第５章　問題解答

５－１　ドリル問題

１．

N_A=6.02214×10^{23} mol^{-1}、T=373 K、p=1.01325×10^5 Pa、R= $N_A k$=8.31447 J K^{-1} mol^{-1} 、M=1.802×10^{-2} kg mol^{-1}、k=1.38065×10^{-23} J K^{-1}、m=2.992×10^{-26} kg

平均速度は、

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\times 8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 373\mathrm{K}}{3.1416\times 1.802\times 10^{-2}\,\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}$$

$$= \left(4.383\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}}\times \mathrm{K}}{\mathrm{kg}}\right)^{1/2} = 6.62\times 10^{2}\,\mathrm{ms^{-1}}$$

２．

式１　$CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + 726kJ$

式２　$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2\times 286kJ$

式３　$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 283kJ$

式２+式３－式１より

$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l) + 129kJ$　　(答)　発熱反応

３．

プロパンの燃焼熱は、2220kJ の発熱反応である。プロパンの生成熱を求めよ。

式１　$C_3H_8(g) + 7O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) + 2220kJ$

式２　$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2\times 286kJ$

式３　C(黒鉛) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 394kJ$

(式２)×２＋(式３)×３－(式１)より

$3C$(黒鉛) + $4H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g) + 106kJ$

４．

酸素の衝突断面積 σ =0.40nm^2

N_A=6.02214×10^{23} mol^{-1}　T=303 K、p=1.01325×10^5 Pa

k=1.38065×10^{-23} J K^{-1}、m=5.3×10^{-26} kg、

R=$N_A k$=8.31447 J K^{-1} mol^{-1}、M=$N_A m$=3.2×10^{-2} kg mol^{-1}

酸素の平均速度：

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\times 8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 307\mathrm{K}}{\pi\times\left(3.2\times 10^{-2}\mathrm{kgmol^{-1}}\right)}\right)^{1/2}$$

$$= \left(2.03\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}mol^{-1}}\times \mathrm{K}}{\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2} = 4.5\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}$$

酸素の根平均二乗速度：

$$v=\left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 307\mathrm{K}}{3.2\times 10^{-2}\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}$$

$$=\left(2.39\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}mol^{-1}\times K}}{\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}=4.9\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}$$

酸素の衝突頻度、

$$z=\frac{\sqrt{2}N_{A}\sigma\bar{v}p}{RT}$$

$$=\frac{\sqrt{2}\times(6.022\times 10^{23}\mathrm{mol^{-1}})\times(0.40\times 10^{-18}\mathrm{m^{2}})\times\left(4.5\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}\right)\times(1.01325\times 10^{5}\mathrm{Pa})}{\left(8.31447\mathrm{Pa\,m^{3}\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right)\times\left(307\mathrm{K}\right)}$$

$$=6.1\times 10^{9}\mathrm{s^{-1}}$$

酸素の平均自由行程：

$$\lambda=\frac{v}{z}=\frac{4.5\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}}{6.1\times 10^{9}\mathrm{s^{-1}}}=7.4\times 10^{-8}\mathrm{m}=74\mathrm{nm}$$

酸素の壁面との衝突数：

$$Z_{w}=\frac{p\bar{v}}{4kT}=\frac{(1.01325\times 10^{5}\mathrm{Pa})\times\left(4.5\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}\right)}{4\times\left(1.38065\times 10^{-23}\mathrm{JK^{-1}}\right)\times\left(307\mathrm{K}\right)}$$

$$=2.7\times 10^{27}\mathrm{m^{2}s^{-1}}=2.7\times 10^{23}\mathrm{cm^{2}s^{-1}}$$

５．

アルゴンの衝突断面積 σ =0.36nm^2

N_A=6.02214×10^{23} mol^{-1}　　T=288 K、p=10^{-5} Pa

k=1.38065×10^{-23} J K^{-1}、m=6.64×10^{-26} kg、

R=$N_A k$=8.31447 J K^{-1} mol^{-1}、M=$N_A m$=3.995×10^{-2} kg mol^{-1}

平均速度

$$\bar{v}=\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 288\mathrm{K}}{3.1416\times\left(3.995\times 10^{-2}\mathrm{kgmol^{-1}}\right)}\right)^{1/2}$$

$$=\left(1.53\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}mol^{-1}\times K}}{\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}=3.9\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}$$

根平均二乗速度

$$v=\left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 288\mathrm{K}}{3.995\times 10^{-2}\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}$$

$$=\left(1.80\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}mol^{-1}\times K}}{\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}=4.2\times 10^{2}\mathrm{ms^{-1}}$$

衝突頻度 z

$$z = \frac{\sqrt{2}N_A\sigma\bar{v}p}{RT}$$

$$= \frac{\sqrt{2} \times (6.022 \times 10^{23}\mathrm{mol^{-1}}) \times (0.36 \times 10^{-18}\mathrm{m^2}) \times \left(3.9 \times 10^2\mathrm{ms^{-1}}\right) \times (10^{-5}\mathrm{Pa})}{\left(8.31447\mathrm{Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}}\right) \times \left(288\mathrm{K}\right)}$$

$$= 0.50\mathrm{s^{-1}}$$

平均自由行程 λ

$$\lambda = \frac{v}{z} = \frac{3.9 \times 10^2\mathrm{ms^{-1}}}{0.50\mathrm{s^{-1}}} = 7.8 \times 10^2\mathrm{m}$$

衝突総数 Z_w

$$Z_w = \frac{p\bar{v}}{4kT} = \frac{(10^{-5}\mathrm{Pa}) \times \left(3.9 \times 10^2\mathrm{ms^{-1}}\right)}{4 \times \left(1.38065 \times 10^{-23}\mathrm{JK^{-1}}\right) \times \left(288\mathrm{K}\right)}$$

$$= 2.5 \times 10^{17}\mathrm{m^{-2}s^{-1}} = 2.7 \times 10^{13}\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$$

第５章　演習問題

１.

過酸化水素の分解反応は、H_2O_2(l) → H_2O(l) + (1/2)O_2(g)

H_2(g) + O_2(g) → H_2O_2 (l) + 188kJ　　　式１

H_2(g) + 1/2O_2(g) → H_2O(l) + 286kJ　　　式２

式2ー式1より

H_2O_2(l) → H_2O(l) + 1/2O_2(g) + 98kJ　　　（答）　発熱反応

２.

$$\boldsymbol{\lambda = \frac{\bar{C}}{Z} = \frac{\bar{C}}{\sqrt{2}\sigma\bar{C}P\dfrac{1}{kT}} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma\dfrac{NkT}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma L[\mathrm{A}]}}$$

λ ＝2.86×10^{-8}cm＝2.86×10^{-10}m、T＝283K、k＝1.380662(44)×10^{-23} $\mathrm{JK^{-1}}$、

σ ＝0.36$\mathrm{nm^2}$＝3.6×$10^{-19}\mathrm{m^2}$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P}$$

$$\therefore P = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma\lambda} = \frac{1.380662 \times 10^{-23}\mathrm{JK^{-1}} \times 283\mathrm{K}}{\sqrt{2} \times 3.6 \times 10^{-19}\mathrm{m^2} \times 2.86 \times 10^{-10}\mathrm{m}} = 2.68 \times 10^7\,\mathrm{Pa}$$ （答）

３.

ヘリウムの σ ＝0.21$\mathrm{nm^2}$＝ 2.1×10^{-19} $\mathrm{m^2}$

1.0nTorr＝1.0×10^{-9}Torr＝1.0×10^{-9}×1.01325×10^5/760Pa＝1.33×10^{-7}Pa

$$\bar{C}=\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 8.31\,\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 283\,\mathrm{K}}{\P\times 4.003\times 10^{-3}\,\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}=1.2\times 10^{3}\,\mathrm{ms^{-1}}$$

$$\lambda=\frac{\bar{C}}{Z}=\frac{\bar{C}}{\sqrt{2}\sigma\bar{C}P\dfrac{1}{kT}}=\frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P}$$

$$=\frac{1.380662\times 10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}}\times 283\,\mathrm{K}}{\sqrt{2}\times 2.1\times 10^{-19}\,\mathrm{m^{2}}\times 1.33\times 10^{-7}\,\mathrm{Pa}}=9.89\times 10^{4}\,\mathrm{m}$$

$$Z_A=\sqrt{2}\sigma\bar{C}P\frac{1}{kT}=\frac{\sqrt{2}\times 2.1\times 10^{-19}\,\mathrm{m^{2}}\times 1223\,\mathrm{ms^{-1}}\times 1.33\times 10^{-7}\,\mathrm{Pa}}{1.380662\times 10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}}\times 283\,\mathrm{K}}=1.24\times 10^{-2}\text{回}\,\mathrm{s^{-1}}$$

４.

まず平均速度を求める。

$$\bar{c}=\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 1.38065\times 10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}}\times 298\,\mathrm{K}}{3.1416\times 4.651\times 10^{-26}\,\mathrm{kg}}\right)^{1/2}$$

$$=\left(2.253\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}\times K}}{\mathrm{kg}}\right)^{1/2}=4.75\times 10^{2}\,\mathrm{ms^{-1}}$$

$$Zw=\frac{p\bar{c}}{4kT}=\frac{\left(1.01325\times 10^{5}\,\mathrm{Pa}\right)\times(4.75\times 10^{2}\,\mathrm{ms^{-1}})}{4\times(1.38065\times 10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}})\times(298\,\mathrm{K})}$$

$$=2.92\times 10^{27}\,\mathrm{m^{-2}s^{-1}}=2.92\times 10^{23}\,\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$$

2m×1m×0.50mの直方体と仮定して体表面積を計算すると、7m^{2}となる。

よって、1秒間に2.0×10^{28}個の窒素ガス分子が衝突している。

５.

理想気体と仮定して計算する。

二酸化炭素の衝突断面積 σ =0.52nm^{2}

N_A=6.02214×10^{23} mol^{-1}　　T=473 K、p=50 気圧=5.1×10^{6} Pa

k=1.38065×10^{-23} J K^{-1}、m=7.3×10^{-26} kg、

R=$N_A k$=8.31447 J K^{-1} mol^{-1}、M=$N_A m$=4.4×10^{-2} kg mol^{-1}

平均速度

$$\bar{v}=\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 8.31447\,\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 473\,\mathrm{K}}{3.1416\times\left(4.4\times 10^{-2}\,\mathrm{kgmol^{-1}}\right)}\right)^{1/2}$$

$$=\left(2.28\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}mol^{-1}\times K}}{\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}=4.8\times 10^{2}\,\mathrm{ms^{-1}}$$

根平均二乗速度

$$v=\left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times 8.31447\,\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\times 473\,\mathrm{K}}{4.4\times 10^{-2}\,\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}$$

$$=\left(2.68\times 10^{5}\,\frac{\mathrm{kgm^{2}s^{-2}K^{-1}mol^{-1}\times K}}{\mathrm{kgmol^{-1}}}\right)^{1/2}=5.2\times 10^{2}\,\mathrm{ms^{-1}}$$

衝突頻度 z

$$z=\frac{\sqrt{2}N_A\sigma\bar{v}p}{RT}$$
$$=\frac{\sqrt{2}\times(6.022\times10^{23}\mathrm{mol}^{-1})\times(0.52\times10^{-18}\mathrm{m}^2)\times\left(4.8\times10^2\mathrm{ms}^{-1}\right)\times(5.1\times10^6\mathrm{Pa})}{\left(8.31447\mathrm{Pa\,m}^3\,\mathrm{K}^{-1}\,\mathrm{mol}^{-1}\right)\times\left(473\mathrm{K}\right)}$$
$$=2.8\times10^{11}\mathrm{s}^{-1}$$

平均自由行程 λ

$$\lambda=\frac{\bar{v}}{z}=\frac{4.8\times10^2\mathrm{ms}^{-1}}{2.8\times10^{11}\mathrm{s}^{-1}}=1.7\times10^{-9}\mathrm{m}=1.7\mathrm{nm}$$

衝突総数 Z_w

$$Z_w=\frac{p\bar{v}}{4kT}=\frac{(5.1\times10^6\mathrm{Pa})\times\left(4.89\times10^2\mathrm{ms}^{-1}\right)}{4\times\left(1.38065\times10^{-23}\mathrm{JK}^{-1}\right)\times\left(473\mathrm{K}\right)}$$
$$=9.4\times10^{28}\mathrm{m}^{-2}\mathrm{s}^{-1}=9.4\times10^{24}\mathrm{cm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$$

６.

プロパンの生成熱は、106kJ である。

式１　$3C(黒鉛) + 4H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g) + 106kJ$

式２　$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2\times286kJ$

式３　$C(黒鉛) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 394kJ$

(式２)×２＋(式３)×３－(式１)より

$C_3H_8(g) + 7O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) + 2220kJ$

７.

100℃、1.00気圧でのベンゼン(気体)において、1モルの体積は、$V=nRT/P$より、$V=0.0306\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}}$ 、$N_A=6.02214\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$、$T=373$ K、$p=1.00\mathrm{atm}=1.01325\times10^5$ Pa　($k=1.38065\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$、$R=N_Ak=8.31447\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$、ベンゼンの分子量$M=78.1\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$、$m=1.297\times10^{-25}$ kg)より

(1)　平均速度

$$\bar{c}=\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}=\left(\frac{8\times8.31447\mathrm{JK}^{-1}\mathrm{mol}^{-1}\times373\mathrm{K}}{\pi\times\left(78.1\times10^{-3}\mathrm{kgmol}^{-1}\right)}\right)^{1/2}$$
$$=\left(1.011\times10^5\,\frac{\mathrm{kgm}^2\mathrm{s}^{-2}\mathrm{K}^{-1}\mathrm{mol}^{-1}\times\mathrm{K}}{\mathrm{kgmol}^{-1}}\right)^{1/2}$$
$$=\left(1.011\times10^5\mathrm{m}^2\mathrm{s}^2\right)^{1/2}=318\mathrm{ms}^{-1}$$

(2)一分子の衝突回数z

$$z=\sqrt{2}\sigma\bar{c}\frac{N}{V}=7.79\times10^9回\mathrm{s}^{-1}$$
$$\left[=\frac{\sqrt{2}\times\left(0.88\times10^{-18}\mathrm{m}^2\right)\times318\mathrm{ms}^{-1}\times\left(6.02214\times10^{23}\mathrm{mol}^{-1}\right)}{30.6\times10^{-3}\mathrm{m}^3\mathrm{mol}^{-1}}\right]$$
$$=\sqrt{2}\sigma\bar{c}p\frac{1}{kT}=7.79\times10^9回\mathrm{s}^{-1}$$

(3) 平均自由行程 λ

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{318\mathrm{ms^{-1}}}{7.79\times10^{9}\mathrm{s^{-1}}} = 4.08\times10^{-8}\mathrm{m}$$

$$= \frac{RT}{\sqrt{2}N_A\sigma p} = \frac{(8.31447\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})\times 373\mathrm{K}}{\sqrt{2}\times(6.02214\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}})\times(0.88\times10^{-18}\mathrm{m^2})\times(1.01325\times10^{5}\mathrm{Pa})}$$

$$= \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} = \frac{(1.38065\times10^{-23}\mathrm{JK^{-1}})\times 373\mathrm{K}}{\sqrt{2}\times(0.88\times10^{-18}\mathrm{m^2})\times(1.01325\times10^{5}\mathrm{Pa})} = 4.08\times10^{-8}\mathrm{m}$$

(4) 気体中の全分子の間の全衝突頻度 Z_{AA}

$$Z_{AA} = \frac{1}{2}z\frac{N}{V} = \frac{1}{2}\times(7.79\times10^{9}\mathrm{s^{-1}})\times\frac{6.02214\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}}{0.0306\mathrm{m^3mol^{-1}}} = 7.67\times10^{34}\mathrm{m^{-3}s^{-1}}$$

$$Z_{AA} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{2}\sigma\bar{c}\frac{N}{V}\right)\frac{N}{V} = \frac{\sigma\bar{c}}{\sqrt{2}}\left(\frac{N}{V}\right)^2$$

$$= \frac{1}{2}\times\left(\frac{\sqrt{2}\times(0.88\times10^{-18}\mathrm{m^2})\times 318\mathrm{ms^{-1}}\times(6.02214\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}})}{30.6\times10^{-3}\mathrm{m^3mol^{-1}}}\right)\times\frac{6.02214\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}}{0.0306\mathrm{m^3mol^{-1}}}$$

$$= 7.67\times10^{34}\mathrm{m^{-3}s^{-1}}$$

(5) 容器への衝突回数 Z_W

$$Zw = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\frac{N}{V} = \left(\frac{(1.38065\times10^{-23}\mathrm{JK^{-1}})\times 373\mathrm{K}}{2\times\pi\times(1.297\times10^{-25}\mathrm{kg})}\right)^{1/2}\times\frac{6.02214\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}}{0.0306\mathrm{m^3mol^{-1}}}$$

$$= 79.49\times1.968\times10^{25}\mathrm{m^{-3}} = 1.56\times10^{27}\mathrm{m^{-2}s^{-1}}$$

$$Zw = \frac{\bar{c}N}{4V} = \frac{318\mathrm{ms^{-1}}}{4}\times\frac{6.02214\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}}{0.0306\mathrm{m^3mol^{-1}}} = 1.56\times10^{27}\mathrm{m^{-2}s^{-1}}$$

$$Zw = \frac{p\bar{c}}{4kT} = \frac{(1.01325\times10^{5}\mathrm{Pa})\times 318\mathrm{ms^{-1}}}{4\times(1.38065\times10^{-23}\mathrm{JK^{-1}})\times 373\mathrm{K}} = 1.56\times10^{27}\mathrm{m^{-2}s^{-1}}$$

$$Zw = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{1.01325\times10^{5}\mathrm{Pa}}{\left(2\times\pi\times(1.297\times10^{-25}\mathrm{kg})\times(1.38065\times10^{-23}\mathrm{JK^{-1}})\times 373\mathrm{K}\right)^{1/2}}$$

$$= \frac{1.01325\times10^{5}\mathrm{kgm^{-1}s^{-2}}}{6.478\times10^{-23}\mathrm{kgms^{-1}}} = 1.56\times10^{27}\mathrm{m^{-2}s^{-1}}$$