I

問１　100 mol を基準とすれば,

ベンゼン　60.0 mol×78.1 g/mol＝4686 g

トルエン　40.0 mol×92.1 g/mol＝3684 g

よって,

ベンゼン　4686 / (4686 + 3684)＝0.560

トルエン　1−0.560＝0.440

問２　89.3℃における純ベンゼンの蒸気圧は 133.6 kPa

よって,

y = 133.6×0.600/101.3＝0.791　（トルエン蒸気のモル分率は 0.209）

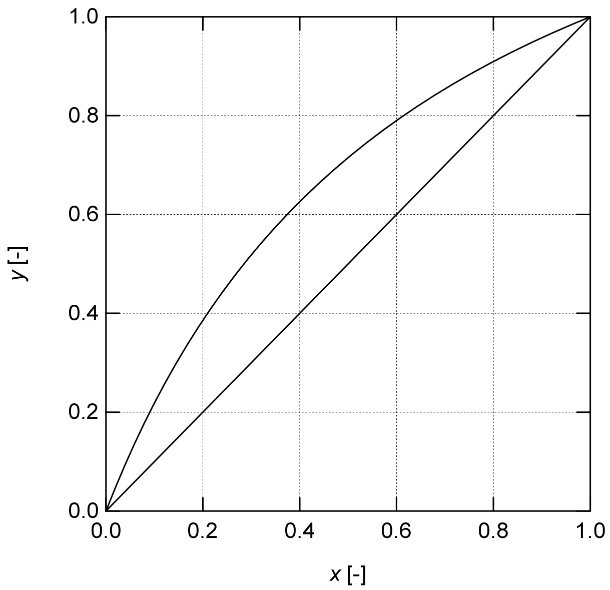
問３　以下の式よりα_{12}＝2.52

$$\alpha_{12} = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} = \frac{0.791/0.600}{(1-0.791)/(1-0.600)} = 2.52$$

α_{12}が一定として整理すると,

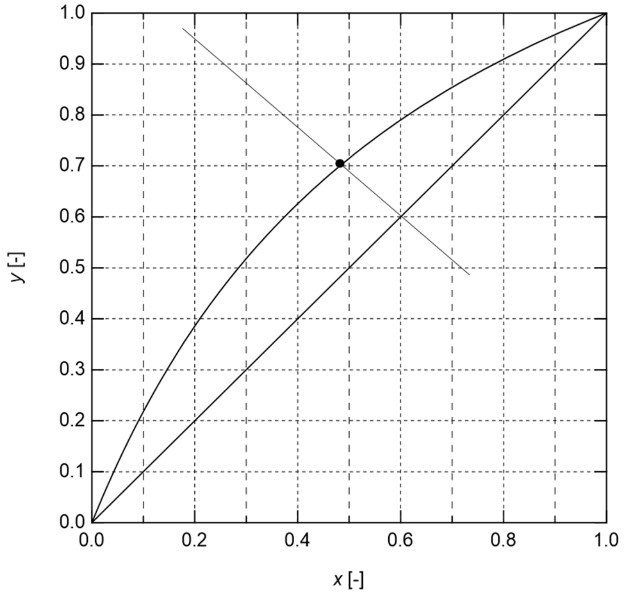
$$y = \frac{2.52x}{1.52x+1}$$

これより，グラフは以下の通りになる。



問４　グラフ上の作図により，直線の傾きは，$-B/A ≒ -0.85$ となる。

よって，$A/B = 1/0.85 = 1.2$ となる。



（別解）　問 3 で求めた平衡関係式に $y = 0.700$ を代入すると，

$$0.700 = \frac{2.52x}{1.52x + 1}$$

よって，$x = 0.481$ が得られる。

操作線は以下の式で与えられる。

$$y - 0.600 = -\frac{B}{A}(x - 0.600)$$

上式に $x = 0.481$，$y = 0.700$ を代入すると次式が得られる。

$$0.100 = -\frac{B}{A}(0.481 - 0.600)$$

これより，$B/A = 0.840$ が得られる。

よって，$A/B = 1.19$ となる。

問５　流量比を変えると上図の交点は平衡線上を移動する。交点は以下の 2 式を連立することにより求められる。

$$y = \frac{2.52x}{1.52x + 1}$$

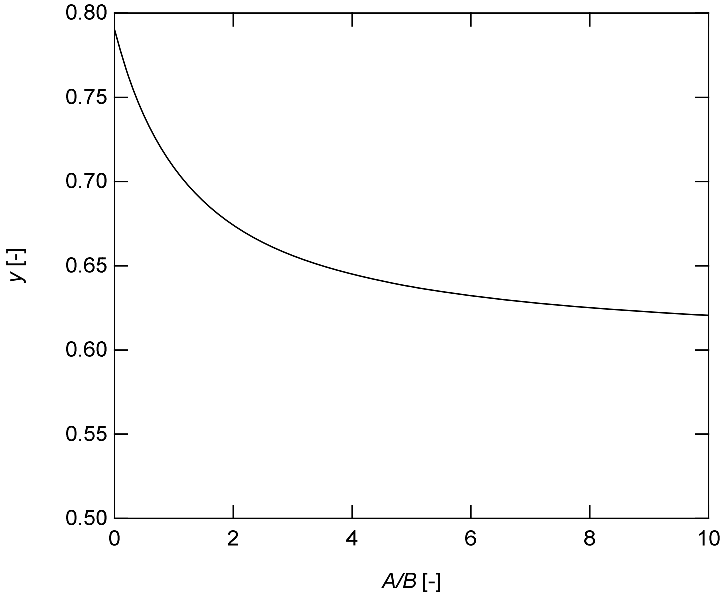
$$y - 0.600 = -\beta(x - 0.600)$$

ここで $B/A = \beta$とした。

よって，y に関する二次方程式の解は，以下の通り求められる（$0 \leq y \leq 1$）。

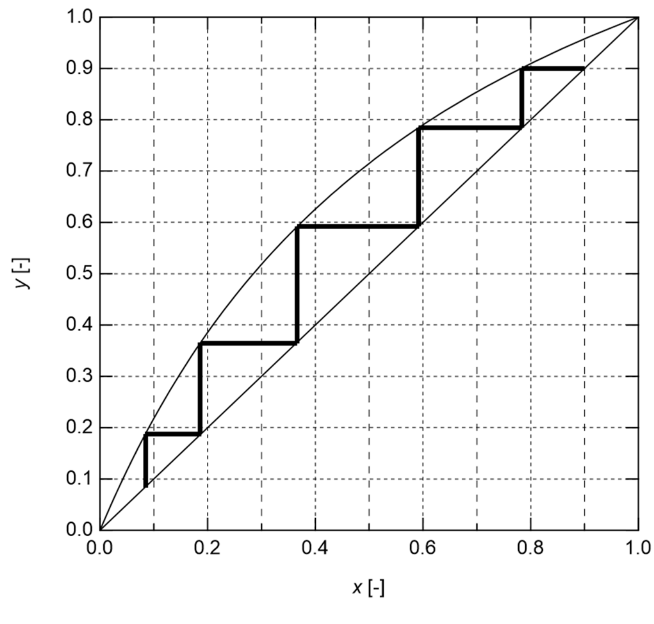
$$y = \frac{3.43 + 1.91\beta - \sqrt{(3.43 + 1.91\beta)^2 - 9.19(1 + \beta)}}{3.04}$$

この関係をグラフにプロットすると以下の図となる。



作図により，いくつか代表点をとって結んで曲線としても可とする。

問６　作図により，ステップ数は 5 となる。最下段は加熱缶として段数には含めないので，最小理論段数は 4 段となる。



II

問１

(1)　タンク内の水面を 1，流出面を 2 とすれば，題意より，$\alpha \approx 1$，$U_1 = 0$，$z_1 = H$，$z_2 = 0$，$p_1 = p_2$ であるから，ベルヌーイの式より，

$$\rho g H = \frac{1}{2}\rho U_2^2 \quad \therefore \; U_2 = \sqrt{2gH}$$

したがって，体積流量は，$Q = \dfrac{\pi D_{\mathrm{o}}^2}{4} U_2 = \dfrac{\pi}{4} D_{\mathrm{o}}^2 \sqrt{2gH}$　(2.1)

(2)　式(2.1)より，　$Q = \dfrac{\pi}{4}(10.0 \times 10^{-3})^2 \sqrt{2 \times 9.81 \times 8.26} = 1.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3\ s^{-1}}$

(3)　タンク側面に空けた穴の近傍

ここでは，流路が急激に縮小するためにエネルギーの損失が大きくなるため。

(4)　粘性流体の方が流出体積流量 Q の値は小さくなる。

粘性流体の場合，タンク側面に空けた穴付近における縮流によるエネルギー損失が生じるため，非粘性流体の場合に比べて流出流量は少なくなる。

問２

(1)　ニュートンの冷却法則 $q = h(T_{\mathrm{s}} - T_\infty)$ より，保護板の右側面温度は，$T_{\mathrm{s}} = T_\infty + \dfrac{q}{h}$　(2.2)

また，定常状態では保護板内の熱伝導流束は対流熱伝達流束と等しいので，$q = \dfrac{k_{\mathrm{a}}}{\delta}(T_{\mathrm{L}} - T_{\mathrm{s}})$

したがって，平板状ヒーターと保護板の境界面温度は，$T_{\mathrm{L}} = T_{\mathrm{s}} + \dfrac{q\delta}{k_{\mathrm{a}}}$　(2.3)

(2)　平板状ヒーター内の任意位置 x に厚み dx，伝熱面積 A の微小体積要素をとり，定常状態における熱収支を考える。単位時間あたりに微小体積要素の左面から流入する熱量を $\dot{Q}_x$，右面から流出する熱量を $\dot{Q}_{x+dx}$ として，フーリエの法則を適用すれば，

$$\dot{Q}_x = -kA\frac{dT}{dx}$$

$$\dot{Q}_{x+dx} = \dot{Q}_x + \frac{d\dot{Q}_x}{dx}dx = -kA\frac{dT}{dx} + \frac{d}{dx}\left(-kA\frac{dT}{dx}\right)dx$$

微小体積要素における発熱量は $\dot{Q}_{\mathrm{v}}(Adx)$ であるから，熱収支をとれば，

$$-kA\frac{dT}{dx} + \dot{Q}_{\mathrm{v}} Adx = -kA\frac{dT}{dx} + \frac{d}{dx}\left(-kA\frac{dT}{dx}\right)dx$$

熱伝導率が一定のとき，$\dfrac{d^2T}{dx^2} = -\dfrac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}}{k}$　(2.4)

(3)　式(2.4)の微分方程式を解くための境界条件は，

$$x = 0;\ \ \frac{dT}{dx} = 0 \tag{2.5}$$

$$x = L;\ \ T = T_{\mathrm{L}} \tag{2.6}$$

式(2.4)を x について積分して， $\frac{dT}{dx} = -\frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}}{k}x + C_1$　（C_1 ：積分定数）　(2.7)

これをさらに積分して， $T(x) = -\frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}}{2k}x^2 + C_1 x + C_2$　（C_2 ：積分定数）　(2.8)

式(2.5)の境界条件を式(2.7)に適用すれば， $C_1 = 0$　(2.9)

式(2.6)，(2.8)および(2.9)より， $C_2 = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}}{2k}L^2 + T_{\mathrm{L}}$　(2.10)

したがって，平板状ヒーター内部の温度分布は， $T(x) = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}L^2}{2k}\left\{1 - \left(\frac{x}{L}\right)^2\right\} + T_{\mathrm{L}}$　(2.11)

また，ヒーター内の熱流束は， $q(x) = -k\frac{dT}{dx} = -k\left(-\frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}}{k}x\right) = \dot{Q}_{\mathrm{v}}x$　(2.12)

(4)　平板状ヒーターの左側面は断熱されているので，ヒーター内で定常的に発生する熱は，保護板を介して同量が流体に移動する。

平板状ヒーターの右側面における熱流束は式(2.12)より， $q(L) = \dot{Q}_{\mathrm{v}}L = q$

式(2.2)より， $T_{\mathrm{s}} = T_\infty + \frac{q}{h} = T_\infty + \frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}L}{h} = 25.0 + \frac{(2.00\times10^6)(30.0\times10^{-3})}{870} = 94.0\ ^\circ\mathrm{C}$

式(2.3)より， $T_{\mathrm{L}} = T_{\mathrm{s}} + \frac{q\delta}{k_{\mathrm{a}}} = T_{\mathrm{s}} + \frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}L\delta}{k_{\mathrm{a}}} = 94.0 + \frac{(2.00\times10^6)(30.0\times10^{-3})(10.0\times10^{-3})}{16.5} = 130\ ^\circ\mathrm{C}$

式(2.11)より，平板状ヒーターの左側面温度は，

$$T_0 = T(0) = \frac{\dot{Q}_{\mathrm{v}}L^2}{2k} + T_{\mathrm{L}} = \frac{(2.00\times10^6)(30.0\times10^{-3})^2}{2\times73.6} + 130 = 142\ ^\circ\mathrm{C}$$

III

問 1

(1)　1 次反応のとき，反応速度式は次のように表される。

$$r = -\frac{\mathrm{d}C_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{r} C_\mathrm{A} \tag{a}$$

$t=0$ のとき A の初濃度 C_A0， $t=t$ のとき A の濃度 C_A であり，これらの時間を積分範囲にして式(a)を積分すると次のようになる。

$$\int_{C_\mathrm{A0}}^{C_\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}C_\mathrm{A}}{C_\mathrm{A}} = -k_\mathrm{r}\int_0^t \mathrm{d}t \tag{b}$$

$$\ln\frac{C_\mathrm{A}}{C_\mathrm{A0}} = -k_\mathrm{r} t \tag{c}$$

$$\therefore\ C_\mathrm{A} = C_\mathrm{A0}\exp\left(-k_\mathrm{r} t\right)$$ ･･･ 解答

(2)　上式(c)より，反応時間 t に対して $\ln\left(C_\mathrm{A}/C_\mathrm{A0}\right)$ をプロットしたときに得られる直線の傾きの -1 倍が速度定数 k_r となる。よって， $k_\mathrm{r} = 3.6\times10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$ ･･･ 解答

1 次反応において， C_A が C_A0 から $\frac{1}{2}C_\mathrm{A0}$ に減少する時間（半減期 $t_{1/2}$ ）は，式(c)から次のように求められる。

$$k_\mathrm{r} t_{1/2} = -\ln\frac{\frac{1}{2}C_\mathrm{A0}}{C_\mathrm{A0}} = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2$$

よって，半減期 $t_{1/2}$ は次のように求められる。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_\mathrm{r}} = \frac{\ln 2}{3.6\times10^{-4}} = 1.9\times10^{3}\ \mathrm{s}$$ ･･･ 解答

時定数 τ は，反応物の濃度が初期値の $1/e$ まで減少する時間であるため，1 次反応では式(c)から次のように求められる。

$$k_\mathrm{r}\tau = -\ln\frac{\frac{1}{e}C_\mathrm{A0}}{C_\mathrm{A0}} = -\ln\frac{1}{e} = 1$$

よって，時定数 τ は次のように求められる。

$$\tau = \frac{1}{k_\mathrm{r}} = \frac{1}{3.6\times10^{-4}} = 2.8\times10^{3}\ \mathrm{s}$$ ･･･ 解答

問 2

(1)　アレニウスの式は次のように表される。

$$k_{\rm r} = A\exp\left(-E_{\rm a}/RT\right) \tag{a}$$

ここで，$k_{\rm r}$ は速度定数，A は頻度因子（前指数因子），$E_{\rm a}$ は活性化エネルギー，R は気体定数，T は絶対温度である。式(a)は次のように変形できる。

$$\ln k_{\rm r} = \ln A - \frac{E_{\rm a}}{RT} \tag{b}$$

温度が T_1 から T_2 に変化したときに，速度定数が $k_{\rm r,1}$ から $k_{\rm r,2}$ に変化した場合のアレニウス式は式(b)より次式で表される。

$$\ln\frac{k_{\rm r,2}}{k_{\rm r,1}} = \frac{E_{\rm a}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{c}$$

式(c)から，

$$\ln\frac{k_{\rm r,2}}{k_{\rm r,1}} = \frac{E_{\rm a}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) = \ln\frac{4.44\times10^{4}}{9.30\times10^{-12}} = \frac{E_{\rm a}}{8.314}\left(\frac{1}{400}-\frac{1}{1000}\right)$$

となる。これより，$E_{\rm a} = 200101.4$ J/mol=200.1kJ/mol ≈ 200 kJ/mol が得られる。･･･ 解答

また，式(a)より，

$A = k_{\rm r}/\exp\left(-E_{\rm a}/{\rm R}T\right) = 9.30\times10^{-12}/\exp\left(-200101.4/8.314/400\right) = 1.259\times10^{15} \approx 1.26\times10^{15}\ {\rm s^{-1}}$ ･･･解答

（または，

$A = k_{\rm r}/\exp\left(-E_{\rm a}/{\rm R}T\right) = 4.44\times10^{4}/\exp\left(-200101.4/8.314/1000\right) = 1.259\times10^{15} \approx 1.26\times10^{15}\ {\rm s^{-1}}$）

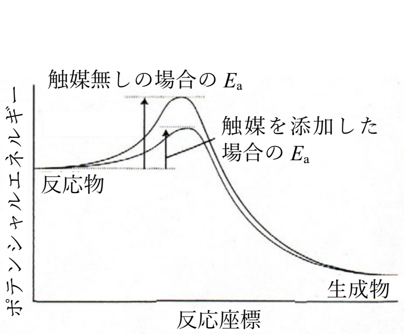
(2)　式(a)より，

$$k_{\rm r}' = A\exp\left(-E_{\rm a}'/{\rm R}T\right) = \left(1.259\times10^{15}\right)\exp\left[-E_{\rm a}'/\left(8.314\times400\right)\right] = \left(9.30\times10^{-12}\right)\times100$$

となる。これより，$E_{\rm a}' = 184786.4$ J/mol=184.8kJ/mol ≈ 185 kJ/mol が得られる。よって，活性化エネルギーの低下率は次式で求められる。

$$\frac{200101.4-184786.4}{200101.4}\times100 = 7.65\%$$ ･･･ 解答

横軸に反応座標，縦軸に反応物または生成物のポテンシャルエネルギーを表した関係図を右に示す。触媒の添加により活性化エネルギー $E_{\rm a}$ が減少する（触媒の添加により活性化エネルギーが低下していることが示されていれば，定性的な記載（概念図）で正解とする）。



問３

(1)　連続槽型反応器の設計方程式は

$$\frac{V}{v_0} = C_{A0} \frac{x_{Af}}{-r_A}$$

(2)　C_A，C_B を転化率 x_{Af} と C_{A0}，C_{B0} で表すと，

$$C_A = C_{A0}\left(1 - x_{Af}\right)$$

$$C_B = C_{B0} - 2C_{A0}x_{Af} = C_{A0}\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - 2x_{Af}\right)$$

(3)　(2)より反応速度式は下記で表される。

$$-r_A = kC_A C_B = kC_{A0}\left(1 - x_{Af}\right)C_{A0}\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - 2x_{Af}\right)$$

$$= 2kC_{A0}{}^2\left(1 - x_{Af}\right)\left(\frac{C_{B0}}{2C_{A0}} - x_{Af}\right)$$

これを(1)の連続槽型反応器の設計方程式に代入すると，

$$\frac{V}{v_0} = C_{A0} \frac{x_{Af}}{2kC_{A0}{}^2\left(1 - x_{Af}\right)\left(\dfrac{C_{B0}}{2C_{A0}} - x_{Af}\right)}$$

$$= \frac{x_{Af}}{2kC_{A0}\left(1 - x_{Af}\right)\left(\dfrac{C_{B0}}{2C_{A0}} - x_{Af}\right)}$$

上式に v_0 = 2.50×10^{-2} m^3 min^{-1}，k = 5.00×10^{-5} m^3 mol^{-1} min^{-1}，C_{A0} = 1.00×10^3 mol m^{-3}，C_{B0} = 6.00×10^3 mol m^{-3}，x_{Af} = 0.800 を代入して V について解く。

$$\frac{V}{2.50\times10^{-2}} = \frac{0.800}{2\times5.00\times10^{-5}\times1.00\times10^{3}\left(1 - 0.800\right)\left(\dfrac{6.00\times10^{3}}{2\times1.00\times10^{3}} - 0.800\right)}$$

$$V = \frac{0.800\times2.50}{10.0\left(0.200\right)\left(2.20\right)} = 0.4545\cdots$$

$\therefore V$ = 0.455 m^3　（有効数字 3 桁）

(4)　管型反応器の設計方程式は次式で表される。

$$\frac{V}{v_0}=C_{\mathrm{A0}}\int_0^{x'_{\mathrm{Af}}}\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}}{-r_{\mathrm{A}}}$$

(3)で導出した反応速度式より，転化率 x_{A} の時の反応速度は次式で表される。

$$-r_{\mathrm{A}}=2kC_{\mathrm{A0}}{}^2\left(1-x_{\mathrm{A}}\right)\left(\frac{C_{\mathrm{B0}}}{2C_{\mathrm{A0}}}-x_{\mathrm{A}}\right)$$

これを設計方程式に代入すると，次式が得られる。

$$\frac{V}{v_0}=C_{\mathrm{A0}}\int_0^{x'_{\mathrm{Af}}}\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}}{2kC_{\mathrm{A0}}{}^2\left(1-x_{\mathrm{A}}\right)\left(\dfrac{C_{\mathrm{B0}}}{2C_{\mathrm{A0}}}-x_{\mathrm{A}}\right)}$$

$$=\frac{1}{2kC_{\mathrm{A0}}}\int_0^{x'_{\mathrm{Af}}}\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}}{\left(1-x_{\mathrm{A}}\right)\left(\dfrac{C_{\mathrm{B0}}}{2C_{\mathrm{A0}}}-x_{\mathrm{A}}\right)}$$

ここで，$\dfrac{C_{\mathrm{B0}}}{2C_{\mathrm{A0}}}=\dfrac{6.00\times10^3}{2\times1.00\times10^3}=3.00$ より，上式に代入して整理すると，

$$\frac{V}{v_0}=\frac{1}{2kC_{\mathrm{A0}}}\int_0^{x'_{\mathrm{Af}}}\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}}{\left(1-x_{\mathrm{A}}\right)\left(3.00-x_{\mathrm{A}}\right)}$$

$0<x'_{\mathrm{A}}<1$ を考慮して積分すると，

$$\frac{V}{v_0}=\frac{1}{2kC_{\mathrm{A0}}}\int_0^{x'_{\mathrm{Af}}}\frac{1}{2}\left(\frac{1}{1-x_{\mathrm{A}}}-\frac{1}{3.00-x_{\mathrm{A}}}\right)\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}$$

$$=\frac{1}{4kC_{\mathrm{A0}}}\left[-\ln\left(1-x_{\mathrm{A}}\right)+\ln\left(3.00-x_{\mathrm{A}}\right)\right]_0^{x'_{\mathrm{Af}}}$$

$$=\frac{1}{4kC_{\mathrm{A0}}}\left\{\ln\frac{3.00-x'_{\mathrm{Af}}}{1-x'_{\mathrm{Af}}}-\ln\left(3.00\right)\right\}$$

$$=\frac{1}{4kC_{\mathrm{A0}}}\ln\frac{3.00-x'_{\mathrm{Af}}}{3.00\left(1-x'_{\mathrm{Af}}\right)}$$

上式に v_0 = 2.50×10^{-2} m^3 min^{-1}，k = 5.00×10^{-5} m^3 mol^{-1} min^{-1}，C_{A0} = 1.00×10^3 mol m^{-3}，V = 0.455 m^3 を代入して x'_{Af} について解く。

$$\ln\frac{3.00-x'_{\mathrm{Af}}}{3.00\left(1-x'_{\mathrm{Af}}\right)}=\frac{4kC_{\mathrm{A0}}V}{v_0}=\frac{4\times5.00\times10^{-5}\times1.00\times10^3\times0.455}{2.50\times10^{-2}}$$

$$=3.64$$

$$\frac{3.00-x'_{\mathrm{Af}}}{3.00\left(1-x'_{\mathrm{Af}}\right)}=e^{3.64}$$

$$x'_{\mathrm{Af}}=0.98234$$

∴転化率 0.982　（有効数字 3 桁）

令和３年度（１０月期入学）及び令和４年度　金沢大学大学院自然科学研究科　博士前期課程入学試験 解　答　例	
専　攻　名	自然システム学専攻（化学工学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目　④化学工学熱力学・物理化学（１０／１２）

IV

問１

(1)　完全気体の状態方程式より，

$$V=\frac{nRT}{p}=\frac{10.0\cdot 8.314\cdot 373.15}{0.1013\times 10^{6}}=0.306\,\mathrm{m^3}$$

(2)　圧力一定の過程であり，気体の体積は液体の体積より十分に大きいことを用いると，

$$-W=p\Delta V=pV=1.013\times 10^{5}\cdot 0.306=31.0\,\mathrm{kJ}$$

(3)　熱力学第一法則より，

$$\Delta U=Q+W=40.6\times 10-31.0=375\,\mathrm{kJ}$$

問２

(1)　混合前のギブズエネルギーG_iは，

$$G_i=n_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A}+n_\mathrm{B}\mu_\mathrm{B}=n_\mathrm{A}\left(\mu_\mathrm{A}^\circ+RT\ln p\right)+n_\mathrm{B}\left(\mu_\mathrm{B}^\circ+RT\ln p\right)$$

と表される。混合後のギブズエネルギーG_fは，A と B の分圧をそれぞれp_A，p_Bとすると，

$$G_f=n_\mathrm{A}\left(\mu_\mathrm{A}^\circ+RT\ln p_\mathrm{A}\right)+n_\mathrm{B}\left(\mu_\mathrm{B}^\circ+RT\ln p_\mathrm{B}\right)$$

と表される。よって，混合によるギブズエネルギーの変化量$\Delta_\mathrm{mix}G$は，

$$\Delta_\mathrm{mix}G=n_\mathrm{A}RT\ln\left(\frac{p_\mathrm{A}}{p}\right)+n_\mathrm{B}RT\ln\left(\frac{p_\mathrm{B}}{p}\right)=\left(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B}\right)RT\left(x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A}+x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B}\right)$$

(2)　水素と窒素のモル数は

$$n_{\mathrm{H_2}}=\frac{2\times 10^{6}\cdot 6\times 10^{-3}}{8.314\cdot 300}=4.81\,\mathrm{mol}$$

$$n_{\mathrm{N_2}}=\frac{6\times 10^{6}\cdot 2\times 10^{-3}}{8.314\cdot 300}=4.81\,\mathrm{mol}$$

となる。$x_\mathrm{A}=x_\mathrm{B}=0.5$ なので

$$\Delta_\mathrm{mix}G=\left(4.81+4.81\right)\cdot 8.314\cdot 300\cdot\left(0.5\ln 0.5+0.5\ln 0.5\right)=-1.66\times 10^{4}\,\mathrm{J}=-16.6\,\mathrm{kJ}$$

(3)　混合によるエントロピー変化量$\Delta_\mathrm{mix}S$は

$$\Delta_\mathrm{mix}S=-\left(\frac{\partial\Delta_\mathrm{mix}G}{\partial T}\right)_{p,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}=\left(n_\mathrm{A}+n_\mathrm{B}\right)R\left(x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A}+x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B}\right)<0$$

となり，常に負である。ここで，$0<x_\mathrm{A}<1$ かつ $0<x_\mathrm{B}<1$ を用いた。

問３

(1)　クラペイロンの式で

$$\Delta_\mathrm{trs}S=\frac{\Delta_\mathrm{fus}H}{T},\quad \Delta_\mathrm{trs}V=\Delta_\mathrm{fus}V$$

とおくと

$$\mathrm{d}p = \frac{\Delta_{\mathrm{fus}} H}{\Delta_{\mathrm{fus}} V} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

圧力 p_0 での融点 T_0 から積分すると

$$p = p_0 + \frac{\Delta_{\mathrm{fus}} H}{\Delta_{\mathrm{fus}} V} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

(2)　モル体積の変化量は

$$\Delta_{\mathrm{fus}} V = \frac{M}{\rho_{\mathrm{L}}} - \frac{M}{\rho_{\mathrm{s}}} = 18.0 \times 10^{-3}\left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{917}\right) = -1.63 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}}$$

(1)の結果より

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left[\frac{\Delta_{\mathrm{fus}} V}{\Delta_{\mathrm{fus}} H}(p - p_0)\right] \approx \exp\left(\frac{\Delta_{\mathrm{fus}} V}{\Delta_{\mathrm{fus}} H} \cdot p\right)$$

大気圧（p_0）での融点は $T_0 = 273.15$ K なので，

$$T = 273.15 \exp\left(\frac{-1.63 \times 10^{-6}}{6.01 \times 10^{3}} \cdot 1.00 \times 10^{9}\right) = 273.15 \exp(-0.271) = 208\,\mathrm{K}$$

問４

(1)　$0 < x < L$ では $V(x) = 0$ として，

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}\psi = E\psi$$

一般解をシュレディンガー方程式に代入すると，

$$k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \quad \longleftrightarrow \quad k = \frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}$$

$x = 0, L$ における境界条件より，

$$\psi(0) = A = 0, \quad \psi(L) = B\sin(kL) = 0$$

第二式より，

$$kL = \frac{2\pi L\sqrt{2mE}}{h} = n\pi \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

したがって，

$$E = \frac{1}{2m}\left(\frac{nh}{2L}\right)^2 = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

規格化条件より

$$B^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1$$

左辺の積分は

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = \frac{1}{2}\int_0^L \left\{1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right\}dx = \frac{1}{2}\left[x - \frac{L}{n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_0^L = \frac{L}{2}$$

であるので

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

したがって，規格化された波動関数は

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

(2)　光子が吸収したエネルギーは

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n'^2 - n^2\right)$$

より，光子の波長は

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h\left(n'^2 - n^2\right)} = \frac{8 \cdot 9.11\times10^{-31} \cdot 3.00\times10^{8} \cdot \left(0.100\times10^{-9}\right)^2}{6.63\times10^{-34}\left(2^2 - 1^2\right)} = 1.10\times10^{-8}\mathrm{m} = 11.0\,\mathrm{nm}$$