

2022年 1月 26日

2021年度 化学統計熱力学Ⅱ-2 期末試験問題 (10:30~12:00)

加納博文

問題は未だ開かないでください。監督者の指示を待ってください。解答用紙に学生証番号と名前を記入してください。試験は教科書・ノート等何も見えてはいけません。また、携帯電話等記憶可能な機能を有する計時装置や計算機も机に置いてはいけません。時間がわからない場合は監督者に尋ねてください。

設問（問1～6）のすべての問いに答えなさい。計算は筆算で行ってください。

解答用紙は裏面も使ってください。そうでない場合は減点します。それでも用紙が足りない場合は監督者に連絡して解答用紙をもらってください。

30分経過後、試験終了者は解答用紙を提出してから退出してかまいません。

次の設問（問1～6）のすべての問いに答えよ。

ただし、 T : 絶対温度, R : 気体定数 ($8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), k_B : ボルツマン定数 ($1.4 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), N_A : アボガドロ定数 ($6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ϵ_0 : 真空の誘電率 ($9.0 \times 10^{-12} \text{ C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) および e : 電気素量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), $1 \text{ D (デバイ)} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ とする。

問1 次の問いに答えよ。

1) $+e$ と $-e$ の2つの電荷が 0.1 nm 離れているときの双極子モーメントの大きさは、何 D (デバイ) か、計算して求めよ。計算過程も示せ。

2) 塩素分子、臭素分子、ヨウ素分子について分極率の大きい順に並べ、その理由を記せ。

3) フッ化水素の沸点は塩化水素の沸点より高い。その主な理由を述べよ。

問2 平行に配置された2つの双極子モーメント間のポテンシャルエネルギーは一般に

$$V = -\mathbf{E}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad \text{で与えられる。以下の問いに答えよ。}$$

1) 2つの双極子モーメントとベクトル \mathbf{r} の角度を θ とするとき、このポテンシャルエネルギー

V を θ の関数として、各双極子モーメントの大きさや距離 (μ_1, μ_2, r) などを用いて表せ。

2) 1)で得られる式の角度に関する部分を $f(\theta)$ とし、双極子モーメントが自由に回転するとき、

その平均値 $\langle f(\theta) \rangle$ を計算して求めよ。

問3 永久双極子 μ をもつ分子のモル分極率は、 $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right)$ で与えられる。ここで

P_m の単位は $[\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$ である。測定した温度範囲では P_m は温度の逆数に比例し、

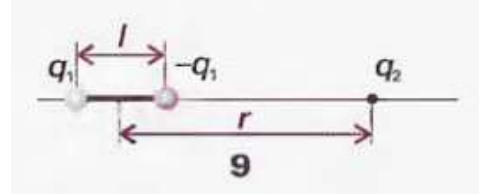
$P_m = b + \frac{a}{T}$ と得られた。この分子の永久双極子モーメント ($\mu/\text{C m}$) と 体積分極率

(α'/cm^3) の値を求めるための計算式を、 a や b および数値を用いて、それぞれ記せ。ただし、各パラメータの数値は表紙の値および π はそのままを用いよ。数値解答には単位を忘れないようにせよ。

例: $\mu = 3 \times 10^{-23} \times 0.9 \times 10^{-9} \text{ C m}$ 計算はしなくてよいが、単位を必ず記しなさい。

問4 点電荷 q_2 と双極子モーメントが右の図のような配置にある時、ポテンシャルエネルギー V

が $V = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ となることを示せ。



問5 次の問いに答えよ。

1) Lennard-Jones ポテンシャルの式をかけ。この際、各パラメータを説明せよ。

2) 疎水性相互作用について、熱力学パラメータ ΔH や ΔS などを用いて説明せよ。

問6 次の問いに答えよ。

1) デバイ - ヒュッケル理論において用いられるデバイ長 $r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\rho F^2 I}\right)^{1/2}$ は以下のように求めることができる。ここで各パラメータは授業で習ったとおりである。以下の に適切な文字、語句、数字、あるいは数式などを入れなさい。

溶液中での陽イオンと陰イオンのモル濃度を c_+ 、 c_- とし、イオンから特に離れた沖合の濃度を c_j^o とすると 各イオンは電氣的にポテンシャルを感じて、 する。すなわち

$c_j = c_j^o \exp\left(-\frac{z_j e \phi_i}{k_B T}\right)$ であり 電荷密度 $\rho_i = \text{$ となる。 ρ_i が小さいとして近似

すると $\rho_i = \text{$ $= (c_+^o z_+ + c_-^o z_-) F - \frac{F^2 \phi_i}{RT} (c_+^o z_+^2 + c_-^o z_-^2)$ となるが電氣的中性を示す以

下の式 より、 $\rho_i = -\frac{F^2 \phi_i}{RT} (c_+^o z_+^2 + c_-^o z_-^2)$ となる。また $c_+^o z_+^2 + c_-^o z_-^2 \approx$

$= 2I\rho$ なので $\rho_i = -\frac{2I\rho F^2 \phi_i}{RT} = -\epsilon \left(\frac{2\rho F^2 I}{\epsilon RT}\right) \phi_i = -\frac{\epsilon \phi_i}{r_D^2}$ (式*) が得られる。

2) デバイ - ヒュッケル理論において用いられる遮蔽されたクーロンポテンシャルの式を書き、このクーロンポテンシャルを以下のポアソンの式に入れて、上記 (式*) を満足することを示せ。

ポアソンの式 $\nabla^2 \phi_i = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon}$