

I 次の問題 1, 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 問 1 ~ 問 4 に答えよ。

問 1 温度 T , 圧力 P の一成分系において, 二種の相 α と β が平衡にある。このときの相平衡の条件を記せ。

問 2 温度と圧力がそれぞれ dT と dP だけ変化した状態においても相平衡にあるとき, 問 1 の平衡条件に関する量の全微分を計算することにより dT と dP の間に成立する関係を導け。

問 3 Helmholtz(自由)エネルギー A は, 分配関数 $z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ により, $A = -kT \ln z$ のように表される。 ε_i は i 番目のエネルギー準位, k は気体定数 R をアボガドロ数で割ったボルツマン定数である。エネルギー ε_i をとる確率は $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ に比例することに注意して, 内部エネルギー U を z を用いて表せ。

問 4 二種の液体 A (n_A モル) と B (n_B モル) からなる溶液が理想溶液であると仮定する。このとき混合の Gibbs(自由)エネルギー ΔG は

$$\Delta G = RT \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)$$

となる。理想混合のエントロピー, 体積, エンタルピーを求めよ。

問題 2 二原子分子の振動は一次元調和振動子で近似され、振動量子数 $v=0$ の波動関数は次式で与えられる。

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad -\infty < x < \infty$$

ここで x は核の平衡位置からの変位、 $\alpha = \sqrt{k\mu}/\hbar$ 、 μ は換算質量、 k は力の定数である。次の問に答えよ。なお必要なら以下の積分公式を参照のこと。

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad (n \text{ は正の整数})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2 a^{n+1}} \quad (n \text{ は正の整数})$$

問 1 運動量の平均値を計算せよ。 $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$

問 2 運動エネルギーの平均値を計算せよ。 $\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2}$

問 3 位置エネルギーの平均値を計算せよ。 $\hat{V} = \frac{1}{2} kx^2$

問 4 問 2、問 3 はゼロ点エネルギーに対応していることを参考にして、振動のエネルギー準位を v 、 k 、 μ を用いて表せ。

問 5 H^{35}Cl の振動数は 2886 cm^{-1} と報告されている。 D^{35}Cl の振動数はいくらに期待されるか。D の質量数は H の 2 倍とする。