

(平成 23 年 8 月 17 日実施)

## 平成 24 年度

### 北海道大学大学院理学院 物性物理学専攻・宇宙理学専攻 修士（博士前期）課程入学試験 専門科目問題（午後）

#### 受験に関する注意

- 試験時間： 13:00～15:30（2 時間 30 分）
- 解答紙、草案紙ともに受験番号を記入すること。ただし、氏名は記入しないこと。
- 解答の際、途中の問いが解けない場合でも問題文に記されている結果等を使って、それ以降の問いを解いてよい。
- 試験終了後、解答紙、草案紙ともすべて提出すること。
- 物性物理学専攻志望者（宇宙理学専攻を併願する者を含む）：
  - － 問題 III, IV を解答すること。
- 宇宙理学専攻志望者：
  - － 「宇宙物理学・素粒子論・原子核理論・情報メディア科学・原子核反応データ科学」を志望する者は、問題 III, IV を解答すること。
  - － 「理論惑星科学・宇宙物質科学グループ・惑星宇宙グループ・相転移ダイナミクス・飛翔体観測」を志望する者は、問題 III, IV, V, VI, VII の中から 2 つの問題を選択して解答すること。
- 配布するものは以下である。

専門科目問題冊子	問題 III	3 枚
	問題 IV	2 枚
	問題 V	2 枚
	問題 VI	2 枚
	問題 VII	2 枚
解答紙	2 問題分	4 枚（各問題 2 枚）
草案紙	2 問題分	2 枚（各問題 1 枚）

### 問題 III

問 1、問 2 の設問に解答せよ。

問 1 1次元井戸型ポテンシャル  $V(x)$  中の質量  $m$  を持つ粒子について、以下の問いに答えよ。

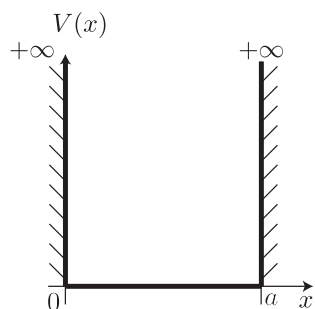


図 1

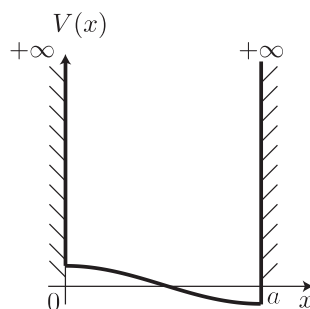


図 2

1-1. 図 1 のように、無限に高い壁に挟まれた幅  $a$  の区間に質量  $m$  の粒子が閉じ込められている。粒子がとり得るエネルギー固有値を求めよ。ただし、 $n$  番目のエネルギー固有値を  $E_n$  とし、基底状態を  $n=1$  とせよ。

1-2.  $E_n$  に対応する規格化された固有関数  $\phi_n(x)$  を求め、異なるエネルギー固有値を持つ固有関数が直交することを示せ。

次に、上の問題のハミルトニアンを  $\hat{H}$  とし、そこに摂動が加わったハミルトニアン

$$\hat{H}' = \hat{H} + \lambda \hat{u}, \quad |\lambda| \ll 1$$

の基底状態を、摂動論を使って縮退のない場合について調べる。

1-3.  $\hat{H}'$  の基底状態のエネルギー固有値  $E'_1$ 、固有関数  $\phi'_1(x)$  を

$$E'_1 = E_1 + \lambda \epsilon, \quad \phi'_1(x) = \phi_1(x) + \lambda \sum_{n=2}^{\infty} c_n \phi_n(x)$$

の様に、 $\hat{H}$  のエネルギー固有値  $E_1$ 、固有関数  $\phi_n$  を用いて近似する。シュレディンガー方程式  $\hat{H}'_1 \phi'_1 = E'_1 \phi'_1$  を  $\lambda$  の 1 次のオーダーまで考え、摂動によるエネルギー固有値と固有関数の  $\epsilon, c_n$  について、

$$\epsilon = \langle \phi_1 | \hat{u} | \phi_1 \rangle, \quad c_n = -\frac{\langle \phi_n | \hat{u} | \phi_1 \rangle}{E_n - E_1}$$

となることを示せ。

1-4.  $\hat{u} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cos(\pi x/a)$ , ( $0 \leq x \leq a$ ) の場合に  $\epsilon$  と  $c_n$  を求めよ。このとき、ポテンシャルは図 2 のようになる。

1-5. 前問で求めた  $\phi'_1(x)$  について、その  $x$  座標の期待値を  $\lambda$  の 1 次のオーダーまで求めよ。

**問 2** スピン 1/2 を持つ粒子が磁場中に静止している。このときのスピンの向きの変化を考える。以下では、スピンの波動関数を 2 成分スピノール  $\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}$  で表わす。ここで  $\Psi_+$  はスピンの  $z$  軸上向きの波動関数、 $\Psi_-$  はスピンの  $z$  軸下向きの波動関数を示す。また、パウリ行列は次式で与えられる  $2 \times 2$  行列であり、

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

スピン演算子  $\hat{s}$  はパウリ行列を用いて、

$$\hat{s} = \frac{1}{2}\hat{\sigma}, \quad \left( \hat{s}_x = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_x, \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_y, \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_z \right)$$

と表わされるとして、以下の問いに答えよ。

はじめに、 $x$  軸の正方向に静磁場を印加した。このとき磁束密度の大きさを  $B_0$ 、粒子の磁気モーメントを  $\gamma\hbar\hat{s}$  とすると、ハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega\hat{\sigma}_x, \quad \omega \equiv -\gamma B_0$$

$B_0, \gamma$  及び  $\omega$  は時間によらない定数とする。

**2-1.** このハミルトニアンのエネルギー固有値と規格化された固有関数を求めよ。

**2-2.** 波動関数  $\Psi(t) = \begin{pmatrix} Ae^{-i\omega t/2} + Be^{i\omega t/2} \\ Ae^{-i\omega t/2} - Be^{i\omega t/2} \end{pmatrix}$  が、このハミルトニアンによる時間依存シュレディンガー方程式、

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}$$

の解になっていることを示せ。

**2-3.** 時刻  $t = 0$  にスピンの  $z$  軸上向きであったとする。すなわち、 $\Psi(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  であったとする。時刻  $t$  でのスピンの  $z$  成分の期待値  $\langle \hat{s}_z \rangle$  と、その分散  $\langle \hat{s}_z^2 \rangle - \langle \hat{s}_z \rangle^2$  を求めよ。

次に、 $z$  軸の正方向に磁束密度の大きさが  $B_0$  の静磁場と、角速度  $\omega = -\gamma B_0$  で  $xy$  平面内を回転する磁束密度の大きさが  $B_0$  の磁場を同時に印加する (図 3)。つまり、粒子が感じる磁束密度は  $\mathbf{B} = (B_0 \cos \omega t, B_0 \sin \omega t, B_0)$  である。このとき、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega \{ \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_x \cos \omega t + \hat{\sigma}_y \sin \omega t \}, \quad \omega \equiv -\gamma B_0$$

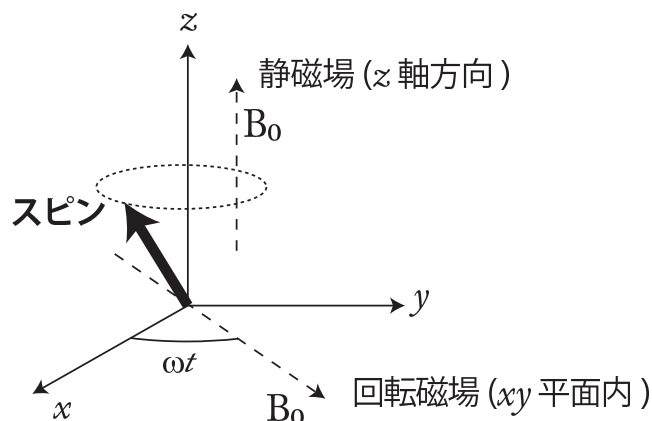


図 3

で与えられる。以下では、このハミルトニアンでのスピンの運動を考える。

- 2-4. 波動関数の時間発展を知るために、回転磁場と一緒に回転する座標系でシュレディンガー方程式を求める。静止系の波動関数  $\Psi(t)$  と回転座標系の波動関数  $\Psi'(t)$  は時間に依存するユニタリー演算子  $\hat{U}(t)$  によって、次の式で関係づけられる

$$\Psi(t) = \hat{U}(t)\Psi'(t)$$

$\Psi(t)$  が静止座標系のシュレディンガー方程式を満たすことから、 $\Psi'(t)$  が満たす回転座標系のシュレディンガー方程式、及び回転座標系のハミルトニアン  $\hat{H}'$  は次式で与えられることを示せ。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi'(t) = \hat{H}' \Psi'(t), \quad \hat{H}' \equiv \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} - i\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}$$

- 2-5. 具体的な  $\hat{U}(t)$  の表式は  $\hat{U}(t) = \exp(-i\omega t \hat{s}_z) = \exp\left(-i\frac{\omega t}{2} \hat{\sigma}_z\right)$  で与えられる。前問の結果から、 $\hat{H}'$  を求めよ。必要であれば、以下の関係式を使って良い。

$$\exp\left(i\frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_z\right) \hat{\sigma}_x \exp\left(-i\frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_z\right) = \hat{\sigma}_x \cos \theta - \hat{\sigma}_y \sin \theta$$

$$\exp\left(i\frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_z\right) \hat{\sigma}_y \exp\left(-i\frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_z\right) = \hat{\sigma}_x \sin \theta + \hat{\sigma}_y \cos \theta$$

$$\exp\left(i\frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_z\right) \hat{\sigma}_z \exp\left(-i\frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_z\right) = \hat{\sigma}_z$$

- 2-6. 以上の結果より、時刻  $t = 0$  でスピンの  $z$  軸上向きであった場合に、静止座標系で、 $t$  秒後のスピンの  $z$  成分の期待値を求めよ。

## 問題 IV

問 1、問 2 の設問に解答せよ。

**問 1** 理想気体 1 [mol] の準静的過程について、古典熱力学の方法論で考える。ただし  $P$  は圧力を  $V$  は体積を表わす。以下の問いに答えよ。

**1-1.** 定圧モル比熱  $C_p$  と定積モル比熱  $C_v$  との間に、次の関係が成り立つことを示せ。

$$C_p = C_v + R$$

ただし、 $R$  は気体定数である。

**1-2.** 準静的断熱過程において、次の関係が成り立つことを示せ。

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

ただし、 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  とおく。

**1-3.** 等圧 ( $P = \text{const.}$ ) で温度を  $T_1$  から  $T_2$  にあげるときに増大するエントロピーを  $\Delta S_p$  とし、定積 ( $V = \text{const.}$ ) で温度を  $T_1$  から  $T_2$  にあげる過程で増大するエントロピーを  $\Delta S_v$  とする。 $C_p$  と  $C_v$  が一定であるとき、次の関係が成り立つことを示せ。

$$\Delta S_p = \gamma(\Delta S_v)$$

**1-4.** 断熱圧縮率 (adiabatic compressibility)  $\kappa_{ad} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{ad}$  と、

等温圧縮率 (isothermal compressibility)  $\kappa_{iso} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{iso}$  の間に、次の関係が成り立つことを示せ。

$$\kappa_{iso} = \gamma \kappa_{ad}$$

必要ならば、独立変数  $x, y, z$  に対する以下の公式を使ってもよい。

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

**問 2** 粒子間の相互作用がきわめて弱い、粒子数  $N \gg 1$  の理想気体が熱平衡状態にある場合を統計力学の方法論で考える。フェルミ・ディラック (F. D.) 統計、ボース・アインシュタイン (B. E.) 統計について、各 1 粒子量子状態  $i$  (エネルギー  $\epsilon_i$ ) の分布関数は以下の様に与えられる。

F. D. 分布関数

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

B. E. 分布関数

$$f(\epsilon_i) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

ただし、 $\mu$  は化学ポテンシャル  $\beta = 1/k_B T$  とし、 $T, V, k_B$  はそれぞれ温度、体積、ボルツマン定数を表わす。

**2-1.** F.D. 統計、B.E. 統計に従う粒子を数例挙げ、それらの分類理由について 要領よく簡潔に 説明せよ。

**2-2.**  $T = 0$  および有限の温度  $T$  での F.D. 分布関数と B.E. 分布関数のグラフを描き、絶対零度近傍と  $k_B T \gg \mu$  の高温において、それぞれの統計に従う粒子が示す性質について 要領よく簡潔に 説明せよ。

**2-3.** グランドカノニカル集団の方法論を用いて、量子状態  $i$  にある平均粒子数 (すなわち、上記の分布関数) をそれぞれの統計について導出せよ。ただし、グランドカノニカル集団の大分配関数  $\Xi$  は、分配関数  $Z(T, V, N)$  を用いて次のように表される。

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\mu\beta} Z(T, V, N)$$

**2-4.** 理想フェルミ気体の比熱は十分低温 ( $k_B T \ll \mu$ ) において、

$$C \approx \frac{\pi^2}{3} D(\mu_0) k_B^2 T$$

と表されることを示せ。ここで、 $\mu_0$  は  $T = 0$  でのフェルミ準位である。ただし、状態密度を  $D(\epsilon)$  とし、1 粒子の基底エネルギーを  $\epsilon_0$  とすると、 $T \neq 0$  における平均エネルギー  $\bar{E}$  と粒子数  $N$  は F.D. 分布関数  $f(\epsilon)$  を用いて以下の式から与えられる。

$$\bar{E} = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad N = \int_{\epsilon_0}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

また、必要ならば、以下の展開公式を用いてよい。

$$\int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{dD}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} + \dots$$

## 問題 V

問 1 から問 4 の設問に解答せよ。解答にあたっては結果だけでなく導出過程も記すこと。

**問 1** 以下の微分方程式の一般解  $y(x)$  を求めよ。その際、 $e^z = x$  を満たす変数  $z$  を用いてもよい。

1-1.

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} - y = 0$$

1-2.

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} - y = x^2$$

**問 2** 次の行列に対して以下の問に答えよ。

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

2-1. 行列  $A$  の固有値と正規化された固有ベクトルを求めよ。

2-2. 行列  $A^N$  の成分を求めよ。ただし、 $N$  は任意の自然数とする。

**問 3** 3次元極座標  $(r, \theta, \phi)$  において、スカラー場  $f$  とベクトル場  $\mathbf{v}$  の成分がそれぞれ

$$f = \frac{B}{r^2}, \quad (v_r, v_\theta, v_\phi) = \left( \frac{D}{r^2}, 0, 0 \right)$$

と与えられている ( $B, D$  は定数)。以下の問に答えよ。

3-1. 原点以外に対して、 $\nabla^2 f$  と  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  を求めよ。

3-2. 直交座標  $(x, y, z) = (r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta)$  における、ベクトル場  $\mathbf{v}$  の  $x$  成分、 $y$  成分、 $z$  成分をそれぞれ求めよ。

3-3. 原点以外に対して、 $\nabla^2 \mathbf{v}$  を求めよ。

問 4 4-1. 実定数  $a, b$  ( $a > |b|$ ) に対して、定積分

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{a + b \sin \theta} \quad (1)$$

の値は複素積分

$$\oint_C \frac{2dz}{bz^2 + 2aiz - b}$$

に等しいことを示せ。ただし、複素積分の経路  $C$  は原点を中心にもつ単位円を反時計回りに 1 周するものとする。

4-2. 定積分 (1) の値は  $\frac{2\pi}{\sqrt{a^2 - b^2}}$  に等しいことを示せ。



## 問題 VI

問 1 から問 3 の設問に解答せよ。

**問 1** 地球の半径、地表面の重力加速度、平均的な地表面大気圧をもとに、地球大気の総質量を有効数字 1 桁で求めよ。計算の過程も記せ。

**問 2** 近年、小質量の主系列星の周りに地球型惑星と考えられる系外惑星が相次いで発見されている。これらの惑星が地球のような表層環境を持つためには、惑星軌道における中心星放射の値が、地球の軌道上における太陽放射の値（太陽定数）に近いことが必要と考えられる。以下の問いに答えよ。

**2-1.** 質量が太陽の  $1/f$  の主系列星の周りの惑星を考えたとき、中心星放射が太陽定数に等しくなる惑星軌道半径を天文単位で求めよ。ただし惑星は円軌道を持ち、太陽を含む主系列星の絶対光度は星の質量の 4 乗に比例するものとする。解答には計算の過程も記せ。

**2-2.** **2-1.** で得た軌道半径を持つ惑星の公転周期を地球年単位で求めよ。ただし中心星に比べ惑星質量は十分に小さいものとする。解答には計算の過程も記せ。

**2-3.** 系外惑星検出の代表的な方法の一つであるドップラー法では、中心星が惑星との共通重心の周りを公転することを利用し、中心星スペクトルのドップラー偏移の観測からその公転運動を決めることで惑星を間接的に検出する。太陽の半分の質量を持つ主系列星が、中心星放射が太陽放射に等しくなる軌道に地球質量の惑星を保有するとき、共通重心の周りの中心星の公転速度の値を求めよ。なお、惑星の公転速度  $v$  と中心星の公転速度  $V$  には  $v/V = (\text{中心星質量})/(\text{惑星質量})$  の関係があり、また、地球の公転に伴う太陽の共通重心周りの公転速度は  $0.1 \text{ [m}\cdot\text{s}^{-1}]$  である。解答には計算の過程も記せ。

**2-4.** ドップラー法に加え、惑星が恒星前面を通過することによる減光を捉えるトランジット法によっても系外惑星が観測できた場合、惑星の性質について何が言えるか説明せよ。

**問 3** 初期条件として一様な温度  $T_0$  を持つ半無限媒質が、表面から冷却する問題を考える。以下の問いに答えよ。

**3-1.** 内部発熱を無視し、媒質の密度、比熱および熱伝導率は一様とする。表面温度  $T_S (T_S < T_0)$  が一定に保たれる場合について、温度進化の近似解を得ることにしよう。まず温度分布を表面からの深さ  $z$  の一次関数を用いて近似し、図 1 に示すように

$$T = T_S + \frac{T_0 - T_S}{D} z \quad (0 \leq z \leq D), \quad T = T_0 \quad (z > D)$$

と置く。ここで  $D$  は時間  $t$  の関数である。

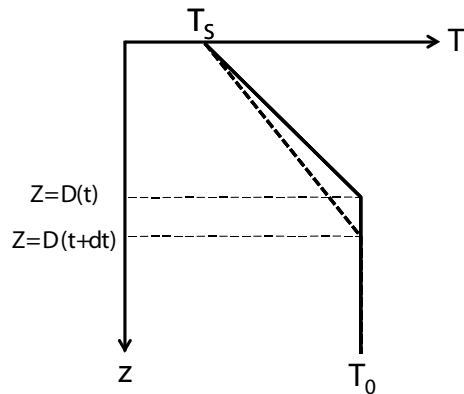


図 1

- (1) 伝導による熱流量（単位時間に単位面積を通過するエネルギー）は一般に温度勾配に比例する。その比例係数（熱伝導率）を  $k$  とし、 $z = 0$  における熱流量を  $k, T_0, T_s, D$  を用いて表せ。
- (2) 時刻  $t$  から  $t + dt$  の間に、 $D$  が  $D(t)$  から  $D(t + dt)$  に変化した。この間に単位断面積を持つ深さ範囲  $0 \leq z \leq D(t + dt)$  の柱状領域から失われた熱量を  $T_0, T_s, D(t), D(t + dt)$ , 媒質の比熱  $c$ , 密度  $\rho$  を用いて表せ。
- (3) (1) と (2) の結果を組み合わせると  $D(t)$  の時間発展が  $\frac{dD}{dt} = \frac{2k}{\rho c D}$  に従うことを示せ。またこれを  $t = 0$  において  $D = 0$  として解き、 $D$  が時間の平方根に比例することを示せ。

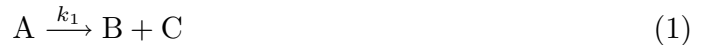
**3-2.** 19 世紀にケルビンが地球の年齢を次の方法で見積もった。地球ははじめ全体が溶けるほど高温だったが、地球の全歴史に比べれば無視できるような短い期間でほぼ全体が固化したとする。固化直後の地下の温度は岩石の溶け始める温度にほぼ等しいとおける。これが地表から熱伝導によって徐々に冷え、現在の地殻熱流量  $F$  に達するまでの冷却時間  $t_C$  を地球の年齢とした。

- (1) **3-1.** の結果を応用し、固化直後の地下の温度を  $T_0$ 、地表面温度を  $T_s$  として、 $t_C$  を  $F, T_s, T_0, k, \rho, c$  を用いて表せ。
- (2)  $T_0 - T_s = 1000$  [K],  $\rho = 3000$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $k = 3$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],  $c = 1000$  [ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],  $F = 6 \times 10^{-2}$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ] として、 $t_C$  を億年単位で求めよ。ただし 1 年はおよそ  $3 \times 10^7$  [s] である。
- (3) 現在では地球の年齢は約 45 億年と見積もられており、これはケルビンの方法による推定よりもかなり長い。もし地球が単に熱伝導により冷えたのなら、現在の地殻熱流量は実際の観測値よりも著しく小さくなったはずである。地球の平均的な地殻熱流量が現在でも高い値に保たれている主な理由を 2 つ挙げ、それぞれ説明せよ。

## 問題 VII

問 1 から問 3 の設問に解答せよ。

**問 1** 溶液中で進行する式 (1) の不可逆な 1 次分解反応について考える。



それぞれの化学種の濃度を  $C(A)$ ,  $C(B)$ ,  $C(C)$ 、反応速度定数を  $k_1$  とする。

1-1. 化学反応速度  $r$  を化学種の濃度と反応速度定数を用いて表せ。

1-2. 時刻  $t = 0$  での A の濃度は  $C(A)_0$ 、時刻  $t$  では  $C(A)_t$  であるとする。このとき、 $C(A)_t$  は時間  $t$  の関数としてどのように表されるかを求めよ。

1-3. 時刻  $t_{1/2}$  において、A の濃度は初濃度の半分になった。温度が 300 [K] のときに  $k_1 = 1.0 \times 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$  とすると、 $t_{1/2}$  はどれだけになるか求めよ。ただし、 $\ln 2 = 0.69$  とする。

1-4. 温度が 400 [K] の時には  $k_1 = 1.0 \times 10^{-1} [\text{s}^{-1}]$  となった。この反応がアレニウス式に従うと仮定して、反応の活性化エネルギー  $E_a$  を求めよ。ただし、気体定数  $R = 8.3 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 $\ln 10 = 2.3$  とする。

**問 2** 気相での分解反応は、圧力に応じて反応次数が 1 次から 2 次まで変化する可能性がある。このような反応について、Lindemann は次の様な機構を考えた。

分子 A は他の分子 A と衝突して、励起分子  $A^*$  となる。



励起分子  $A^*$  はすぐにはエネルギーを失わないが、分子 A と衝突するとエネルギーを失う。



さらに励起分子  $A^*$  自身が分解することで、生成物 P が生じる。



それぞれの化学種の分圧を  $p(A)$ ,  $p(A^*)$ ,  $p(P)$ 、反応式 (2), (3), (4) の速度定数をそれぞれ  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_3$  とする。

2-1. 励起分子  $A^*$  の分圧の経時変化  $dp(A^*)/dt$  を、分圧と速度定数を用いて表せ。

2-2.  $dp(A^*)/dt = 0$  である定常状態の時の  $p(A^*)$  を求めよ。

2-3. 2-2 の仮定が成り立つとき、生成物 P のできる速度  $dp(P)/dt$  を求めよ。

2-4. 高圧力下および低圧力下では、生成物 P のできる速度  $dp(P)/dt$  は分圧  $p(A)$  の何乗に比例するか、速度式を導出し説明せよ。

**問 3** 過飽和な水蒸気中から微小な水滴が生成する場合について考える。水滴中と過飽和な水蒸気中での水 1 分子の自由エネルギーの差を  $\Delta\mu$  とする (ただし  $\Delta\mu < 0$ )。また、水滴の表面では、水滴内部に比べて単位面積あたり  $\gamma$  だけ自由エネルギーが高く、不安定である。水滴は  $N$  個の水分子から構成されている。水滴の表面積を  $S$  とする。水蒸気から水滴ができる際の自由エネルギー変化  $\Delta G$  は次式で表される。

$$\Delta G = N \cdot \Delta\mu + S \cdot \gamma \quad (5)$$

3-1. 水滴を半径が  $r$  の球とし、水滴中の水 1 分子が占める体積を  $v$  とする。 $\Delta G$  を  $r$  の関数として表せ。

3-2. 縦軸を  $\Delta G$ 、横軸を  $r$  とし、 $\Delta G$  と  $r$  の関係を図示せよ。その際、 $\Delta\mu$  が負であることに注意せよ。

3-3. 水滴が形成される際に、自由エネルギー変化  $\Delta G$  が最大となる時の  $r$  と、その時の  $\Delta G$  を求めよ。

3-4. 水滴の生成速度と過飽和度 ( $\Delta\mu$ ) との関係を議論せよ。