L g^{-1} であり低温ほど減少する(=シャルルの法則). グラフ用紙に(セルシウス温度, 体積)の値を描いて, 直線を当てはめると, 体積(L) = $0.0028(^{\circ}\text{C}) + 0.7734$ の関係が得られる. この式から, 気体体積がゼロとなる絶対零度は $-0.7734/0.0028 = -276^{\circ}\text{C}$ が得られる.
5. a. $1\,000\text{ kg/m}^3$
b. 0.050 kg
c. $F = mg = 0.050\text{ kg} \times 9.8\text{ m s}^{-2} = 0.49\text{ kg m s}^{-2} = 0.49\text{ N}$
d. $0.49\text{ N}/1.0 \times 10^{-4}\text{ m}^{-2} = 4\,900\text{ kg m}^{-1}\text{ s}^{-2} = 4\,900\text{ Pa}$
e. $4\,900/101\,325 = 0.048\text{ atm}$
f. $1 - 0.048 = 0.952\text{ atm}$
6. 理想気体 1 モルの内部エネルギーは式(2.16)から $3RT/2$ である. この値は気体の種類に関係しない. 気体 0.5 モルでは $0.5\text{ mol} \times 3/2 \times 273\text{ K} \times 8.31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} = 1.7\text{ kJ}$. 100°C に加熱すると内部エネルギーは $(3R \times 373/2) \div (3R \times 273/2) = 1.4$ 倍に増加する.
7. グレアムの法則によれば気体分子の運動速度は重い分子ほど小さく, 拡散時間は長い. 式(2.19)から $\bar{v}(\text{CH}_4) = (3RT/16)^{1/2}$. 未知物質 x の分子量を M とすれば $\bar{v}(x) = (3RT/M)^{1/2}$ である. 速度は拡散時間と関係して $\bar{v}(\text{CH}_4)/\bar{v}(x) = t(x)/t(\text{CH}_4)$ なので, ここに分子量を示す式を代入すると, $(M/16)^{1/2} = 47/33$ となる. そこで分子量 $M = 32$ が得られる.
8. $3RT/2 = 3 \times (8.31\text{ J K}^{-1}) \times 300\text{ K}/2 = 3\,740\text{ J}$. 1 分子がもつ気体の内部エネルギーは $3\,740\text{ J}/(6.02 \times 10^{23}) = 6.21 \times 10^{-21}\text{ J}$. 一方, 気体 1 分子のもつ内部エネルギーは, ボルツマン定数 k_B を用いた式(2.17)から $(3k_B T/2) = 3 \times (1.38 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}) \times 300\text{ K}/2 = 6.21 \times 10^{-21}\text{ J}$ となり, 両者は一致する.
9. 質量 m , 速度 v の物体がもつ運動エネルギーは $mv^2/2$ である.
a. $40\text{ kg} \times (0.5\text{ m/s})^2/2 = 5\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2} = 5\text{ J}$
b. $0.3\text{ kg} \times (27.8\text{ m/s})^2/2 = 116\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2} = 116\text{ J}$
c. $800\text{ kg} \times (19.4\text{ m/s})^2/2 = 1.51 \times 10^5\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2} = 1.51 \times 10^5\text{ J}$
d. 酸素 1 分子の質量は $32 \times 10^{-3}\text{ kg}/6.0 \times 10^{23} = 5.32 \times 10^{-26}\text{ kg}$ である. よって, $5.32 \times 10^{-26}\text{ kg} \times (480\text{ m/s})^2/2 = 6.13 \times 10^{-20}\text{ kg m}^2\text{ s}^{-2} = 6.13 \times 10^{-20}\text{ J}$
10. 運動量の定義は mv である.
a. $40\text{ kg} \times 0.5\text{ m/s} = 20\text{ kg m s}^{-1}$
b. $0.3\text{ kg} \times 27.8\text{ m/s} = 8.34\text{ kg m s}^{-1}$
c. $800\text{ kg} \times 19.4\text{ m/s} = 1.51 \times 10^4\text{ kg m s}^{-1}$
d. $5.32 \times 10^{-26}\text{ kg} \times 480\text{ m/s} = 2.55 \times 10^{-23}\text{ kg m s}^{-1}$

3章

1. a. 気体が一定圧力に逆らって膨張する仕事は, 式(3.6) $w = -p\Delta V$ で求められる. $w =$

$-3 \times 2 = -6 \text{ atm L}$. $1 \text{ atm L} = 1 \times 10^{-3} \text{ atm m}^3 = 101 \text{ Pa m}^3 = 101 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 101 \text{ J}$.
 そこで, $-6 \text{ atm L} = -606 \text{ J}$. 負号は気体が膨張して外部に仕事をしたため, エネルギーを失ったことを表す.

b. 等温膨張では式(3.8)を使う. 体積は10倍になる. $w = nRT \ln(V_1/V_2) = 0.5 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \times \ln(1/10) = -2.85 \text{ kJ} = -28.2 \text{ atm L}$

2. 気体の体積はボイルの法則から1/8に減少する.

a. 気体に加えた仕事は式(3.8)より $w = nRT \ln(V_1/V_2) = 1.5 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln 8 = 7.78 \text{ kJ}$

b. 等温過程なので内部エネルギー変化は $\Delta U = 0$. 式(3.9)を参照.

c. $\Delta U = q + w = 0$ なので $q = -w = -7.78 \text{ kJ}$

3. a. シャルルの法則から $22.4 \times (373/273) = 30.6 \text{ L}$.

b. 1 atm の大気圧に抵抗して 30.6 L 膨張仕事をする. 仕事量は $w = -1 \text{ atm} \times 30.6 \text{ L} = -101325 \text{ N m}^{-2} \times 30.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -3.09 \times 10^3 \text{ N m} = -3.09 \text{ kJ}$. 負号は系のエネルギーが減少したことを表す.

c. 系は 40.7 kJ の熱を得て, 仕事 -3.09 kJ をする. 熱力学第一法則から $\Delta U = q + w = 40.7 + (-3.1) = 37.6 \text{ kJ}$ の内部エネルギーが増える.

4. 内部エネルギーは温度で決まる. 3過程とも温度が変化しない($\Delta T = 0$)ので, $\Delta U = 0$ である[式(3.9)参照]. また ΔH も, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) = \Delta U + R\Delta T = 0$.

a. 自由膨張(外圧 $p = 0$)で気体は仕事をしないので(3.3.2項参照), $w = 0$. $\Delta U = w + q = 0$ から $q = 0$. $\Delta U = 0$. $\Delta H = 0$.

b. 同じ温度で気体体積が2倍になるので, ボイルの法則により最終圧力は 0.5 atm となる. そこで $w = -p\Delta V = -0.5 \text{ atm} \times (44.8 - 22.4) \text{ L} = -11.2 \text{ atm L} = -101.3 \times 11.2 \text{ J} = -1.13 \text{ kJ}$. $\Delta U = w + q = 0$ から, $q = -w = 1.13 \text{ kJ}$. $\Delta H = 0$.

c. 等温可逆条件での膨張なので式(3.8)を使う. $w = RT \ln(V_1/V_2) = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \times \ln(22.4/44.8) = -1570 \text{ J}$. $q = 1.57 \text{ kJ}$. $\Delta U = 0$. $\Delta H = 0$.

5. 熱容量 C , 上昇温度は ΔT および吸収熱量 q は $q = C\Delta T$ の関係がある. そこで, $C = q/\Delta T = 330/(2.0 \times 5.69) = 29.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. この値は定圧熱容量 C_p に等しい. 理想気体では定容熱容量と定圧熱容量の関係は $C_p - C_v = R$ [式(3.17)]なので, $C_v = C_p - R = 29.0 - 8.3 = 20.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる.

6. $q = \int_{573}^{1073} C_p dT = 1.55 \times (1073 - 573) + 3.37 \times 10^{-4} \times 1/2 \times (1073^2 - 573^2) = 914 \text{ J}$

7. a. 断熱過程の式(3.22) $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ を使う. $T = 300 \times (10/20)^{1.7-1} = 185 \text{ K}$

b. 断熱過程なので熱の移動はなく $q = 0$

c. 式(3.13)より内部エネルギー変化は $\Delta U = C_v \Delta T$ でなので, $\Delta U = 12.5 \text{ J K}^{-1} \times (300 - 185) = 1.44 \text{ kJ}$

d. このとき $\Delta U = q + w = w$ となる. $w = -1.44 \text{ kJ}$

8. アルゴンの物質量は $10/22.4 = 0.45$ モルである. 内部エネルギー変化は, 式(3.13)により

体積一定での熱容量 C_V の変化から求められる。そこで、 $\Delta U = C_V \Delta T = 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (393 - 273) \text{ K} = 1500 \text{ J mol}^{-1}$ 。0.45 モルの物質質量では $0.45 \times 1500 = 675 \text{ J}$ となる。エンタルピー変化は、式(3.14)により一定圧力での熱容量変化から求められる。式(3.17)によれば、定圧熱容量 C_p は定容熱容量 C_V と $C_p - C_V = R$ の関係がある。そこで、 $C_p = C_V + R = 12.5 + 8.3 = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。 $\Delta H = C_p \Delta T = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (393 - 273) \text{ K} = 2500 \text{ J mol}^{-1}$ 。0.45 モルの物質質量では $0.45 \times 2500 = 1125 \text{ J}$ となる。

9. エンタルピー変化は式(3.14)により定圧熱容量 C_p の変化から求まる。そこで、 $\Delta H = C_p \Delta T = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2 \times 80 \text{ K} = 12.0 \text{ kJ}$ 。一方、式(3.11)から $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ であるが、昇温による水の体積変化は小さいので $\Delta V = 0$ と近似できる。そこで、 $\Delta U = \Delta H$ から内部エネルギー変化も 12.0 kJ となる。
10. a. $\text{H}_2(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは定義によりゼロ； $3 \text{ C}(\text{黒鉛}) + 4 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3 \text{H}_8(\text{g})$ ， $\Delta H = -103.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ； $\text{C}(\text{黒鉛}) + 2 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ ， $\Delta H = -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。
- b. グルコースの燃焼式は $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 + 6 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O}$ ， $\Delta H = -2810 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。水の生成反応式は $\text{H}_2 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2 \text{O}$ ， $\Delta H = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、 CO_2 の生成反応式は $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ， $\Delta H = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。これら 3 式からグルコース生成反応 $6 \text{ C} + 6 \text{ H}_2 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$ に対して、生成エンタルピーに $\Delta H = (-394 \times 6) + (-286 \times 6) + 2810 = -1270 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得る。

4 章

1. 式(4.1) $\Delta S = q/T$ から計算できる。
- a. $\Delta S_0 = 10 \text{ kJ}/273 \text{ K} = 37 \text{ J K}^{-1}$ 。 $\Delta S_{100} = 10 \text{ kJ}/373 \text{ K} = 26.8 \text{ J K}^{-1}$
- b. $\Delta S = 6.0 \text{ kJ}/273 \text{ K} = 22.0 \text{ J K}^{-1}$
- c. $\Delta S = 40.7 \text{ kJ}/373 \text{ K} = 109 \text{ J K}^{-1}$
2. a. 水の物質質量は $50/18 = 2.8 \text{ mol}$ である。エントロピー変化は式(4.6)により、 $\Delta S = 2.8 \times 75.3 \times \ln(309/273) = 26.2 \text{ J K}^{-1}$
- b. 水の物質質量は $20/18 = 1.1 \text{ mol}$ である。エントロピー変化は式(4.6)により、 $\Delta S = 1.1 \times 75.3 \times \ln(363/273) = 23.6 \text{ J K}^{-1}$
- c. 最終温度を $t \text{ }^\circ\text{C}$ 、水の比熱を $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とすると、 $4.2 \times 30 \times (t - 0) = 4.2 \times 20 \times (90 - t)$ から $t = 36 \text{ }^\circ\text{C} = 309 \text{ K}$
- d. $\Delta S = 1.7 \times 75.3 \times \ln(309/273) = 15.9 \text{ J K}^{-1}$
- e. $\Delta S = 1.1 \times 75.3 \times \ln(309/363) = -13.3 \text{ J K}^{-1}$
- f. 水 20 g を $0 \text{ }^\circ\text{C}$ から $90 \text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱してから ($+23.6 \text{ J K}^{-1}$)、 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ の水 30 g を加えて ($+15.9 \text{ J K}^{-1}$) $36 \text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した (-13.3 J K^{-1}) 場合は、エントロピー変化の総計は 26.2 J K^{-1} である。一方、 50 g の水を直接 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ から $36 \text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱した場合、エントロピー変化は 26.2 J K^{-1} である。この一致はエントロピーが最初と最後の状態だけで決まる状態量であるからで

ある。

3. a. 氷の物質量は2モル。式(4.6)を使う。 $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1) = 2 \times 36.9 \times \ln(273/243) = 8.6 \text{ J K}^{-1}$
- b. 融解エントロピーは融解エンタルピーを融点で割って求める。 $\Delta S = \Delta H/T = 6000/273.2 = 22.0 \text{ J K}^{-1}$ そこで、水2モルでは 44 J K^{-1} になる。
- c. $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1) = 2 \times 75.3 \times \ln(373/273) = 47.0 \text{ J K}^{-1}$
- d. $\Delta S = \Delta H/T = 40700/373.2 = 109.1 \text{ J K}^{-1}$ そこで、水2モルでは 218 J K^{-1} になる。
- e. $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1) = 2 \times 33.6 \times \ln(423/373) = 8.45 \text{ J K}^{-1}$
- f. 全エントロピー変化は $8.6 + 44.0 + 47.0 + 218 + 8.5 \approx 326 \text{ J K}^{-1}$
4. 等温膨張によるエントロピー変化は式(4.3)を使って求める。
 - a. $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = 1 \times 8.31 \times \ln(30/10) = 9.13 \text{ J K}^{-1}$
 - b. 気体の物質量は $n = PV/RT = 1 \times 30/(0.082 \times 298) = 1.23 \text{ mol}$ 。 $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = 1.23 \times 8.31 \times \ln(210/30) = 19.9 \text{ J K}^{-1}$
5. a. 等圧膨張によるエントロピー変化は式(4.6)を使って求める。 $\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1)$ に状態方程式 $pV = nRT$ を代入すると $\Delta S = C_p \ln(V_2/V_1) = 38.3 \times \ln(2.0) = 26.5 \text{ J K}^{-1}$
- b. aと同様に、 $\Delta S = C_v \ln(V_2/V_1) = 20.8 \times \ln(1.5/1) = 8.43 \text{ J K}^{-1}$ 。温度変化を使っても解ける。1.5倍膨張後の気体温度はシャルルの法則 $V_1/T_1 = V_2/T_2$ により $T_2 = T_1(V_2/V_1) = 298 \times 1.5 = 447 \text{ K}$ 。そこで、 $\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) = 20.8 \times \ln(447/298) = 8.43 \text{ J K}^{-1}$
6. 二段階に分けて考える。第一段階は等温圧縮(300 K, 1 atm)→(300 K, 5 atm)で、第二段階では等圧膨張(300 K, 5 atm)→(400 K, 5 atm)。第一段階では、式(4.4)から $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) = 5 \times 8.31 \times \ln(1/5) = -66.9 \text{ J K}^{-1}$ 。第二段階では、式(4.6)から $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1) = 5 \times 20.8 \times \ln(400/300) = 29.9 \text{ J K}^{-1}$ 。そこで、全エントロピー変化は -37.0 J K^{-1}
等圧膨張を先にして、(300 K, 1 atm)→(400 K, 1 atm)→(400 K, 5 atm)としても同じ結果が得られる。第一段階(等圧膨張)では、式(4.6)から $\Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1) = 5 \times 20.8 \times \ln(400/300) = 29.9 \text{ J K}^{-1}$ 。第二段階(等温圧縮)では、式(4.4)から $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) = 5 \times 8.31 \times \ln(1/5) = -66.9 \text{ J K}^{-1}$ 。全エントロピー変化は -37.0 J K^{-1} となり同じ結果を得る。
7. 1 mol の混合ガスができる。混合気体中で窒素と酸素の分圧はそれぞれ 0.8 atm と 0.2 atm である。また、窒素と酸素のモル分率はそれぞれ 0.8 と 0.2 である。式(4.8)により、混合エントロピー変化は $\Delta S = -R[n(\text{N}_2) \ln X(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) \ln X(\text{O}_2)] = -8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (0.8 \ln 0.8 + 0.2 \ln 0.2) \text{ mol} = 4.2 \text{ J K}^{-1}$ となる。
8. 気体の物質量は $n = pV/RT = 1 \times 5.0/(0.082 \times 300) = 0.20 \text{ mol}$ 。等温圧縮による気体のエントロピー変化は式(4.3)により、 $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = 0.20 \times 8.31 \times \ln(V_2/5.0) = -1.15 \text{ J K}^{-1}$ 。この式を解いて $V_2 = 2.5 \text{ L}$ を得る。
9. a. 式(4.12)から熱機関の理論効率は $1 - (T_1/T_h)$ である。条件1～4での効率はそれぞれ 0.40, 0.17, 0.63 および 0.33 となる。

- b. 条件1での実効率は $0.40 \times 0.80 = 0.32$. 効率 = $-w/q = -1.0/q = 0.32$. したがって,
 $w = -1.0/0.32 = -3.1$ kJの熱を高温熱源から供給する必要がある.
10. a. $2900/(56.5 + 273.2) = 88.0$ kJ mol⁻¹
 b. 87.7
 c. 87.2
 d. 104.4
 e. 86.0

メタノールは分子間水素結合を断ち切って蒸発するので、気化による構造変化が大きい.

5章

1. c

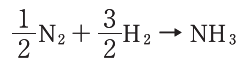
すべての温度 T で $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ となるのは、 $\Delta H < 0$ かつ $\Delta S > 0$ のときである.

2. 氷の融解のギブズ自由エネルギー変化 ΔG は 1 気圧, 25 °C で

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 7.0 - 298 \times 26/1000 \\ &= -0.75(\text{kJ mol}^{-1}) < 0\end{aligned}$$

と負になることより、氷の融解は自発的に起こる.

3. アンモニアの生成反応は



であり、そのギブズ自由エネルギー変化 ΔG は

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta H - T\Delta S \\ &= (-46.11) - 298.2 \times (192.5 - 0.5 \times 191.6 - 1.5 \times 130.7)/1000 \\ &= -16.48(\text{kJ mol}^{-1})\end{aligned}$$

と求まる.

4. $\Delta_r G^\circ = \{(-394.4) + 2 \times (-237.1)\} - (-197.3)$

$$= -671.3(\text{kJ mol}^{-1})$$

5. a. 誤. $G = H - TS$ より、 G は温度 T に対して直線的に変化し、その勾配はエントロピーを示す. 化学ポテンシャルは 1 モル当たりのギブズ自由エネルギーに対応するので、化学ポテンシャルも温度 T に対して直線的に変化し、その勾配はエントロピーを示す.

b. 正

c. 誤. 凝固点 T_f 以下では、液相は自発的に固相に変化する.

d. 正

6. a. 誤. ギブズ自由エネルギー G は、エンタルピー H , エントロピー S , 温度 T を用いて、 $G = H - TS$ で定義され、温度に依存する.

b. 正

- c. 誤. 反応が起こるか起こらないかは反応のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の符号で決まり, 温度に依存する項は $-T\Delta S$ である. 低温 (T が小さい) ときに自発的に起こる (ΔG が負である) が, 高温 (T が大きい) ときに自発的に起こらない (ΔG が正である) 反応では ΔH と ΔS の両方とも負である.
- d. 正
- e. 正. 平衡状態では各成分のギブズ自由エネルギーは等しい.
7. a. 正
- b. 誤. 反応は化学ポテンシャルが減少する方向に自発的に進行する.
- c. 正
- d. 正
- e. 誤. 過冷却状態は準安定な相であり, 刺激や時間が経つと安定な固相へと転移する (p. 89 参照). 自然に変化する場合, 化学ポテンシャルは減少するので, 水の化学ポテンシャルは氷の化学ポテンシャルより大きい.

6章

1. a. 正
- b. 正
- c. 正
- d. 誤. 吸熱反応 ($\Delta_r H^\circ > 0$) では, 温度を上げると, 平衡は反応系から生成系のほうにずれ, 平衡定数は大きくなる.
2. $\Delta_r G^\circ (1) + \Delta_r G^\circ (2) < 0$ の場合, 両方の反応が進む.
3. $K_p = (2.0 \times 0.75) / (2.0 \times 0.25)^2$
 $= 1.5 / (0.50)^2$
 $= 6.0 (\text{atm}^{-1})$

7章

1. a. 誤. 蒸気圧降下により, 純溶媒に不揮発性物質を溶解すると, その溶液の蒸気圧は純溶媒の蒸気圧よりも低くなる.
- b. 正
- c. 正
- d. 正
2. a. 正
- b. 誤. ギブズの相律より, $F(\text{自由度}) = C(\text{成分の数}) - P(\text{相の数}) + 2$ の関係が成り立っている. 純水するとき $C = 1$ であり, 三重点の T 点では三つの相が同時に存在するので, $C = 3$ である. よって, $F = 1 - 3 + 2 = 0$ となる.
- c. 正. p. 91 式 (7.14) 参照.

- d. 正. TC 曲線上の点で温度一定のまま圧力を上げると液相に移る.
- e. 正
3. a. 誤. 図の点線で示されている線が理想溶液の蒸気圧曲線に対応する. 実際のアセトン-クロロホルム系の蒸気圧曲線は実線のようになり, 点線からずれるため, 混合溶液は全組成において理想溶液ではない.
- b. 正. 蒸気圧曲線が理想気体の蒸気圧曲線より低い圧力を示すとき, 異種分子間で引力が働き, 活量係数は 1 より小さくなる. 反対に, 異種分子間で斥力が働くと, 活量係数は 1 より大きくなる.
- c. 正
- d. 誤. ヘンリーの法則が成り立つのは, 希薄溶液の溶質の蒸気圧に対してである. よって, ヘンリーの法則が成り立つ領域は, 図の B と C である.
4. b. X は共沸点 X_p より純 B 寄りにあるため, 液相から加熱すると, 最初に沸騰しはじめる気体の成分は X_n となる. この気体を冷却させて液化した溶液を再び加熱すると, X_n と液相線との交わりの点で沸騰し, その成分は X_n よりさらに純 B 寄りなる. この操作を繰り返すことにより, 最終的に純 B の成分の蒸気が得られる.
5. c. p. 100 参照.
6. a. (b. 点 n をとおる垂線と曲線 CD との交点でベンゾフェノンとジフェニルアミンの分子化合物が析出し始める. c. 点 p の組成の溶液を冷却していくと最初にベンゾフェノンとジフェニルアミンの分子化合物が析出し始める. d. 点 E で生ずる結晶はベンゾフェノンとジフェニルアミンの分子化合物とジフェニルアミンの共融混合物である. e. 点 D で得られる結晶の融点は点 D の温度である.)
7. a. 正
- b. 誤. ルシャトリエの法則より, 高温で 1 相になる系では, 一般的に混合熱は吸熱である.
- c. 誤. w_F は温度 T_1 におけるフェノールに対する水の飽和溶解状態に対応する. 水に対するフェノールの飽和溶解度は w_E である.
- d. 誤. てこの規則より, 重量比 w_E/w_F は L_2/L_1 である.

8章

1. CaCl_2 の分子量は $111 (= 147 - 18 \times 2)$ なので,
- $$1 \text{ w/v\%CaCl}_2 = 1 \text{ g CaCl}_2/100 \text{ mL} = 10 \text{ g CaCl}_2/\text{L} = 10/111 \text{ mol/L}$$
- $$= 90.1 \text{ mmol/L} = 180.2 \text{ mEq/L}$$
2. $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 73.89$ における Li^+ の 1 Eq/L は
- $$1 \text{ Eq/L} = 73.89/2 \text{ g/L} = 36.945 \text{ g/L}$$
- よって $0.4 \text{ mEq/L} = 0.4 \times 36.945 \text{ mg/L} = 14.778 \text{ mg/L}$
- $$1.0 \text{ mEq/L} = 1 \times 36.945 \text{ mg/L} = 36.945 \text{ mg/L}$$
3. 図(a)より, $[\text{A}] = S_0$, $[\text{AB}] = S_A - S_0$, $[\text{B}] = 1(\text{mol/L}) - (S_A - S_0)$

$$K = \frac{S_A - S_0}{S_0[1 - (S_A - S_0)]} = \frac{\text{勾配}}{S_0(1 - \text{勾配})}$$

$$\text{ただし 勾配} = \frac{(S_A - S_0)}{1}$$

$$\text{図(b) より } K = \frac{0.2/0.3}{0.15(1 - 0.2/0.3)} = 13.3(\text{mol/L})^{-1}$$

4. 弱酸性の場合、式(8.9)より

$$\text{pH} - \text{p}K_a = 1 \text{ の場合 } \text{イオン型} / \text{分子型} = 10 \quad (\text{分子型の存在\%は} 9\%)$$

$$\text{pH} - \text{p}K_a = -1 \text{ の場合 } \text{イオン型} / \text{分子型} = 1/10 \quad (\text{分子型の存在\%は} 91\%)$$

弱塩基性の場合、式(8.17)より

$$\text{pH} - \text{p}K_a = 1 \text{ の場合 } \text{イオン型} / \text{分子型} = 1/10 \quad (\text{分子型の存在\%は} 91\%)$$

$$\text{pH} - \text{p}K_a = -1 \text{ の場合 } \text{イオン型} / \text{分子型} = 10/1 \quad (\text{分子型の存在\%は} 9\%)$$

5. 式(8.6)より

a. $S = S_0(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})$ $\text{pH} = 4$ では $S = 2S_0$ $\text{pH} = 1$ では $S = S_0(1 + 10^{-3}) = S_0$
したがって、2倍

b. $\text{p}K_b = 5$ の塩基性医薬品の $\text{p}K_a = 14 - 5 = 9$

式(8.14)より

$$S = S_0(1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a) = S_0(1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}) \quad \text{pH} = 9 \text{ では } S = 2S_0$$

$$\text{pH} = 12 \text{ では } S = S_0(1 + 10^{-3}) = S_0$$

したがって、2倍

6. a. 図 8.2 より、この酸性医薬品の溶解度は $\text{pH} = 2$ 以下で 0.010 mol/L であることから、

$$S_0 = 0.010, \text{ 式(8.6)より}$$

$$S = S_0(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})0.02 = 0.010(1 + 10^{5 - \text{p}K_a}) \text{ より, } \text{p}K_a = 5$$

b. 式(8.8)より

$$\frac{\text{イオン型}}{\text{分子型}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-5}}{10^{-6}} = 10$$

7. 式(8.26)より、図 1(a)および図 2(b)が描ける。アレニウス型の反応速度と温度の場合でも同様に描ける。

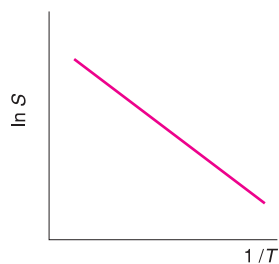


図 1

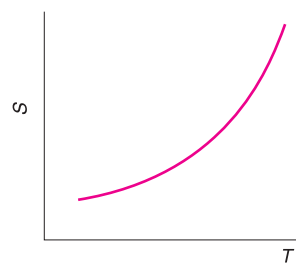


図 2

8. 式(8.32)より

$$\ln(x_A)_{飽和} = -\frac{4610 \text{ cal mol}^{-1}}{1987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298.2} - \frac{1}{353.2} \right) \text{ K}^{-1} = -1.212$$

$$x_A = 0.297$$

9. 式を変形して $\frac{dC}{(C_s - C)} = kSdt$, これを積分すると, $\ln(C_s - C) = -kSt + \ln C_s$

$$\text{したがって, } \ln\left(\frac{C_s}{C_s - C}\right) = kSt \quad (1) \quad \text{したがって } C = 1/2 C_s \text{ の場合, } t = \frac{\ln 2}{kS}$$

* 径時的に溶質の濃度 C を測定して, 時間 t に対して $\ln[C_s/(C_s - C)]$ をプロットすれば原点をとる直線が得られ, その傾斜から見掛けの溶解速度定数(1)を求めることができる.

* 式(1)における溶解度 S と時間 t の関係は図 8.7(p. 120)に示されている.

9章

1. 溶媒 1000 g に溶質 10 g を溶かしたことになる. 物質の分子量を M とすると, その質量モル濃度 m は

$$m = 10/M$$

蒸気圧降下 ΔP は式(9.10)より

$$(760 - 759.6) \text{ mmHg} = 760 \text{ mmHg} \cdot \frac{10/M}{1000} \cdot 18$$

$$M = 342$$

2. まずはじめにベンゼンとトルエンは理想溶液をつくることはよく知られている.

a. いま A をベンゼン, B をトルエンで表すと式(9.6)より

$$P_A = 0.3 \times 74.7 \text{ mmHg}$$

$$P_B = (1 - 0.3) \times 22.3 \text{ mmHg}$$

$$\text{よって } P = P_A + P_B = 38.0 \text{ mmHg}$$

b. 式(9.12)より

$$x_A^g/0.3 = 74.7/38.0$$

$$x_A^g = 0.59$$

3. ショ糖の分子量を M とすると, 1 g のショ糖が 99 g の水に溶けている(1w/w%)ので, その質量モル濃度 m は $99 : 1/M = 1000 : m$ で与えられる.

$$M = 1000/99m$$

式(9.30)より

$$523/760 \text{ atm} = m \times 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273 + 14) \text{ K}$$

$$M = 345.4 \text{ g/mol}$$

4. a. 式(9.2)より

$$2.374\text{ }^{\circ}\text{C} = 14.4\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ kg mol}^{-1} \times \frac{2.58\text{ g} \times 10}{M} \text{ mol kg}^{-1}$$

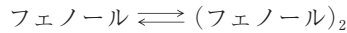
$$M = 156.5\text{ g/mol}$$

b. 式(9.32)および式(9.35)より

$$2.374\text{ }^{\circ}\text{C} = 1/P \times 14.4\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ kg mol}^{-1} \times (2.58\text{ g} \times 10)/94 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$P = 1.66$$

フェノールはプロモホルム中で2分子会合するので、会合している割合を α で表すと、
全体のモル数は、下式より



$$1 - \alpha \qquad \qquad \alpha/2$$

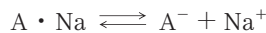
$$(1 - \alpha) + \alpha/2 = 1 - \alpha/2 \text{ より}$$

$$94/(1 - \alpha/2) = 156.5$$

$$\alpha = 0.80$$

すなわち、分子の8割が2分子会合している。

5. 医薬品Aは一塩基性のナトリウム塩なので



$$1 - 0.9 \quad 0.9 \quad 0.9$$

式(9.36)の*i*は*i* = (1 - 0.9) + 0.9 + 0.9 = 1.9

したがって、式(9.32)より 0.52 = 1.9 × 1.86 × *m*

質量モル濃度 *m* = 0.147, したがって濃度(g/100 mL) = 0.147 × 186 × 1/10 = 2.74

6. 式(9.37)より 100 mL 溶液中で加えるべき塩化ナトリウムを *x* とすると

$$0.52 = 3 \times 0.139 + 0.578x$$

$$x = 0.1782$$

よって、500 mL 中では 0.1782 × 5 = 0.891 g

7. リン酸二水素ナトリウム(2水和物)0.77 gは無水物にして 0.77 × [120/(120 + 18 × 2)] = 0.59 g, その食塩価は 0.46 × 0.59 = 0.27

リン酸一水素ナトリウム(12水和物)0.71 gは無水物にして 0.71 × [142/(142 + 18 × 12)] = 0.28 g, その食塩価は 0.53 × 0.28 = 0.14

式(9.39)より *x* = 0.9 - 0.27 - 0.14 = 0.49 g

8. ベンゼンの分子量モル分率 $x_A = (1000/78.11)/(1000/78.11 + 9/128.2) = 0.9946$

ナフタレンの分子量モル分率 $x_B = 1 - x_A = 0.0054$

a. 式(9.7) $P_A = P_A^\circ \cdot x_A$ より, $P_A = 1\text{ atm} \times 0.9946 = 0.9946\text{ atm}$

b. 式(9.17)から溶液の沸点はベンゼンの沸点 80.0 °C より ΔT だけ高い。

ナフタレンの重量モル濃度 *m* は, $m = 9/128.2 = 0.07\text{ mol}$

ベンゼン 1 g 当たりの蒸発熱(蒸発エンタルピー) L_v は

$$L_v = 30.76\text{ kJ}/78.11 = 0.3938\text{ kJ}$$

$$\Delta T_b = RT_b^2 m / 1000 L_v$$

$$= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 80.0)^2 \text{ K}^2 \times 0.07 \text{ mol} / (1000 \times 393.8 \text{ J}) = 0.149 \text{ K}$$

よって、溶液の沸点は $80.0 + 0.149 = 80.149 \text{ }^\circ\text{C}$

c. 式(9.19)より

$$\Delta T_f = RT_f^2 m / 1000 \Delta_{\text{mel}} H$$

ベンゼン 1 g 当たりの融解熱(融解エンタルピー) $\Delta_{\text{mel}} H$ は

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mel}} H &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 5.42)^2 \text{ K}^2 \times 0.07 \text{ mol} / [1000 \times (5.42 - 5.07) \text{ K}] \\ &= 97.84 \text{ J} \end{aligned}$$

ベンゼンのモル融解熱(融解エンタルピー)は $97.56 \times 78.11 = 7.6 \text{ kJ}$

9. 式(9.30)より

$$m = \Pi / RT = 7.7 \text{ atm} / (0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 310 \text{ K}) = 0.303 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \text{ より } \Delta T_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1} \times 0.303 \text{ mol L}^{-1} = 0.564 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \text{ より } \Delta T_b = 0.52 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1} \times 0.303 \text{ mol L}^{-1} = 0.158 \text{ }^\circ\text{C}$$

(水の密度は1とすると $1 \text{ kg} = 1 \text{ L}$ となる)

10. 式(9.4)より $c = \Pi / (R \cdot T) = 0.47 \text{ atm} / (0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K})$

$$= 0.0192 \text{ mol L}^{-1}$$

a. この溶液のモル分率 x_B は $x_B = 0.0192 / (1000/18 + 0.0192) = 0.000346$

$$\text{式(9.1)より } P = P_A^\circ \cdot x_A = P_A^\circ (1 - x_B) = 0.031 \text{ atm} \times (1 - 0.000346) = 0.03099 \text{ atm}$$

b. 式(9.2)より $\Delta T_f = K_f \cdot m$ より $\Delta T_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1} \times 0.0192 \text{ mol L}^{-1} = 0.0357 \text{ }^\circ\text{C}$

凝固点は $-0.0357 \text{ }^\circ\text{C}$

c. 式(9.3)より $\Delta T_b = 0.52 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1} \times 0.0192 \text{ mol L}^{-1} = 0.00998 \text{ }^\circ\text{C}$

沸点は $100.01 \text{ }^\circ\text{C}$

10章

1. a. 正

b. 正

c. 粉末 X線回折法では分子の完全な構造を決定できない。

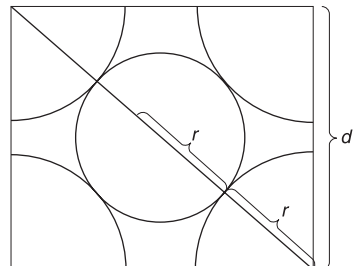
d. 正

e. 温度差を測定するのは、DTA である。DSC は熱量を測定。

2. c. 多形の測定は、固体状態で測定できる方法を用いる。

液体状態で測定する方法は用いることができない。

3. 面心立方格子では、単位格子の頂点にある原子は8個の単位格子と共有しており、面に位置する原子は、二つの単位格子と共有している。よって、一つの単位格子には4個の原子が含まれている。単位格子一辺の長さを d 、原子の半径を r とすると、



$$\{(d^3 - 4 \times 4\pi r^3/3)/d^3\} \times 100$$

を求めればよい。図より $d = 2\sqrt{2} r$ の関係を上式に代入すると、

$$\{(d^3 - 4 \times 4\pi r^3/3)/d^3\} \times 100 = \left(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right) \times 100 = 25.98 = 26\%$$

4. 単位格子の体積は $(4.12 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ である。単位格子中には1個のセシウムイオンと1個の塩化物イオンが含まれることから、塩化セシウム1個の質量は、
 $3.98 \text{ g/cm}^3 \times (4.12 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 2.79 \times 10^{-26} \text{ g}$ となる。よって、アボガドロ定数は、
 $168 / (2.79 \times 10^{-26}) = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
5. 隣合う面からの回折なので $2d \sin \theta = n\lambda$ の式で $n = 1$ となる。よって、
 $d = \lambda / 2 \sin \theta = (154 \times 10^{-12}) / 2 \sin 15.9 = 2.81 \times 10^{-10} \text{ m}$

11章

- 誤、「小さい」は「大きい」が正答。
 - 誤、「増大する」は「減少する」が正答。
 - 正
 - 誤、表面張力の屈折点より臨界ミセル濃度が求まる。
 - 誤、「小さい」は「大きい」が正答。
- 式(11.4)より液面の高さ $h = 2\gamma/r\rho g$ にそれぞれ値を代入すると 14.9 cm となる。
- ステアリン酸の滴下量を $m(\text{g})$ 、分子量を M 、アボガドロ数を N_A とすると、単分子膜を形成したステアリン酸の分子数は mN_A/M である。ステアリン酸1分子の断面積を A とすると $S = (mN_A/M)A$ である。それぞれの値を代入すると $S = 92.6 \text{ m}^2$ となる。
- 誤、有機溶媒中では逆ミセルを形成する。
 - 誤、水との水素結合が切れて会合するため。
 - 正
 - 誤、「低くなる」は「高くなる」が正答。
 - 正
- 図 11.6 のとおりである。

12章

- 式(12.3)より $\Delta P = P(\text{内圧}) - P(\text{外圧}) = 2\gamma/r$ にそれぞれの値を代入すると $P(\text{内圧}) = 2.0 \text{ atm}$ となる。
- 式(12.18)にそれぞれの値を代入すると比表面積は $42.9 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。
- 式(12.17)にそれぞれの値を代入すると、 $K = 0.125 \text{ Pa}^{-1}$ および $x^\infty = 12 \text{ mL}$ が求まる。したがって、 $8 \times 10^5 \text{ Pa}$ での吸着量は 6.0 mL になる。また、飽和吸着量は試料 2 g に対して 12 mL であるから 6 mL/g となる。
- 式(12.19)に代入すると吸着量は 24 mL となる。

5. ギブズの吸着等温式は式(12.9)で与えられる。また、
 $\Gamma > 0$ の場合は正吸着で、 $d\gamma/dc < 0$ となり、界面活性物質の水溶液が示す。
 $\Gamma < 0$ の場合は負吸着で、 $d\gamma/dc > 0$ となり、電解質水溶液が示す。

13章

- 誤、ブラウン運動は溶媒分子がコロイド粒子に衝突して起こる。
 - 誤、不安定になる。
 - 正
 - 誤、「少量」は「多量」が正答。
- 誤、移動しない。
 - 誤、用いられる。
 - 誤、形に依存する。
 - 誤、依存する。
- 銀コロイド粒子の半径を r 、密度を ρ とすると、銀コロイド粒子 1 個の質量は $4\pi r^3 \rho / 3$ 、すなわち 4.40×10^{-20} g となる。その逆数より個数は 2.27×10^{19} 個となる。
 - それぞれの値を代入すると 2.83×10^{10} 倍となる。

14章

- 粘度は Pa s あるいは mPa s である。動粘度は $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ あるいは $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ である。
固有粘度は mLg^{-1} である。
- 粘度の SI 単位は $\text{Pa s} = \text{N m}^{-2} \text{s} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ である。密度の SI 単位は kg m^{-3} である。単位を合わせて計算すると動粘度は $1.004 \times 10^{-6} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ となる。
- 多くのコロイド粒子は形が非球形であるため。
- 粘度式対数の対数を取って計算する。値を代入すると分子量は 7.2×10^4 となる。
- 高分子 1 の固有粘度を $[\eta]_1$ 、濃度を c_1 とし、高分子 2 の固有粘度を $[\eta]_2$ 、濃度を c_2 とすると、見掛けの固有粘度は重量平均で与えられるので、見掛けの固有粘度 $[\eta]$ は $[\eta](c_1 + c_2) = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2$ となる。

15章

- 誤、動粘度である。
 - 正
 - 誤、「非ニュートン液体」は「ニュートン液体」が正答。
 - 誤、「回転粘度計」は「毛細管粘度計」が正答。
 - 正
- 液体の粘度 η は、 K を粘度計の装置定数、 ρ を密度、 t を流下時間とすると、 $\eta = K\rho t$ である。
この式に水およびベンゼンの値を代入すると、73.3 秒となる。

3. a. 正
 b. 正
 c. 誤, 「増大」は「減少」が正答.
 d. 誤, 「減少」は「増加」が正答.
 e. 誤, 降伏値が存在する.
4. a. ダイラタント流動
 b. 擬塑性流動
 c. 準粘性流動
 d. 塑性流動
 e. ダイラタント流動

16章

1. 式(16.11) $\overline{x^2} = 2Dt$ より,
 a. $t = (10^{-6})^2 / (2 \times 0.57 \times 10^{-9}) = 8.8 \times 10^{-4} \text{ s}$
 b. $t = (10^{-3})^2 / (2 \times 0.57 \times 10^{-9}) = 880 \text{ s}$
 移動に必要な時間は移動距離の二乗に比例するため, 距離が長くなると移動時間が非常に大きくなる.
2. 式(16.6) $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$ より, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ を用いて

$$a = 1.38 \times 10^{-23} \times 298 / (6\pi \times 1 \times 10^{-3} \times 0.46 \times 10^{-9}) = 4.7 \times 10^{-10} \text{ m} = 4.7 \text{ \AA}$$
3. 式(16.11) $\overline{x^2} = 2Dt$ より, $2 \mu\text{m}$ の細胞内を移動するのに必要な時間は

$$t = (2 \times 10^{-6})^2 / (2 \times 0.10 \times 10^{-9}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ s} = 2.0 \text{ ms}$$

 一方, 1 cm 移動する平均時間は

$$t = (10^{-2})^2 / (2 \times 0.10 \times 10^{-9}) = 5.0 \times 10^5 \text{ s} = 5.8 \text{ days}$$

 細胞の大きさ(μm オーダー)程度の短い距離であれば, タンパク質は拡散によって ms オーダーで移動できる. したがって生体は, 細胞内での信号伝達や代謝反応などの物質の輸送に対して拡散を利用している. しかし拡散は, 比較的長い距離の輸送には効率的な方法ではないことがわかる.
4. a. 正
 b. 正
 c. 誤: 一定の距離を落下するのに必要な時間(沈降速度の逆数)は, 粒子径の二乗に反比例する.
 d. 正
5. a. 正
 b. 正: フィックの第二法則 $\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$ において, 位置 x での濃度勾配 $\frac{\partial c}{\partial x}$ が一定であ

れば $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$ となり、濃度の時間変化 $\frac{\partial c}{\partial t}$ は 0 である。

c. 誤： $\frac{dM}{Sdt} = D \frac{C_2 - C_3}{h} = DK \frac{C_1 - C_4}{h}$ である。

d. 正：高濃度側に比べて低濃度側の溶質濃度が 0 とみなせる条件をシンク条件という。このとき、式(16.21)は $J \doteq DK \frac{C_1}{L} \doteq P C_1$ となり、流束は高濃度側の濃度に比例する。

17 章

1. 式(17.24) $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$ において、

時間 t の間に A と B が x だけ反応し、生成物 P が x 生成したとすると

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

とおける。ただし、 $[A]_0$ 、 $[B]_0$ は A、B の初濃度である。

変数を分離して $\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$

変形すると $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{dx}{[A]_0 - x} - \frac{dx}{[B]_0 - x} \right) = k dt$

両辺を積分して、 $t = 0$ のとき $x = 0$ を用いると

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

となり

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{[B]_0([A]_0 - x)} = kt$$

が得られる。

2. $k = 4.2 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$

3. a. 正：図 17.7 から明らかなように、半減期までの残存濃度は 2 次 < 1 次 < 0 次の順となる。

b. 正：0 次反応では、残存濃度は直線的に減少する。

c. 正：1 次反応では、残存濃度は半減期ごとに 1/2 となる。

d. 正

4. a. 誤：薬物濃度の対数と時間とが直線関係にあるので、分解は 1 次反応である。

b. 誤：まずグラフより速度定数 k を求める。直線の勾配が $-0.1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ であることから、

$$k = 2.303 \times 0.1 = 0.2303 \text{ (h}^{-1}\text{)}. \text{ したがって半減期は, } 0.693/0.2303 \doteq 3 \text{ (h)}$$

c. 誤

- d. 正：20 時間後の残存濃度を求めると、 $\log \frac{C}{C_0} = -\frac{k}{2.303}t = -\frac{0.2303}{2.303} \times 20 = -2$ より
 $C = C_0/100$ となり、初濃度 C_0 の 1% となることがわかる。すなわち、99% が分解されると予想される。
5. $[A]_0$ と v_0 との関係式 $\ln v_0 = \ln k + n \ln [A]_0$ より、 $\ln [A]_0$ と $\ln v_0$ との直線の傾きから $n = 2$ が、 y 切片より $k = 7.1 \times 10^3$ が求まる。したがって反応速度式は $v = 7.1 \times 10^3 \cdot [A]_0^2$ となる。この式に各初濃度の値を代入して、初速度の値を確認してみよ。
6. 擬 0 次反応の式 (17.10) から、見掛けの 0 次反応の反応速度定数 k_{obs} を求めると

$$k_{\text{obs}} = 0.05(\text{h}^{-1}) \times 10(\text{mg mL}^{-1}) = 0.5(\text{mg mL}^{-1} \text{h}^{-1})$$
である。200 mg/5 mL = 40 mg mL⁻¹ の薬物濃度の懸濁液が、分解して飽和濃度 10 mg mL⁻¹ に達するには、40 - 10 = 30 mg mL⁻¹ の薬物が 0 次反応で分解する時間を求めればよいから $30(\text{mg mL}^{-1})/0.5(\text{mg mL}^{-1} \text{h}^{-1}) = 60 \text{ h}$
7. 3 年後に初濃度の 90% となるには、式 (17.14) より

$$\ln 0.9 c_0 = -k \times 3 + \ln c_0 \rightarrow k = 0.035 \text{ l}(\text{year}^{-1})$$
したがって、半減期は $0.693/0.035 \text{ l} = 19.7 \text{ 年}$ 以上であればよい。
8. a. 正：図 17.10(c) のグラフにおいて、反応 B → C の速度が反応 A → B の速度に比べて遅い場合、B の濃度が A の濃度よりも大きくなる。
b. 誤：図 17.10(a) からわかるように、平衡状態では P の濃度と Q の濃度の比が等しくなる。
c. 誤：多段階反応全体の反応速度は、最も速度の遅い素反応によって支配される。この最も遅い反応段階を律速段階という。
d. 誤：素反応の反応速度は、活性化エネルギーのほかに温度と頻度因子の関数でもある (18 章のアレニウスの式参照)。
9. ラインウィーバー-バークの式より、グラフ y 切片が $1/V_{\text{max}}$ 、傾きが K_m/V_{max} にそれぞれ等しい。 y 切片より $V_{\text{max}} = 1/2 = 0.5(\mu\text{mol min}^{-1})$ 、傾きより $K_m = 1.0 \times V_{\text{max}} = 0.5(\text{mmol L}^{-1})$

18 章

1. a. 誤：図 18.11 に示したように、右上がりの曲線である。
b. 正
c. 正：17 章表 17.1 にあるように、0 ~ 2 次反応のいずれにおいても半減期と速度定数とは反比例の関係にあるため、半減期の温度依存性から活性化エネルギーを求めることができる (章末問題 2 参照)。
d. 誤：活性化エネルギーが同じであれば、2 種類の化合物のアレニウスプロットは平行な直線となり、高温でより安定な化合物は低温でも安定である。
e. 正
2. a. 13 °C ($1/T = 3.5 \times 10^{-3}$) と 30 °C ($1/T = 3.3 \times 10^{-3}$) のときの半減期の値をグラフから求

めると、 $13\text{ }^\circ\text{C} : t_{1/2} = 10^3$, $30\text{ }^\circ\text{C} : t_{1/2} = 10^2$ である。1次反応では、反応速度定数 = $0.693/t_{1/2}$ であるから、半減期が1/10になれば反応速度は10倍となる。

b. 式(18.4)に、 $k_2/k_1 = 10$, $1/T_1 = 3.5 \times 10^{-3}$, $1/T_2 = 3.3 \times 10^{-3}$,

$R = 1.987(\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ を代入すると、 $E_a = 23 \text{ kcal mol}^{-1}$ が求まる。

3. 酵素反応は、生体内で起こる触媒反応である。酵素の本体はタンパク質であり、生体中の環境で高い活性をもつ特徴がある。酵素分子は、活性部位にうまくあてはまる構造をもつ基質のみの反応を促進するため、基質に対する高い特異性を示す。一般に、温度やpHといった環境の変化によってタンパク質はコンホメーション変化を起こし、活性部位の構造が変化することで酵素活性が失われてしまう。したがって、酵素反応速度の温度依存性はアレニウス型に従わず、図18.1(c)のように至適温度が存在する。

4. $k = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-]$ は、水のイオン積 K_w を用いて $k = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ として表される。薬物が最も安定なpH領域は、 k の $[\text{H}^+]$ に対する変化率が0、すなわち $dk/d[\text{H}^+] = 0$ となる領域である。したがって、

$$\frac{dk}{d[\text{H}^+]} = k_{\text{H}^+} - k_{\text{OH}^-} \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} = 0 \rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}^-} K_w}{k_{\text{H}^+}}} = 10^{-6}$$

よって、 $\text{pH} = 6$

5. 衝突理論による頻度因子の表現式(18.19)と、遷移状態理論による頻度因子の表現式(18.27)との比較から、 $A = PZ_{\text{AB}} = \frac{e k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ が得られる。この式は、立体因子 P が活性化エントロピー ΔS^\ddagger で記述できることを示している。反応物が単純な分子の場合、活性錯合体生成に伴うエントロピー変化は小さく、 $\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ すなわち P は1に近い値となる。しかし、複雑な分子が反応系に含まれている場合、 ΔS^\ddagger は正か負の大きな値をとることになり、 P の値は1から大きくずれることになる。

6. アレニウスプロットより $E_a = 13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

式(18.26)より $\Delta H^\ddagger = E_a - RT = 13.4 - 8.31 \times 10^{-3} \times 307 = 10.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

式(18.22), (18.23)より

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= -RT \ln \frac{k h}{k_B T} = -8.31 \times 307 \ln(2.71 \times 10^{-9} \times 6.626 \times 10^{-34} / 1.38 \times 10^{-23} \times 307) \\ &= 19.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger) / T = (10.8 \times 10^3 - 19.8 \times 10^3) / 307 = -29.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger は、式(18.25)を変形した $\ln(k/T)$ と $1/T$ との直線グラフ(アイリングプロットという)からも求めることができる。各自考えてみよ。