

II 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 α を変分パラメーターとする試行関数

$$\Psi = A e^{-\alpha r^2}$$

を用い、変分法によって水素原子の基底状態 ($1s$ 状態) の状態関数を求める。次の問 1~3 に答えよ。なお、必要に応じて以下の式を利用せよ。

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (2n-1)!! = \frac{(2n)!}{2^n n!}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2 a^{n+1}} \quad (n \text{ は } 0 \text{ または自然数})$$

問 1 Ψ を規格化し、 A を α の関数として表せ。

問 2 Ψ を用いたエネルギー期待値 $E(\alpha)$ は

$$E(\alpha) = \frac{3}{2}\alpha - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

となることを示せ。ただし、ハミルトニアンは原子単位で表された

$$\hat{H} = -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{1}{r}$$

を使用せよ。また、 $E(\alpha)$ を最小とする α を求めよ。

問 3 変分法によって最適化された Ψ を用い、 $1s$ 電子が核から r と $r+dr$ の間に見出される確率を求めよ。また、確率密度が最大となる r の値を求めよ。

問題2 液体の蒸気圧 (P) の温度依存は次式により与えられる.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \quad (1)$$

ここで $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ はモル蒸発エンタルピーであり, \bar{V}_g と \bar{V}_l はそれぞれ蒸気および液体のモル体積である. この式はしばしば次のクラウジウス-クラペイロンの式に変形される.

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}}{RT^2} \quad (2)$$

メタノールおよびエタノールの蒸気圧 (P/bar) は温度 (T/K) の関数としてそれぞれ実験式 (3) および (4) で表される.

$$\ln P = 13.64 - \frac{4.591 \times 10^3}{T} \quad (\text{温度範囲: } 290 \text{ K} \sim 338 \text{ K}) \quad (3)$$

$$\ln P = 14.30 - \frac{5.010 \times 10^3}{T} \quad (\text{温度範囲: } 290 \text{ K} \sim 352 \text{ K}) \quad (4)$$

以下の問1～8に答えよ. 必要ならば次の値を用いよ.

原子量: C = 12.0, H = 1.0, O = 16.0,

$R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

- 問1 (1) 式から (2) 式を導け. その際に用いた近似を明記せよ.
- 問2 モル蒸発エンタルピーが温度に依存しないと仮定して, メタノールとエタノールのモル蒸発エンタルピーを求めよ. これらの値は与えられた温度範囲における平均の値に相当する.
- 問3 メタノールとエタノールは理想溶液を作るものとする. ある温度における純粋なメタノールとエタノールの蒸気圧をそれぞれ P_1^* と P_2^* とし, メタノールとエタノールの混合溶液の全蒸気圧 P とメタノールのモル分率 x_1 の関係式を求めよ.
- 問4 メタノールとエタノールのそれぞれ 100 g ずつ混合して得られる溶液の各成分のモル分率を求めよ.
- 問5 式 (3) と (4) を用いて, 315 K における純粋なメタノールとエタノールの蒸気圧を求めよ.
- 問6 315 K における問4の溶液の全蒸気圧とそれぞれの分圧を求めよ.
- 問7 315 K における問4の溶液と平衡にある蒸気中の各成分のモル分率を求めよ.
- 問8 315 K において全蒸気圧が 0.250 bar に等しくなるメタノールとエタノールの混合溶液のメタノールのモル分率を求めよ.