「反応速度論」レポート課題 No. 1

33417334 otori 334

提出日：2020 年 2 月 26 日

1. 完全気体を仮定して，300 K における単原子分子の平均の並進運動エネルギー $\left(\frac{1}{2}mc^2\right)$ を求めよ．ただし，m は気体分子 1 個の質量，c^2 は平均 2 乗速さである．
並進運動エネルギーは $\frac{3}{2}kT$ で表せるから

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}mc^2 &= \frac{3}{2}kT \\ &= \frac{3}{2}\cdot 1.38\times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 300\,\mathrm{K} \\ &= 6.21\times 10^{-21}\,\mathrm{J}\end{aligned}$$

2. 速さに関する Maxwell 分布関数 $f(v)$ を用いて，以下の問に答えよ．
Maxwell 分布関数は

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

1. $f(v)$ を用いて，根平均 2 乗速さ c，平均の速さ $\bar{c}$，最確の速さ c^* を与える式を導け．

最確の速さ c^* は Maxwell 分布関数の極大値で示されるから条件は

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v} = 0$$

計算すると

$$\begin{aligned}f'(v) &= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{2v\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) + v^2\left(-\frac{Mv}{2RT}\right)\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)\right\} \\ &= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2v - \frac{Mv^3}{2RT}\right)\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)\end{aligned}$$

条件より

$$\begin{aligned}0 &= \left(2c^* - \frac{Mc^{*3}}{2RT}\right) \\ c^* &= \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

平均の速さ $\overline{c}$ は

$$
\begin{aligned}
\overline{c} &= \int_0^{\infty} v f(v)\,\mathrm{d}v \\
&= 4\pi\Big(\frac{M}{2\pi RT}\Big)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\Big(-\frac{Mv^2}{2RT}\Big)\,\mathrm{d}v \\
&= 4\pi\Big(\frac{M}{2\pi RT}\Big)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2}\Big(\frac{M}{2RT}\Big)^{-2} \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \Big(\frac{M}{2RT}\Big)^{-\frac{1}{2}} \\
&= \Big(\frac{8RT}{\pi M}\Big)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}
$$

平均 2 乗速さ c^2 は

$$
\begin{aligned}
c^2 &= \int_0^{\infty} v^2 f(v)\,\mathrm{d}v \\
&= 4\pi\Big(\frac{M}{2\pi RT}\Big)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 \exp\Big(-\frac{Mv^2}{2RT}\Big)\,\mathrm{d}v \\
&= 4\pi\Big(\frac{M}{2\pi RT}\Big)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{3}{8}\Big(\frac{M}{2RT}\Big)^{-\frac{5}{2}} \\
&= \frac{3}{2}\Big(\frac{M}{2RT}\Big)^{-1}
\end{aligned}
$$

よって根平均 2 乗速さ c は

$$
c = \Big(\frac{3RT}{M}\Big)^{\frac{1}{2}}
$$

2. 298 K における He 分子 (モル質量 $4.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$) の根平均 2 乗速さ c, 平均の速さ $\overline{c}$, 最確の速さ c^* を求めよ.

$$
\begin{aligned}
c &= \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\frac{3 \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}{4.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&\approx 1362.8\,\mathrm{m\,s^{-1}} \\
\bar{c} &= \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\frac{8 \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}{\pi \cdot 4.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&\approx 1256\,\mathrm{m\,s^{-1}} \\
c^* &= \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\frac{2 \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}{4.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right)^{\frac{1}{2}} \\
&\approx 1113\,\mathrm{m\,s^{-1}}
\end{aligned}
$$

3. 298 K における He 分子が根平均 2 乗速さ c から $\pm 4.0\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ の範囲にある確率はいくらか．その速度範囲で $f(v)$ が一定であると近似して求めよ．

$$
\begin{aligned}
f(v)\mathrm{d}v &= 4\pi\left(\frac{4.0 \times 10^{3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}{2\pi \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot c^2 \cdot \exp\left(-\frac{4.0 \times 10^{3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}} \cdot c^2}{2 \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}\right) \cdot \{10 - (-10)\} \\
&= 1.36 \times 10^{-2} \\
&= 1.36\% \\
&\approx 1\%
\end{aligned}
$$

3. 1 atm，298 K において，1 個の N_2 分子 (分子直径 0.37 nm，モル質量 $28\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$) の衝突頻度 z および衝突密度 Z_{AA} はいくらか．また，平均自由行程 λ の値も計算せよ．ただし，$1\,\mathrm{atm} = 1.01 \times 10^5\,\mathrm{Pa} = 1.01 \times 10^5\,\mathrm{J\,m^{-3}}$ である．
衝突頻度 z は

$$
\begin{aligned}
z &= \sqrt{2}\,\bar{c} \cdot \pi d^2 \frac{NP}{KT} \\
&= \sqrt{2} \cdot \left(\frac{8 \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}{\pi \cdot 28 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \pi \cdot (0.37 \times 10^{-9}\,\mathrm{m})^2 \cdot \frac{1 \cdot 1.01 \times 10^{5}\,\mathrm{J\,m^{-3}}}{1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}} \\
&= 7.09 \times 10^{9}\,\mathrm{s^{-1}} \\
&\approx 7.1 \times 10^{9}\,\mathrm{s^{-1}}
\end{aligned}
$$

衝突密度 Z_{AA} は

$$
\begin{aligned}
Z_{\mathrm{AA}} &= \frac{\sqrt{2}\,\bar{c}}{2}\cdot\pi d^2\Big(\frac{P}{KT}\Big)^2 \\
&= \Big(\frac{8\cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\cdot 298\,\mathrm{K}}{2\pi\cdot 28\times10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\Big)^{\frac{1}{2}}\cdot\pi\cdot(0.37\times10^{-9}\,\mathrm{m})^2\cdot\Big(\frac{1\cdot 1.01\times10^{5}\,\mathrm{J\,m^{-3}}}{1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 298\,\mathrm{K}}\Big)^2 \\
&= 8.71\times10^{34}\,\mathrm{s^{-1}\,m^3} \\
&\approx 8.7\times10^{34}\,\mathrm{s^{-1}\,m^3}
\end{aligned}
$$

平均自由行程 λ は

$$
\begin{aligned}
\lambda &= \frac{\bar{c}}{z} = \frac{KT}{\sqrt{2}\rho P} \\
&= \frac{1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 298\,\mathrm{K}}{\sqrt{2}\pi\cdot(0.37\times10^{-9}\,\mathrm{m})^2\cdot 1.01\times10^{5}\,\mathrm{J\,m^{-3}}} \\
&= 6.69\times10^{-8}\,\mathrm{m} \\
&\approx 6.7\times10^{-8}\,\mathrm{m}
\end{aligned}
$$

4. 300 K において，N_2 分子の平均自由行程が分子直径の 10 倍になるときの圧力 (単位:atm) を求めよ．
   条件

$$
\lambda = \frac{KT}{\sqrt{2}\rho P} = 10d
$$

   P は

$$
\begin{aligned}
P &= \frac{KT}{10\sqrt{2}\pi d^3} \\
&= \frac{1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\times 300\,\mathrm{K}}{10\sqrt{2}\pi(0.37\times10^{-9}\,\mathrm{m})^3} \\
&= 1.84\times10^{6}\,\mathrm{J\,m^{-3}} \\
&= 1.84\times10^{6}\,\mathrm{Pa} \\
&= 18.2\,\mathrm{atm}
\end{aligned}
$$

5. 300 K において，1.0 atm の空気中で O_2 分子 (分子直径 0.357 nm，モル質量 $32\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$) と N_2 分子 (分子直径 0.37 nm，モル質量 $28\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$) の衝突密度を計算せよ．

$$
\begin{aligned}
Z_{\mathrm{AB}} &= \pi d^2 \bar{c} \Big(\frac{N_{\mathrm{O_2}}}{V}\Big) \cdot \Big(\frac{N_{\mathrm{N_2}}}{V}\Big) \\
&= \pi \Big(\frac{0.357 + 0.37}{2}\,\mathrm{nm}\Big)^2 \cdot \Big\{\frac{8 \cdot (28+32) \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}} \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 300\,\mathrm{K}}{\pi \cdot 28 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}} \cdot 32 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}\Big\}^{\frac{1}{2}} \\
&\qquad \cdot \frac{21}{100} \cdot \frac{78}{100} \Big(\frac{1.01 \times 10^5\,\mathrm{J\,m^{-3}}}{1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}}\Big)^2 \\
&= 3.438 \times 10^{37}\,\mathrm{s^{-1}\,m^{-3}} \\
&\approx 3.4 \times 10^{37}\,\mathrm{s^{-1}\,m^{-3}}
\end{aligned}
$$

6. 気体分子と壁との衝突に関する以下の問に答えよ．

   1. Maxwell-Boltzmann 分布関数 $f(v_{\mathrm{x}})$ を用いて，1 個の質量が m_{a} の気体分子と面積 A の壁との単位時間あたりの衝突数を表す式を導け．
      求める衝突数 z は

$$
\begin{aligned}
z &= \mathcal{N} \cdot A \cdot \overline{v_x} \\
&= \frac{N}{V} \cdot A \int_0^\infty v_x f(v)\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{N}{V} \cdot A \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2KT}{m} \\
&= \frac{NA}{V} \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}}
\end{aligned}
$$

   2. 秤量した資料を半径 r の円形小孔のある容器内で温度 $T(\mathrm{K})$ に加熱したとき，時間 Δt の間の重量減少は Δm であった．試料の蒸気圧 p を求める式を導け．

$$
\Delta m = \frac{PA_0}{(2\pi mKT)} \cdot m \cdot \Delta t
$$

より

$$
P = \frac{\Delta m}{r^2 \Delta t} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}
$$

   3. 1000 °C において半径 0.50 mm の小孔からの Ge(モル質量 $72.6\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$) の重量損失が 2 時間で 4.3×10^{-2} mg であった． 1000 °C での Ge の蒸気圧を求めよ．

$$
\begin{aligned}
P &= \frac{4.3 \times 10^{-2} \times 10^{-6}\,\mathrm{kg}}{(0.5 \times 10^{-3}\,\mathrm{m})^2 \cdot 7200\,\mathrm{s}} \sqrt{\frac{2 \cdot 8.31\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 1273\,\mathrm{K}}{\pi \cdot 72.6 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}} \\
&= 7.27 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-2}} \\
&= 7.27 \times 10^{-3}\,\mathrm{Pa} = 7.20 \times 10^{-8}\,\mathrm{atm}
\end{aligned}
$$

4. 1 個の質量が m_{a} の気体分子が小孔から流出する場合，初圧 p_0 の容器内の圧力変化を時間の関数として表せ．

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(\frac{nRT}{V})}{\mathrm{d}t} = \frac{RT}{V}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \frac{RT}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}(N/N_{\mathrm{A}})}{\mathrm{d}t} = \frac{RT}{N_{\mathrm{A}}V}\cdot\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{KT}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$$

ここで

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -Z_{\mathrm{W}}\cdot A_0 = \frac{-P\cdot A_0}{(2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}}$$

よって

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{KT}{V}\cdot\frac{-P\cdot A_0}{(2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\begin{aligned}\int\frac{1}{P}\,\mathrm{d}P &= -\int\Big(\frac{KT}{2\pi m}\Big)^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{A_0}{V}\,\mathrm{d}t\\ \ln P &= -\Big(\frac{KT}{2\pi m}\Big)^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{A_0}{V}\cdot t + C\\ P &= \exp C\cdot\exp\Big\{-\Big(\frac{KT}{2\pi m}\Big)^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{A_0}{V}\cdot t\Big\}\end{aligned}$$

ただし $t=0$ のとき $P=P_0$，$\exp C = P_0$

5. 内容積 $3.0\,\mathrm{m}^3$ の宇宙船に隕石が衝突して半径 $0.1\,\mathrm{mm}$ の穴が開いた．宇宙船の中の最初の酸素圧力が $0.8\,\mathrm{atm}$ で，温度が $298\,\mathrm{K}$ であったとすると，酸素圧力が $0.7\,\mathrm{atm}$ まで下がるのにどれだけの時間がかかるか．

7. Ar と Ne の混合気体 (圧力比で 1:6) が小孔を通って流出するとき，最初にでてくる気体の混合比 (圧力比) はいくらか，求めよ．

$$\frac{Z_{\mathrm{W}}(\mathrm{Ar})\times A_0}{Z_{\mathrm{W}}(\mathrm{Ne})\times A_0} = \frac{P(\mathrm{Ar})}{P(\mathrm{Ne})}\cdot\frac{1/\sqrt{m_{\mathrm{Ar}}}}{1/\sqrt{m_{\mathrm{Ne}}}} = \frac{P(\mathrm{Ar})}{P(\mathrm{Ne})}\cdot\frac{\sqrt{m_{\mathrm{Ne}}}}{\sqrt{m_{\mathrm{Ar}}}} = \frac{1}{6}\cdot\frac{\sqrt{20.18}}{\sqrt{39.95}} = 0.1184 \approx \frac{1}{8.44}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{Ar}:\mathrm{Ne} &= 1:8.44\\ &= 1:8.4\end{aligned}$$

8. $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ におけるアルゴン (分子量:39.95，衝突断面積:$0.36\,\mathrm{nm}^2$) について，$1.00\,\mathrm{atm}$ での拡散係数を計算せよ．また，ある管の中に $0.10\,\mathrm{atm\,cm}^{-1}$ の圧力勾配ができているとき，拡散による

アルゴンの流束はいくらか求めよ．ただし，アルゴンは完全気体として取り扱うものとする．

拡散係数 D は

$$\begin{aligned}
D &= \frac{1}{3}\lambda\bar{c} \\
&= \frac{1}{3}\cdot\frac{KT}{\sqrt{2}\rho P}\cdot\sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \\
&= \frac{1}{3}\cdot\sqrt{\frac{\left(1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}\cdot 298\,\mathrm{K}\right)^3}{2\cdot\pi\cdot 39.95\,\mathrm{g\,mol^{-1}}}}\cdot\frac{1}{0.36\times10^{-18}\,\mathrm{m^2}\cdot 1\,\mathrm{atm}} \\
&= 1.541\times10^{-4}\,\mathrm{J^{-\frac{3}{2}}\,m^{-2}\,atm^{-1}} \\
&= 1.53\times10^{-19}\,\mathrm{m\,s^{-1}}
\end{aligned}$$

流束 J は

$$\begin{aligned}
J &= -D\cdot\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}}{\mathrm{d}Z} \\
\mathcal{N} &= \frac{n\cdot N_\mathrm{A}}{V} \\
&= \frac{n\cdot N_\mathrm{A}}{\frac{nRT}{P}} \\
&= \frac{P}{KT} \\
\text{よって}\qquad \frac{\mathrm{d}\mathcal{N}}{\mathrm{d}Z} &= \frac{1}{KT}\cdot\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}Z} \\
\text{ここで}\qquad \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}Z} &= 0.1\,\mathrm{atm\,cm^{-1}}\ \text{より} \\
J = -D\cdot\frac{1}{KT}\cdot\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}Z} &= 2.6\times10^{21}\,\mathrm{m^{-2}\,s^{-1}}
\end{aligned}$$