

2023年2月1日

2022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) オルトジクロロベンゼンとメタジクロロベンゼンの双極子モーメントの比を計算して求めよ。計算過程も示せ。

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 分極率 α の分子に外部電場 \mathbf{E} をかけると、誘起双極子モーメント $\mu^* = \alpha \mathbf{E}$ が生じる。

分極率 α を $4\pi\epsilon_0$ で割ったものが、分極率体積 $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ である。永久双極子モーメント μ を

もつ分子の平均の双極子モーメントを $\langle \mu_z \rangle$ とするとき、弱い電場において $\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu^2}{3k_B T} \mathbf{E}$ となることを以下のように求める。

1) ある双極子が電場方向に θ の角度で配向するときのエネルギーは $E(\theta) = -\mu \mathbf{E} \cos \theta$

($0 \leq \theta \leq \pi$) である。その配向が $\theta \sim \theta + d\theta$ にある確率 dp は

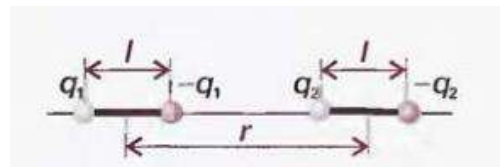
$dp = \left[\quad \right] / \int_0^\pi e^{-E(\theta)/k_B T} \sin \theta d\theta$ である。式の分子である $[\quad]$ に入る式を答えよ。

2) 上記より、 $\langle \mu_z \rangle = \int_0^\pi \mu \cos \theta dp = \mu \int_0^\pi \cos \theta dp$ となる。これを適切に積分して、

$\langle \mu_z \rangle = \mu \left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right)$ となることを示せ。ただし、 $x = \frac{\mu \mathbf{E}}{k_B T}$ である。

問3 2つの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

$V = -\frac{\mu_1 \mu_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$ となることを示せ。



問4 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) 球面極座標系における $\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{r,\phi}$ および $\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{r,\theta}$ を、 r と θ や ϕ の三角関数を用いて表しなさい。

2) 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^0 とすると、各イオンは電氣的にポテンシャルを感じてボルツマン分布する。すなわち

$c_j = \text{ア}$ であり、電荷密度 $\rho_i = \text{イ}$ となる。 ρ_i が小さいとして近似する

と $\rho_i \approx \text{ウ} = (c_+^0 z_+ + c_-^0 z_-)F - \frac{F^2 \phi_i}{RT} (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2)$ となるが電氣的中性を示す以下の

式 エ より、 $\rho_i = -\frac{F^2 \phi_i}{RT} (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2)$ となる。また $c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2 \approx$

$= 2I\rho$ 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。

3) 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*)を導け。

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