[物理化学Ｉ(基礎)] (全2題)

[問題 1] 次の問題について答えよ．ただし数字は有効数字 3 桁で答えること．気体定数 (gas constant) を R とし，数値計算では $R = 8.31\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}}$ を用いよ．

問 A 次の文章を読み，問 A1~A3 に答えよ．

1 mol の理想気体 (ideal gas) を熱源に接触したピストンに閉じ込め，図 1 のサイクル (cyclic process) に沿って可逆的に変化（A→B→C→A）させる．P は圧力 (pressure)，V は体積 (volume), T は温度 (temperature) である．A→B の定積過程 (isochoric process) において気体から流出する熱量 (heat quantity) は $\boxed{\quad a \quad}$ であり，気体のエントロピー変化 (entropy change) は $\boxed{\quad b \quad}$ である．B→C の断熱過程 (adiabatic process) における気体のエントロピー変化は $\boxed{\quad c \quad}$ である． C → A の等温過程 (isothermal process) において気体に流入する熱量は $\boxed{\quad d \quad}$ であり，気体のエントロピー変化は $\boxed{\quad e \quad}$ である．

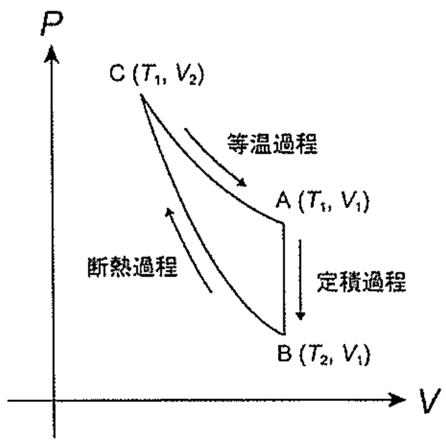

図 1. ピストンに閉じ込められ，熱源に接触した理想気体が A→B→C→A の順に可逆的に変化する様子を示す P-V 図．

問 A1 T_1, T_2, V_1, V_2, R を用いて $\boxed{\quad a \quad}$ ～ $\boxed{\quad e \quad}$ にあてはまる数式または数字を答えよ．

問 A2 T_1, T_2, V_1, V_2 の間に成り立つ関係式を答えよ．

問 A3 $T_1 = 500$ K, $T_2 = 300$ K としてこのサイクルによる熱機関の効率を求めよ．

問 B　次の文章を読み，問 B1~B4 に答えよ．

ギブスエネルギー(Gibbs energy) G はエンタルピー (enthalpy) H, エントロピー (entropy) S, 温度 (temperature) T を用いて $\boxed{\quad f \quad}$ と表される．気体と液体の水 (water) の G の温度変化を示す正しいグラフは図 2 の $\boxed{\quad g \quad}$ であり，2 つの曲線の交点が沸点に対応する．以下では H と S は T に依存しないと仮定する．蒸気圧 (vapor pressure) 1 atm における水の蒸発エンタルピー (enthalpy of vaporization) をΔH = 44 kJ mol^{-1}, 蒸発エントロピー (entropy of vaporization) をΔS = 119 J K^{-1} mol^{-1} とすると，1 atm における水の沸点は $\boxed{\quad h \quad}$ K となる．①温度一定で気体の蒸気圧を増加させると，気体の S は $\boxed{\quad i \quad}$ し，沸点は $\boxed{\quad j \quad}$ する．一方，②液体に少量の溶質 (solute) を加えると，液体の S は $\boxed{\quad k \quad}$ し，沸点は $\boxed{\quad l \quad}$ する．

問 B1 $\boxed{\quad f \quad}$ ~ $\boxed{\quad h \quad}$ にあてはまる式，記号，または数字を答えよ．

問 B2 $\boxed{\quad i \quad}$ ~ $\boxed{\quad l \quad}$ にあてはまる語句を答えよ．

問 B3　下線部①に関して，理想気体 (ideal gas) 1 mol が蒸気圧 1 atm から P atm まで変化したときのエントロピー変化ΔS を，P と R を用いて表せ．これを用いて 300 K における水の蒸気圧を計算せよ．

問 B4　下線部②に関して，水 1 mol に NaCl を 0.05 mol 加えた溶液の 1 atm における沸点を求めよ．計算の過程も示すこと．

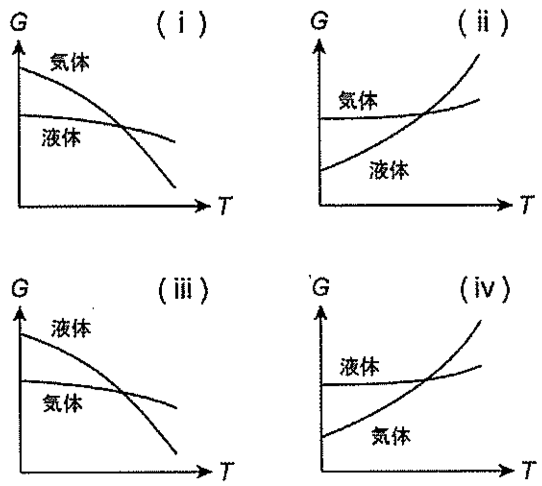

図 2. *G*-*T* 図.

[問題 2] 以下の文章を読んで，問 A～E に答えよ．

水素原子の電子基底状態（electronic ground state）について考えよう．軌道角運動量（orbital angular momentum）は 0 として，動径方向についてのみ取り扱うものとする．この場合，原子核と電子の間の動径距離を r，真空の誘電率（permittivity of vacuum）を ε_0，クーロン相互作用 (Coulomb interaction) を $-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$，プランク定数 (Planck constant) を h，換算質量（reduced mass）を m とすると，ハミルトニアン（Hamiltonian）H は

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

と表される．変分法（variational method）では，波動関数（wavefunction）$\psi(r)$を，ある特定の形に仮定し，エネルギー期待値 E を最小化して，$\psi(r)$と E を決定する．ここで

$$\psi(r) = N\exp\left[-\left(\frac{r}{b}\right)^2\right] \qquad (N\text{ は規格化定数}) \qquad (1)$$

と表されるガウス（Gauss）型の試行関数を用いた考察を行う．変分法を実行して得た b および E を，それぞれ b_G および E_G と呼ぶと，それらは

$$b_G = \frac{3\varepsilon_0 h^2}{\sqrt{8\pi}\, me^2}, \qquad E_G = -\frac{me^4}{3\pi\varepsilon_0^2 h^2} \qquad (2)$$

で与えられる．また，厳密な波動関数と基底状態エネルギー E_0 は，

$$\psi(r) = M\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \qquad a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}, \qquad E_0 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \qquad (M\text{ は規格化定数}) \qquad (3)$$

と表される．

問 A　波動関数を式(1)の形として変分計算を行い，b および E が，式(2)の b_G および E_G で与えられることを示せ．以下の公式を用いるとよい．

$$\int_0^\infty dr \exp\left(-cr^2\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{c}}$$

$$\int_0^\infty dr\, r^{2n+1} \exp\left(-cr^2\right) = \frac{n!}{2c^{n+1}} \qquad (n = 1, 2, \cdots)$$

$$\int_0^\infty dr\, r^{2n} \exp\left(-cr^2\right) = \frac{1\cdot 3\cdots(2n-1)}{2^{n+1}c^n}\sqrt{\frac{\pi}{c}} \qquad (n = 1, 2, \cdots)$$

問 B　上記のE_GとE_0について，$\left|(E_G - E_0)/E_0\right|$で定義される相対誤差を有効数字2桁で答えよ．

問 C　動径距離rの確率密度関数（動径分布関数）$P(r)$は

$$P(r)=\frac{r^2[\psi(r)]^2}{\int_0^\infty dr r^2[\psi(r)]^2}$$

で与えられる．動径分布関数$P(r)$が最大となる距離を，式(1)および式(3)の波動関数の場合に，それぞれ，r_Gおよびr_0と呼ぼう．r_Gおよびr_0を，h，m，e，ε_0によって記せ．パラメータbは，式(2)のb_Gを用いるものとする．

問 D　問 Cのr_Gとr_0について，$\left|(r_G - r_0)/r_0\right|$で定義される相対誤差を有効数字2桁で求め，問Bで求めたエネルギーの相対誤差より大きいことを確かめよ．

問 E　式(1)の試行波動関数で，bをb_Gより小さくするとエネルギー期待値Eは大きくなる．不確定性原理に基づいて，この理由を100字以内で述べよ．