

# 正誤表 + $\alpha$

2024年5月2日

初版以前

これは、初版に対する正誤表です。

正誤表 1-1

修正番号	頁	行・見出し番号	誤（修正箇所）	正（修正・加筆方法）
1	30	10	… の次元 $1/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ を …	… の単位 $1/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ を …
2	60	(3.46) 式	$\cdots + \sum \mu n_i^\sigma$	$\cdots + \sum \mu_i n_i^\sigma$
3	60	(3.47) 式	$\cdots + \sum \mu dc_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu$	$\cdots + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i$
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				

ここからは誤りではなく，補足です。

p11 (私事ですが) 我が家は埼玉県のかなり外れの方にあり，豊かな自然環境に恵まれています。このことが幸いして，夏には毎晩「ヤモリ」が我が家を訪れ，玄関灯にあつまる虫を捕食しています。ii ページに写真を載せたヤモリは我が家にきたヤモリです。毎晩会うのが楽しみです。



これがきっかけで，本書の表紙にはヤモリの線画を載せていただきました。編集局の吉田拓歩さんとデザイナーの方の努力の結晶です。「基礎」のロゴも含めて私としては大変気に入っています。いかがでしょうか。

テキスト

図2.3の説明で、広義の吸着には「結晶成長」も含まれることに少しだけ触れました。具体的には、

- もし、表面に吸着する原子が表面を構成する原子と同種原子である場合、吸着原子は表面の一部になる。これは結晶成長にほかならない。本書では、表面に吸着した原子が表面を構成する原子と異なった場合についてだけを扱う。

とだけ述べ、脚注で、

- 結晶成長も界面現象であるから界面化学の守備範囲であるが、結晶成長は単独の確立した一分野であるから、これについては他の成書を参照せよ。

と補足しました。これはまったく正しく、結晶成長に関して説明し尽くすことはできませんが、ここでほんの少しだけ説明をします。

テキスト

図2.1の左に描かれた固体表面が成長することを考えます。この結晶成長面に次々と原子が積み重ねられて結晶が成長していく過程は、Kossel 機構に従うと考えられています。Kossel 機構とは、成長面に付着した原子が表面拡散によってキンクやステップに到達し、結晶相に組み込まれることによって結晶が成長する機構です。この場合、キンクとステップが前進するように結晶の成長が起きます。やがて下のテラスは覆い尽くされ、さらに結晶が成長し続けるためには、原子が新たなテラスに付着する必要があります。しかし、この最後の段階（原子が新たなテラスに付着する段階）が非常に遅いことは明らかでしょう。すなわち、この段階が律速となります。Kossel 機構は結晶構造に何の乱れも無い、理想的な結晶（完全結晶）であることを前提に考えられています。

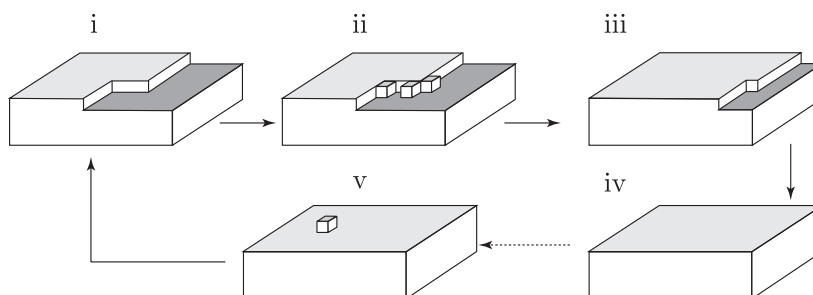


図1 Kossel 機構：Kossel 機構では完全結晶が成長するが、iv→v の過程が律速段階となる。

テキスト

次に、図2.1の右に描かれた固体表面が成長することを考えます。らせん転移のあるような準完全結晶で見られる結晶成長は Frank 機構によります。らせん転移のある準完全結晶に原子が付着して、表面拡散によりステップ部分で結晶相に取り込まれるようすを図2に示しました。この場合、Kossel 機構で見られたようなステップが消滅する瞬間はなく、螺旋状のテラスが観察されます。どうしてこうなるか、想像してみましょう。

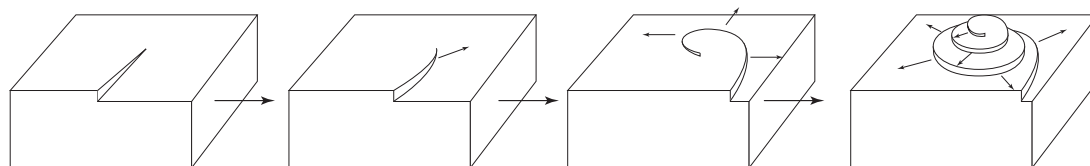


図2 Frank 機構

ところで、[http://www7b.biglobe.ne.jp/~sazaki/Web\\_pages/In\\_situ\\_observations.html](http://www7b.biglobe.ne.jp/~sazaki/Web_pages/In_situ_observations.html)で、下の美しい写真が紹介されています。このようなテラスが結晶に観察されたら、その結晶は Frank 機構によって成長したと考えられます。



図3 S. Amelinckx がカーボランダム結晶 (0001) 表面上で、単位格子高さ (1.51 nm) のらせん成長ステップを観察し、Frank 機構が正しいことを証明した。S. Amelinckx, *Nature*, 167 (1951) 939.

Kossel 機構は 1930 年頃に Kossel<sup>\*1</sup>により提案され、1950 年代に Burton<sup>\*2</sup>, Cabrera<sup>\*3</sup>, Frank<sup>\*4</sup>によって詳細に検討されました。そのため、Kossel 機構と Frank 機構の考え方を合わせて BCF (Burton–Cabrera–Frank) 理論ということがあります。

ところで、結晶はふつう多面体の外形をもちます。これは、結晶が原子・分子を構造単位とする格子構造を持つことに由来します。一言で結晶の形といっても、平衡形と成長形とを区別する必要があります。というのは、平衡形がそれぞれの結晶面の表面エネルギーの差異によって決まるのに対し、成長形はそれぞれの結晶面の成長速度の差異によって決まるからです。また、平衡形と成長形は必ずしも一致はせず、成長形は平衡形と違って環境に敏感であることが知られています。というのも、結晶の成長の速さは関係する結晶面によって決まり、結晶面のなす角が鈍角である場合、成長速度の遅い面ほど最終的に生き残ることが知られています (図4参照)。一方、結晶の平衡形では Wulff<sup>\*5</sup>の定理が成り立つことが知られています。これがどのような定理なのかは各自で調べてみてください。

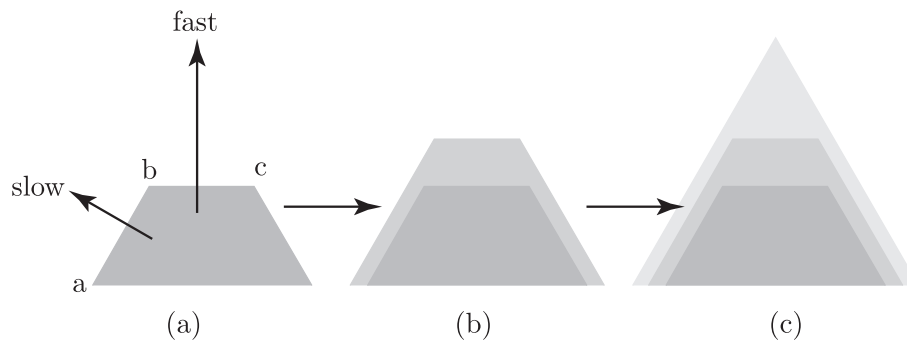


図4 結晶成長：成長速度の遅い面ほど最終的に生き残ります。面 a – b の成長速度は遅く、面 b – c の成長速度が速い場合は、面 b – c は最終的な結晶には残りません。すなわち、結晶の形は平衡論ではなく速度論的に決定されます。

\*1 Walther Kossel (1888–1956)

\*2 W.K. Burton (生没年不詳)

\*3 Nicolás Cabrera (1913–1989)

\*4 Frederick Charles Frank (1911–1998)

\*5 Georg Wulff (or Georgy Wulff or Yuri Viktorovich Vulf) (1863–1925)

p36

液膜実験 (図3.5) では、(a) ではなく (a)' ができる説明として、

- 「すべての骨格を端面とする」という条件のもとで面積が最小となる液膜の形が (a)' なのである。とだけ述べて、計算を示していません。ここでは、この計算を示します。

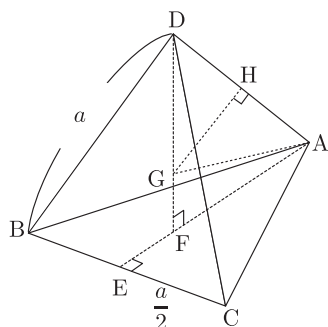


図5 正四面体

正四面体 ABCD を考えます。点 E は頂点 A から辺 BC へ下ろした垂線です。まず、 $\triangle ABC$  に注目します。EC =  $a/2$  なので、 $\triangle ACE$  に三平方の定理を使えば、AE は、

$$\begin{aligned} AE &= \sqrt{AC^2 - CE^2} \\ &= \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{aligned}$$

と計算されます。ただちに、 $\triangle ABC$  の面積が、

$$\begin{aligned} S_{\triangle ABC} &= \frac{BC \times AE}{2} \\ &= \frac{1}{2} \times a \times \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \end{aligned}$$

と計算されます。正四面体の面積はこれの 4 倍です。ただし、裏面まで考えれば 8 倍なので、正四面体の表裏の面積  $S$  は次のように計算されます。

$$S = 8 \times \frac{\sqrt{3}}{4}a^2 = 2\sqrt{3}a^2$$

次に、実際にできる液膜の面積を求めます。ここで、正四面体の高さを求めます。頂点 D から底面に垂線をおろし、この点を F とします。点 F は  $\triangle ABC$  の重心であり、AF : FE = 2 : 1 となります\*6。すなわち、

$$\begin{aligned} AF &= \frac{2}{3} \times AE \\ &= \frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{a}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

となります。次に  $\triangle ADF$  で三平方の定理を使えば、正四面体の高さ DF が、

$$\begin{aligned} DF &= \sqrt{AD^2 - AF^2} \\ &= \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\frac{2}{3}}a \end{aligned}$$

と計算されます。次に、点 G を正四面体の体心とすると、DG : GF = 3 : 1 なので\*7、

$$\begin{aligned} DG &= \frac{3}{4} \times DF \\ &= \frac{3}{4} \times \sqrt{\frac{2}{3}}a = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}a \end{aligned}$$

となります。 $\triangle DGH$  で三平方の定理を使えば、

$$\begin{aligned} GH &= \sqrt{DG^2 - DH^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}a\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{1}{2\sqrt{2}}a \end{aligned}$$

となります。これから、 $\triangle ADG$  の面積が次のように求まります。

$$\begin{aligned} S_{\triangle ADG} &= \frac{AD \times GH}{2} \\ &= \frac{1}{2} \times a \times \frac{1}{2\sqrt{2}}a = \frac{1}{4\sqrt{2}}a^2 \end{aligned}$$

これは液膜片面分の面積だから、6 枚できる液膜の表裏全ての面積  $S_{\text{液膜}}$  は、

$$\begin{aligned} S_{\text{液膜}} &= S_{\triangle ADG} \times 6 \times 2 \\ &= \frac{3}{\sqrt{2}}a^2 \end{aligned}$$

となります。以上から、正四面体の表裏の面積  $S$  に対する液膜の面積  $S_{\text{液膜}}$  の割合は、以下のように計算されます。

$$\frac{S_{\text{液膜}}}{S} = \frac{3a^2/\sqrt{2}}{2\sqrt{3}a^2} = 0.6123$$

\*6 「重心が中線を 2:1 で分割する」ことの証明は省略します (なつかしい「中点連結定理」を用います)。

\*7 これも証明は省略します。正四面体では、垂心 (各頂点から対面へ下ろした垂線の交点)、外心 (外接円の中心)、重心が一致するので垂線は重心を通ります。これより「四面体 ABCD の頂点 A から底面に引いた垂線 AF はこの四面体の外接球の中心 (重心でもある) によって 3:1 に分けられる」ことを証明できます。

p44

テキスト  
脚注24では、

- 任意の曲面は、その曲面上で直交する2つの曲線を円弧とする2つの曲率半径  $r_{\text{ext.1}}$ ,  $r_{\text{ext.2}}$  で表すことができ、この場合は (3.23) 式の  $\Delta P$  は  $\Delta P = \gamma(1/r_{\text{ext.1}} + 1/r_{\text{ext.2}})$  と書ける。

と述べ、少し複雑な曲面として、馬の鞍（サドル）の形を例に挙げました。しかし、「馬の鞍」をみたことのない読者もいるようです。そこで、簡単な図を準備しました。

(a)



(b)

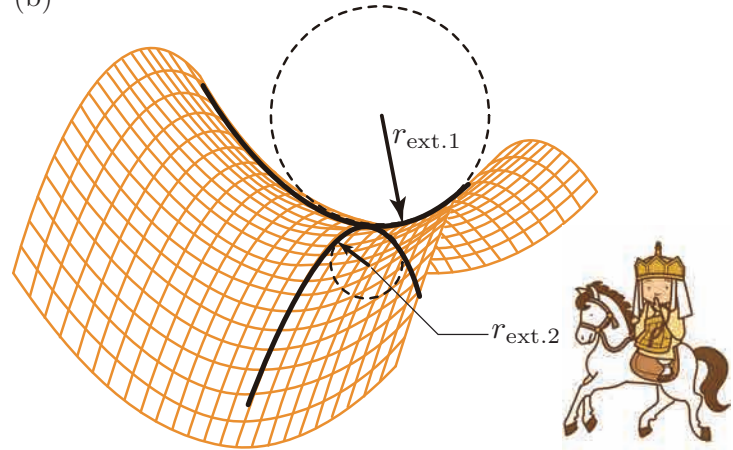


図6 馬の鞍 (a) 馬の鞍の写真 (出典: Pacalla <https://pacalla.com/article/article-1412/>), (b) 馬の鞍 (の一部分) は直交する2つの曲線で記述される

図を見ていただければ、理解していただけると思いますが、ほんの少しだけ補足説明します。図6(a)は乗馬するとき馬の背に乗せる鞍<sup>くら</sup>の写真です。鞍の下面は馬の背に沿うようなカーブをしており、上面は人間の股に沿うようなカーブをしています。馬の背に沿うカーブの曲率半径を  $r_{\text{ext.2}}$ 、人間の股に沿うカーブの曲率半径を  $r_{\text{ext.1}}$  として描いた曲面が図6(b)です（三蔵法師はオマケです）。なお、馬の鞍の写真は Pacalla さまのホームページより、許可を得て転載しています。

p95

テキスト  
脚注\*11と脚注\*12で、Cassie と Baxter を紹介していますが、生没年を示していません（示していません）。この二人は、どうやら民間企業の研究者のようで、私の検索能力では個人に関する情報を探すことができませんでした。ただし、Cassie に関しては、「Wool Industries Research Association in UK」の所属でのペーパーを見つけることができました（例えば、<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-9112/5/49/002>）。

p72 <sup>テキスト</sup> 表4.2は初期拡張係数が負、ゼロ、正の物質を選んであり、物質の選定が素晴らしいものですが、これのオリジナルは参考文献 [1] にあります。数値をそのまま転載したものが次の表です。

液体 B	$S_{AB} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB})$	水面上での挙動
<i>n</i> -ヘキサデカン	$72.8 - (30.0 + 52.1) = -9.3$	水面上では広がらない
<i>n</i> -オクタン	$72.8 - (21.8 + 50.8) = 0.2$	純水面上でちょうど広がる
<i>n</i> -オクタノール	$72.8 - (27.5 + 8.5) = 36.8$	多少汚染があっても広がる

<sup>テキスト</sup> 表4.2ともっとも異なる点は、*n*-ヘキサデカンの表面張力の値です。*n*-ヘキサデカンの表面張力  $\gamma_B$  を 30.0 mN/m とし、水面上の初期拡張係数  $S_{AB}$  を計算しています。一方、表4.1 (69 頁) <sup>テキスト</sup> においてヘキサデカンの凝集仕事  $\ddot{W}_c$  を 54.9 mN/m と示しました。凝集仕事は表面張力の 2 倍なので\*8、ヘキサデカンの表面張力はこれの半分 27.4 mN/m と判断できます。表4.1は参考文献 [5] <sup>テキスト</sup> からの転載です。すなわち、参考文献 [1] と [5] では、ヘキサデカンの表面張力に 2.6 mN/m の違いがあります。つまり、上記参考文献 [1] のオリジナルの表と表4.1 (69 頁) <sup>テキスト</sup> にある数値は、完全には整合しないことになります\*9。そこで、表4.1の数値を用いて参考文献 [1] のオリジナルの表を書き換えたものが、表4.2 <sup>テキスト</sup> です。表4.2を以下に示します。

液体 B	$S_{AB} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB})$	水面上での挙動
<i>n</i> -ヘキサデカン	$72.8 - (27.4 + 53.2) = -7.8$	水面上では広がらない
<i>n</i> -オクタン	$72.8 - (21.6 + 51.1) = 0.1$	純水面上でちょうど広がる
<i>n</i> -オクタノール	$72.8 - (27.5 + 7.9) = 37.4$	多少汚染があっても広がる

もちろん、初期拡張係数は負、ゼロ、正のままで論旨は変わりません。ところで、(4.10)式 <sup>テキスト</sup> で示したように、初期拡張係数は凝集仕事と付着仕事から直接計算することもできます。

液体 B	$S_{AB} = \ddot{W}_a^{AB} - \ddot{W}_c^B$	水面上での挙動
<i>n</i> -ヘキサデカン	$47.1 - 54.9 = -7.8$	水面上では広がらない
<i>n</i> -オクタン	$43.3 - 43.2 = 0.1$	純水面上でちょうど広がる
<i>n</i> -オクタノール	$92.4 - 55.0 = 37.4$	多少汚染があっても広がる

もちろん、結果は同じになります。

**注意** この例でもわかるように、教科書に載っている物性値はあくまで目安と認識するのが良く、正確な物性値を知りたい場合は、化学便覧などのようなデータブックを参照してください。

\*8 <sup>テキスト</sup> (4.5)式を参照せよ。

\*9 <sup>テキスト</sup> ところで、参考文献 [1] と [5] の出版年を見てみると、次のとおりです。

参考文献 [1] 発行年 1983 (ただし、データの一次情報は 1963 年出版の書籍となっている)

参考文献 [5] 発行年 2001

<sup>テキスト</sup> 表4.1に転載した参考文献 [5] のデータの一次情報が得られなかったため明確な判断は難しいですが、出版年だけを比較しても参考文献 [5] の方が近年の報告値であると判断して間違いなさそうです。よって、ヘキサデカンの表面張力は 27.5 mN/m と認識するのが良いと考えられます。

**全般** 本書では、本文中で物理量を記号で記す場合、物理量の単位を、物理量の記号に続けて亀甲括弧で囲み、**物理量〔単位〕**と表記しています（ $Z$  [a] という記述で、物理量  $Z$  の単位が a であることを示します）。たとえば、演習問題 1（16 頁）に、

- Langmuir プロットにより単分子層容量  $N_S$  [mmol/g] を求めなさい

と書かれています。しかし、物理量の次元は、その定義に沿って論理的に考えればおのずと定まります。まして、本書では SI 単位を推奨していますので、この流れで単位はひとつに定まります。ですから、

- Langmuir プロットにより単分子層容量  $N_S$  を求めなさい

で十分といえます。ただし、わかりやすさという観点からは、前者に軍配が上がると考え、物理量〔単位〕の表記を用いました。

表中の表頭・表側においても同じ表記法を用いました。これについては、さらに議論の余地があります。このために、まずはグラフ（プロット）の軸表記について説明します。

図 2.15（24 頁）を例に説明します。縦軸には吸着量をとりたいのですが、このために縦軸は等間隔に目盛りを切り、0~60 の数値を振っています。そもそも、物理量は数値と単位の積『数値 × 単位』で定義されるので、「吸着量」という物理量も  $10 \mu\text{mol/g}$  とか  $41 \mu\text{mol/g}$  のように表されます。一方、縦軸に振られた 0~60 はただの数値です。そこで、物理量の定義である『物理量 = 数値 × 単位』に戻って考えると、この定義式は『数値 = 物理量/単位』と書き換えることができます。ですから、縦軸に振られた数値を説明するには、『物理量/単位』を用いるのが合理的と考えられます。そこで、図 2.15 の縦軸には、『 $N_A/\mu\text{mol/g}$ 』と書くべきと判断できます。ただし、「割る」を意味するスラッシュが 2 つ続くと見にくいので、『 $N_A/\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 』もしくは『 $N_A/(\mu\text{mol/g})$ 』を用いるのがよりよいと考えられます。本書では、前者の記法で統一しています。

ここで、表中の表頭・表側における記法に戻りますが、たとえば表 2.2（25 頁）を見てください。表側には  $N_A$  [ $\mu\text{mol/g}$ ] と書かれています。これにつづくカラムには 0, 26.8, 32.2, ... と数値が続くことを考えれば、グラフの軸表記と同じく  $N_A/\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  と書くのが正しく首尾一貫しています。これを  $N_A$  [ $\mu\text{mol/g}$ ] と書いているのは、やはりただの見やすさを優先した結果です。

くりかえしになりますが、物理量の単位を、物理量の記号に続けて亀甲括弧で囲み、物理量〔単位〕とする記法は本書に限った記法であることを注意しておきます。高等学校の教科書も同様の記法を用いることが多いため、大学 1~2 年生には違和感のない記法であると思われませんが、本来の物理学・化学には必要のない記法です。というのも、（これもやはり繰返しになりますが）物理量の次元は、その定義に沿って論理的に考えればおのずと定まるものであるし、本書では SI 単位を推奨しているので、この流れで単位はひとつに定まるからです。

また、理論式（文字式）に数値を代入する計算過程では、『物理量 = 数値 × 単位』に準拠して単位付きで丁寧に記すのが正しい記法です。たとえば、解答 3（30 頁）に、

$$Z_w = \frac{101325}{(2\pi \times 4.8 \times 10^{-26} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298)^{1/2}} = 2.9 \times 10^{27} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

と書かれています、

$$Z_w = \frac{101325 \text{ Pa}}{(2\pi \times 4.8 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K})^{1/2}} = 2.9 \times 10^{27} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

と書くほうがより丁寧に正しい記法です。先に示した式は、あくまで略記法によるものです。本書で



は誤解の恐れがないときは、紙幅の関係などから略記法を用いた箇所も多いです。しかし、略記法を用いるか否かの判断が統一されているとは言い難いので、略記している箇所を次に一覧としました（赤字は省略した単位です）。

16 頁 … 単分子層容量は  $N_S = 1/(0.204 \text{ g/mmol}) = 4.9 \text{ mmol/g}$  と求まる。

30 頁 … 空気分子のモル質量  $M_w$  [kg/mol] と質量  $m$  [kg/mol] は次式のように計算できる。

$$M_w = \left( 28.0 \text{ g/mol} \times \frac{4}{5} + 32.0 \text{ g/mol} \times \frac{1}{5} \right) \times 10^{-3} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$m = \frac{28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6.02 \times 10^{23} / \text{mol}} = 4.8 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

以上で、(2.46) 式に代入する値は …

$$Z_w = \frac{101325 \text{ Pa}}{(2\pi \times 4.8 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K})^{1/2}} = 2.9 \times 10^{27} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

45 頁  $p = p^* \times 1.001 = 31.67 \text{ Pa} \times 10^2 \times 1.001 = 3170 \text{ Pa}$

127 頁 (7.8) 式より、ポリスチレンラテックス粒子の水中における粘性抵抗  $\mu$  を求めると、

$$\mu = 6\pi \times (1.0023 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}) \times (1 \times 10^{-6} \text{ m}) \simeq 6\pi \times 10^{-9} \text{ kg/s}$$

となる。一方、質量  $m$  は、

$$m = \frac{4}{3}\pi \times (1 \times 10^{-6} \text{ m})^3 \times 1.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 1.4\pi \times 10^{-15} \text{ kg}$$

137 頁 まずはイオン強度を求める。  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1.00 \text{ mol/m}^3$  であるから、

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} \left[ \underbrace{1.00 \text{ mol/m}^3 \times (+1)^2}_{\text{Na}^+} + \underbrace{1.00 \text{ mol/m}^3 \times (-1)^2}_{\text{Cl}^-} \right] = 1.00 \text{ mol/m}^3$$

と計算される。これを諸定数とともに (8.15) 式に代入する。

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \sqrt{I}}$$

$$= \sqrt{\frac{2 \times (9.65 \times 10^4 \text{ C/mol})^2}{8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \times 80.4 \times 8.31 \text{ J/(mol/K)} \times 300 \text{ K}}} \times \sqrt{1.00 \text{ mol/m}^3}$$

$$= 1.02 \times 10^8 / \text{m}$$

以上より、…

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{1.02 \times 10^8 (\text{m/mol})^{1/2} \times \sqrt{10^3 I_{[\text{mol/L}]}}} = \frac{0.31}{\sqrt{I_{[\text{mol/L}]}}} \text{ nm}$$

144 頁 … の両辺の逆数をとって、 $\kappa = 3.2 \times 10^9 \times \sqrt{I_{[\text{mol/L}]}} / \text{m}$  と書き直す。NaCl 水溶液のような 1-1 対称型電解質水溶液はモル濃度とイオン強度が等しいので、 $I_{[\text{mol/L}]}$  は  $C_{[\text{mol/L}]}$  で書き直せる。そこで、 $\kappa a = 3.2 \times 10^9 \times \sqrt{C_{[\text{mol/L}]}} / \text{m} \times 1.00 \times 10^{-8} \text{ m} < 0.1$  とおけばよい。これよりただちに、 $C_{[\text{mol/L}]} < (0.1/32)^2 \text{ mol/L} = 9.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  を得る。