

2025年 1月 22日

2024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1～7）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1～7）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) 酸素分子とオゾン分子では異なる双極子モーメントをもつ。その理由を述べよ。

3) 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。

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

$$V = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_2 = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad (\text{式 1})$$

で与えられる。この式を右の図 11-1 をもとに以下のように導く。図において、OA に $\boldsymbol{\mu}_1$ が、位置 P に $\boldsymbol{\mu}_2$ がある。 $\boldsymbol{\mu}_1$ による位置 P における電場 \mathbf{E} を求めると

$$\mathbf{E} = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r^3} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^3}。$$

ここで $r \gg r_1$ なので $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1| = \boxed{\text{ア}}$ より、

$$\mathbf{E} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^3} \left[-\mathbf{r}_1 + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_1)}{r^2} \cdot \mathbf{r} \right] \text{と近似できる。}$$

1) $\boxed{\text{ア}}$ を答えよ。

2) (式 1) を導け。

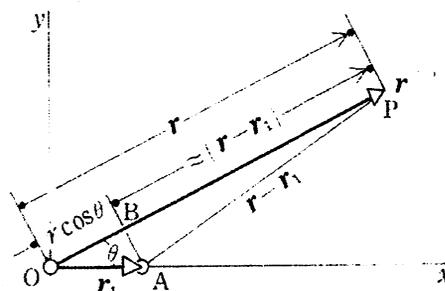


図 11-1 原点 O に $-q$ 、位置 A (ベクトル \mathbf{r}_1) に q の 2 個の電荷が、位置 P (ベクトル \mathbf{r}) につくる電場。(PB \approx PA =

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、 P_m は温度の逆数に比例し、

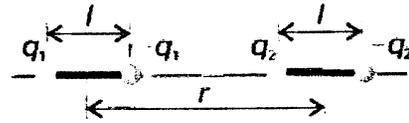
$$P_m = b + \frac{a}{T} \text{と得られた。この分子の永久双極子モーメント } (\mu / \text{C m}) \text{ と体積分極率 } (\alpha / \text{cm}^3)$$

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 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

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



問5 次の問いに答えよ。

1) ロンドン相互作用（分散相互作用）について説明せよ。

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) Lennard-Jones ポテンシャルの式をかけ。この式における各パラメータを説明せよ。

2) Lennard-Jones ポテンシャルの式に基づいて、隣の分子が安定な位置にあるときの分子間距離を求めよ。計算過程も示せ。

問7 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を ϕ_i と

すると、ポアソンの式 $\nabla^2 \phi_i = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon}$ に、溶液中におけるイオン濃度がボルツ

マン分布しているとして得られる関係式 $\rho_i = -\frac{\epsilon \phi_i}{r_D^2}$ を合わせると、 ϕ_i を求めることができ

る。以下の問いに答えよ。

1) 溶液中での陽イオンモル濃度を c_+ とし、沖合の濃度を c_+^0 とするとき、イオン i の電位ポテンシャル ϕ_i の影響で、 c_+ はボルツマン分布する。その式をかけ。ただし、この陽イオンの価数は

z_+ 価とする。必要に応じて、パラメータや物理定数を定義して用いよ。

2) ポアソンの式を解いて、遮蔽されたクーロンポテンシャル ϕ_i を求めよ。ここでイオン i の価数は z_i 価、溶液の誘電率を ϵ とする。