演習問題の解答例 (注1)

(注1) 各章の説明問題の解答例は割愛し，演習問題の解答例のみ記載する．

第1章

1.5

$$k\int_0^3 \mathrm{d}t = -\int_{100}^{70}\frac{\mathrm{d}T}{T-T_0} = -\int_{\ln(100)}^{\ln(70)}\mathrm{d}\ln\left(T-T_0\right)$$

$$(3\ \mathrm{min})\times k = \ln\frac{100-30}{70-30} = \ln\frac{70}{40} = 0.55962,\quad k = 0.1865\ \mathrm{min}^{-1}$$

この値および題意の値を先の積分形に代入して

$$t = -\frac{1}{k}\int_{100}^{31}\frac{\mathrm{d}T}{T-T_0} = \frac{1}{0.1865\ \mathrm{min}^{-1}}\ln\frac{100-30}{31-30} = 22.8\ \mathrm{min}$$

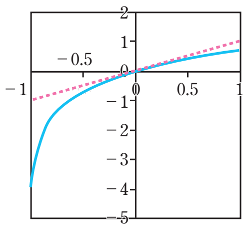
1.6

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb},\quad \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nR}{V-nb}\right)\right]_T = -\frac{nR}{(V-nb)^2},\quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2}+\frac{2n^2a}{V^3},$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{nRT}{(V-nb)^2}+\frac{2n^2a}{V^3}\right)\right]_T = -\frac{nR}{(V-nb)^2}$$

となり，交差微分導関数が等しいから，$\mathrm{d}P$ は完全微分である．

1.7



$f(x) = \ln(1+x)$ とすると，マクローリン級数展開の定理(1.8節)により，

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \cdots + \frac{f^n(0)}{n!}x^n$$

となる．いまの場合，$f(0) = 0,\quad f'(x) = \dfrac{\mathrm{d}\left(\ln(1+x)\right)}{\mathrm{d}x} = \dfrac{1}{1+x}$，

$f''(x) = \dfrac{1}{1+x}\Big/\mathrm{d}x = -\dfrac{1}{(1+x)^2}$ であるから $f'(0) = 1$，$f''(0) = 1$ となる．

したがって，$\ln(1+x) = x - \dfrac{x^2}{2} + \cdots$ と展開でき，$0 < x \ll 1$ のとき，

$\ln(1+x) \simeq x$ と近似できる．同様に $\ln(1-x) \simeq -x$ となる．

1.8

$f(x) = e^x$ として，式(1.54)に代入すると

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!}$$

$x = 1$ を代入して，

$$e^x = 1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \frac{1}{5!} + \cdots + \frac{1}{n!}$$
$$= 1 + 1 + 0.5 + 0.16666 + 0.04166 + 0.00833 + \cdots \simeq 2.72$$

1.9

式(1)の右辺と式(2)の右辺を等しくするために，式(2)を x で微分して $x=1$ を代入すると式(5)が得られる．

$$np(q+px)^{n-1} = \sum_{r=0}^{n} r\,{}_nC_r\,p^r q^{n-r} x^{r-1} \tag{4}$$

$$np(q+p)^{n-1} = np = \sum_{r=0}^{n} r\,{}_nC_r\,p^r q^{n-r} \tag{5}$$

式(5)を式(1)に代入し，$E(x) \equiv m = np$ が得られる．

次に，式(4)に x をかけて x で微分すると

$$np(q+px)^{n-1}x = \sum_{r=0}^{n} r\,{}_nC_r\,p^r q^{n-r} x^r = \sum_{r=0}^{n} rb(n,r)x^r$$

$$np\left\{(n-1)p(q+px)^{n-2}x + (q+px)^{n-1}\right\} = \sum_{r=0}^{n} r^2 b(n,r)x^{r-1} \tag{6}$$

式(6)に $x=1$ を代入し式(3)を得る．ここで，分散 σ^2 の定義に対して，各項を代入すると，

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &\equiv \sum_{r=0}^{n}(r-m)^2 b(n,r) = \sum_{r=0}^{n} r^2 b(n,r) - 2m\sum_{r=0}^{n} rb(n,r) + m^2\sum_{r=0}^{n} b(n,r) \\
&= \sum_{r=0}^{n} r^2 b(n,r) - 2m^2 + m^2 \quad \left(\because m = \sum_{r=0}^{n} rb(n,r),\quad \sum_{r=0}^{n} b(n,r) = 1\right) \\
&= \sum_{r=0}^{n} r^2 b(n,r) - (np)^2 \quad (\because m = np) \qquad (7) \\
&= np\{(n-1)p+1\} - (np)^2 \quad (\because \text{式}(3)) \\
&= np(1-p) = npq
\end{aligned}$$

となる．したがって，$\sigma = \sqrt{npq}$ と証明できる．

1.10 最初に 1 次元の変数変換

$x \mapsto u(x)$

を考える．いま，$(x_0, x_0 + \mathrm{d}x)$ の微少区間を考えると，

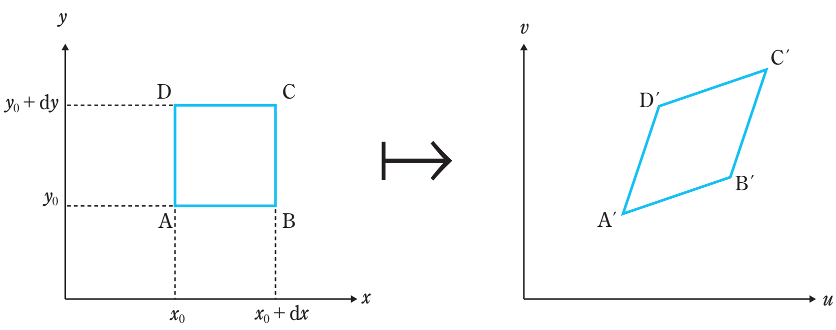
$x_0 \mapsto u(x_0)$

$$x_0 + \mathrm{d}x \;\mapsto\; u(x_0 + \mathrm{d}x) = u(x_0) + \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x_0} \mathrm{d}x$$

すなわち，

$$\mathrm{d}x \;\mapsto\; \mathrm{d}u = \frac{\partial u}{\partial x}\mathrm{d}x$$

となる．次に，2 次元の変数変換 $x, y \mapsto u(x, y), v(x, y)$ を考える．



$x_0, y_0 \mapsto u(x_0, y_0), v(x_0, y_0)$ $\qquad$ (A ↦ A′)

$x_0 + \mathrm{d}x, y_0 \mapsto u(x_0 + \mathrm{d}x, y_0), v(x_0 + \mathrm{d}x, y_0)$ $\qquad$ (B ↦ B′)

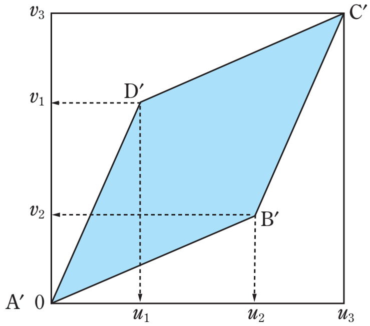
$$\simeq\left[u(x_0,y_0)+\left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x_0,\,y_0}\mathrm{d}x,\ v(x_0,y_0)+\left.\frac{\partial v}{\partial x}\right|_{x_0,\,y_0}\mathrm{d}x\right]$$

$x_0+\mathrm{d}x,\ y_0+\mathrm{d}y \mapsto u(x_0+\mathrm{d}x,\ y_0+\mathrm{d}y),\ v(x_0+\mathrm{d}x,\ y_0+\mathrm{d}y)$ $\quad$ (C $\mapsto$ C′)

$$\simeq\left[u(x_0,y_0)+\frac{\partial u}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial u}{\partial y}\mathrm{d}y,\ v(x_0,y_0)+\frac{\partial v}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial v}{\partial y}\mathrm{d}y\right]$$

$x_0,\ y_0+\mathrm{d}y \mapsto u(x_0,\ y_0+\mathrm{d}y),\ v(x_0,\ y_0+\mathrm{d}y)$ $\quad$ (D $\mapsto$ D′)

$$\simeq\left[u(x_0,y_0)+\frac{\partial u}{\partial y}\mathrm{d}y,\ v(x_0,y_0)+\frac{\partial v}{\partial y}\mathrm{d}y\right]$$



面積 S(ABCD) および S(A′B′C′D′) は，

$S(\mathrm{ABCD})=\mathrm{d}x\mathrm{d}y$

$$S(\mathrm{A'B'C'D'})=u_3v_3-\frac{u_2v_2}{2}-\frac{u_1v_1}{2}-\frac{(v_2+v_3)(u_3-u_2)}{2}-\frac{(u_1+u_3)(v_3-v_1)}{2}$$

$$u_1=\frac{\partial u}{\partial y}\mathrm{d}y,\quad u_2=\frac{\partial u}{\partial x}\mathrm{d}x,\quad u_3=\frac{\partial u}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial u}{\partial y}\mathrm{d}y=u_1+u_2$$

$$v_1=\frac{\partial v}{\partial y}\mathrm{d}y,\quad v_2=\frac{\partial v}{\partial x}\mathrm{d}x,\quad v_3=\frac{\partial v}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial v}{\partial y}\mathrm{d}y=v_1+v_2$$

$$\begin{aligned}S(\mathrm{A'B'C'D'})&=(u_1+u_2)(v_1+v_2)-\frac{u_2v_2}{2}-\frac{u_1v_1}{2}-\frac{(2v_2+v_1)u_1}{2}-\frac{(2u_1+u_2)v_2}{2}\\&=\left(1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)u_1v_1+(1-1-1)u_1v_2+u_2v_1+\left(1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)u_2v_2=u_2v_1-u_1v_2\\&=\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}-\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x}\right)\mathrm{d}x\mathrm{d}y=\begin{vmatrix}\dfrac{\partial u}{\partial x}&\dfrac{\partial u}{\partial y}\\[2mm]\dfrac{\partial v}{\partial x}&\dfrac{\partial v}{\partial y}\end{vmatrix}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\equiv|J|\mathrm{d}x\mathrm{d}y\end{aligned}$$

すなわち，変換後の微少領域の面積は元の $|J|$ 倍となっている．このとき行列式 $|J|$ は u, v の x, y に対するヤコビアン(Jacobian)とよばれ，

$$|J|=\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

とも書かれる．

1.11 ①変数変換の場合，例えば極座標の場合 $x=r\cos\theta$，$y=r\sin\theta$ のように $u, v\mapsto x(u,v), y(u,v)$ の形で書かれることが多い．($u=r, v=\theta$) 上の議論で，x, y と u, v を入れ替えると，

$$S(\mathrm{A'B'C'D'})=\left(\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial y}{\partial v}-\frac{\partial x}{\partial v}\frac{\partial y}{\partial u}\right)\mathrm{d}u\mathrm{d}v=\begin{vmatrix}\frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v}\\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v}\end{vmatrix}\mathrm{d}u\mathrm{d}v=\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\mathrm{d}v$$

以下のように近似する．

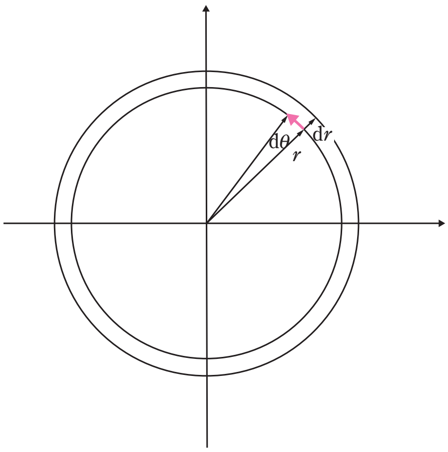
$$S(\mathrm{A'B'C'D'})\simeq \mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$\mathrm{d}S=\mathrm{d}x\mathrm{d}y=\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\mathrm{d}u\mathrm{d}v$$

例として極座標の場合をとりあげよう．

$$\mathrm{d}S=\mathrm{d}x\mathrm{d}y=\begin{vmatrix}\frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta}\\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta}\end{vmatrix}\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta=\begin{vmatrix}\cos\theta & -r\sin\theta\\ \sin\theta & r\cos\theta\end{vmatrix}\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta=r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta$$

この式は，極座標系における面積素辺は，$\mathrm{d}r\times r\mathrm{d}\theta$ であることから容易に理解できる．



②３次元の場合も，ヤコビアンを $\partial(x,y,z)/\partial(u,v,w)$ と定義すればよい．以下の図に示す球座標の場合，$u=r$，$v=\theta$，$w=\phi$ であり，変換は $x=r\sin\theta\cos\phi$，$y=r\sin\theta\sin\phi$，$z=r\cos\theta$ によりなされる．図より，$\mathrm{d}V=\mathrm{d}r\times r\mathrm{d}\theta\times r\sin\theta\,\mathrm{d}\phi$ となることが直感的に理解できる．

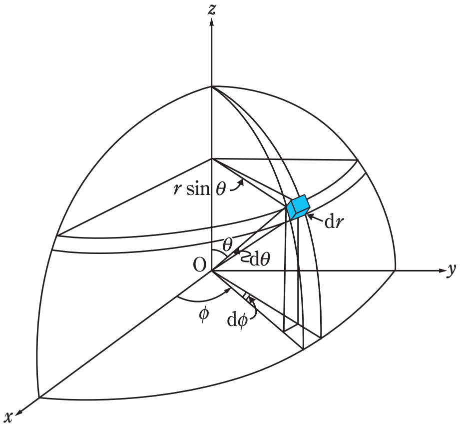
ヤコビアンで求める場合は以下のようになる．

$$\mathrm{d}V=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z=|J|\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=\begin{vmatrix}\frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi}\\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi}\\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi}\end{vmatrix}\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$$=\begin{vmatrix}\sin\theta\cos\phi & r\cos\theta\cos\phi & -r\sin\theta\sin\phi\\ \sin\theta\sin\phi & r\cos\theta\sin\phi & r\sin\theta\cos\phi\\ \cos\theta & -r\sin\theta & 0\end{vmatrix}\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$$|J| = r^2\cos^2\theta\sin\theta\cos^2\phi + r^2\sin^2\theta\sin\theta\sin^2\phi + r^2\cos^2\theta\sin\theta\sin^2\phi + r^2\sin^2\theta\sin\theta\cos^2\phi$$
$$= r^2\sin^2\theta\sin\theta + r^2\cos^2\theta\sin\theta$$
$$= r^2\sin\theta$$

$$\mathrm{d}V = r^2\mathrm{d}r\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$



1.12 ヤコビアンをもう一度定義しておこう．n 個の独立変数の x_i, $(i=1, 2, 3, \ldots, n)$ の関数 u_i が n 個ある $u_i(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n)$ $(i=1, 2, 3, \ldots, n)$ とする．ヤコビアンは以下のように定義される．

$$\frac{\partial(u_1, u_2, u_3, \ldots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial u_1}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial u_2}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \frac{\partial u_i}{\partial x_j} & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_1} & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_2} & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_n}{\partial x_1} & \frac{\partial u_n}{\partial x_2} & \frac{\partial u_n}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial u_n}{\partial x_{n-1}} & \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} = \det\left\{\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right\}$$

$\{u_i\}$ が $\{y_i\}$ を媒介して $\{x_i\}$ の関数であれば（また，$\{u_i\}$, $\{y_i\}$, $\{x_i\}$ は独立であるとする），

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \sum_{k=1}^{n}\frac{\partial u_i}{\partial y_k}\frac{\partial y_k}{\partial x_j}$$

これはある意味 n 行 $\times$ n 列の行列の積 $C=AB$ とみなせる．それぞれの行列式は

$\det C = \det(AB) = (\det A)(\det B)$

したがって，

$$\frac{\partial(u_1, u_2, u_3, \ldots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, u_2, u_3, \ldots, u_n)}{\partial(y_1, y_2, y_3, \ldots, y_n)}\frac{\partial(y_1, y_2, y_3, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n)}$$

1.13 熱力学でよくでてくる偏微分を定義する．u が独立変数 $(x, y, z, \ldots)$ の関数 $u(x, y, z, \ldots)$ である．上のヤコビアンの定義で $u_1=u$, $u_2=y$, $u_3=z$, … $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$, …としてヤコビアンを求めると，$x, y, z, \ldots$は独立変数なので，

$$\frac{\partial(u,y,z,\ldots)}{\partial(x,y,z,\ldots)}=\begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \underbrace{\frac{\partial y}{\partial x}}_{=0} & \underbrace{\frac{\partial y}{\partial y}}_{=1} & \underbrace{\frac{\partial y}{\partial z}}_{=0} & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}=\frac{\partial u}{\partial x}$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\ldots}=\frac{\partial(u,y,z,\ldots)}{\partial(x,y,z,\ldots)}$$

第2章

2.7 a) $\left(x\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{dm}^3}\right)\times\left(\frac{1\ \mathrm{dm}^3}{(10\ \mathrm{cm})^3}\right)\times\left(\frac{1000\ \mathrm{mmol}}{1\ \mathrm{mol}}\right)=x\,\frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{cm}^3}$

b) $\left(5.7\times10^2\,\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{g}}\right)\times\left(4.184\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{cal}}\right)\times\left(18\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right)=4.3\times10^4\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$

c) $\left(13.6\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}\right)\times\left(\frac{1\ \mathrm{kg}}{10^3\ \mathrm{g}}\right)\times\left(\frac{10^6\ \mathrm{cm}^3}{1\ \mathrm{m}^3}\right)=1.36\times10^4\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$

d) $1\ \mathrm{kWh}=10^3\ \mathrm{W}\times 3600\ \mathrm{s}=3.6\ \mathrm{MJ}$

2.8 ① $\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ ② 25 °C ③ $v/\mathrm{m\ s^{-1}}$ ④ 3 nm

2.9 $m/n=\frac{a\ \mathrm{g}}{b\ \mathrm{mol}}=(a/b)\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}=(a/b)M$ より，モル質量 M

※分子量ではないことに注意.

2.10 $P=\frac{F}{A}=\frac{mg}{A}\left(\times\frac{h}{h}\right)=\frac{mhg}{V}=\rho hg=\left(1.35951\times10^4\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\right)\times(0.760\ \mathrm{m})\times\left(9.80665\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\right)=101325\ \mathrm{Pa}$

2.11 $R=\frac{PV}{T}=\frac{\left(1.000\times10^5\ \mathrm{Pa}\right)\times\left(24.79\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}}\right)\times\left(\frac{\mathrm{m}^3}{10^3\ \mathrm{dm}^3}\right)}{298.15\ \mathrm{K}}=8.315\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$

2.12 $1\ \mathrm{hPa}=10^2\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m\ s}^2}\times10^3\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{kg}}\times10^{-2}\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{cm}}=10^3\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ s}^2}=10^{-3}\times10^6\,\frac{\mathrm{dyn}}{\mathrm{cm}^2}=10^{-3}\ \mathrm{bar}=1\ \mathrm{mbar}$

したがって，$P^\ominus=1000\ \mathrm{hPa}=1\ \mathrm{bar}$

2.13 $m=\frac{1\ \mathrm{N}}{g}=\left(\frac{1\ \mathrm{kg\ m}}{\mathrm{s}^2}\right)\times\left(\frac{\mathrm{s}^2}{9.80\ \mathrm{m}}\right)=0.102\ \mathrm{kg}=102\ \mathrm{g}$

2.14 式(2.17)に代入して，$F=G\frac{m_1m_2}{r^2}=\frac{\left(6.670\times10^{-11}\ \mathrm{N\ m^2\ kg^{-2}}\right)\times\left(1.00\ \mathrm{kg}\right)^2}{\left(1.00\times10^{-3}\ \mathrm{m}\right)^2}=6.670\times10^{-5}\ \mathrm{N}$