第 10 章

10.4 半径 r の球形の水滴の個数を N，液滴の 1 つの表面積を S とすると，w_{surface} は式(10.1)より

$$w_{\text{surface}} = \gamma A = \gamma NS = \gamma \frac{V}{(4\pi/3)r^3} 4\pi r^2 = \frac{3\gamma V}{r} = \frac{3\times(7.275\times10^{-2}\ \text{N m}^{-1})\times(1.00\times10^{-2}\ \text{cm}^3)\times(10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{dm}^{-3})}{0.50\times10^{-6}\ \text{m}}$$

$$= 4.365\times10^{-2}\ \text{J}$$

水の密度を ρ とすると，

$$h = \frac{w_{\text{surface}}}{mg} = \frac{w_{\text{surface}}}{\rho Vg} = \frac{4.365\times10^{-2}\ \text{J}}{(1.00\ \text{g cm}^{-3})\times(10^{-3}\ \text{kg g}^{-1})\times(1.00\ \text{cm}^3)\times(9.80\ \text{m s}^{-2})} = 4.454\ \text{m}$$

10.5 10.3 節と同様に平衡論的に導くと，題意より

$$\text{A} + \text{S} \rightleftharpoons \text{AS} \tag{1}$$

$$\text{B} + \text{S} \rightleftharpoons \text{AS} \tag{2}$$

A, B の被覆率を θ_A，θ_B とするとき，A, B，空の吸着サイトおよび A, B の占有状態の吸着サイトの化学ポテンシャルは，

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + RT \ln (P_A/P^{\ominus})$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln (P_B/P^{\ominus})$$

$$\mu_S = \mu_S^{\ominus} + RT \ln (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$\mu_{AS} = \mu_{AS}^{\ominus} + RT \ln \theta_A$$

$$\mu_{BS} = \mu_{BS}^{\ominus} + RT \ln \theta_B$$

となる．

反応(1)の平衡条件($\mu_A + \mu_S = \mu_{AS}$)より，

$$\mu_{AS}^{\ominus} - \mu_A^{\ominus} + \mu_S^{\ominus} (= -RT \ln B_A = -RT\ [\ln \theta_A - \ln (P_A/P^{\ominus}) - \ln (1 - \theta_A - \theta_B)$$

したがって，A の吸着係数 B_A は

$$B_A = \frac{\theta_A}{(1-\theta_A-\theta_B)(P_A/P^{\ominus})} \tag{3}$$

同様に，B の吸着係数 B_B は

$$B_B = \frac{\theta_B}{(1-\theta_A-\theta_B)(P_B/P^{\ominus})} \tag{4}$$

式(3)，(4)を割って整理すると

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{B_A P_A}{B_B P_B} \tag{5}$$

式(3)と式(5)から θ_B を消去して，整理すると

$$\theta_A = \frac{B_A P_A / P^{\ominus}}{1 + B_A P_A / P^{\ominus} + B_B P_B / P^{\ominus}} \tag{6}$$

式(6)に式(5)を代入して

$$\theta_B = \frac{B_B P_B / P^{\ominus}}{1 + B_A P_A / P^{\ominus} + B_B P_B / P^{\ominus}}$$

と得られる．

10.6 **問 1** 2 番目の偏微係数から $-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ となり，$A = U - TS$ より $-S = (A - U)/T$ となる．

問 2 $\partial/\partial T^{-1} = (\partial T/\partial T^{-1})(\partial/\partial T) = (\partial T^{-1}/\partial T)^{-1}(\partial/\partial T) = (-T^{-2})^{-1}(\partial/\partial T) = -T^2(\partial/\partial T)$ となるため，

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T^{-1}}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(T^{-1}\frac{\partial A}{\partial T} - AT^{-2}\right)_V = -T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V + A = -T\frac{A-U}{T} + A = U$$

問 3　$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T^{-1}}\right)_V = U$ を T^{-1} で積分すると，$A_{\text{int}}/T = U_{\text{int}}/T$ すなわち $A_{\text{int}} = U_{\text{int}} = E_{\text{int}}$ となる．

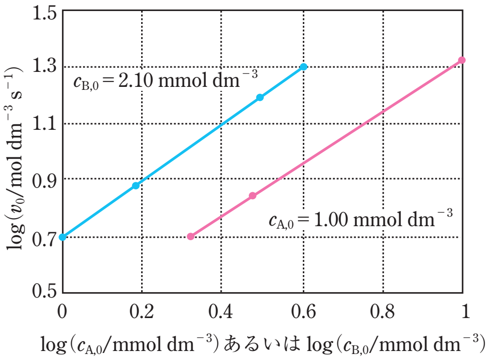
問 4　$\mu_{\text{int}} = \left(\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} = N_A \frac{\partial \theta}{\partial N}\left(\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial \theta}\right)_{T,V} = \frac{N_A}{N_S} zN_s\omega\theta = zN_A\omega\theta$

※ヘルムホルツエネルギー $A(T, V, \{n_i\})$ で示量変数は V とモル数 n_i である．$\mu'_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i}$ とすると，1.11 節のオイラーの定理より，$A = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} V + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} n_i = -PV + \sum_i \mu'_i n_i$ となり $A + PV = G = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i \mu'_i n_i$，すなわち，$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i}$ である．

第 11 章

11.7　式(11.17)にしたがい，$c_{A,0}$ または $c_{B,0}$ の対数に対して v_0 の対数をプロットすると右図のようなプロットが得られる．この傾きが反応次数に相当する．いまの場合，$c_{A,0}$ に対して一次(青線)，$c_{B,0}$ に対しても一次(赤線)となる．したがって，この反応は実験的に二次反応で表すことができる．

$v = kc_A c_B$



11.8　$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{3\times10^{-12}\ \text{s}} = 3.3\times10^{11}\ \text{s}^{-1}$，　$\tau_{1/2} = \ln\ 2 \times \tau = 0.693\times(3\times10^{-12}\,\text{s}) = 2.1\times10^{-12}\,\text{s}$

電荷分離した特別ペアが再結合するまえに，励起電子を Pheo に渡さなければならないので本反応は非常に速い．

11.9　式(11.26)を逆数表示して対数をとり，整理すると

$$t = \frac{\log(c_{A,0}/c_A)}{\log 2}\tau_{1/2} = \frac{\log 4}{\log 2}\times(5730\ \text{a}) = 11460\ \text{a}$$

11460 年前に死滅した木材に由来すると結論できる．

11.10　式(11.26)に代入して

$$\frac{c_A}{c_A^{\ominus}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\left(\frac{t}{\tau_{1/2}}\right)} = 1\Big/\left(2^{(20\ \text{a})/(28.79\ \text{a})}\right) = 0.618$$

となり，61.8 %残留する．

※ちなみに，2 つの逐次 β 壊変で先行反応の半減期が後続反応のそれに比べはるかに大きいので，${}^{90}_{40}\text{Zr}$ の生成速度は ${}^{90}_{38}\text{Sr}$ の消滅速度にほぼ等しい．

11.11　一次反応であるので，その放射性物質の分子数 N に関する速度式を書くと式(11.20)と同様，

$$-\frac{dN}{dt} = k^* N\ \left(N = N_0 \exp(-k^* t)\right)$$