

3章 問題解答

予習

1.

$$\text{Pa} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

から

$$\text{J}/\text{Pa} = \text{m}^3 \quad \text{あるいは} \quad \text{J} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \quad [\text{答}]$$

2.

運動方程式から

$$F = m \frac{du}{dt}$$

$$Fdt = mdu$$

となる。Fを一定として、積分すると

$$\int_0^t Fdt = \int_u^0 mdu$$

$$Ft = -mu$$

$$F = -\frac{mu}{t} = -\frac{1000 \text{ kg} \times (50 \times 1000 \div 3600) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{20 \text{ s}} = -694 \text{ N} \quad [\text{答}]$$

負号は物体の進行方向とは逆向きに力が働くことを示す。

演習問題 A

3-A1

ボイルの法則から

$$V_1 = \frac{p_2 V_2}{p_1} = \frac{14.7 \text{ MPa} \times 47.0 \text{ dm}^3}{0.100 \text{ MPa}} = 6.91 \times 10^3 \text{ dm}^3 \quad [\text{答}]$$

理想気体の状態方程式から N_2 の分子量を M , 質量を W とすると

$$W = \frac{M p_2 V_2}{RT} = \frac{28.02 \text{ g mol}^{-1} \times 14.7 \times 10^6 \text{ Pa} \times 47.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$= 7.81 \times 10^3 \text{ g} = 7.81 \text{ kg} \quad [\text{答}]$$

3-A2

容器の体積を $2V$ とすると、混合前(initial)の条件から、

$$n_{\text{He}} = \frac{p_{\text{He},i} V}{RT}$$

$$n_{\text{Ar}} = \frac{p_{\text{Ar},i} V}{RT}$$

同様に混合後 (final) の条件から

$$p_{\text{He},f} = \frac{n_{\text{He}}RT}{2V}$$

$$p_{\text{Ar},f} = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{2V}$$

したがって，混合後の分圧を得る。

$$p_{\text{He},f} = \frac{p_{\text{He},i}}{2} = \frac{0.200 \text{ MPa}}{2} = 0.100 \text{ MPa} \quad [\text{答}]$$

$$p_{\text{Ar},f} = \frac{p_{\text{Ar},i}}{2} = \frac{0.150 \text{ MPa}}{2} = 0.0750 \text{ MPa} \quad [\text{答}]$$

3-A3

3 原子分子で非直線分子であるから，自由度は並進 3，回転 3，振動 $9-6=3$

$$E_m = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + 3RT = 6RT$$

定積モル熱容量は本文の式 (3-24) を用いると次の通りとなる。

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left\{ \frac{\partial (U_{0,m} + E_m)}{\partial T} \right\}_V = \left(\frac{\partial 6RT}{\partial T} \right)_V = 6R = 6 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 49.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad [\text{答}]$$

3-A4

Ne と Ar の根平均 2 乗速度はそれぞれ

$$\sqrt{u_{\text{Ne}}^2} = \sqrt{\frac{3RT_{\text{Ne}}}{M_{\text{Ne}}}}$$

$$\sqrt{u_{\text{Ar}}^2} = \sqrt{\frac{3RT_{\text{Ar}}}{M_{\text{Ar}}}}$$

条件から， $\sqrt{u_{\text{Ne}}^2} = \sqrt{u_{\text{Ar}}^2}$ であり，次式となる

$$T_{\text{Ar}} = \frac{T_{\text{Ne}} M_{\text{Ar}}}{M_{\text{Ne}}} = \frac{298.15 \text{ K} \times 39.95 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{20.18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 590 \text{ K} \quad [\text{答}]$$

3-A5

$$u_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 2273 \text{ K}}{28.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1.16 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{答}]$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 2273 \text{ K}}{3.14 \times 28.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1.31 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{答}]$$

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 2273 \text{ K}}{28.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1.42 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{答}]$$

図への記入は下記の通りである。

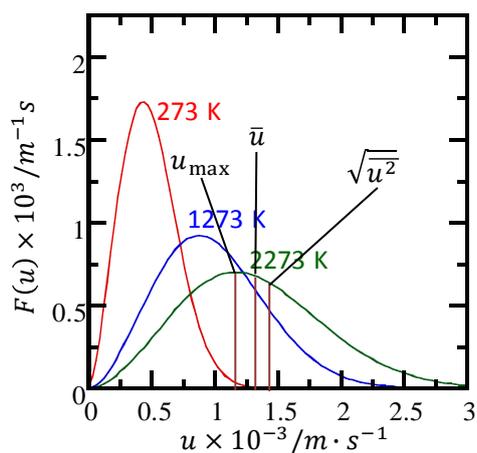


図3-10 N₂の速度分布

3-A6

$$Z = \frac{\sqrt{2}\pi d^2 \bar{u} p}{k_B T} = \frac{\sqrt{2}\pi \times (380 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \times 1.31 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 2273 \text{ K}}$$

$$= 2.71 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \quad [\text{答}]$$

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{Z} = \frac{1.31 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.71 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 4.83 \times 10^{-7} \text{ m} = 483 \text{ nm} \quad [\text{答}]$$

演習問題 B

3-B1

空気が 1 mol あるとする。

$$\text{N}_2 \quad 0.79 \text{ mol} \times 28.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.1 \text{ g}, \quad \text{O}_2 \quad 0.21 \text{ mol} \times 32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.7 \text{ g}$$

理想気体の状態方程式から

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.45 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{(22.1+6.7) \text{ g}}{2.45 \times 10^{-2} \text{ m}^3} = 1.18 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 1.18 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{答}]$$

3-B2

マクスウェル・ボルツマンの速度分布から

$$F = 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) = k u^2 \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right)$$

ただし、 k は定数である。最大確率速度 $u = u_{\text{max}}$ では

$$\frac{dF}{du} = 0$$

よって

$$\frac{dF}{du} = k \left(2u - u^2 \frac{2mu}{2k_B T} \right) \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) = 0$$

$$ku \left(2 - \frac{mu^2}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) = 0$$

最大確率速度では

$$u \neq 0, \quad \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) \neq 0$$

なので、本文中の式 3-31 は次のように求められる。

$$\left(2 - \frac{mu_{\max}^2}{k_B T} \right) = 0$$

$$u_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad [\text{答}]$$

平均値の定理から

$$\bar{u} = \int_0^{\infty} u F du = \int_0^{\infty} k u u^2 \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) du = \int_0^{\infty} k u^2 u \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) du$$

$$f(u) = k u^2, g'(u) = u \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right)$$

として、部分積分すると

$$\bar{u} = \left[k u^2 \left(-\frac{2k_B T}{2m} \right) \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} 2k u \left(-\frac{2k_B T}{2m} \right) \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) du$$

第 1 項はゼロである ($\exp(-\infty) = 0$, $0^2 = 0$) から、本文中の式 3-30 は次のように求められる。

$$\bar{u} = \int_0^{\infty} 2k u \left(\frac{k_B T}{m} \right) \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) du = \left[2k \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) \right]_0^{\infty} = 2k \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [\text{答}]$$

3-B3

ボルツマン分布から

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k_B T} \right\}$$

位置エネルギーは mgh であるから、海面の高さを $h_0 = 0$ 、富士山の頂上の高さを h_i とすると、

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp \left\{ -\frac{mg(h_i - h_0)}{k_B T} \right\} = \exp \left\{ -\frac{Mg(h_i - h_0)}{RT} \right\}$$

気圧は分子数に比例するため、

$$\frac{p_i}{p_0} = \exp \left\{ -\frac{Mg(h_i - h_0)}{RT} \right\}$$

$$p_i = p_0 \exp \left\{ -\frac{Mg(h_i - h_0)}{RT} \right\}$$

富士山の頂上では、次式となる。

$$p_i = 101.3 \text{ kPa} \times \exp \left\{ -\frac{28.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.807 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times (3776 \text{ m} - 0 \text{ m})}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \right\} = 66.6 \text{ kPa} \quad [\text{答}]$$

同様に、チョモランマの頂上では、次のようになる。

$$p_i = 38.0 \text{ kPa} \quad [\text{答}]$$

3-B4

$u_1 = 1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ としたとき, この割合は

$$\int_{u_1}^{\infty} F du = 1 - \int_0^{u_1} F du$$

で与えられる(右辺第2項は図4のSに相当)が, 解析的に積分できないので, 数値積分する。ここで, 最も単純な台形法を用いる。

台形法では積分値を図5のような台形の面積($S_1, S_2, S_3 \dots$)の合計として計算する。まず, 計算を簡単にするために次式で定義する k を計算する。

$$k = \frac{m}{2k_B T} = \frac{M}{2RT} = \frac{28.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 6.17 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^2$$

k の値を用いて, 各台形の面積を算出する。台形の横幅を $\Delta u = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ としたとき, 1つめの台形(図5では三角形となっている)の面積 S_1 を求める。

$u = 0$ のとき, $F = 0$ 。 $u = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ のとき,

$$F = 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T}\right) = 4\pi u^2 \left(\frac{k}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-ku^2)$$

$$= 4 \times 3.14 \times (10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 \left(\frac{6.17 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^2}{3.14} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-6.17 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^2 \times (10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2\right\}$$

$$= 3.46 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}$$

$$S_1 = \frac{(3.46 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s} + 0) \times (10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} - 0)}{2} = 1.73 \times 10^{-5}$$

以下, 同様に $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 刻みで $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ までの台形の面積を求めて, その総和を計算すると 0.994 となる。したがって, 273K では次のようになる。

$$1 - \int_0^{u_1} F du = 1 - 0.994 = 0.006 \quad [\text{答}]$$

同様に, 2273 K では次のようになる。

$$1 - \int_0^{u_1} F du = 1 - 0.313 = 0.687 \quad [\text{答}]$$

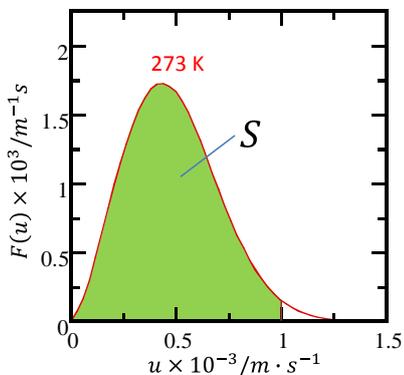


図4 N₂分子の速度分布

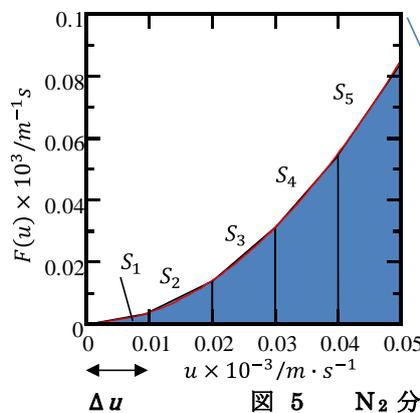


図5 N₂分子の速度分布

