物理化学で使う数学はこれで充分

山本雅博

式を憶えても大学の物理化学の問題は解けない
手を動かし一つずつ理解することが大事

実用アラビア語検定　　6級予想問題

1 カッコに入る適切な語を選びなさい。

1− أنا أحبُّ الكتابة ولِذَلِكَ أنا (   ) خِطَابَاتٍ كثيرةً كل يوم.

1− كِتَابٌ　　2− أَكْتُبُ　　3− تَكْتُبِينَ　　4− سَيَكْتُبُ

2− أنتِ جيدة في اللغة العربية. هل (   ) في الجامعة ؟

1− تَدْرُسِينَ　　2− يَذْهَبُونَ　　3− تَنَامُ　　4− يَخْرُجِينَ

http://www.arabic-exam.org/exam/level6.pdf

実用アラビア語検定　　６級予想問題

$\boxed{1}$カッコに入る適切な語を選びなさい。

1– أنا أحبُّ الكتابة. لذلكَ أنا (　　) خطَابات كثيرةً كل...

「試験問題」を教えられても
理解してないので解けない

2– أنتِ جيدة في اللغة العربية. هل (　　) في الجامعة ؟

1– تَدْرُسِينَ　　**2**– يَذْهَبُونَ　　**3**– تَنَامُ　　**4**– يَخْرُجِينَ

http://www.arabic-exam.org/exam/level6.pdf

マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）　訳者序文より

　大学で化学を学ぶ学生のなかで，物理化学が苦手であるという学生は少なくない。そんな物理化学が苦手である学生と話をすると，物理化学というよりも，物理化学で扱う数学がわからないという。しかし化学科の学生が大学で一般的に学ぶ数学は純粋数学であり，彼らのなかで純粋数学と物理化学がなかなか結びつかないのが現実である。本書はそんな，どちらかというと数学を苦手としている学生が，化学を理解するために学ぶ数学の教科書である。

しかし,

「勉強しろとばかり言われて，息が詰まる」

しかし,

「勉強しろとばかり言われて，息が詰まる」

京大農・千田貢先生（京大名誉教授・師匠の師匠）
のお言葉

「勉強しすぎて,
病気になった人は,
おらんのですわ♪」

「甲南　理工　山本」で検索するとtopに

甲南大学理工学部機能分子化学科
応用物理化学研究室
山本・村上研

・ホーム
・旧ページ へ

研究活動
・最近の研究
・研究成果
・学会発表(甲南)
・オンラインジャーナル

研究室情報
・Lab. メンバー
・キャンパス関連情報
・学部生向け研究室紹介
・学部生向け大学院進学案内
・学外の方向け研究室紹介
・勉強したい人へ(Self-study note@甲南)
・Lab. Safety Manual
・Lab. Rule :あいさつ，卒研，就活　→ 応用物理化学研究室への配属を希望するひとは必ず読んできてください。ルールは守って頂きます。

各種資料
・講義資料
・機能分子化学実験2：データ処理の具体的な方法

研究室限定
(要パスワード)
・Freeml（Lab Manual, MD tutorial, bibtex集など）

甲南大学理工学部機能分子化学科

応用物理化学分野

山本・村上研究室

Yamamoto, and Murakami Labs Home Page

→English version (old)

Department of Chemistry of Functional Molecules
Fuculty of Science and Engineering
Konan University, Okamoto 8-9-1, Higashinada-ku
Kobe 658-8501, Japan

〒658-8501 神戸市東灘区岡本8-9-1(代表)

(〒658-0071 神戸市東灘区本山町岡本字十文字山1200-2（理工学部７号館）
→お急ぎの時あるいは休暇中に郵便物をお送り頂けるときは十文字山の方の住所をおつかいください。)
理工学部７号館　居室C-301-304，　実験室　C-311-312

→→研究室の外観写真(pdf)守衛さんがおられる七号館の入り口は地下一階となっております。
→→大学内のキャンパスマップ(イラスト中の枠で囲まれた建物名をクリックすると写真がpop-upします。） 住宅街の中にキャンパスが点在し，建物の番号づけ(X号館）もchaoticで，案内地図も数多くありませんので，初訪問の方は基本的に迷われます。キャンパス内で守衛さんに七号館の場所をお聞きください。
→→→甲南大学に行く方法（交通機関および駅を降りてからどのように歩いていくのがわかります。基本的に山（六甲山系）があるのが北です。最寄り駅は，阪急：岡本駅（特急停車），JR:摂津本山（普通のみ），住吉（快速停車）です。本山，住吉から徒歩で二十分ですが，駅から60mほどの標高差があります。JR新快速は，大阪方面からは芦屋駅，姫路方面からは三の宮駅乗り換えになります。）
→→JR摂津本山から神戸市バス31,33番で行く方法もあります。 岡本９丁目下車です。運賃は２００円です。１５−３０分に一本の頻度です。JR住吉駅からは，８：２９分から１９：２９分まで１時間に一本しかでておりません。同じく岡本９丁目下車です。

あなたは、第 010290番目の訪問者です。Since April 2009. Updated 2013/3/26

甲南大学理工学部機能分子化学科
応用物理化学研究室
山本・村上研

・ホーム
・旧ページへ

研究活動
・最近の研究
・研究成果
・学会発表(甲南)
・オンラインジャーナル

研究室情報
・Lab. メンバー
・キャンパス関連情報
・学部生向け研究室紹介
・学部生向け大学院進学案内
・学外の方向け研究室紹介
・勉強したい人へ(Self-study note@

講義資料

・物理化学演習２（３年後期）2014 Jan. 9 update
(以下のタイトルをクリックしますと，PDFが表示・ダウンロードされます。)

量子化学計算(山本2012version)（物理化学演習２）

統計熱力学（山本2013version）（物理化学演習２）

以下2013-2014versionで。

電気化学入門（垣内１）
電位１（垣内２）
電位２（垣内３）
電気化学測定の概説（垣内4)
ポテンショメトリ-(垣内5)
ポテンショメトリ-(続き)ガラス電極(垣内6)
ボルタンメトリー（垣内7)
クーロメトリー(垣内8)

ここから
DL

・甲南の物理化学で使う数学はこれで充分(2014 May version山本)

・波動・フーリエ級数・フーリエ変換(2013version 山本

- PDFでスライドショーとして500 page以上

数学I

高校の数学　新課程

1 数と式

ア 数と集合（ア）実数（イ）集合

イ 式　　　（ア）式の展開と因数分解（イ）一次不等式

2 図形と計量

ア 三角比　（ア）鋭角の三角比（イ）鈍角の三角比

　　　　　　（ウ）正弦定理・余弦定理

イ 図形の計量

3 二次関数

ア 二次関数とそのグラフ

イ 二次関数の値の変化

　（ア）二次関数の最大・最小

　（イ）二次方程式・二次不等式

4 データの分析

ア データの散らばり

イ データの相関

数学A

1　場合の数と確率

ア　場合の数　　（ア）数え上げの原則（イ）順列・組合せ
イ　確率　　　　（ア）確率とその基本的な法則
　　　　　　　　（イ）独立な試行と確率（ウ）条件付き確率

2　整数の性質

ア　約数と倍数
イ　ユークリッドの互除法
ウ　整数の性質の活用

3　図形の性質

ア　平面図形
　　　　（ア）三角形の性質（イ）円の性質（ウ）作図
イ　空間図形

数学II

1 いろいろな式

ア　式と証明
　（ア）整式の乗法・除法, 分数式の計算
　（イ）等式と不等式の証明

イ　高次方程式（ア）複素数と二次方程式
　（イ）因数定理と高次方程式

2 図形と方程式

ア　直線と円　（ア）点と直線（イ）円の方程式

イ　軌跡と領域

3 指数関数・対数関数

ア　指数関数（ア）指数の拡張（イ）指数関数とそのグラフ

イ　対数関数（ア）対数　（イ）対数関数とそのグラフ

4 三角関数

ア　角の拡張

イ　三角関数
　（ア）三角関数とそのグラフ（イ）三角関数の基本的な性質

ウ　三角関数の加法定理

5 微分・積分の考え

ア　微分の考え（ア）微分係数と導関数　（イ）導関数の応用

イ　積分の考え（ア）不定積分と定積分　（イ）面積

数学B

1 確率分布と統計的な推測

ア 確率分布
（ア）確率変数と確率分布（イ）二項分布

イ 正規分布

ウ 統計的な推測（ア）母集団と標本
（イ）統計的な推測の考え

2 数列

ア 数列とその和
（ア）等差数列と等比数列（イ）いろいろな数列

イ 漸化式と数学的帰納法
（ア）漸化式と数列 （イ）数学的帰納法

3 ベクトル

ア 平面上のベクトル
（ア）ベクトルとその演算（イ）ベクトルの内積

イ 空間座標とベクトル

数学Ⅲ

1 平面上の曲線と複素数平面

ア　平面上の曲線(ア)　直交座標による表示
(イ)　媒介変数による表示
(ウ)　極座標による表示
イ　複素数平面　(ア)　複素数の図表示
(イ)　ド・モアブルの定理

2 極限

ア　数列とその極限（ア)数列の極限（イ)無限等比級数の和
イ　関数とその極限（ア）分数関数と無理関数
(イ)　合成関数と逆関数（ウ）関数値の極限

3 微分法

ア　導関数（ア）関数の和・差・積・商の導関数
(イ)　合成関数の導関数
(ウ)　三角関数・指数関数・対数関数の導関数
イ　導関数の応用

4 積分法

ア　不定積分と定積分(ア)　積分とその基本的な性質
(イ)置換積分法・部分積分法（ウ）いろいろな関数の積分
イ　積分の応用

旧課程

数学C

（1）行列とその応用　　　　！！行列は新課程でなくなった！！

ア　行列　（ア）行列とその演算　和、差、実数倍　（イ）行列の積と逆行列
イ　行列の応用　（ア）連立一次方程式　（イ）点の移動

（2）式と曲線

ア　二次曲線　（ア）放物線　（イ）楕（だ）円と双曲線
イ　媒介変数表示と極座標　（ア）曲線の媒介変数表示　（イ）極座標と極方程式

（3）確率分布

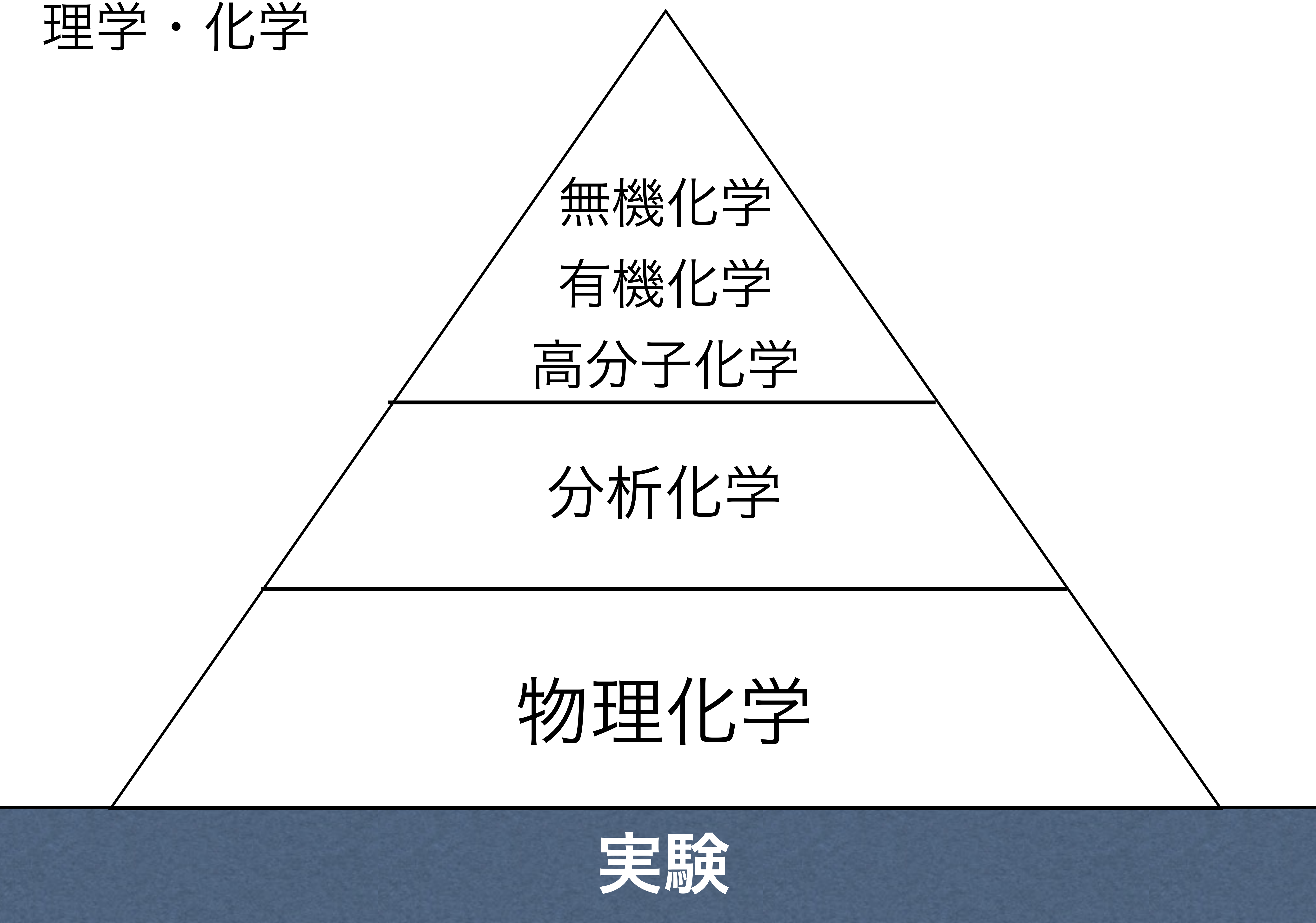
ア　確率の計算
イ　確率分布　（ア）確率変数と確率分布　（イ）二項分布

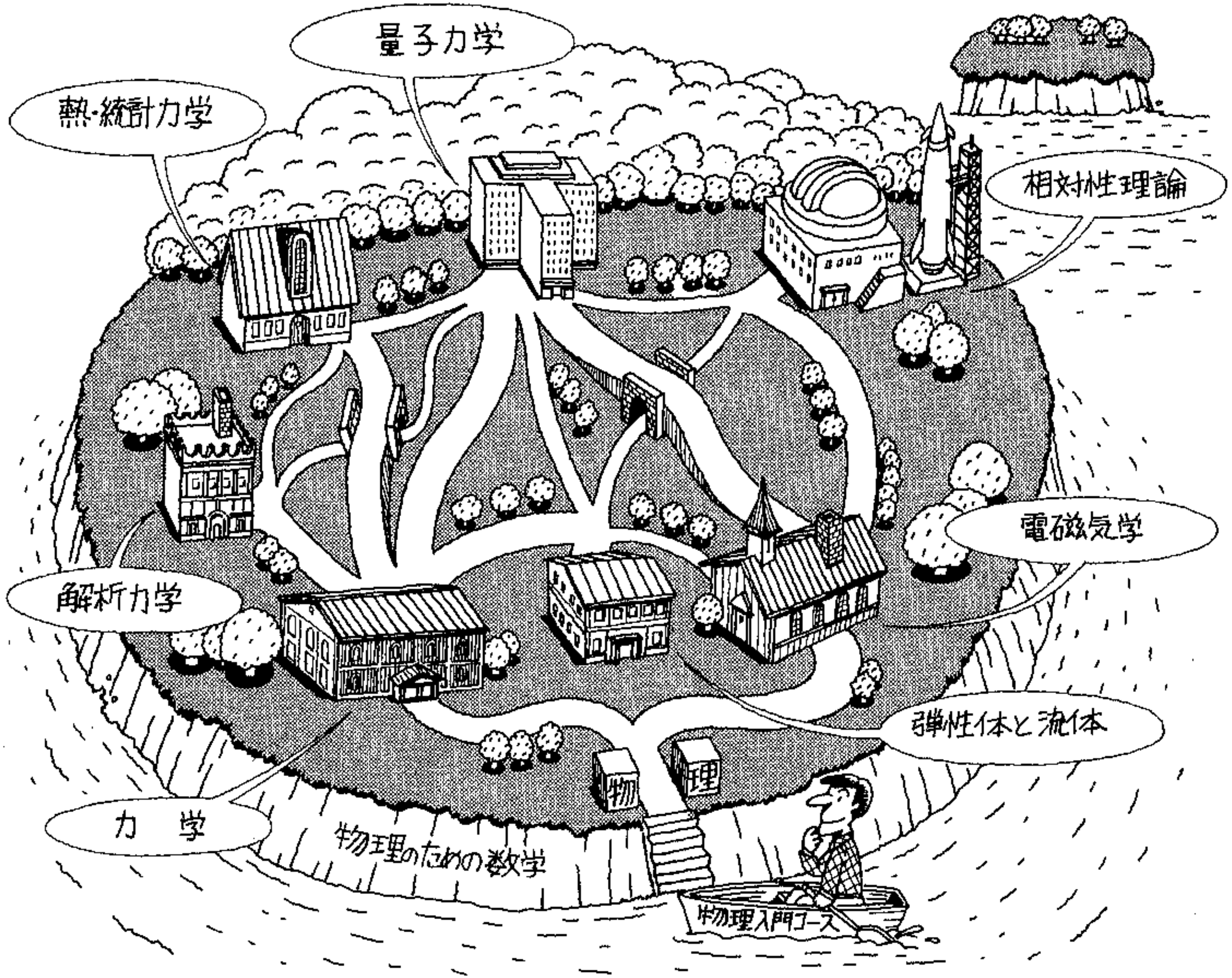
（4）統計処理

ア　正規分布　（ア）連続型確率変数　（イ）正規分布
イ　統計的な推測　（ア）母集団と標本　（イ）統計的な推測の考え

たとえば，このような本で復習するのも大事

理学・化学





熱・統計力学　戸田　岩波

大学で学ぶ数学

アルフケン物理数学
（全4巻）

1　ベクトル・テンソルと行列　：電磁気，量子力学

ベクトル解析

曲線座標におけるベクトル解析とテンソル

行列式と行列

群論

2　関数論と微分方程式

無限級数

複素関数，留数の定理

微分方程式

直交関数

3　特殊関数

ガンマ関数，ベッセル関数，ルジャンドル関数，特殊関数

4　フーリエ変換と変分法　:NMR, 電気化学

フーリエ級数・フーリエ変換、

ラプラス変換、

積分方程式、変分計算

工学部の数学　微分積分学の基礎（全学共通科目の微分積分学Ａ・Ｂ及び微分積分学続論Ａ）

複素関数論の入門と２，３の応用　12〜14

複素数の定義，複素平面．\複素関数の微分，コーシー・リーマン関係式．\正則関数の概念，等角写像の概念，一次変換．\複素線 積分とその性質．\コーシーの積分定理，コーシーの積分公式．\テイラー展開，ローラン展開．\特異点の分類，留数定理．\定積分への応用．\偏角の原理 とその応用．

フーリエ解析およびラプラス変換と その応用　14

複素数と複素関数の微積分　・複素数と複素関数　・複素積分と留数定理およびその応用

デルタ関数

フー リエ級数展開　・周期関数とそのフーリエ級数展開　・複素フーリエ級数展開　・フーリエ級数の応用

フーリエ変換　・フーリエ変換の性質　・合成積と相関関数・フーリエ変換の応用・線形応答

ラプラス変換とその応用　・ラプ ラス変換の基本的性質・ラプラス変換の線形システムへの応用

線形常微分方程式の解法　・フーリエ変換による線形常微分方程式の 解法・ラプラス変換による線形常微分方程式の解法

熱伝導・拡散方程式　・無限/半無限空間における熱伝導・拡散方程式　・有限空間における熱伝導・拡散方程式

・境界条件が時間変動する場合の熱伝導・拡散方程式

波動方程式　・無限/半無限空間にお ける波動方程式　・有限空間における波動方程式・強制振動の方程式

直交関数系 1 関数空間における直交性、直交化法、母関数、常微分方程式との関係 直交多項式 2 エルミート多項式、ルジャンドル多項式、ラゲール多項式などの紹介と物理数学への応用 合流型超幾何関数 1 実数空間での定義と複素空間への拡張 ガンマ関数とベータ関数 2 定義と各種の表示 ベッセル関数とその応用 2 定義と偏微分方程式の解法への応用 超関数の基礎 2 超関数の定義と各種演算、デルタ関数、超関数のフーリエ変換とラプラス変換 グリーン関数 1 偏微分方程式の主要解、境界値問題 物理数学に現れる偏微分方程式 2 波動方程式の解法、拡散方程式の解法

ある工学部化学系の化学数学１，２

○行列式の性質と変換　1　行列式の基本的性質と演算に関して演習を中心とした講義を行なう.

○全微分と偏微分　1　多変数の微分に関して演習を中心とした講義を行なう.

×スカラー場・ベクトル場の微分　1　ベクトル解析のうちスカラー場やベクトル場の微分に関して演習を中心とした講義を行なう.

○重積分・線積分・面積分　1　重積分に関して演習を中心とした講義を行なう.

×積分定理　1　ベクトル解析のうち積分定理(ガウスの発散定理・ストークスの定理・グリーンの定理)に関して演習を中心とした講義を行なう.

○線形代数　2　行列と線形(ベクトル)空間, 行列の固有値問題に関して演習を中心とした講義を行なう.

×Fourier級数　2　Fourier級数の性質, Fourier級数の応用, Fourier変換, 高速Fourier変換(FFT)に関し講義を行なう.適宜演習も行なう.

×Laplace変換　2　Laplace変換の性質, 線形微分方程式とLaplace変換法に関し講義を行なう.適宜演習も行なう.

○行列式　1　行列式の展開に関して演習を行う。

○偏微分・全微分　1　多変数関数の微分とその熱力学などへの応用に関して演習を行う。

○微分方程式　2　さまざまな常微分方程式の解法について，変数分離やLaplace変換などを織り込み，演習を行う。

○行列の固有値問題　2　物理化学の問題は行列の形に表現され，その固有値問題に還元される場合がある。有限次元の行列の固有値問題について演習を行う。

○常微分方程式のべき級数解法　2　常微分方程式のべき級数による解法を説明する。

○シュレーディンガー方程式　5　常微分方程式のべき級数解法の応用として，水素原子のシュレーディンガー方程式の解を求め，解関数の物理的意味も併せて説明する。

○は甲南で教えている。×は教えてない

本学科では3, 4, 6, 7, 8, 9の教育が出来てない!

高校までにならったこと/その後身につけたこと（山本）

英語：７−８割

国語：７−８割

作文・英作文：１割

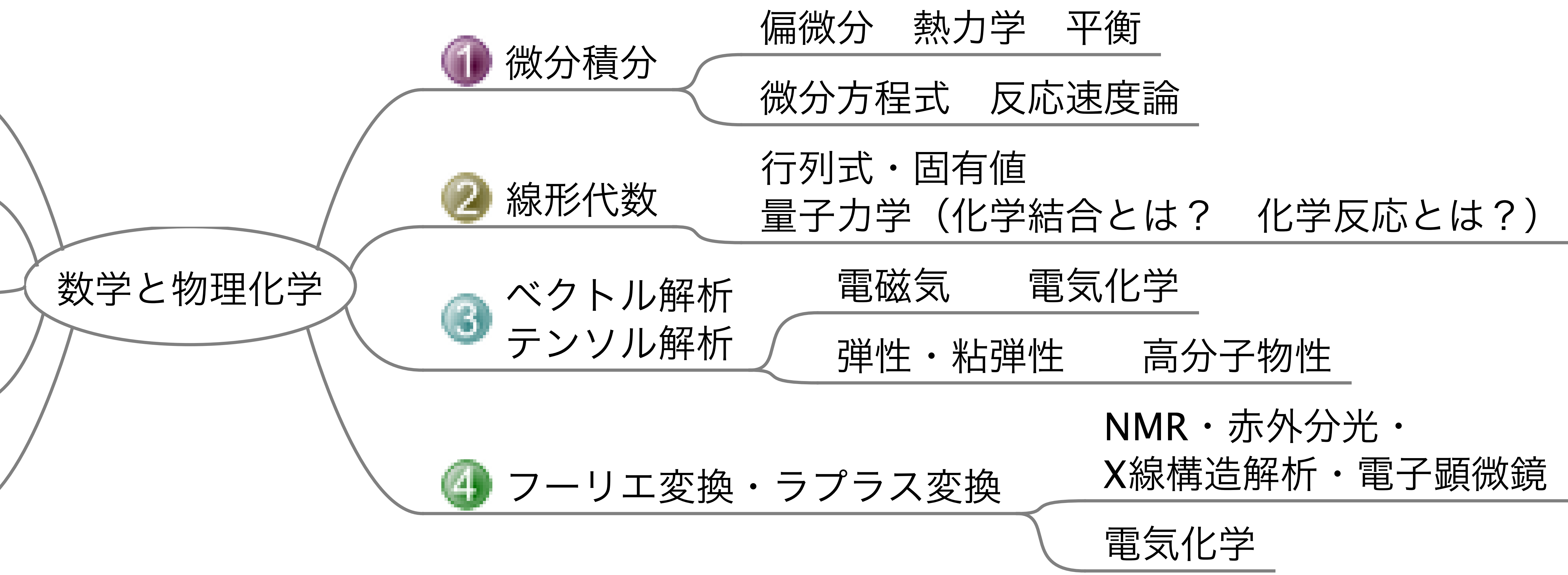
数学：１割

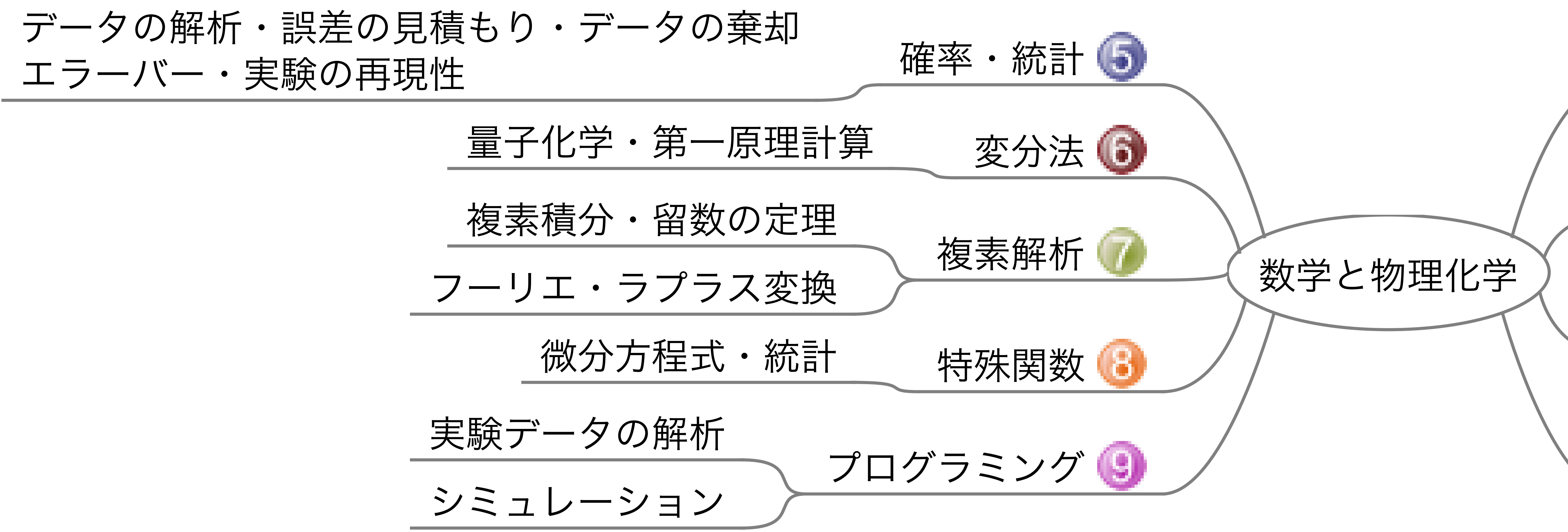
物理：１割

化学：１割以下

実験：ほぼゼロ

自分で（真に）勉強したことしか身についてない


数学と物理化学
1 微分積分
偏微分　熱力学　平衡
微分方程式　反応速度論
2 線形代数
行列式・固有値
量子力学（化学結合とは？　化学反応とは？）
3 ベクトル解析
テンソル解析
電磁気　　電気化学
弾性・粘弾性　　高分子物性
4 フーリエ変換・ラプラス変換
NMR・赤外分光・
X線構造解析・電子顕微鏡
電気化学



数学と物理化学
確率・統計 5
データの解析・誤差の見積もり・データの棄却
エラーバー・実験の再現性
変分法 6
量子化学・第一原理計算
複素解析 7
複素積分・留数の定理
フーリエ・ラプラス変換
特殊関数 8
微分方程式・統計
プログラミング 9
実験データの解析
シミュレーション

数の大きさ・指数

powers and roots

大きな数の数え方(億、兆、京、垓、…)

一	いち	１
十	じゅう	１０
百	ひゃく	１００(１０^{2})
千	せん	１０００(１０^{3})
万	まん	１００００(１０^{4})
億	おく	１０^{8}
兆	ちょう	１０^{12}
京	けい	１０^{16}
垓	がい	１０^{20}
秭[禾弟]	じょ「し」	１０^{24}
穣	じょう	１０^{28}
溝	こう	１０^{32}
澗	かん	１０^{36}
正	せい	１０^{40}
載	さい	１０^{44}
極	ごく	１０^{48}
恒河沙	こうがしゃ	１０^{52}
阿僧祇	あそうぎ	１０^{56}
那由他	なゆた	１０^{60}
不可思議	ふかしぎ	１０^{64}
無量大数	むりょうたいすう	１０^{68}

分	ぶ	10**(-1)
厘	りん	10**(-2)
毛	もう	10**(-3)
糸	し	10**(-4)
忽	こつ	10**(-5)
微	び	10**(-6)
纖	せん	10**(-7)
沙	しゃ	10**(-8)
塵	じん	10**(-9)
埃	あい	10**(-10)
渺	びょう	10**(-11)
漠	ばく	10**(-12)
模糊	もこ	10**(-13)
逡巡	しゅんじゅん	10**(-14)
須臾	しゅゆ	10**(-15)
瞬息	しゅんそく	10**(-16)
弾指	だんし	10**(-17)
刹那	せつな	10**(-18)
六徳	りっとく	10**(-19)
空虚	くうきょ	10**(-20)
清浄	せいじょう	10**(-21)

da	デカ	deca	10	ギリシャ語の10(deka)
h	ヘクト	hecto	10^2	ギリシャ語の100(hekaton)
k	キロ	kilo	10^3	ギリシャ語の1000(chilioi/khikioi)
M	メガ	mega	10^6	ギリシャ語の「大きい」(megas)
G	ギガ	giga	10^9	ラテン語の「巨人」(gigas)
T	テラ	tera	10^{12}	ギリシャ語の「巨獣」(teras)
P	ペタ	peta	10^{15}	「５番目」の"penta"からNを取った
E	エキサ	exa	10^{18}	「６番目」の"hexa"からHを取った
Z	ゼッタ	zetta	10^{21}	ラテンアルファベットの最後尾
Y	ヨッタ	yotta	10^{24}	ラテンアルファベットの最後尾から２番目

例：km, MB, GB, TB GHz, THz, GFLOPS,

TFLOPS, PFLOPS, EFLOPS

d	デシ	deci	10^{-1}	ラテン語の10(decem)
c	センチ	centi	10^{-2}	ラテン語の100(centum)
m	ミリ	milli	10^{-3}	ラテン語の1000(mille)
μ	マイクロ	micro	10^{-6}	ギリシャ語の「小さい」(mikros)
n	ナノ	nano	10^{-9}	ギリシャ語の「小人」(nanos)
p	ピコ	pico	10^{-12}	スペイン語の「少し」(pico)
f	フェムト	femto	10^{-15}	デンマーク語の１５(femten)
a	アト	atto	10^{-18}	デンマーク語の１８(atten)
z	ゼプト	zepto	10^{-21}	ギリシャ語の７(sept)＋Z
y	ヨクト	yocto	10^{-24}	ギリシャ語の８(okto)+Y

例：dm, cm, mm, μm, nm

ms, μs, ns, ps, fs

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \to (10^{n/m})^m = 10^n \to 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

一般のべき乗

$$x^n \qquad n=0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = (x^n)^m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \;\rightarrow\; x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

一般のべき乗

$$x^n \qquad n=0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = (x^n)^m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \ \rightarrow \ x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

一般のべき乗

$$x^n \qquad n=0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = \left(x^n\right)^m$$

$$x^{n/m}$$

$$\left(x^{n/m}\right)^m = x^n \;\rightarrow\; x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

一般のべき乗

$$x^n \qquad n=0, 1, 2, 3, 4, \ldots.$$

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = (x^n)^m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \;\rightarrow\; x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

$$x^{n/m}$$

n,mは自然数であるのでn/mは有理数

無理数も極めて近い有理数で表せるとする

$$\boxed{x^0 = 1}$$

証明：　$x^{n-m} = x^n / x^m$ より

$$x^0 = x^n / x^n = 1$$

$$\boxed{x^0 = 1}$$

証明：　$x^{n\text{-}m} = x^n / x^m$ より

$$x^0 = x^n / x^n = 1$$

蛇足

$$\boxed{0! = 1}$$

証明： $n! = n(n-1)! = n(n-1)(n-2)...321$

$$(n-1)! = \frac{n!}{n}$$

$$0! = (1-1)! = \frac{1!}{1} = \frac{1}{1} = 1$$

蛇足

$$\boxed{0! = 1}$$

証明：　$n! \equiv n(n-1)! = n(n-1)(n-2)...321$

$$(n-1)! = \frac{n!}{n}$$

$$0! = (1-1)! = \frac{1!}{1} = \frac{1}{1} = 1$$

対数

10^xのxを<u>ひろう</u>関数は？

対数関数

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10} 10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

$x=1, \log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\,(\log_{10}10)$

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B$

$10^x = A,\ 10^y = B$

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}\mathrm{A} - \log_{10}\mathrm{B}$

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10} 10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

$x=1$, $\log_{10} 10 = 1$

$\log_{10} 10^x = x = x\,(\log_{10} 10)$

$x + y = \log_{10} 10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10} 10^x + \log_{10} 10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10} A + \log_{10} B$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10} 10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10} 10^x - \log_{10} 10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}\mathrm{A} - \log_{10}\mathrm{B}$

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10}10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

$x=1, \log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\ (\log_{10}10)$

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\boxed{\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B}$

$10^x = A,\ 10^y = B$

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\boxed{\log_{10}(A/B) = \log_{10}\mathrm{A} - \log_{10}\mathrm{B}}$

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10} 10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

$x=1$, $\log_{10} 10 = 1$

$\log_{10} 10^x = x = x\ (\log_{10} 10)$

$x + y = \log_{10} 10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10} 10^x + \log_{10} 10^y$

$$\boxed{\log_{10}(AB) = \log_{10} A + \log_{10} B}$$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10} 10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10} 10^x - \log_{10} 10^y$

$$\boxed{\log_{10}(A/B) = \log_{10} \mathrm{A} - \log_{10} \mathrm{B}}$$

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10} 10^x \equiv x$

10^{x}のxをひろう関数

$x=1$, $\log_{10} 10 = 1$

$\log_{10} 10^x = x = x\,(\log_{10} 10)$

$x + y = \log_{10} 10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10} 10^x + \log_{10} 10^y$

$\boxed{\log_{10}(AB) = \log_{10} A + \log_{10} B}$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10} 10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10} 10^x - \log_{10} 10^y$

$\boxed{\log_{10}(A/B) = \log_{10}\mathrm{A} - \log_{10}\mathrm{B}}$

この２つの式,
試験でよく間違います。
これを間違えたら高校生レベル以下として落とします

$$u = 10^x$$
$$u^c = (10^x)^c$$

$$\log_{10} u^c = \log_{10} 10^{cx} = cx$$
$$= c \log_{10} 10^x = c \log_{10} u$$

$$\log_{10} u^c = c \log_{10} u$$

$10^{\log_{10} x} = y$
両辺の$\log_{10}$をとる

$\log_{10}(10^{\log_{10} x}) = \log_{10} y$
$= \log_{10} x$ なので

$$10^{\log_{10} x} = x$$

$u = 10^x$

$u^c = (10^x)^c$

$\log_{10} u^c = \log_{10} 10^{cx} = cx$

$= c \log_{10} 10^x = c \log_{10} u$

$$\boxed{\log_{10} u^c = c \log_{10} u}$$

$10^{\log_{10} x} = y$

両辺の$\log_{10}$をとる

$\log_{10}(10^{\log_{10} x}) = \log_{10} y$

$= \log_{10} x$ なので

$$\boxed{10^{\log_{10} x} = x}$$

$$u = 10^x$$
$$u^c = (10^x)^c$$

$$\log_{10} u^c = \log_{10} 10^{cx} = cx$$

$$= c \log_{10} 10^x = c \log_{10} u$$

$$\boxed{\log_{10} u^c = c \log_{10} u}$$

$$10^{\log_{10} x} = y$$
両辺の$\log_{10}$をとる

$$\log_{10}(10^{\log_{10} x}) = \log_{10} y$$
$= \log_{10} x$ なので

$$\boxed{10^{\log_{10} x} = x}$$

これまで，10^xであたったが，$\log_a a^x = x$ も定義できる。

$$x + y = \log_a a^{x+y}$$
$$x + y = \log_a a^x + \log_a a^y$$
$$\log_a(AB) = \log_\mathrm{a} A + \log_a B$$

$$A = a^x$$
$$B = a^y$$

$$x - y = \log_a a^{x-y} = \log_\mathrm{a}(\mathrm{a}^x / \mathrm{a}^y)$$
$$x - y = \log_a a^x - \log_a a^y$$
$$\log_a(A / B) = \log_a A - \log_a B$$

$$A = a^x$$
$$B = a^y$$

$u = a^x$

$u^c = (a^x)^c$

$\log_a u^c = \log_a a^{cx} = cx$

$= c \log_a a^x = c \log_a u$

$\log_a u^c = c \log_a u$

$a^{\log_a x} = y$

両辺の$\log_a$をとる

$\log_a(a^{\log_a x}) = \log_a y$

$= \log_a x$ なので

$a^{\log_a x} = x$

確認しましょう

$$\log_{10}(xy) =$$

$$\log_a(x/y) =$$

$$c\log_a x =$$

$$\log_{10} 10^x =$$

$$10^{\log_{10} x} =$$

$$\log_a a^y =$$

$$a^{\log_a y} =$$

確認しましょう

$$\log_{10}(xy) = \log_{10} x + \log_{10} y$$

$$\log_a(x/y) = \log_a x - \log_a y$$

$$c \log_a x = \log_a x^c$$

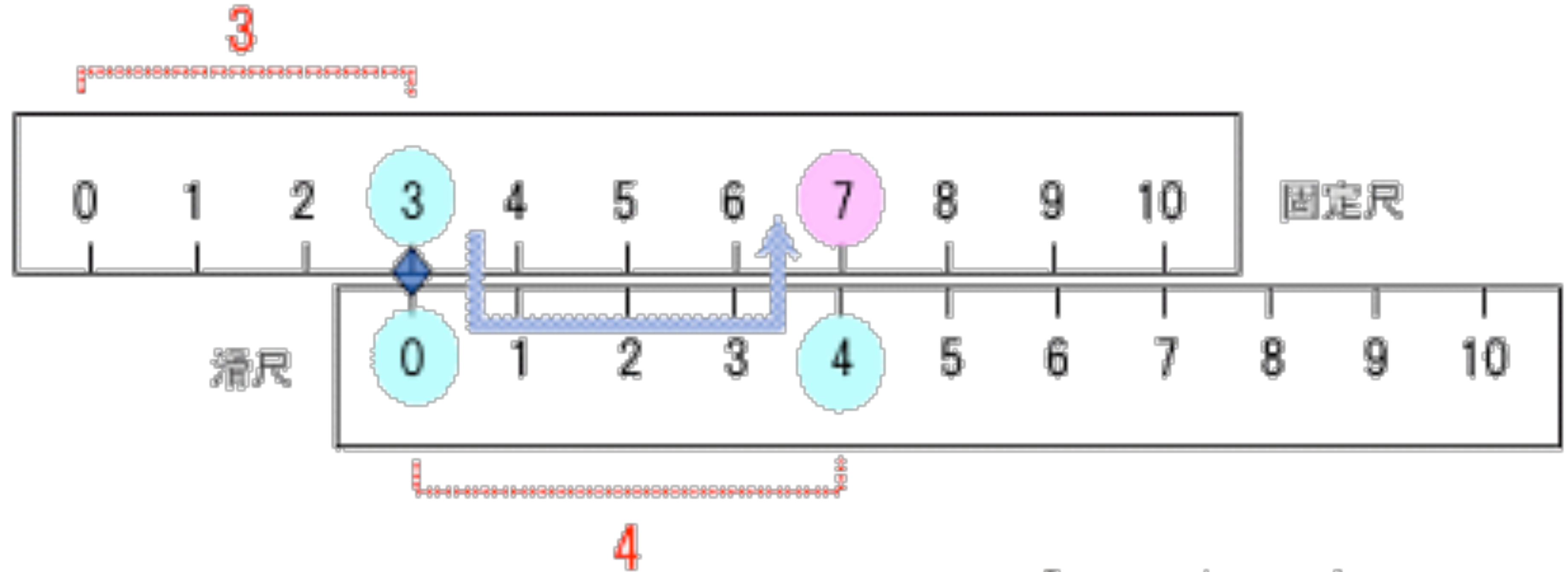
$$\log_{10} 10^x = x$$

$$10^{\log_{10} x} = x$$

$$\log_a a^y = y$$

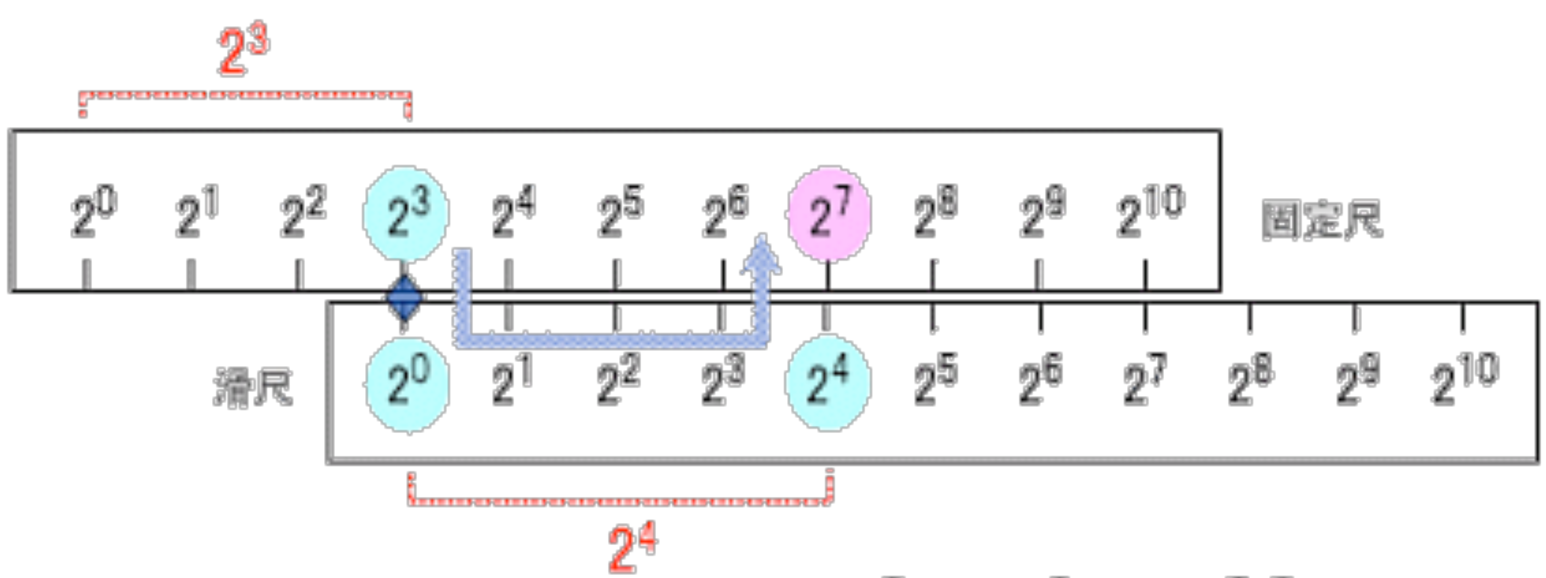
$$a^{\log_a y} = y$$

計算尺



$$3 + 4 = 7$$

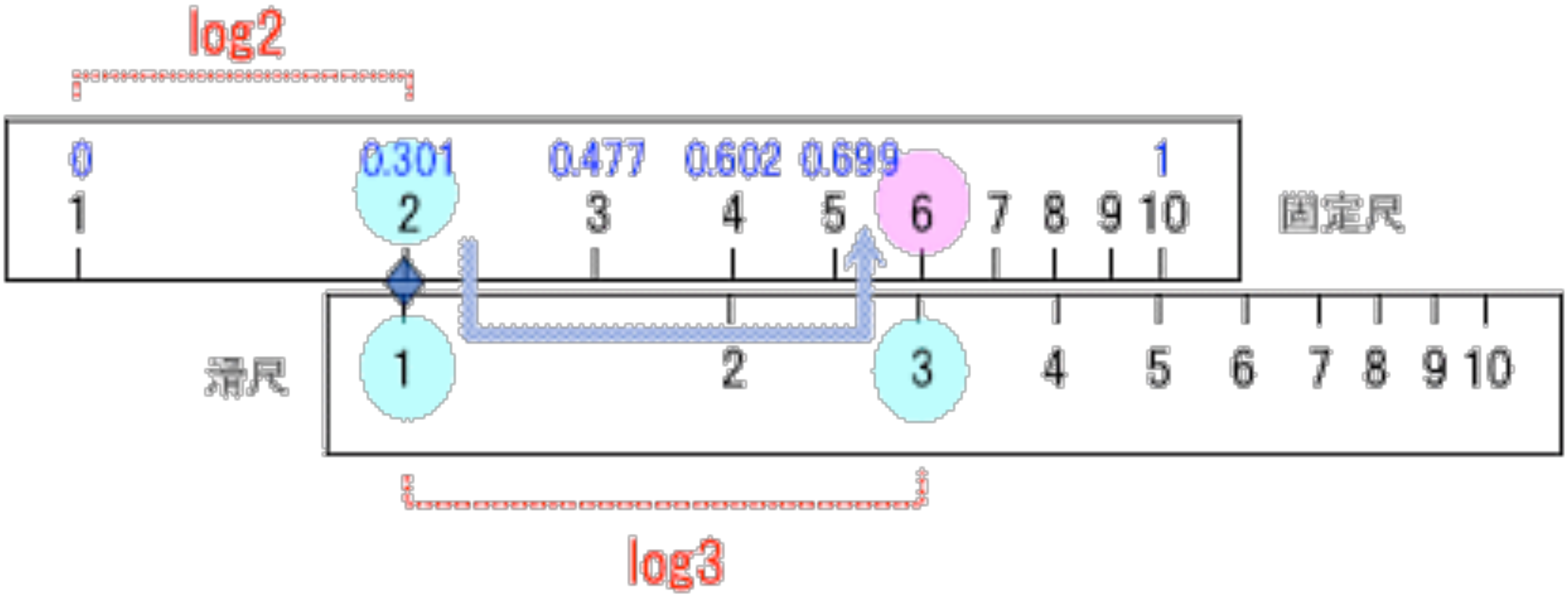
上の例でみていきます。固定尺側で足される数の「3」に対して「滑（すべり）尺」のスタート地点の「0」をあわせ、足す数の「4」をたどって合致する値の「7」を見合わせます。これによって、「3」の長さに「4」の長さが足し合わされた値が分かることになります。
この図は説明のための仮のもので、実際の計算尺では、長さの制約から暗算でできる程度のものしか入れられないため、足し算の機能は通常は持っていません。ですが、土台にあって隠れているのはこの値を足し引きする機能です。



次に目盛りの値を、ナマの数値そのものから**指数**に変えてみます（この計算尺も説明のための仮のものです）。すると、指数法則を上記の和の機能にのせることで、指数の足し算から元の数の掛け算ができることになります。

$$8 \times 16 = 128$$

$$2^3 \times 2^4 = 2^{3+4} = 2^7$$



$$\log 2 + \log 3$$
$$= \log(2 \times 3) = \log 6$$

今度はその目盛りの値を**対数**に変えてみます（これが実際の計算尺です）。目盛りに表示されているのは「真数（下段の値）」であるため、幅が 歪んでいるようにみえますが、対数値（上段の青字）としては、きちんと均等に刻まれているため、上記の機能はそのまま保たれています。これによって、元の 値の対数をとり、対数の和の公式を通じて、元の真数の掛け算ができるというわけです。単純な仕組みですが、素晴らしい発想ですね。

代数方程式の解

- $ax+b=0 \qquad x = -b/a$

- $ax^2 + bx + c = 0$
- $x^2 + (b / a)x + c / a = 0$
- $[x + (b /2a)]^2 = (b /2a)^2 - c / a = (b^2 - 4ac) /4a^2$
- $x + (b /2a) = \pm [b^2 - 4ac]^{1/2} / (2a)$
- $x = \{-b \pm [b^2 - 4ac]^{1/2} \} / (2a)$

４次までは解の公式がある。
（５次方程式の解の公式はない。http://mathworld.wolfram.com/QuinticEquation.html）

Cardanoの方法　３次方程式の解の公式（mathword.wolfram.comの関連サイト）http://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html

Ferrariの方法　４次方程式の解の公式（mathworld.wolfram.comの関連サイト）http://mathworld.wolfram.com/QuarticEquation.html

数値解は後に証明する。

微分・積分と物理化学

切っても切れない仲

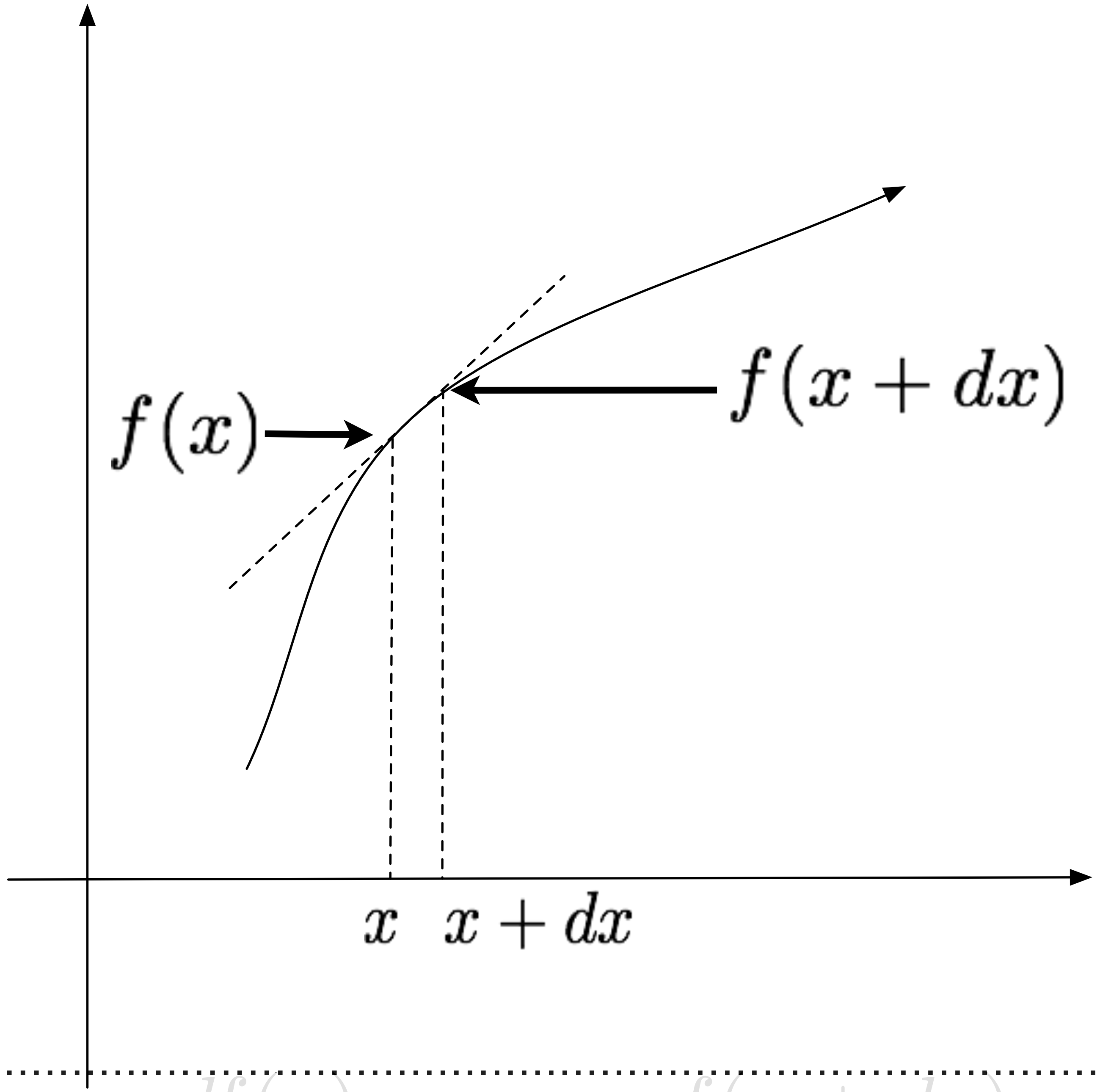
今さら公式憶える？
定義から導きましょう！！

…
物理化学で最も脅威を憶える点は，習ったことがないか，たとえ習ったとしても忘れてしまっている数学を遠慮なく使うことであろう。

…
物理化学の講義を何年もした経験から，物理化学のトピックを提示する前にそこで使う数学を復習するのが役に立つことが解った。

マッカリー・サイモン　物理化学　序

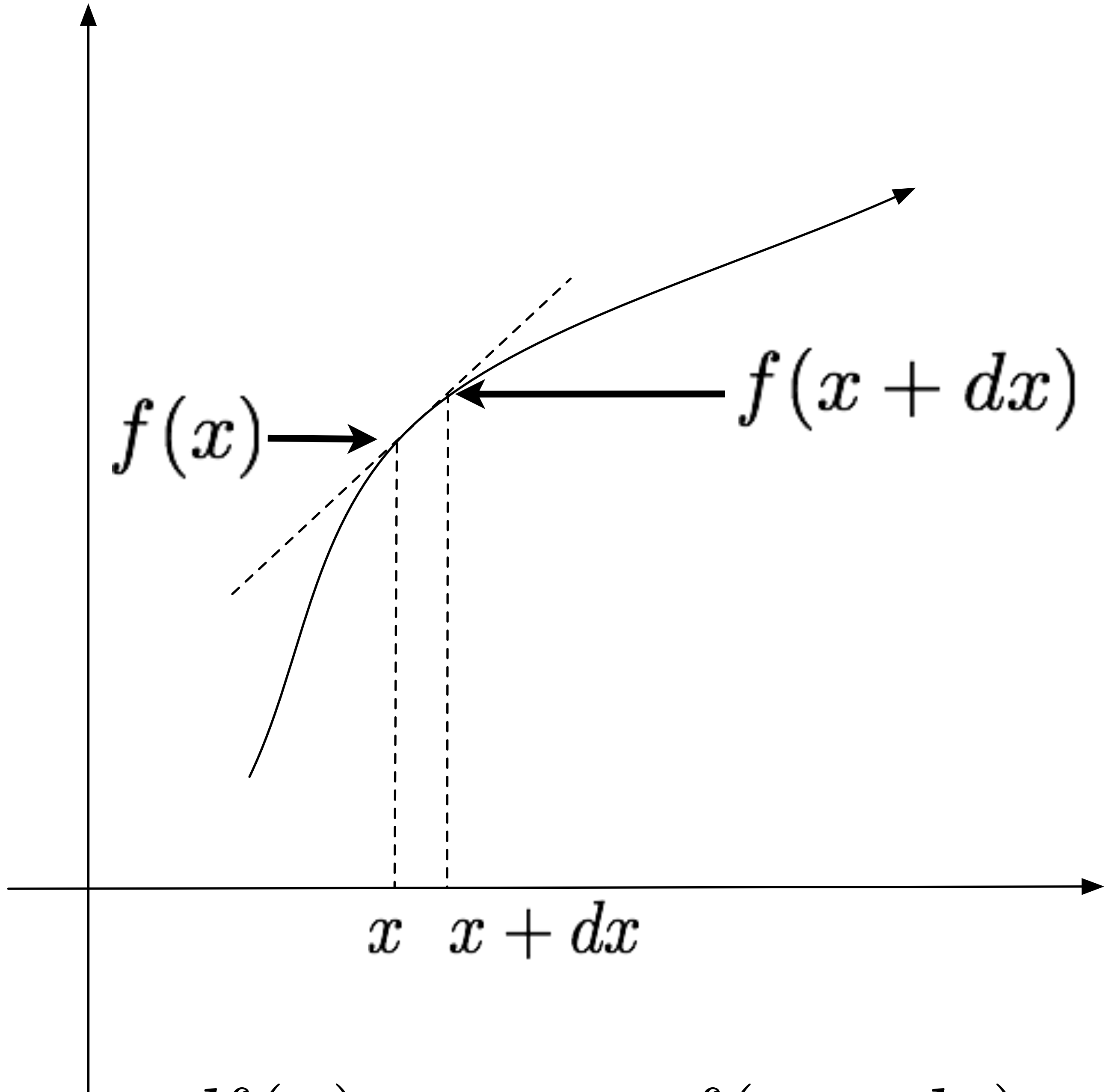
微分



$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx\to 0}\frac{f(x+dx)-f(x)}{x+dx-x} \\
&= \lim_{dx\to 0}\frac{f(x+dx)-f(x)}{dx}
\end{aligned}
$$

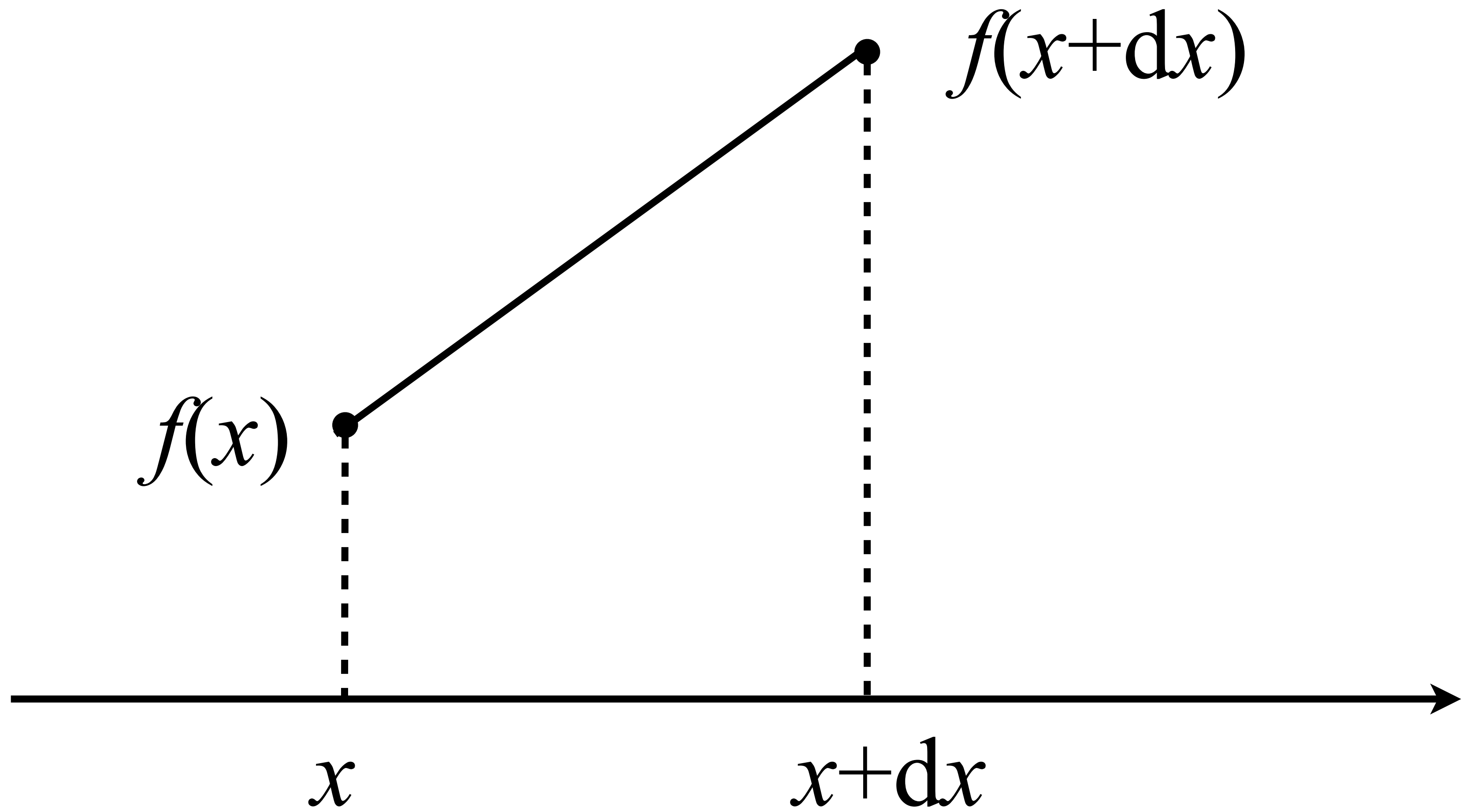
例：$f(x) = A,\ f(x) = ax, f(x) = ax^2$

微分

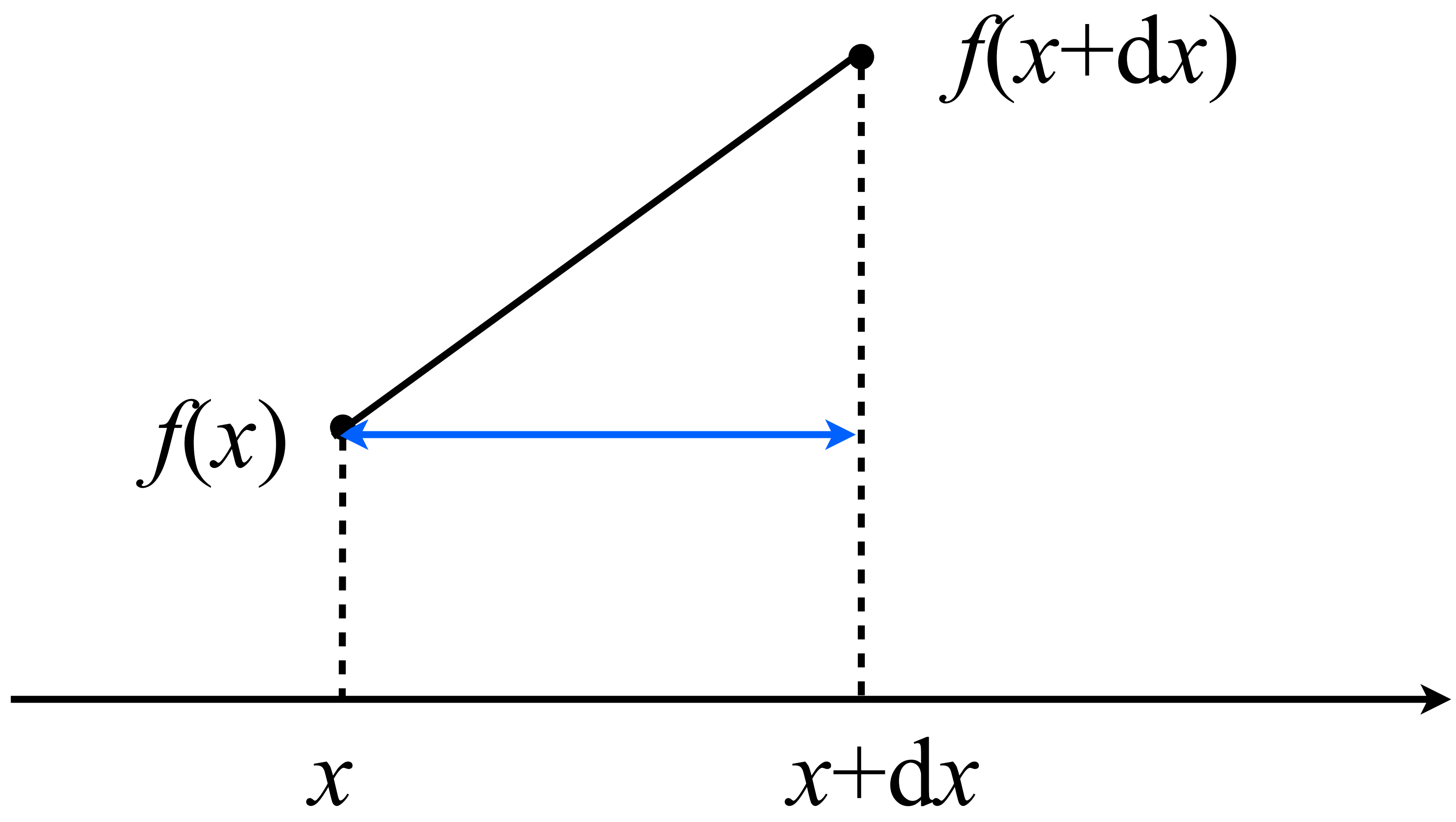


$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx)-f(x)}{x+dx-x} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx)-f(x)}{dx}
\end{aligned}
$$

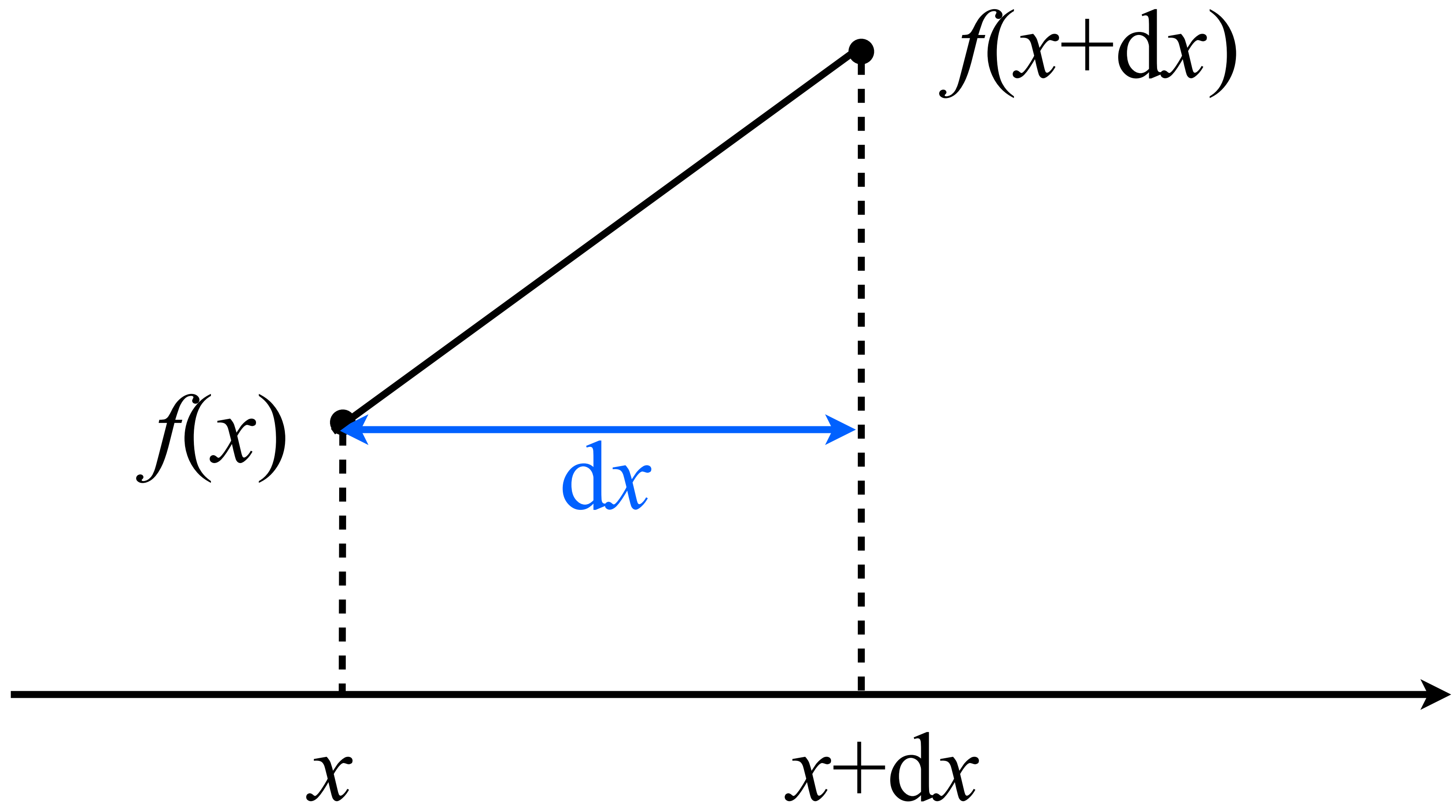
例：$f(x) = A,\ f(x) = ax, f(x) = ax^2$



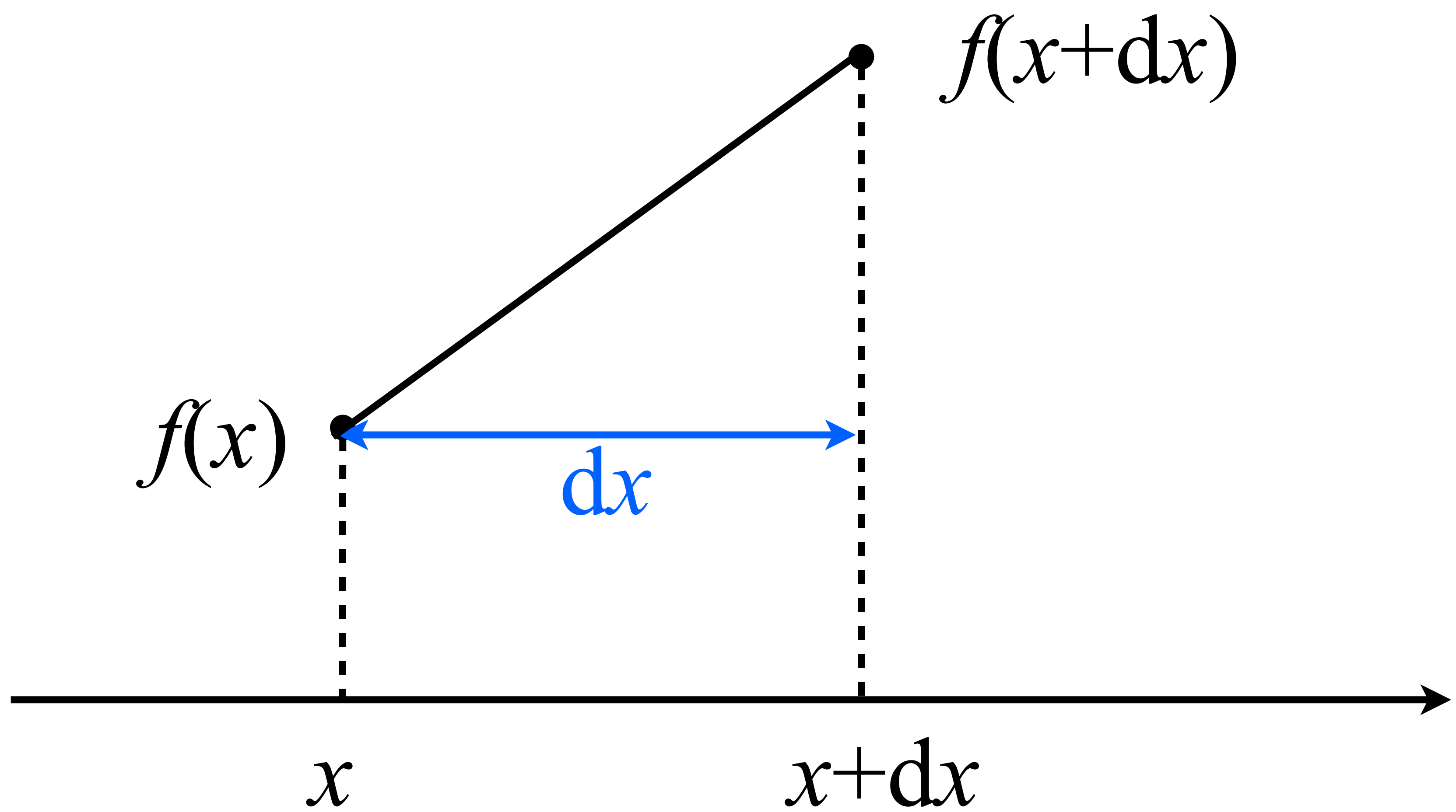
$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}
\end{aligned}
$$



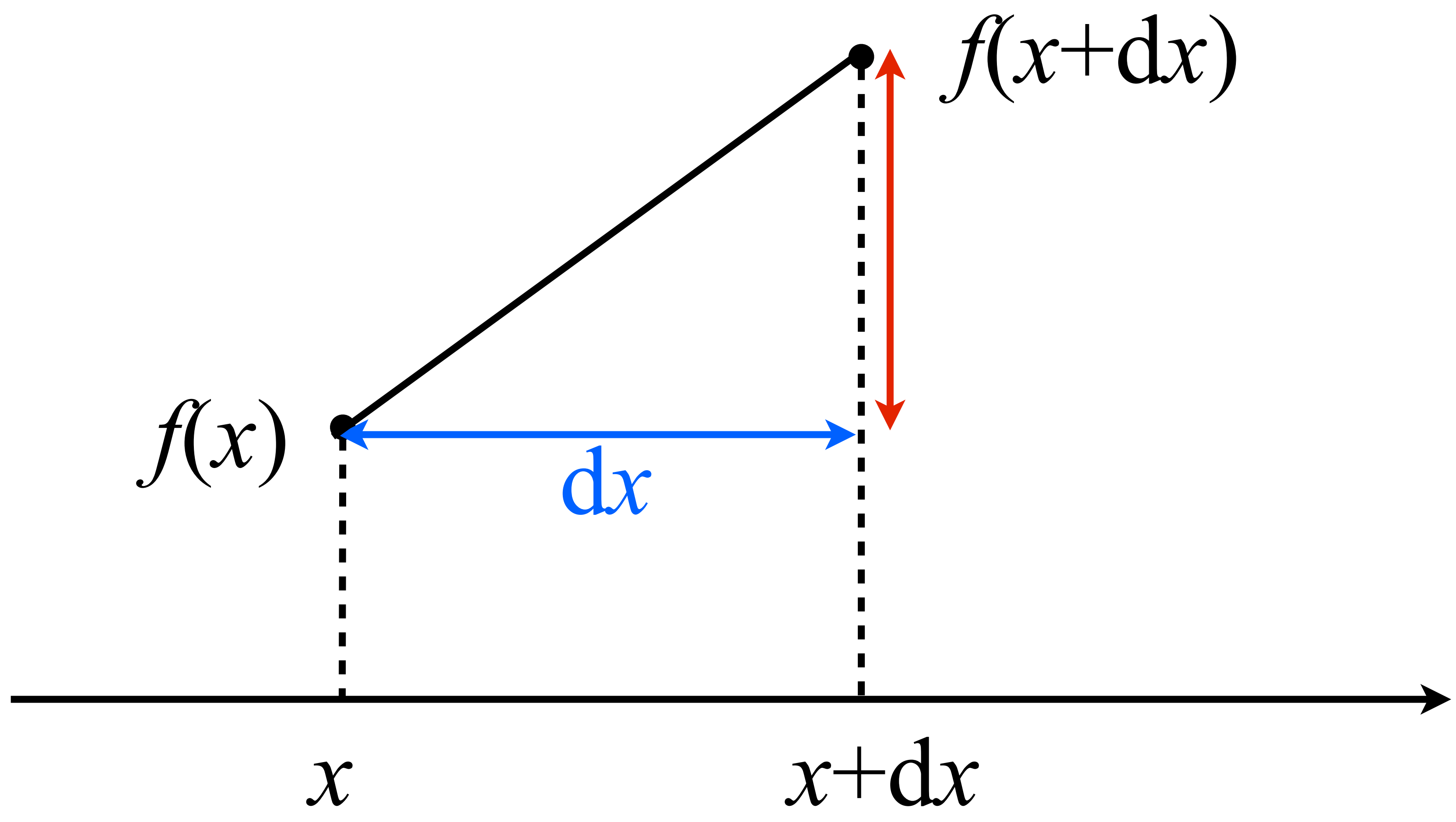
$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}
\end{aligned}
$$



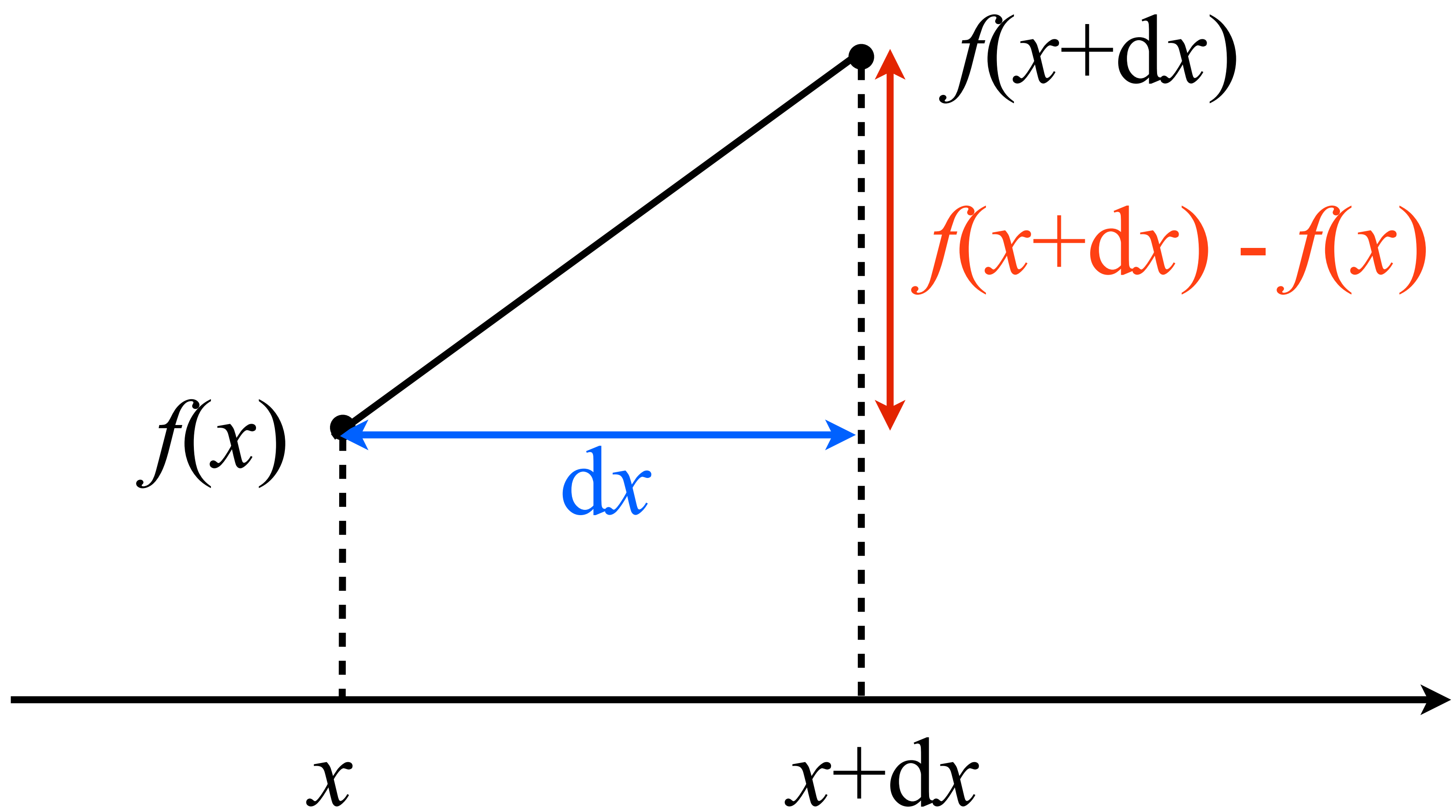
$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}
\end{aligned}
$$



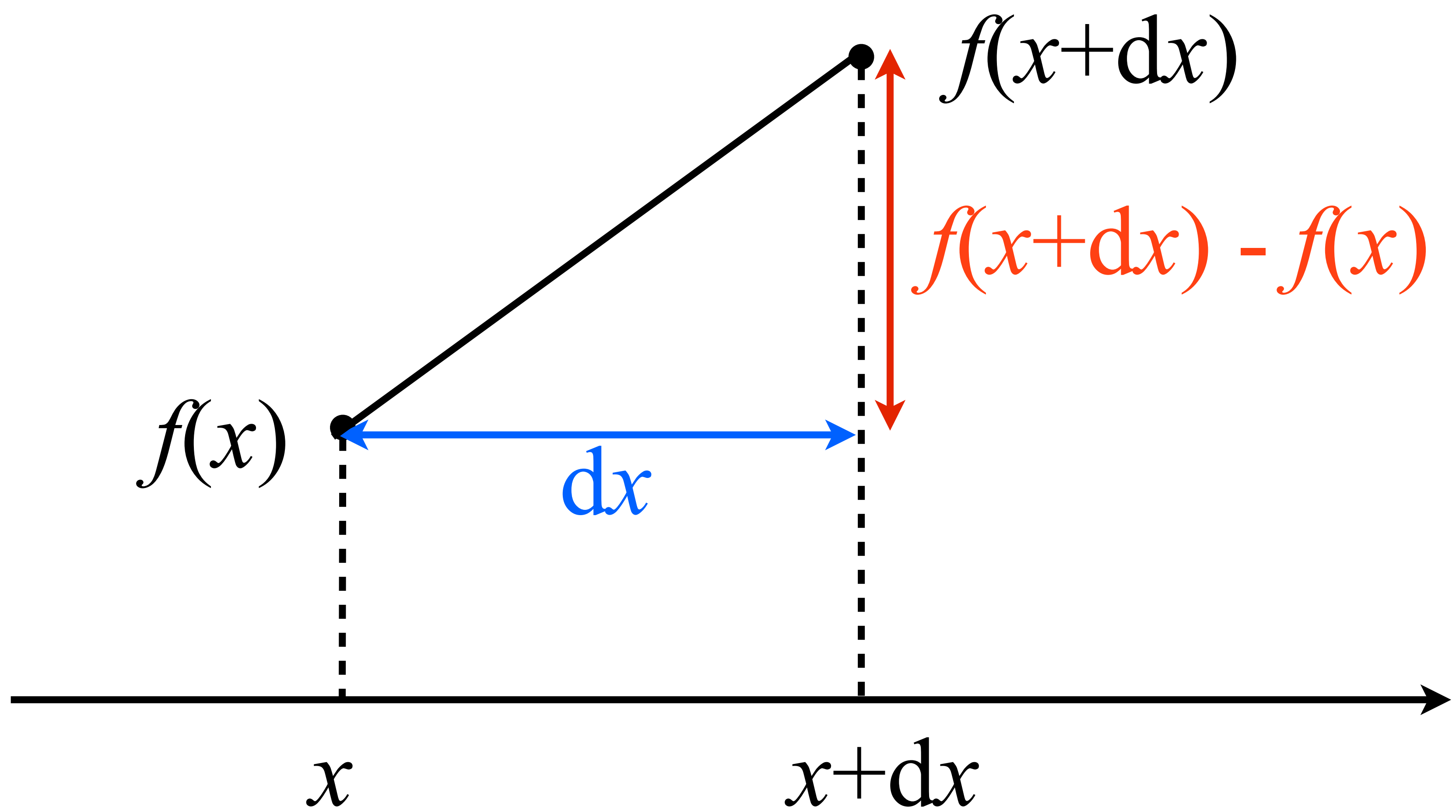
$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{\boxed{dx}}
\end{aligned}
$$



$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{\boxed{dx}}
\end{aligned}
$$



$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{\boxed{dx}}
\end{aligned}
$$



$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

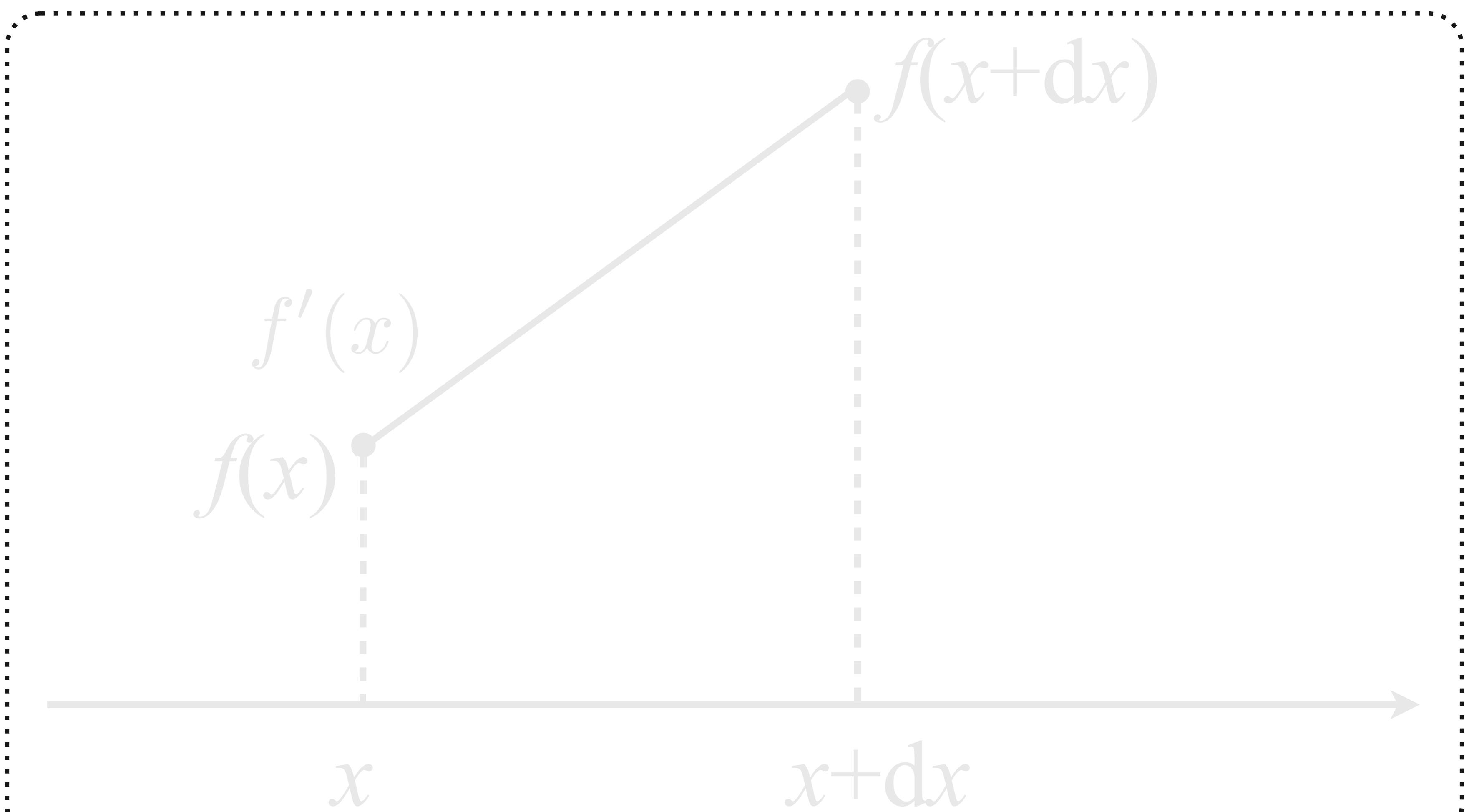
$$= \lim_{dx \to 0} \frac{\boxed{f(x+dx) - f(x)}}{\boxed{dx}}$$

$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

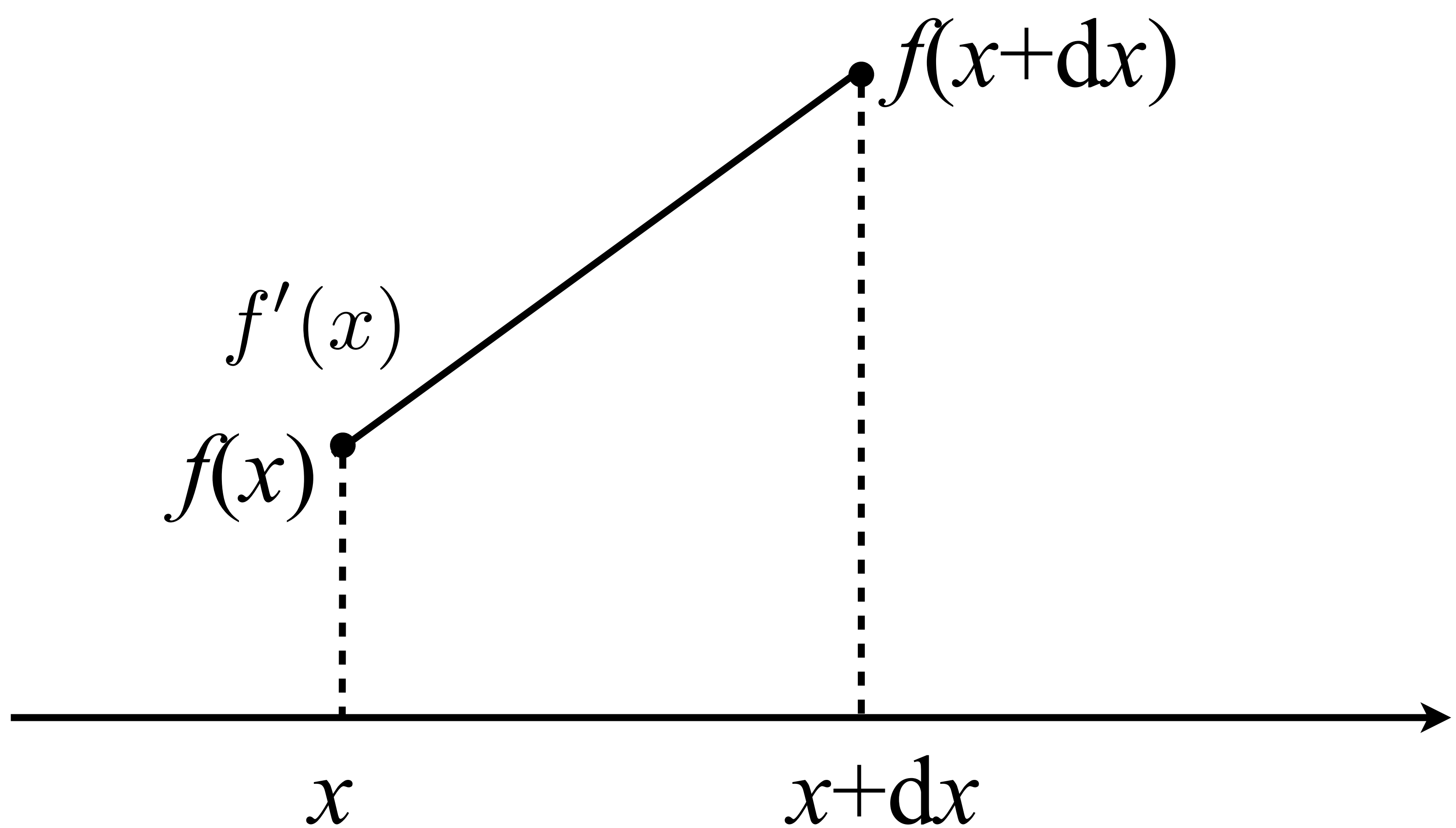


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

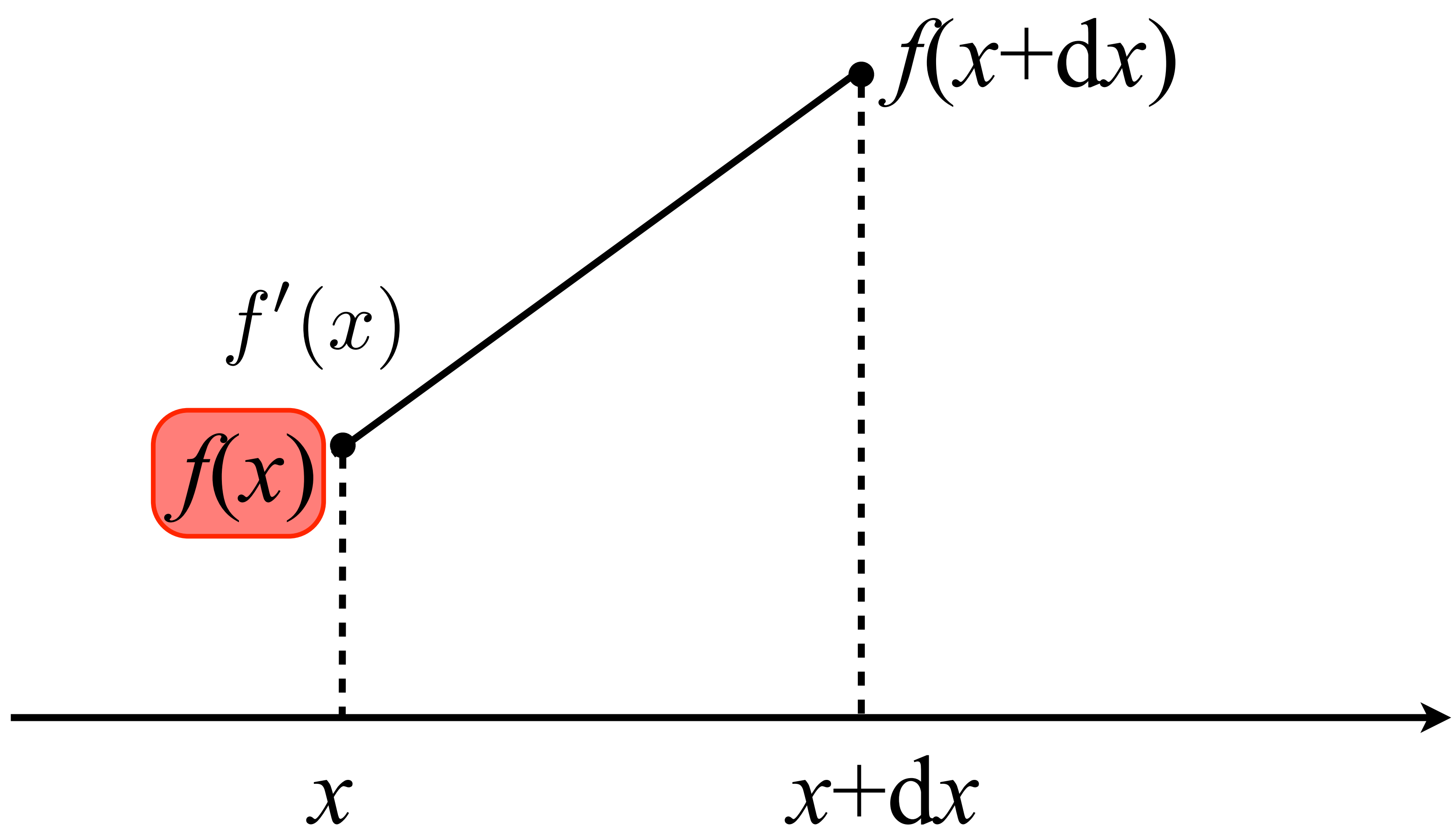


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　傾き×距離

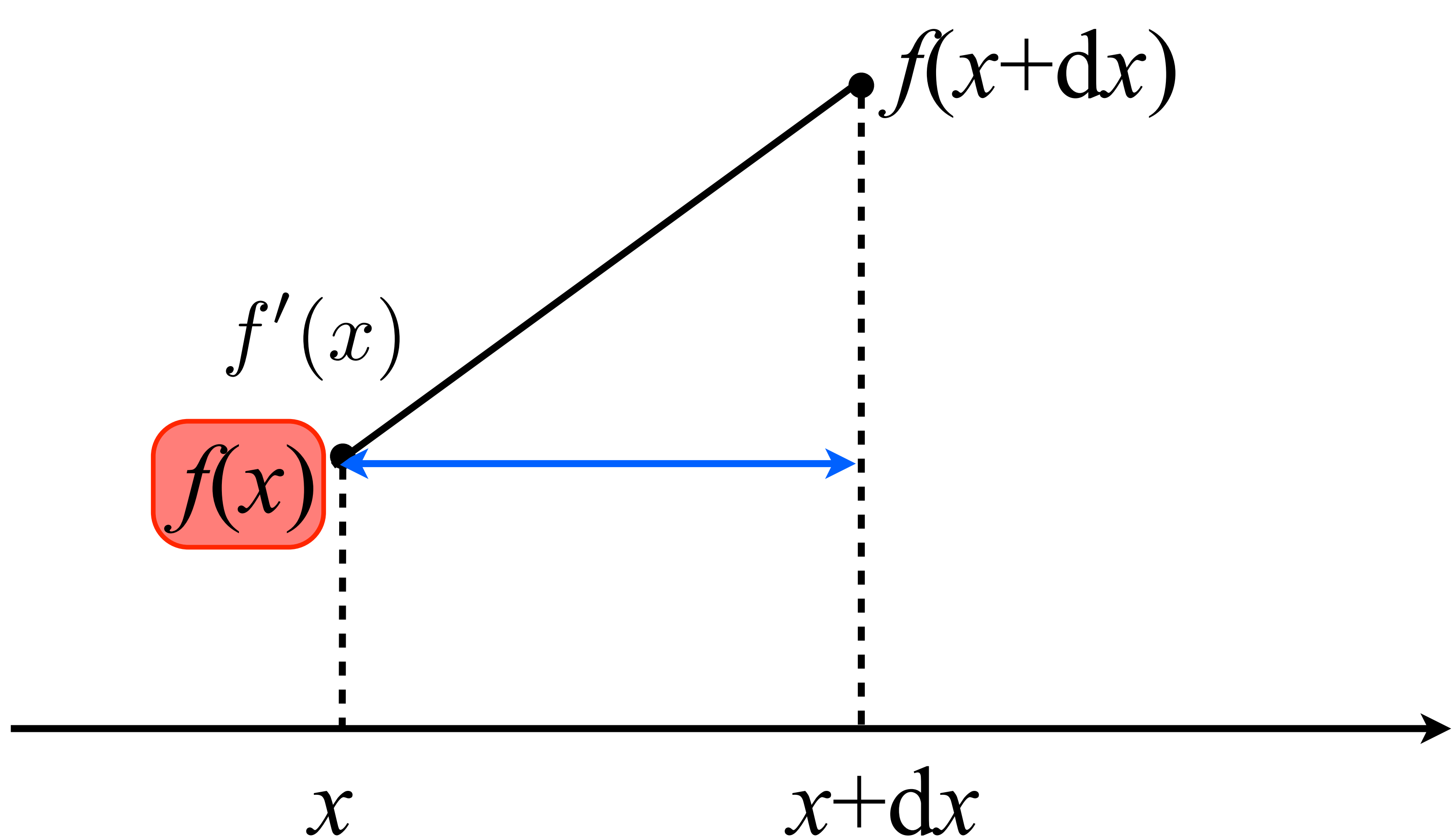


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

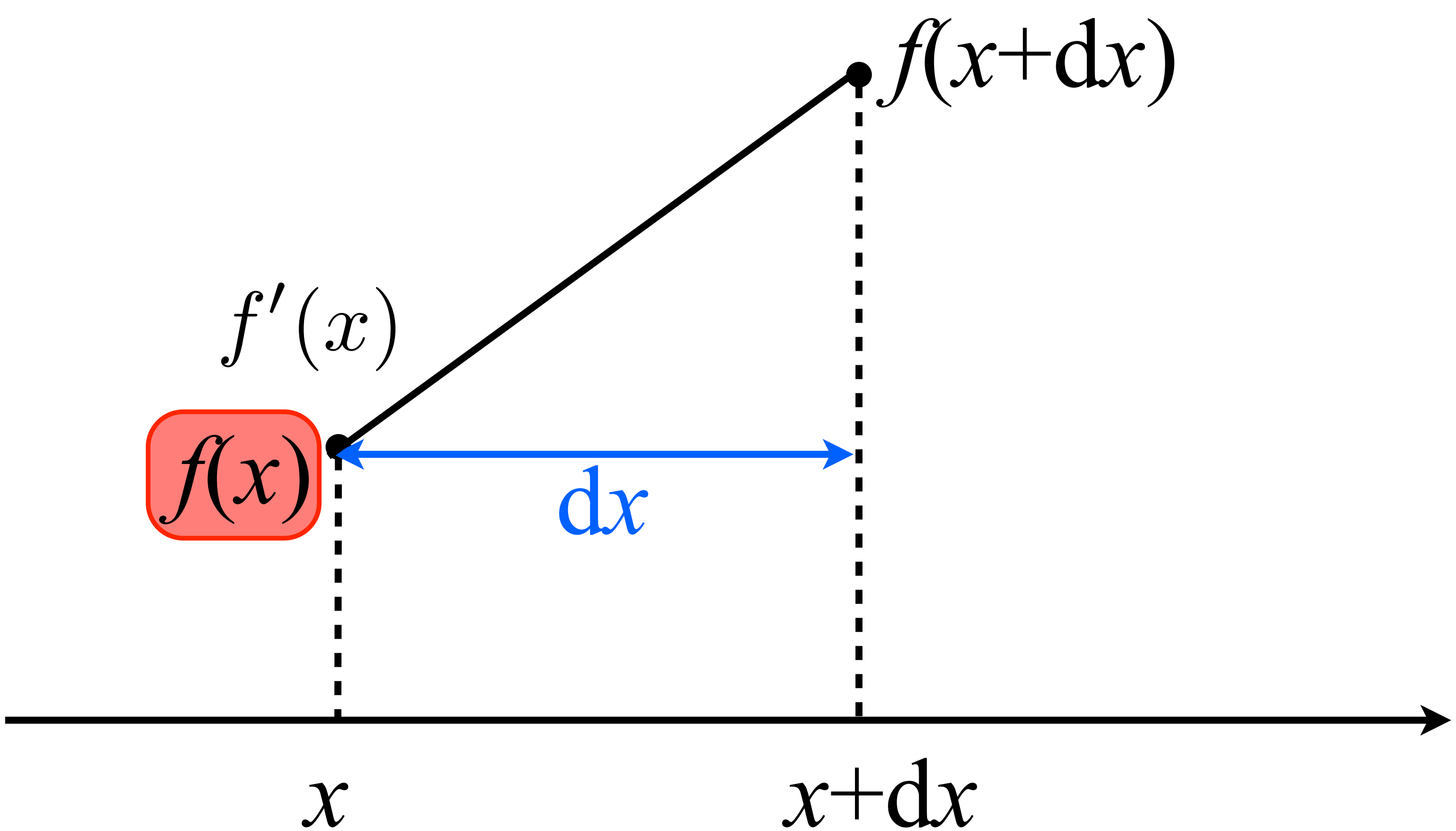


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

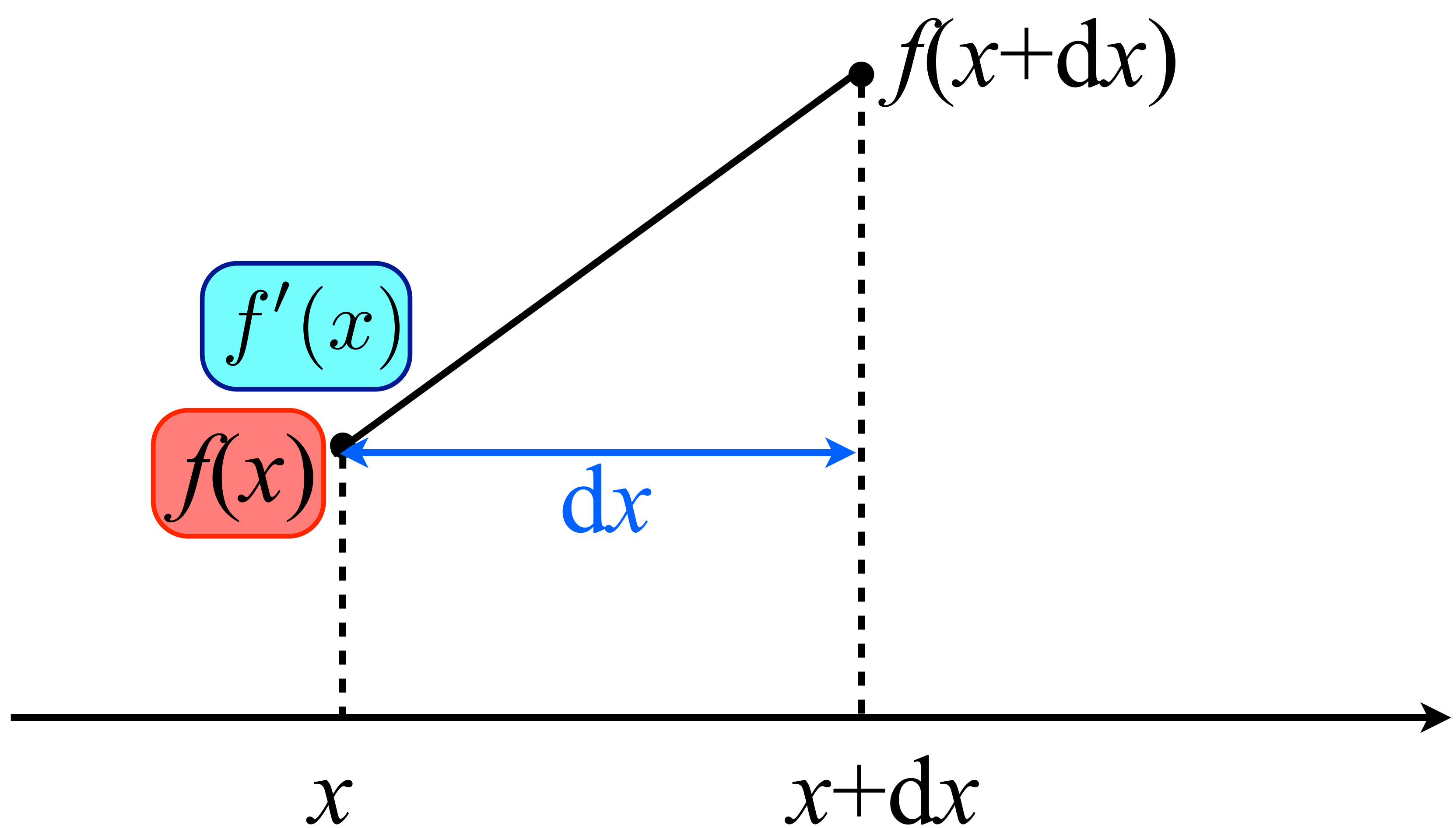


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

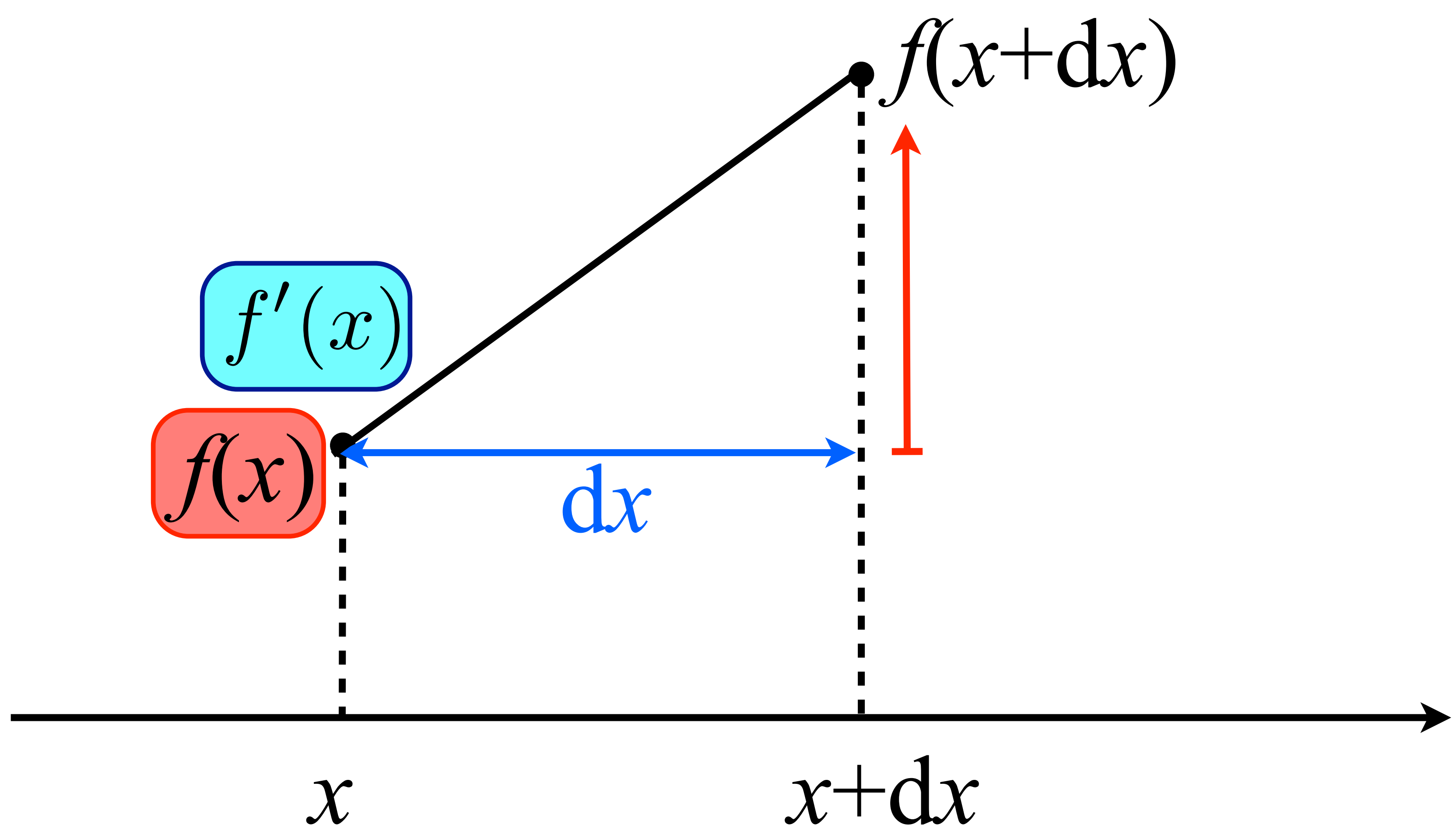


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

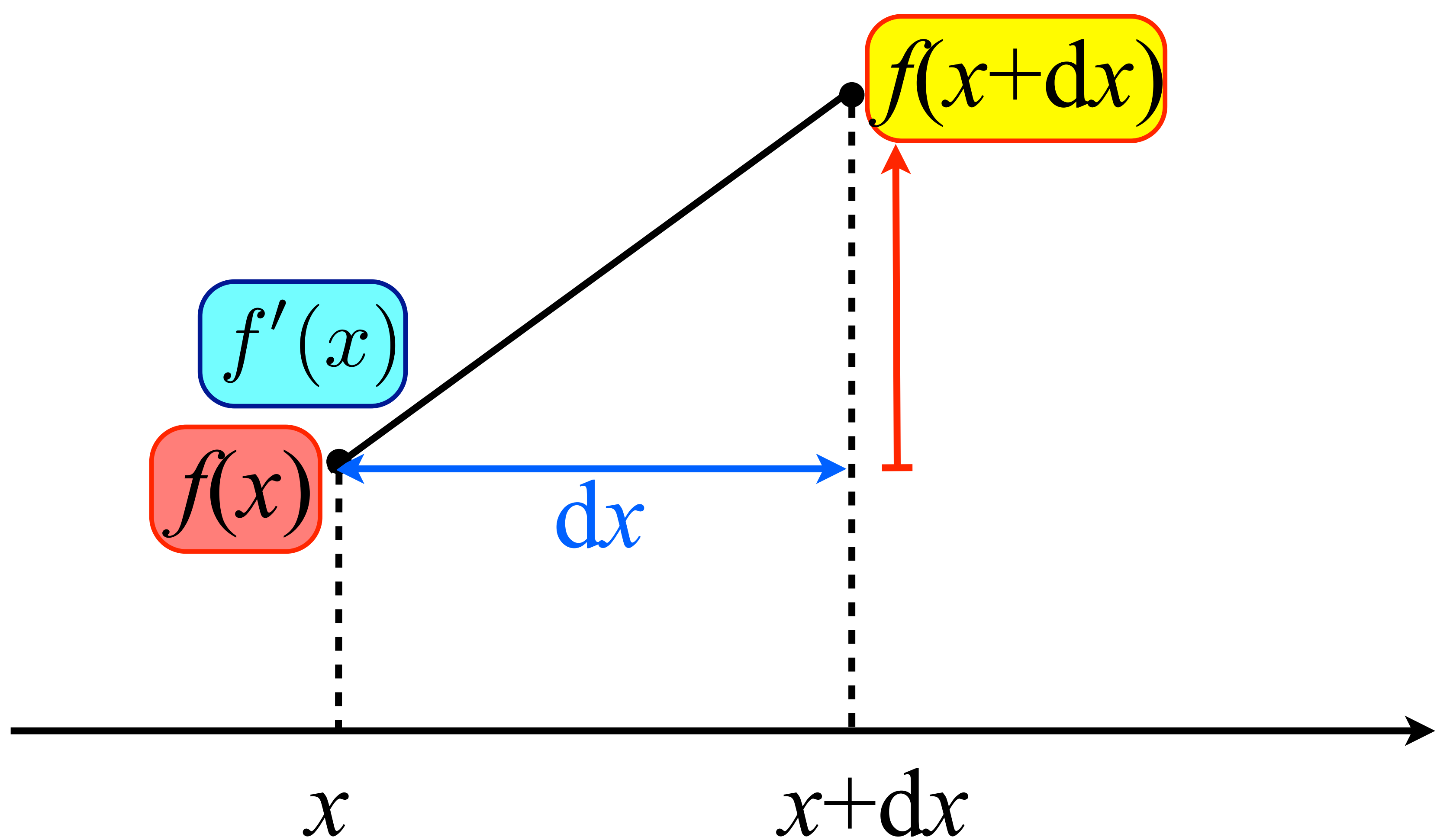


$$f'(x) = \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$\boxed{f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx}$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離



練習問題：微分の定義から df(x)/dx を求めなさい

$$f(x) = x$$

練習問題：微分の定義からdf(x)/dxを求めなさい

$$f(x) = x$$

$$f(x+dx) - f(x) = (x+dx) - x = dx$$

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx} = 1$$

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = x^2$$

練習問題：微分の定義からdf(x)/dxを求めなさい

$$
\begin{aligned}
f(x) &= x^2 \\
f(x+dx) - f(x) &= (x+dx)^2 - x^2 = 2xdx + (dx)^2 \\
\frac{df(x)}{dx} &= f'(x) = \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx)-f(x)}{dx} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{2xdx + (dx)^2}{dx} = \lim_{dx\to 0}(2x+dx) \\
&= 2x
\end{aligned}
$$

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = x^3$$

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$
\begin{aligned}
f(x) &= x^3 \\
f(x+dx) - f(x) &= (x+dx)^3 - x^3 = 3x^2 dx + 3x(dx)^2 + (dx)^3 \\
\frac{df(x)}{dx} &= f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx} \\
&= 3x^2
\end{aligned}
$$

dx, $(dx)^2$ の項はゼロになる

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

n項のかけ算からdxを０項だけ選ぶ方法:　1通り

n項のかけ算からdxを１つだけを選ぶ方法:　n通り

n項のかけ算からdxを２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からdf(x)/dxを求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

n項のかけ算からdxを０項だけ選ぶ方法:　1通り

n項のかけ算からdxを１つだけを選ぶ方法:　n通り

n項のかけ算からdxを２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義から$df(x)/dx$を求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

*n*項のかけ算から*dx*を０項だけ選ぶ方法:　1通り

*n*項のかけ算から*dx*を１つだけを選ぶ方法:　*n*通り

*n*項のかけ算から*dx*を２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

n項のかけ算からdxを０項だけ選ぶ方法:　1通り

n項のかけ算からdxを１つだけを選ぶ方法:　n通り

n項のかけ算からdxを２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

*n*項のかけ算から*dx*を０項だけ選ぶ方法:　1通り

*n*項のかけ算から*dx*を１つだけを選ぶ方法:　*n*通り

*n*項のかけ算から*dx*を２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$f(x+dx) - f(x) = (x+dx)^n - x^n = {}_nC_1 x^{n-1} dx + {}_nC_2 x^{n-2} (dx)^2 + ...$$

$$= n x^{n-1} dx + ...$$

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx} = n x^{n-1}$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

*n*項のかけ算から*dx*を０項だけ選ぶ方法:　1通り

*n*項のかけ算から*dx*を１つだけを選ぶ方法:　*n*通り

*n*項のかけ算から*dx*を２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x} = x^{-1}$$

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x} = x^{-1}$$

$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \left[\frac{1}{x+dx} - \frac{1}{x} \right] / dx = \frac{x-(x+dx)}{(x+dx)x} / dx$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{-1}{(x+dx)x} = -\frac{1}{x^2}$$

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x^2} = x^{-2}$$

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x^2} = x^{-2}$$

$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \left[\frac{1}{(x+dx)^2} - \frac{1}{x^2} \right] / dx = \frac{x^2 - (x+dx)^2}{(x+dx)^2 x^2} / dx$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{-2x - dx}{(x+dx)^2 x^2} = -\frac{2}{x^3} = -2x^{-3}$$

練習問題：微分の定義からdf(x)/dxを求めなさい

$$f(x) = x^{-n} = \frac{1}{x^n}$$

練習問題：微分の定義からdf(x)/dxを求めなさい

$$f(x) = x^{-n} = \frac{1}{x^n}$$

$$f(x+dx) - f(x) = \frac{1}{(x+dx)^n} - \frac{1}{x^n} = \frac{x^n - (x+dx)^n}{(x+dx)^n x^n}$$

$$= \frac{-nx^{n-1}dx + ...}{(x+dx)^n x^n}$$

$$f'(x) = -nx^{n-1-2n} = -nx^{-n-1}$$

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$
\begin{aligned}
f(x) &= x^{n/m} \\
[f(x)]^m &= x^n, \quad \frac{d[f(x)]^m}{dx} = nx^{n-1} \\
\frac{d[f(x)]^m}{dx} &= \lim_{dx\to 0} \frac{[f(x+dx)]^m - [f(x)]^m}{dx} \\
&\simeq \lim_{dx\to 0} \frac{[f(x)+f'(x)dx]^m - [f(x)]^m}{dx} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{m[f(x)]^{m-1}f'(x)dx + ...}{dx} = m[f(x)]^{m-1}f'(x) \\
m[f(x)]^{m-1}f'(x) &= nx^{n-1} \\
f'(x) &= \frac{n}{m}\frac{x^{n-1}}{x^{(m-1)(n/m)}} = \frac{n}{m}\frac{x^{n-1}}{x^{n-(n/m)}} = \frac{n}{m}x^{n-1-n+(n/m)} \\
f'(x) &= \frac{n}{m}x^{(n/m)-1}
\end{aligned}
$$

練習問題：次の$f(x)$の$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = \sqrt{x},$$

$$f(x) = \sqrt{x^3},$$

$$f(x) = \sqrt[3]{x^2},$$

練習問題：次の$f(x)$の$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = \sqrt{x}, \qquad f(x) = x^{1/2},\ f'(x) = \frac{1}{2}x^{-1/2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{x}}$$

$$f(x) = \sqrt{x^3}, \qquad f(x) = x^{3/2},\ f'(x) = \frac{3}{2}x^{1/2} = \frac{3}{2}\sqrt{x}$$

$$f(x) = \sqrt[3]{x^2}, \qquad f(x) = x^{2/3},\ f'(x) = \frac{2}{3}x^{-1/3} = \frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt[3]{x}}$$

$$f(x) = x^{-2}, \quad x^{-1}, \quad x^0, \quad x, \quad x^2, \ldots$$

$$f'(x) = -2x^{-3}, -x^{-2}, 0, \quad x^0, \quad 2x, \ldots$$

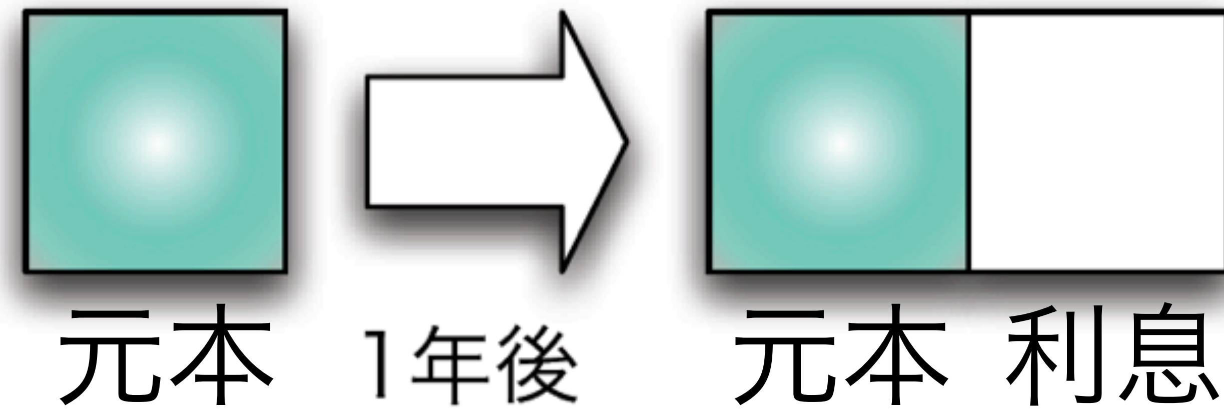
あれれ，微分して1/xになるのはどこへ？？

eってなんなん？

eの定義

eの定義：金利編

年利（金利） 100 %

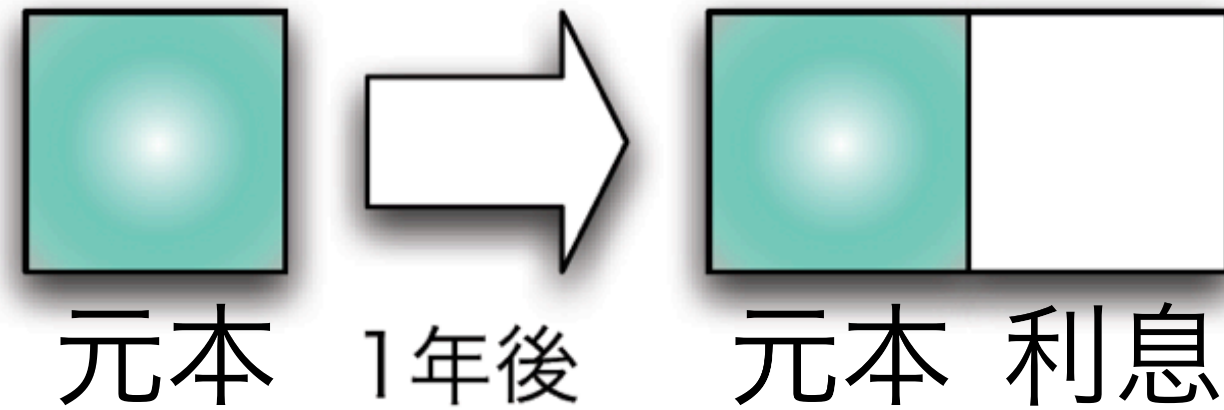


途中で解約しても同じ利率で日割りしてくれるなら，どうする？

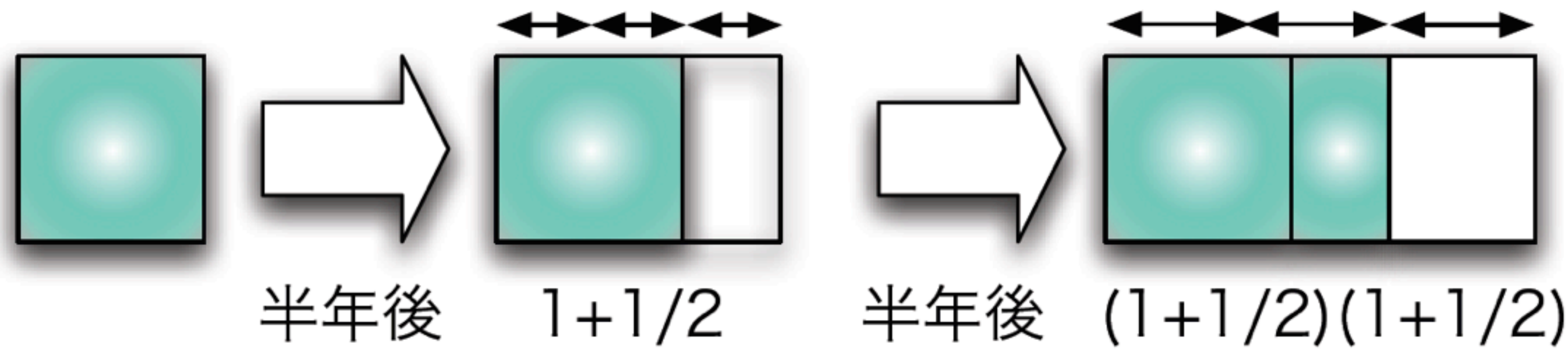
eの定義

eの定義：金利編

年利（金利） 100 %



途中で解約しても同じ利率で日割りしてくれるなら，どうする？



$= 2.25$

$=(1+1/2)^2$

あれ増えた！じゃ，毎日解約・契約を繰り返したた１年後どうなる？

$$(1+\frac{1}{365})^{365} = 2.7145...$$

さらに増えた。もっと細かくしたらどうなるんだろうか？次式で定義されるsとf(s)をプロットしてみよう。

$$f(s) = (1+\frac{1}{s})^{s} \qquad s \longrightarrow \infty$$

あれ増えた！じゃ，毎日解約・契約を繰り返したた１年後どうなる？

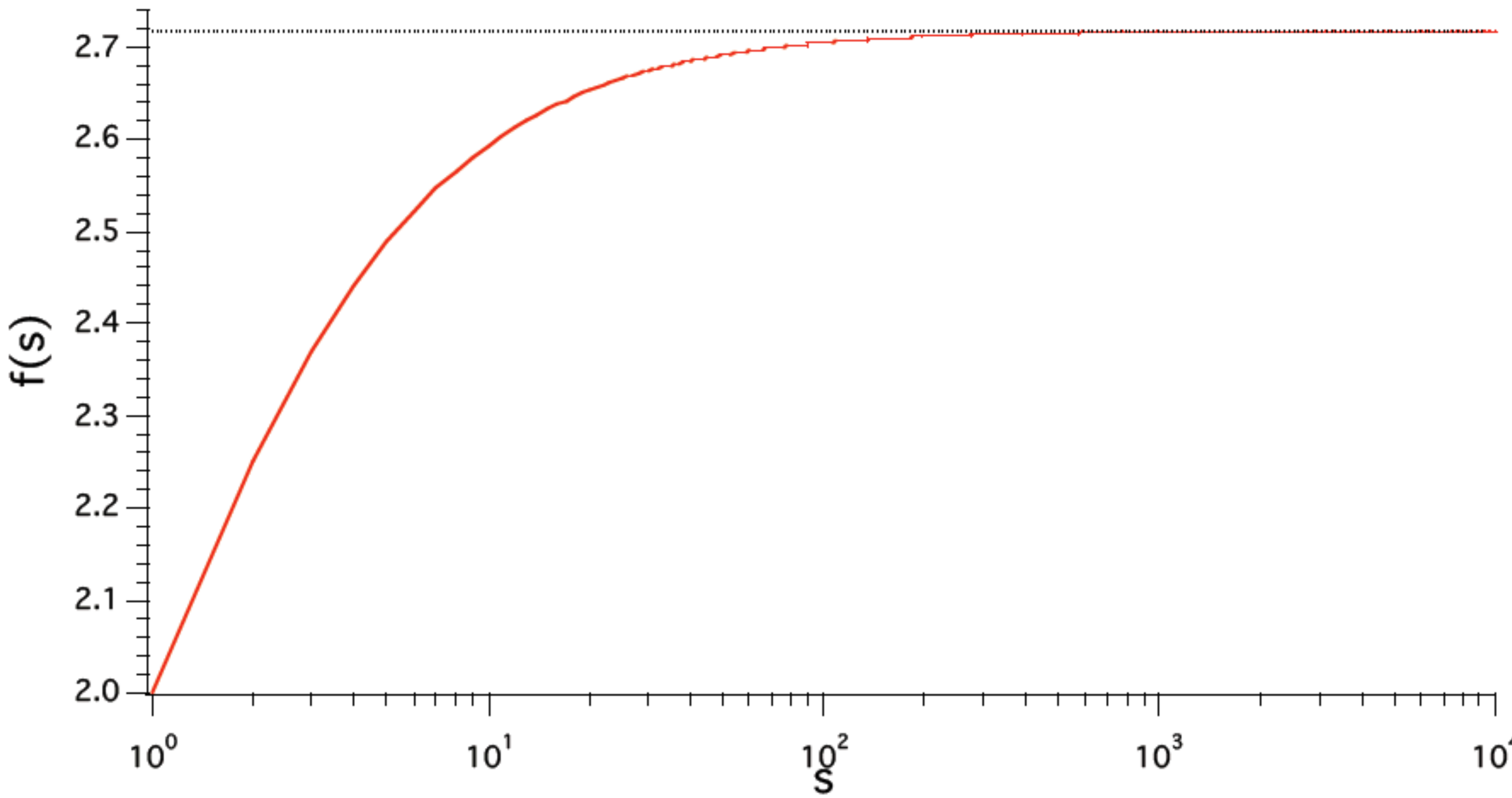
$$(1+\frac{1}{365})^{365}=2.7145...$$

さらに増えた。もっと細かくしたらどうなるんだろうか？次式で定義されるsとf(s)をプロットしてみよう。

$$f(s)=(1+\frac{1}{s})^{s} \qquad s \longrightarrow \infty$$

横軸は対数であるが，$f(s)$はある値に収束する。

この値が自然対数の底eである。

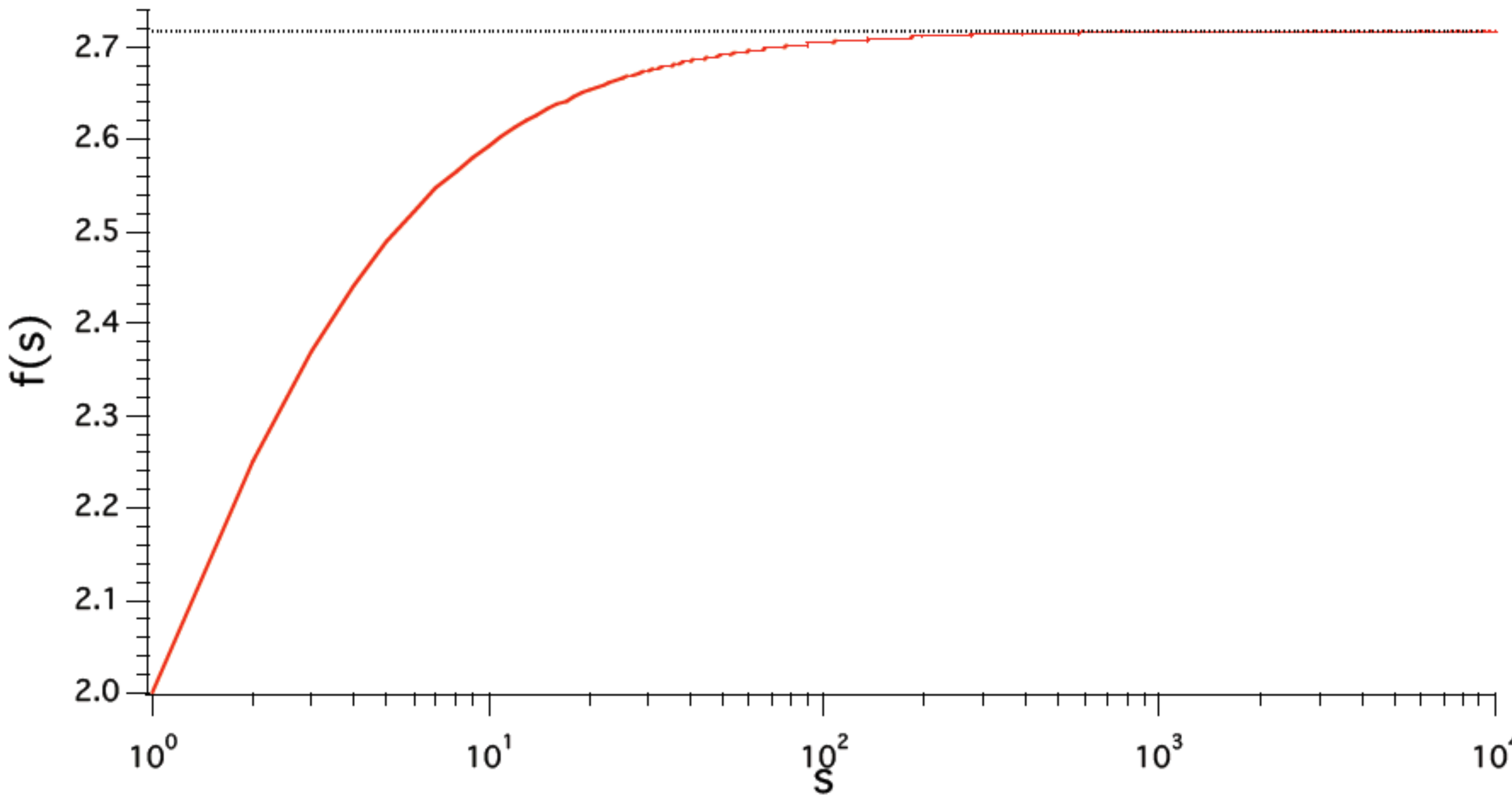


$$e \equiv \lim_{s \to \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = 2.71828182845905\ldots$$

フナヒトハシフタハシヒトハシフタハシ

鮒一箸二箸一箸二箸

横軸は対数であるが，$f(s)$はある値に収束する。
この値が自然対数の底eである。



$$e \equiv \lim_{s \to \infty} (1 + \frac{1}{s})^s = 2.718281828459045...$$

フナヒトハシフタハシヒトハシフタハシ
鮒一箸二箸一箸二箸

e^xのxを<u>ひろう</u>関数は？

$\exp(x) \equiv e^x$　ともかく

$$\log_e x \equiv \ln x$$

ラテン語: ***l**ogarithmus **n**aturalis* であることを強調して、特に $\ln x$ と記すこともある。

e^xのxをひろう関数は？

$\exp(x) \equiv e^x$　とも書く

$$\log_{\mathrm{e}} x \equiv \ln x$$

ラテン語: ***l**ogarithmus **n**aturalis* であること
を強調して、特に $\ln x$ と記すこともある。

対数 logarithm

底　base

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

底eの場合
自然対数
natural logarithm

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\boxed{\ln(AB) = \ln A + \ln B}$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\boxed{\ln(A/B) = \ln A - \ln B}$$

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

対数 logarithm

底　base

底eの場合
自然対数
natural logarithm

$$x = 1, \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\boxed{\ln(AB) = \ln A + \ln B}$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\boxed{\ln(A/B) = \ln A - \ln B}$$

対数 logarithm

底　base

底eの場合
自然対数
natural logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\boxed{\ln(AB) = \ln A + \ln B}$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\boxed{\ln(A/B) = \ln A - \ln B}$$

対数 logarithm

底　base

底eの場合
自然対数
natural
logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\boxed{\ln(AB) = \ln A + \ln B}$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\boxed{\ln(A/B) = \ln A - \ln B}$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\boxed{\ln u^c = c \ln u}$$

$e^{\ln x} = y$

両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$

$= \ln x$ なので

$$\boxed{e^{\ln x} = x}$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\boxed{\ln u^c = c \ln u}$$

$e^{\ln x} = y$

両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$

$= \ln x$ なので

$$\boxed{e^{\ln x} = x}$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\boxed{\ln u^c = c \ln u}$$

$e^{\ln x} = y$

両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$

$= \ln x$ なので

$$\boxed{e^{\ln x} = x}$$

底(base)の変換　$\log_{10} \Leftrightarrow \ln$

1)

$$
\begin{aligned}
x &= e^y \\
\ln x &= \ln e^y = y \ln e = y \\
\log_{10} x &= y \log_{10} e = (\log_{10} e) \ln x \\
\log_{10} e &= 0.43429448..., \quad \frac{1}{\log_{10} e} = 2.302585...
\end{aligned}
$$

2)

$$
\begin{aligned}
x &= 10^y \\
\log_{10} x &= y, \quad \ln x = y \ln 10 \\
\ln x &= (\ln 10) \log_{10} x \\
\ln 10 &= 2.302585..., \quad \frac{1}{\ln 10} = 0.43429448...
\end{aligned}
$$

底(base)の変換　$\log_{10} \Leftrightarrow \ln$

1)

$$
\begin{aligned}
x &= e^y \\
\ln x &= \ln e^y = y \ln e = y \\
\log_{10} x &= y \log_{10} e = (\log_{10} e) \ln x \\
\log_{10} e &= 0.43429448\ldots, \quad \frac{1}{\log_{10} e} = 2.302585\ldots
\end{aligned}
$$

2)

$$
\begin{aligned}
x &= 10^y \\
\log_{10} x &= y, \quad \ln x = y \ln 10 \\
\ln x &= (\ln 10) \log_{10} x \\
\ln 10 &= 2.302585\ldots, \quad \frac{1}{\ln 10} = 0.43429448\ldots
\end{aligned}
$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s \to \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = \lim_{u \to 0} (1+u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln[\lim_{u \to 0} (1+u)^{\frac{1}{u}}] = \lim_{u \to 0} \ln(1+u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u \to 0} \frac{1}{u} \ln(1+u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1+u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1 + u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u \to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta x}{e^{\Delta x} - 1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s \to \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^{s} = \lim_{u \to 0} (1 + u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln\left[\lim_{u \to 0} (1 + u)^{\frac{1}{u}}\right] = \lim_{u \to 0} \ln(1 + u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u \to 0} \frac{1}{u} \ln(1 + u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1 + u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1 + u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u \to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta x}{e^{\Delta x} - 1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s \to \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = \lim_{u \to 0} (1 + u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln[\lim_{u \to 0} (1 + u)^{\frac{1}{u}}] = \lim_{u \to 0} \ln(1 + u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u \to 0} \frac{1}{u} \ln(1 + u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1 + u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1 + u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u \to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta x}{e^{\Delta x} - 1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

$$\frac{de^x}{dx} = e^x \underbrace{\left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)}_{=1} = e^x$$

$$\boxed{\frac{de^x}{dx} = e^x}$$

別解

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = f(x)$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{f} = \mathrm{d}x$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}f} = \frac{1}{f}, \quad \mathrm{d}\ln f = \frac{\mathrm{d}f}{f}$$

$$\mathrm{d}\ln f = \mathrm{d}x$$

$$\ln f = x + C, \quad e^{\ln f} = e^{x+C}$$

$$f = Ae^{x}, \quad A = e^{C}$$

$$\frac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x}:$$

$$X = Ax, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^{X}}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^{X}A = Ae^{Ax}$$

$$\frac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x}:$$

$$X = Ax^2, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^{X}}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^{X}(2Ax) = 2Axe^{Ax^2}$$

別解2 $\frac{\mathrm{d}b^x}{\mathrm{d}x}$ で微分して元に戻るのはb=eであることを示そう

$$\frac{\mathrm{d}b^x}{\mathrm{d}x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{b^{x+\Delta x} - b^x}{\Delta x}$$

$$= b^x \lim_{\Delta x \to 0} \frac{b^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

$$1 = \lim_{h \to 0} \frac{b^h - 1}{h}, \quad b^h = 1 + h, \quad b = \lim_{h \to 0} (1 + h)^{\frac{1}{h}}$$

$$h = \frac{1}{s}, \quad b = \lim_{s \to \infty} (1 + \frac{1}{s})^s = e$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$ の証明

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln(x+\Delta x) - \ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln \frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{1}{x} \frac{x}{\Delta x} \ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x} \lim_{\Delta x \to 0} \ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x} \lim_{s \to \infty} \ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x} \ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$ の証明

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$\dfrac{d\ln x}{dx} = \dfrac{1}{x}$ の証明

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln(x+\Delta x) - \ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln \frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{1}{x} \frac{x}{\Delta x} \ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x} \lim_{\Delta x \to 0} \ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x} \lim_{s \to \infty} \ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x} \ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$ の証明

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}\\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}\\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})\\
&= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}\\
&= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x\\
&= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$ の証明

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln(x+\Delta x) - \ln x}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln \frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\ln(1 + \frac{\Delta x}{x})}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{1}{x} \frac{x}{\Delta x} \ln(1 + \frac{\Delta x}{x}) \\
&= \frac{1}{x} \lim_{\Delta x \to 0} \ln(1 + \frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}} \\
&= \frac{1}{x} \lim_{s \to \infty} \ln(1 + \frac{1}{s})^s, \quad s = x/\Delta x \\
&= \frac{1}{x} \ln e = \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$ の証明

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x}) \\
&= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}} \\
&= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x \\
&= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

関数の積の微分

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}(fg)}{\mathrm{d}x} &= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{f(x+\mathrm{d}x)g(x+\mathrm{d}x) - f(x)g(x)}{(x+\mathrm{d}x) - x} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{\mathrm{d}x}[f(x+\mathrm{d}x)g(x+\mathrm{d}x) - f(x)g(x+\mathrm{d}x) + f(x)g(x+\mathrm{d}x) - f(x)g(x)] \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \left\{ \left[\frac{f(x+\mathrm{d}x) - f(x)}{\mathrm{d}x} \right] g(x+\mathrm{d}x) + f(x) \left[\frac{g(x+\mathrm{d}x) - g(x)}{\mathrm{d}x} \right] \right\} \\
&= \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} g + f \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}
\end{aligned}
$$

$$\frac{\mathrm{d}(fg)}{\mathrm{d}x} = f\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}g$$

両辺に$\mathrm{d}x$をかけると

$$\mathrm{d}(fg) = f(\mathrm{d}g) + (\mathrm{d}f)g$$

3つの関数の積の微分

$$(fg)' = f'g + fg'$$

$$f(x) = r(x)p(x)$$

$$[(rp)g]' = (rp)'g + rpg' = (r'p + rp')g + rpg'$$

$$(rpg)' = r'pg + rp'g + rpg'$$

関数の積の微分（別解）

$$\frac{d(fg)}{dx} = f'g + fg'$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(fg)}{dx} &= \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx)g(x+dx) - f(x)g(x)}{dx} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{f(x)g(x) + f'dxg(x) + g'dxf(x) + f'g'(dx)^2 - f(x)g(x)}{dx} \\
&\simeq f'g + fg'
\end{aligned}$$

Here we use

$$f(x+dx) = f(x) + f'dx, \quad g(x+dx) = g(x) + g'dx$$

関数の商の微分

$$\frac{\mathrm{d}(f/g)}{\mathrm{d}x} = \frac{f'g - fg'}{g^2}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}(f/g)}{\mathrm{d}x} &= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{f(x+\mathrm{d}x)/g(x+\mathrm{d}x) - f(x)/g(x)}{(x+\mathrm{d}x)-x} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{\mathrm{d}x} \frac{f(x+\mathrm{d}x)g(x) - f(x)g(x+\mathrm{d}x)}{g(x+\mathrm{d}x)g(x)} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{\mathrm{d}x} \frac{f(x+\mathrm{d}x)g(x) - f(x)g(x) + f(x)g(x) - f(x)g(x+\mathrm{d}x)}{g(x+\mathrm{d}x)g(x)} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{g(x+\mathrm{d}x)g(x)} \left[\frac{f(x+\mathrm{d}x) - f(x)}{\mathrm{d}x} g(x) - f(x) \frac{g(x+\mathrm{d}x) - g(x)}{\mathrm{d}x} \right] \\
&= \frac{(\mathrm{d}f/\mathrm{d}x)g - f(\mathrm{d}g/\mathrm{d}x)}{g^2}
\end{aligned}$$

関数の商の微分（別解）

$$\frac{d(f/g)}{dx} = \frac{f'g - fg'}{g^2}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(f/g)}{dx} &= \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx)/g(x+dx) - f(x)/g(x)}{dx} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{1}{dx}\left[\frac{f(x)+f'dx}{g(x)+g'dx} - \frac{f(x)}{g(x)}\right] \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{1}{dx}\frac{fg + f'gdx - fg - fg'dx}{g^2 + gg'dx} \\
&= \lim_{dx\to 0} \frac{f'g - fg'}{g^2 + gg'dx} = \frac{f'g - fg'}{g^2}
\end{aligned}$$

関数の積の微分を使って（別解2）

$$\frac{d(f/g)}{dx} = \frac{d(fg^{-1})}{dx} = f'g^{-1} + f(-1)g^{-2}g' = \frac{f'g - fg'}{g^2}$$

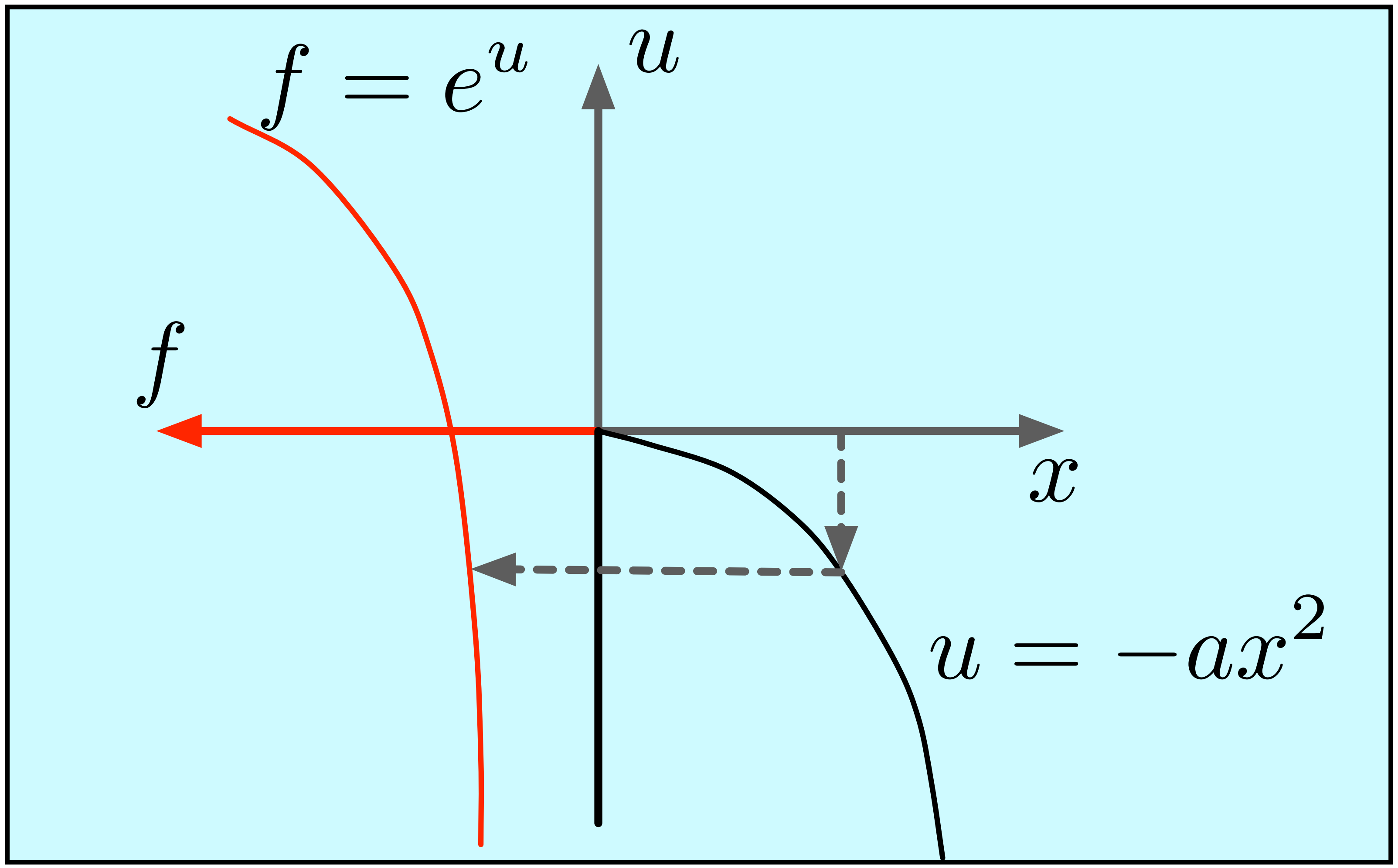
合成関数の微分：例

$$f(x) = \exp(-ax^2) \to \frac{df(x)}{dx} = -2ax\exp(-ax^2)$$

直感的に以下の計算をおこなっている

$$u = -ax^2, \quad f[u(x)] = \exp(u)$$

$$\frac{df}{dx} = \frac{df(u)}{du}\frac{du}{dx} = \exp(u)(-2ax) = -2ax\exp(-ax^2)$$



合成関数の微分：証明

$$
\begin{aligned}
\frac{df[u(x)]}{dx} &= \lim_{dx\to 0}\frac{f[u(x+dx)]-f[u(x)]}{dx} \\
&\simeq \lim_{dx\to 0}\frac{f[u(x)+(du/dx)dx]-f[u(x)]}{dx} \\
&\simeq \lim_{dx\to 0}\frac{f[u(x)]+(df/du)(du/dx)dx-f[u(x)]}{dx} \\
&= \frac{df}{du}\frac{du}{dx}
\end{aligned}
$$

ここで，以下の関係を使った

$$u(x+dx)\simeq u(x)+u'dx, f(u+du)\simeq f(u)+f'du$$

２階微分

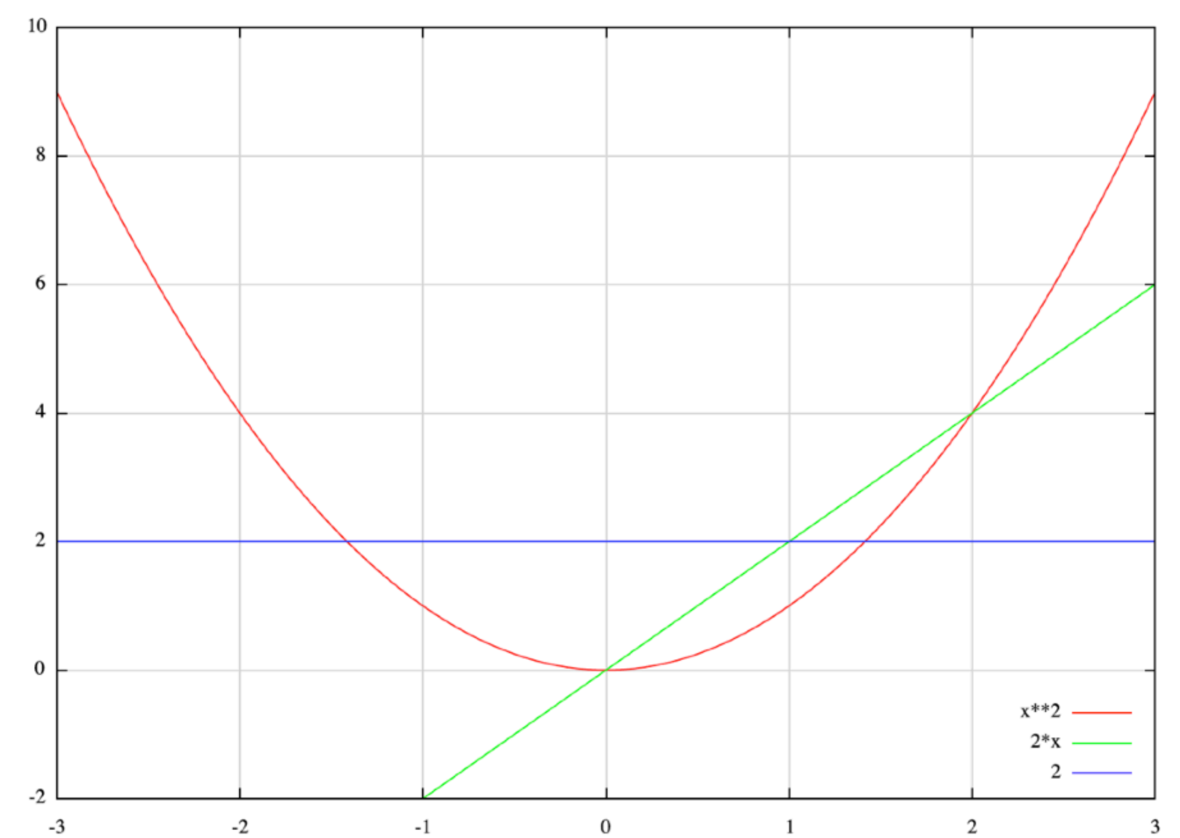
$$f''(x) = \frac{df'(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f'(x+dx) - f'(x)}{dx}$$

$$f''(x) = \frac{d}{dx}\frac{df(x)}{dx} = \frac{d^2 f(x)}{dx^2}$$

$$f(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$$

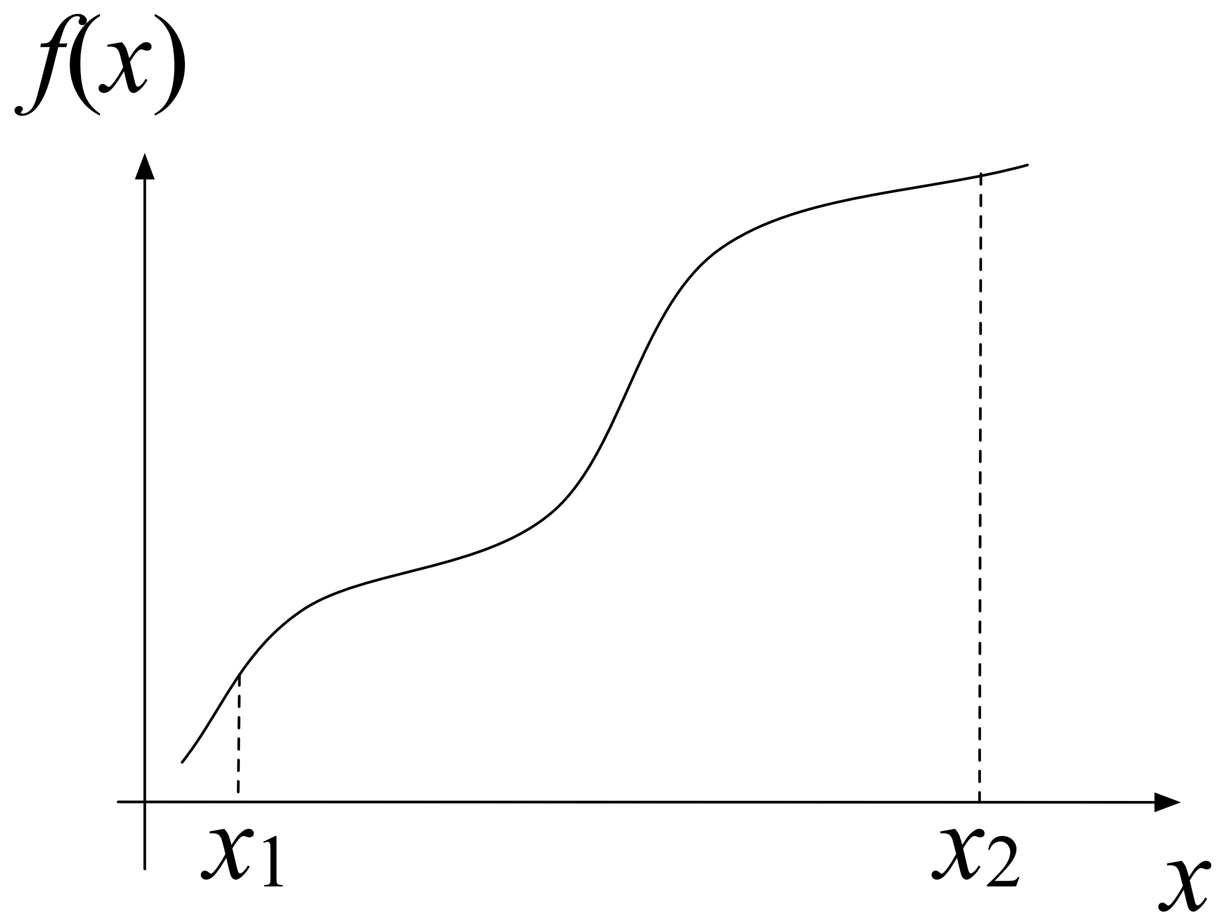
$$f'(x) = b + 2cx + 3dx^2$$

$$f''(x) = 2c + 6dx$$



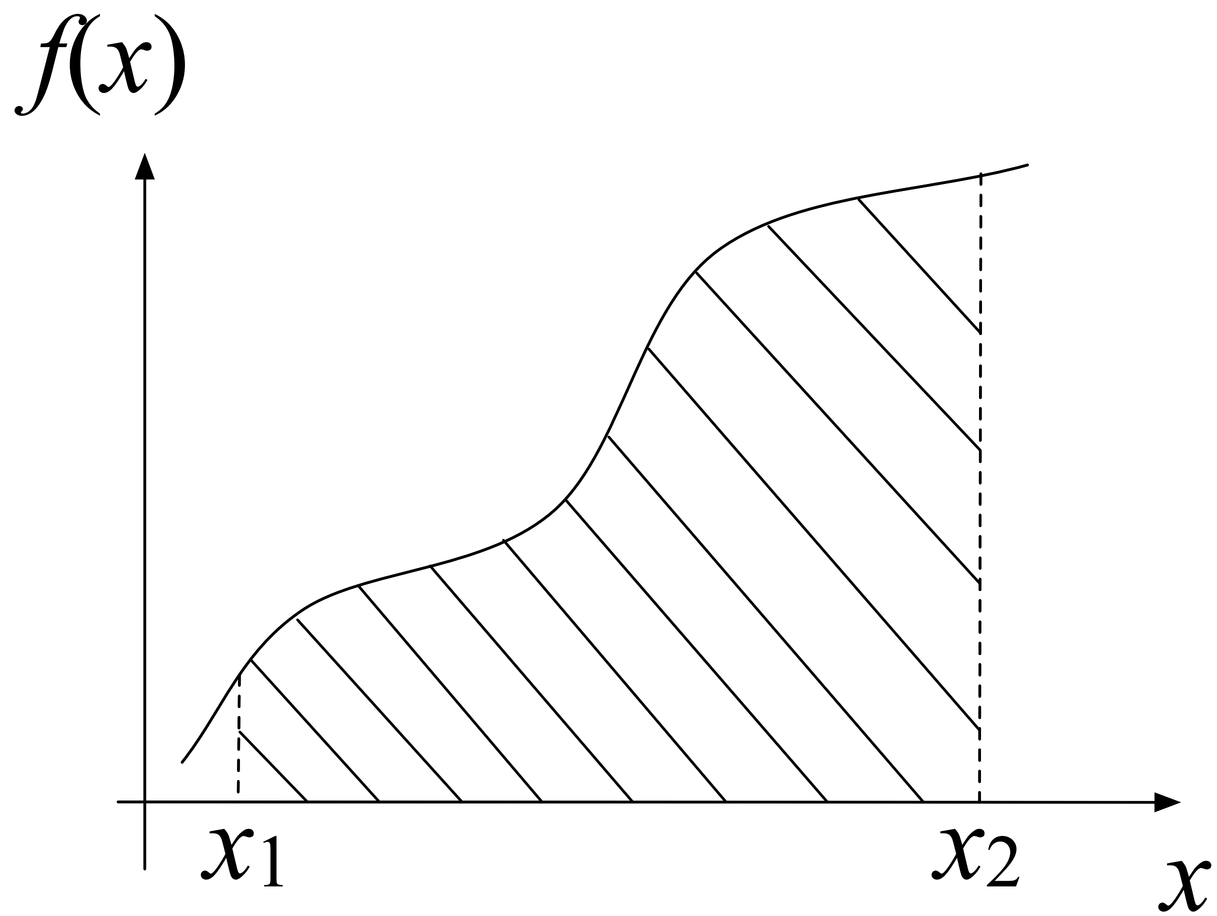
積分

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$



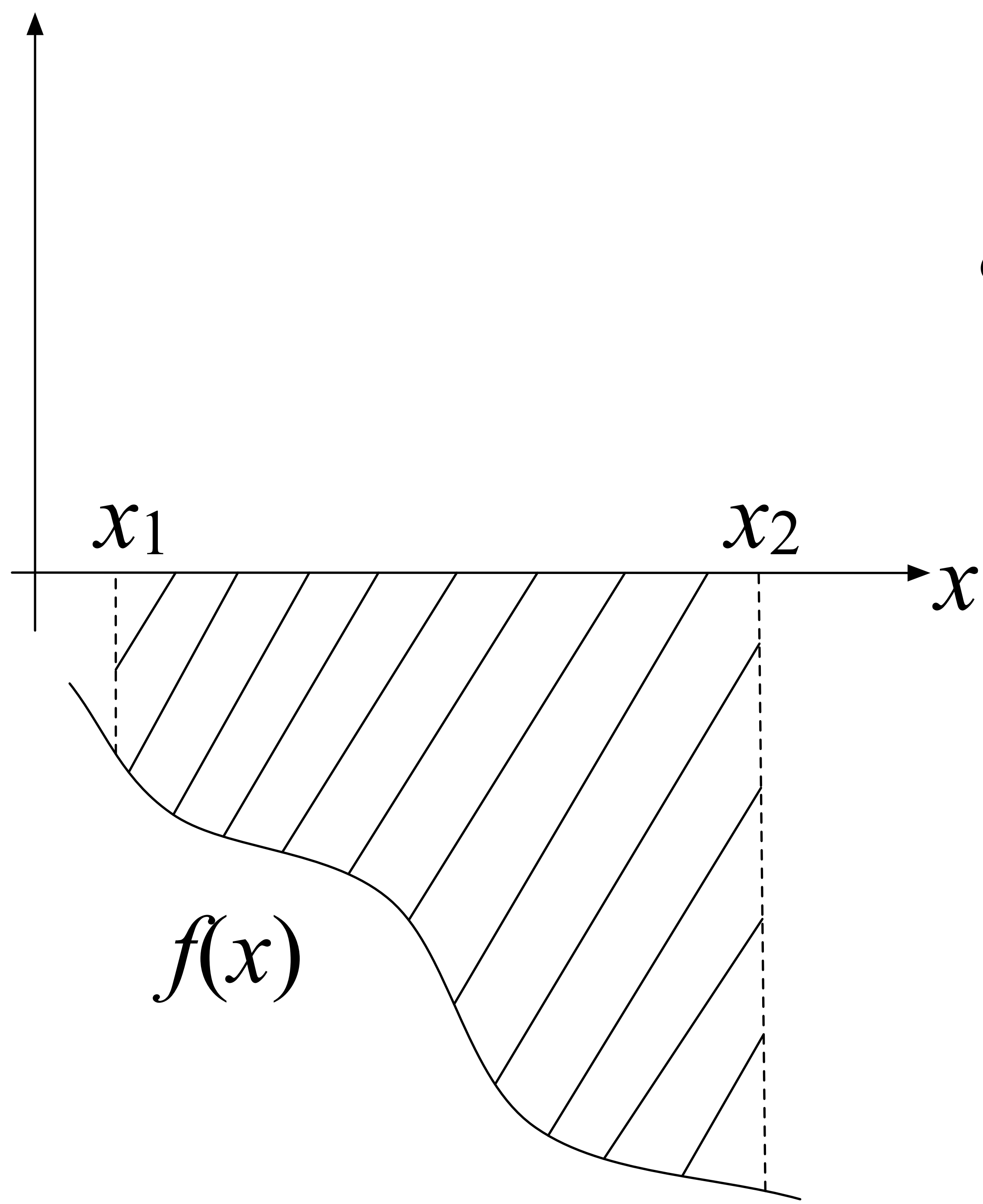
積分

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$



積分

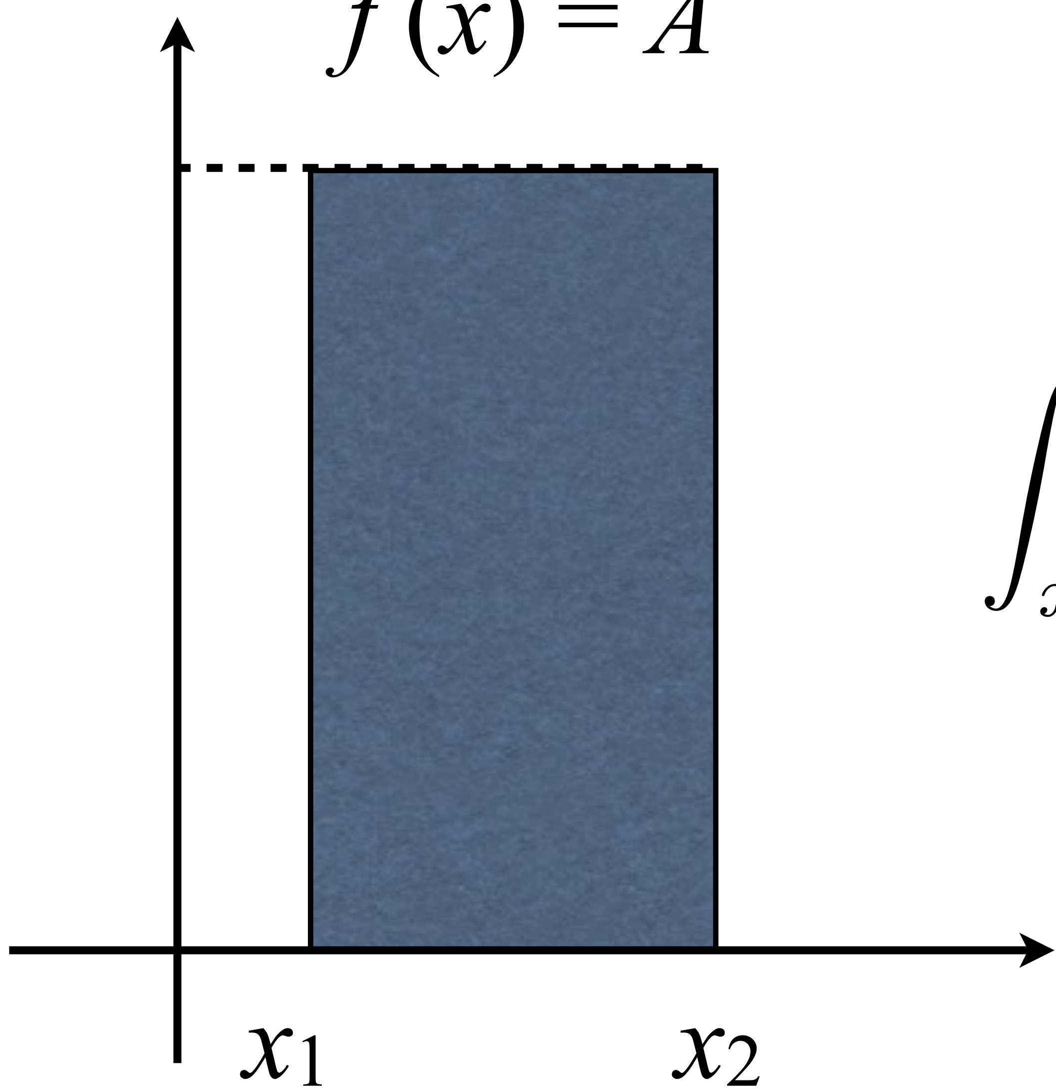
$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$



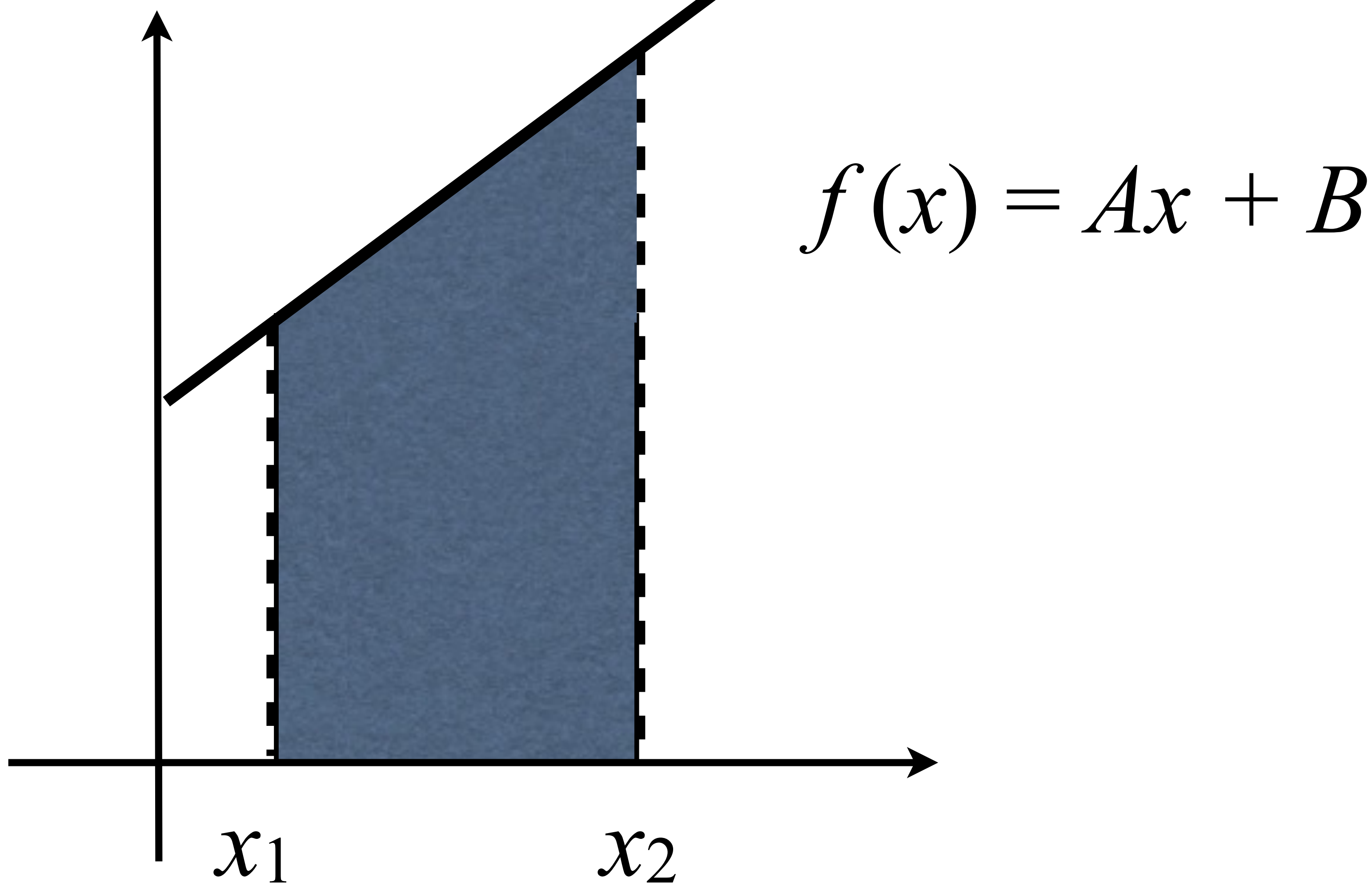
この場合は積分は
負の量になる！

$A(x_2 - x_1)$

$f(x) = A$

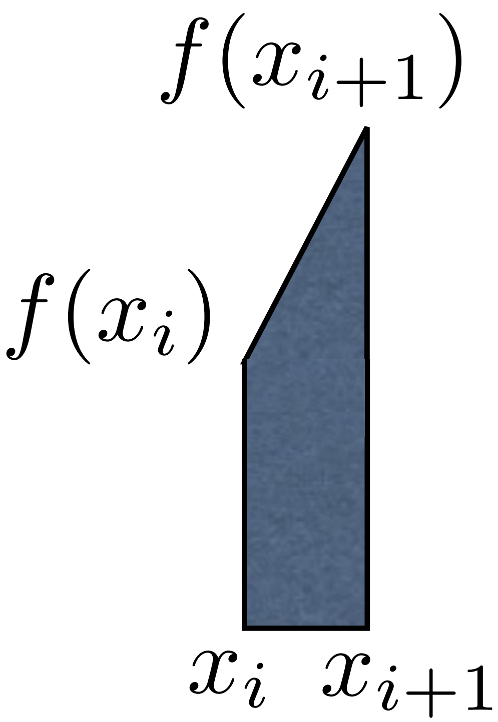


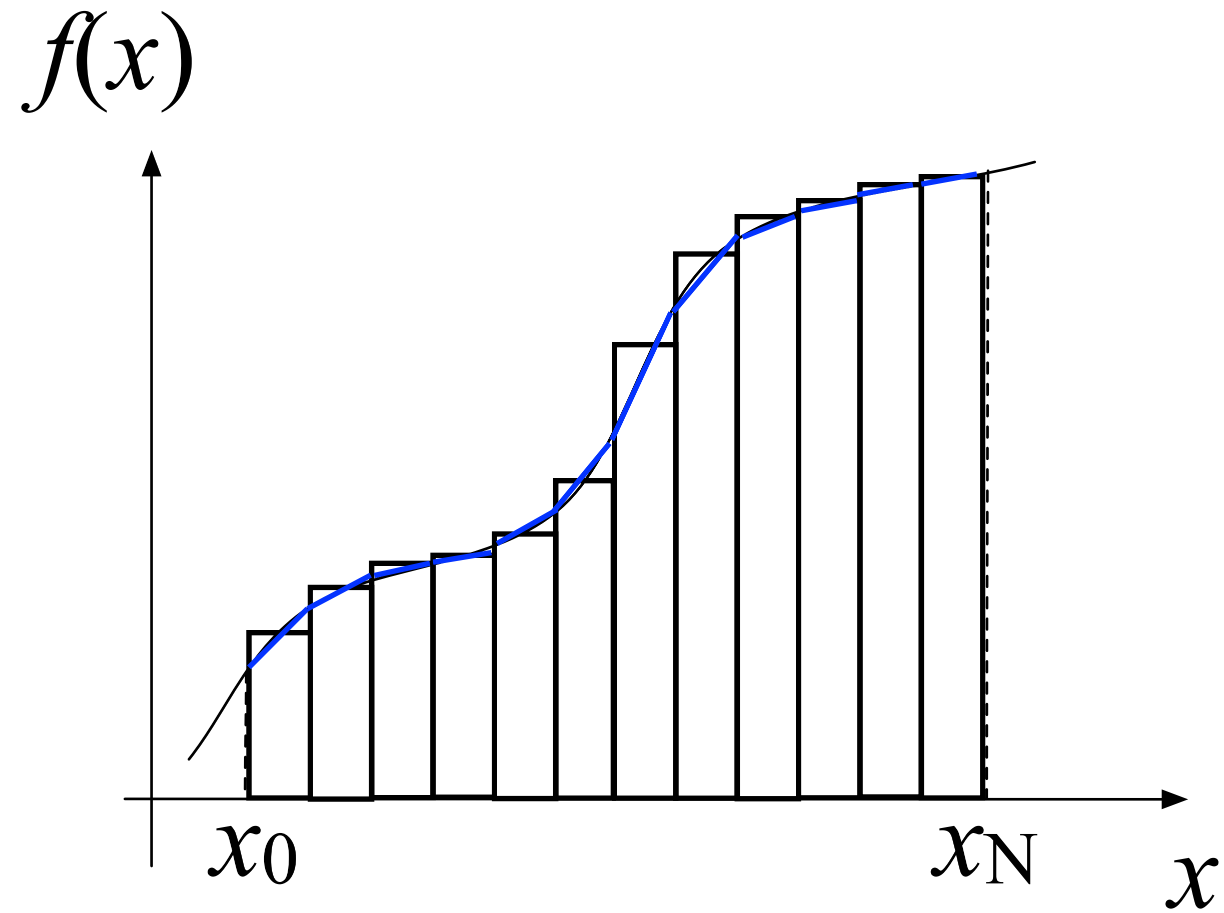
$$\int_{x_1}^{x_2} A\,dx = [Ax]_{x_1}^{x_2} = A(x_2 - x_1)$$



$$
\begin{aligned}
\int_{x_1}^{x_2} (Ax + B)dx &= \left[\frac{1}{2}Ax^2 + Bx\right]_{x_1}^{x_2} \\
&= \frac{1}{2}A(x_2^2 - x_1^2) + B(x_2 - x_1) \\
&= \frac{1}{2}(x_2 - x_1)[A(x_1 + x_2) + 2B] \\
&= [\underbrace{(Ax_1 + B)}_{\text{上底}} + \underbrace{(Ax_2 + B)}_{\text{下底}}]\underbrace{\frac{x_2 - x_1}{2}}_{\text{高さ/2}}
\end{aligned}
$$

積分

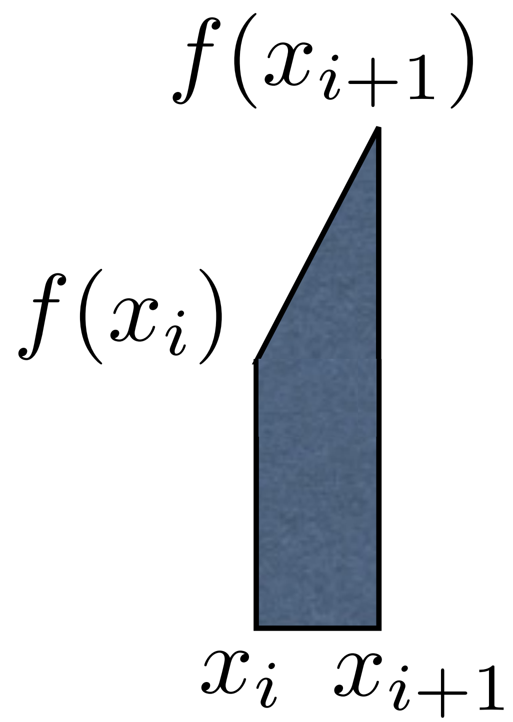


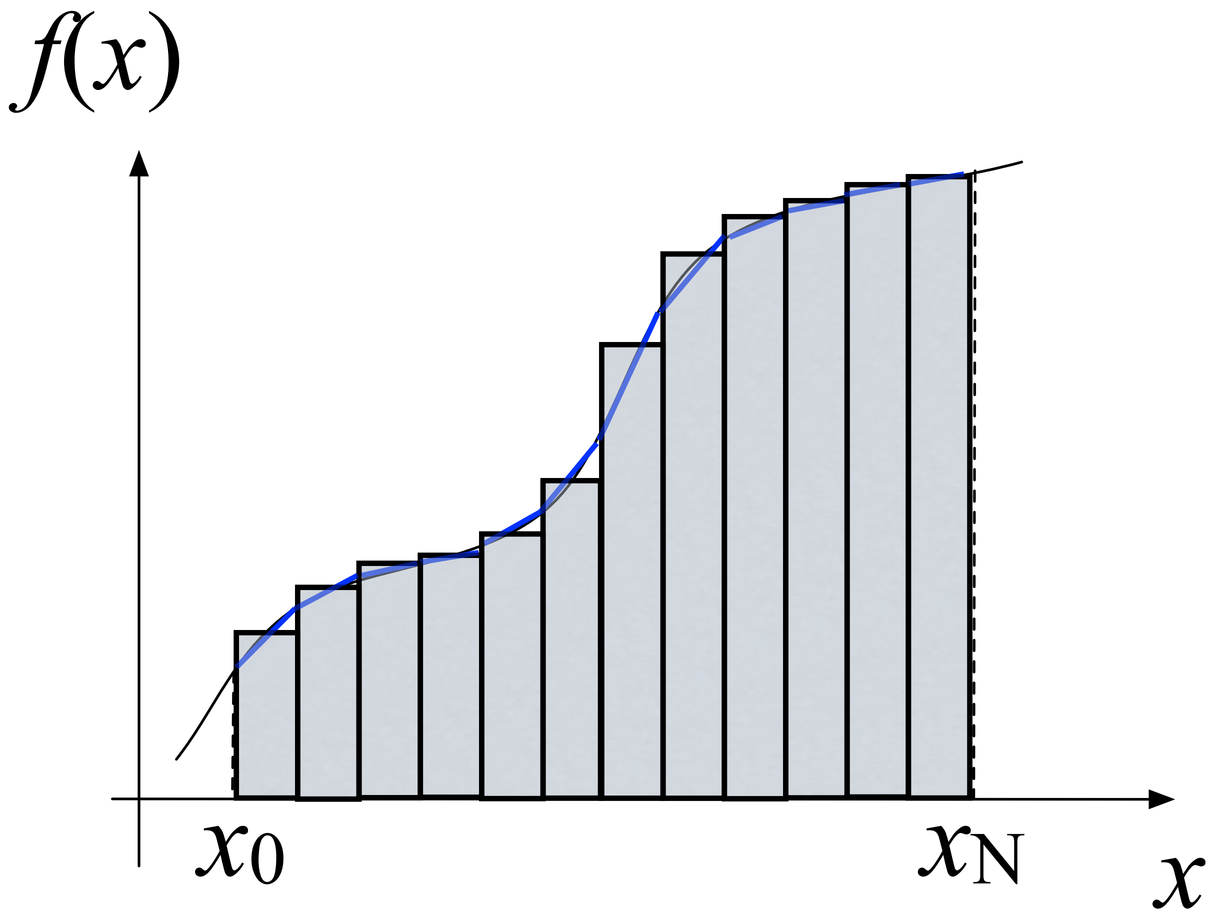


$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \simeq \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}(x_{i+1}-x_i)$$ ☞台形公式

$$\simeq \lim_{dx\to 0}\sum_{i=0}^{N-1} f(x_i)dx$$ ☞短冊の面積の和

積分





$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \simeq \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}(x_{i+1}-x_i)$$ ☞台形公式

$$\simeq \lim_{dx\to 0}\sum_{i=0}^{N-1} f(x_i)dx$$ ☞短冊の面積の和

「微分」の積分 $\displaystyle\int_a^b \frac{df}{dx}dx = [f]_a^b = f(b) - f(a)$

$$
\begin{aligned}
\int_{x_0}^{x_N} \frac{df}{dx}dx &= \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=0}^{N-1} f'(x_i)\Delta x \\
&\simeq \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\Delta x}\Delta x \\
&= \sum_{i=0}^{N-1} [f(x_{i+1}) - f(x_i)] \\
&= f(x_N) - f(x_{N-1}) + ... \\
&\quad +f(x_2) - f(x_1) + f(x_1) - f(x_0) \\
&= f(x_N) - f(x_0)
\end{aligned}
$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[-\frac{1}{V^2} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 - V_1)$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[\cancel{-\frac{1}{V^2}}\right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 - V_1)$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[\cancel{-\frac{1}{V^2}} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 \cancel{-} V_1)$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[\cancel{-\frac{1}{V^2}} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \cancel{\ln(V_2 - V_1)}$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \cancel{\frac{\ln V_2}{\ln V_1}}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

勧告：

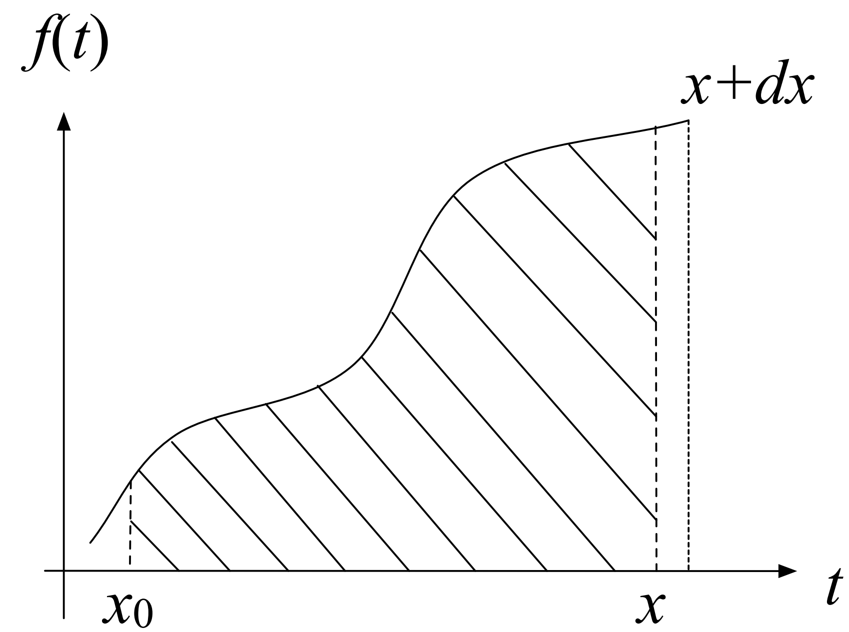
この種の間違いを，平気で行う学生が毎年多くみられます。高校以下のレベルなので答案に書けば不可にします。そうなると，４年生に進級できませんので，<u>進路変更</u>をお勧めします。

- 3年生以上基礎 B,　F　オーラス　必修で後がない
  演習をいい加減にやっている現状では無理!
  人生賭けて！単位取りいってください！
- 2年生　ラス前　2度あることは3度ある
- 1年生　対岸の火事ではなく他山の石とせよ

「他山の石」
「よその山から出た粗悪な石も自分の宝石を磨くのに利用できる」ことから自分の人格を磨くにの役立つ他人のよくない言行や出来事を意味する。
「—とする」
▽本来，目上の人の言行について，また，手本となる言行の意では使わない。

積分の微分

$$
\begin{aligned}
F(x_N) - F(x_0) &= \int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \\
F(x) - F(x_0) &= \int_{x_0}^{x} f(t)dt \\
F(x+dx) - F(x_0) &= \int_{x_0}^{x+dx} f(t)dt \\
F(x+dx) - F(x) &= \int_{x}^{x+dx} f(t)dt = f(x)dx \\
\frac{F(x+dx) - F(x)}{dx} &= f(x) \\
\frac{dF(x)}{dx} &= f(x)
\end{aligned}
$$



$$
F(x) = F(x_0) + \int_{x_0}^{x} f(t)dt
$$

$$
\frac{dF(x)}{dx} = \frac{d}{dx}\left[\int_{x_0}^{x} f(t)dt\right] = f(x)
$$

同じく

積分の微分

$$F(x_N) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x_N) - F(x) = \int_{x}^{x_N} f(t)dt$$

x x_N

$$F(x_N) - F(x+dx) = \int_{x+dx}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x+dx) - F(x) = \int_{x}^{x+dx} f(t)dt = f(x)dx$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$$

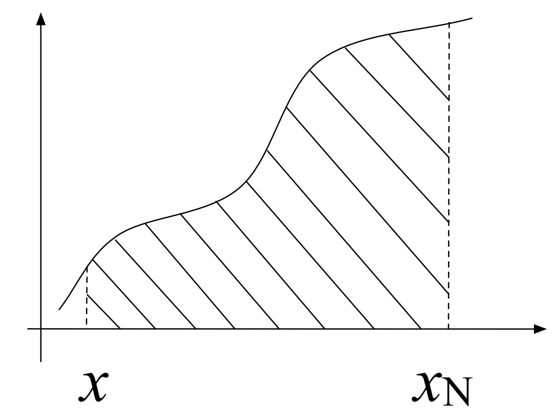
$$\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = \frac{d}{dx}[F(x_N) - F(x)] = -f(x)$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = -f(x)}$$

同じく

積分の微分

$$F(x_N) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x_N} f(t)dt$$



$$F(x_N) - F(x) = \int_{x}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x_N) - F(x+dx) = \int_{x+dx}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x+dx) - F(x) = \int_{x}^{x+dx} f(t)dt = f(x)dx$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$$

$$\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = \frac{d}{dx}[F(x_N) - F(x)] = -f(x)$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = -f(x)}$$

偏微分

partial differentiation

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x},\ \frac{\partial f(x,y)}{\partial y}$$

∂は，ラウンド，デル，パーシャルとか呼ぶ

$f(x,y)$：
座標x,y
での標高

２変数関数

1 変数関数

$f(x)$:df /dx = 傾斜

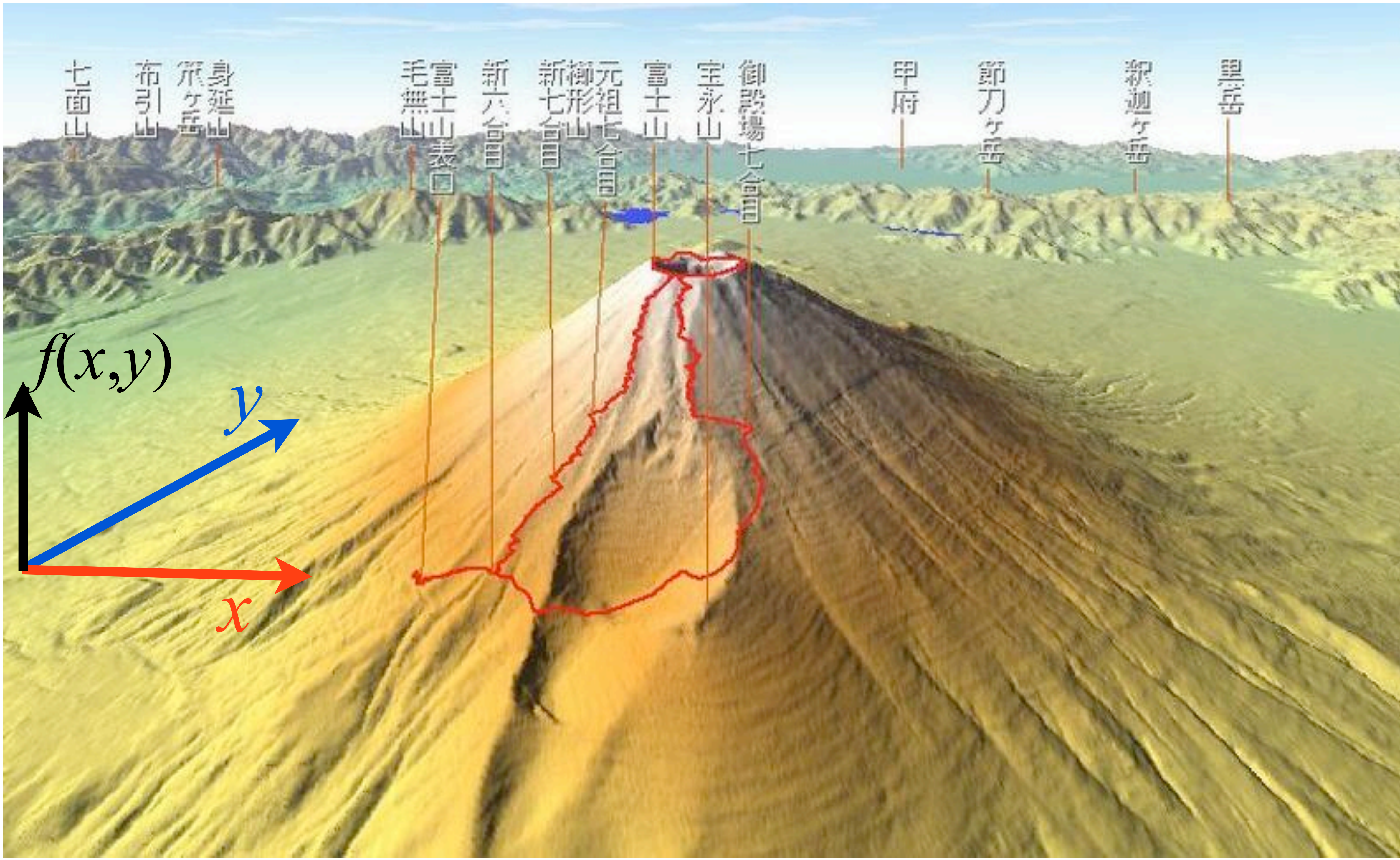
2次元の絵での富士山

1 変数関数

$f(x)$:df/dx = 傾斜

2次元の絵での富士山

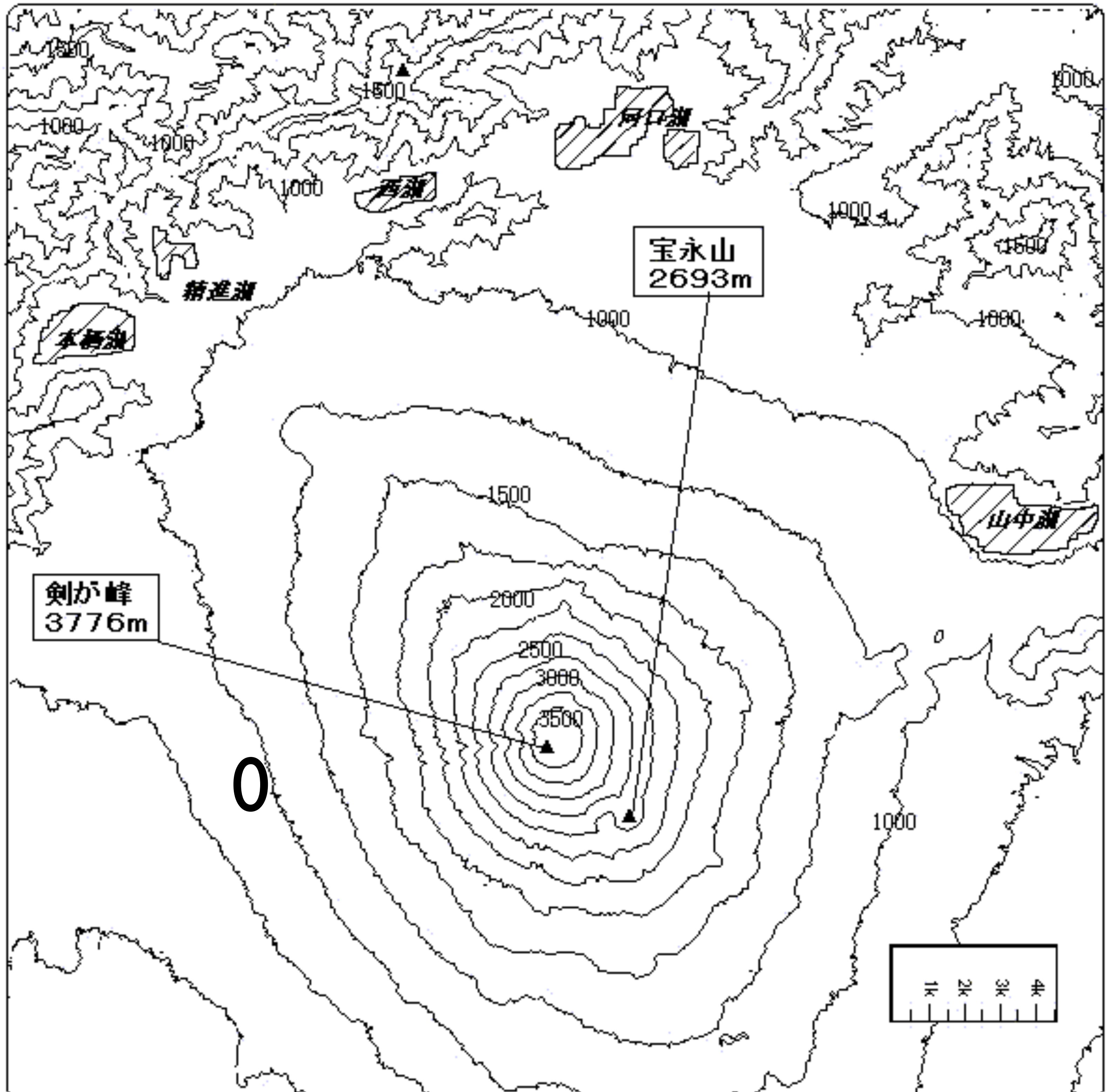
2変数関数　　富士山



９合目からがおもろい！

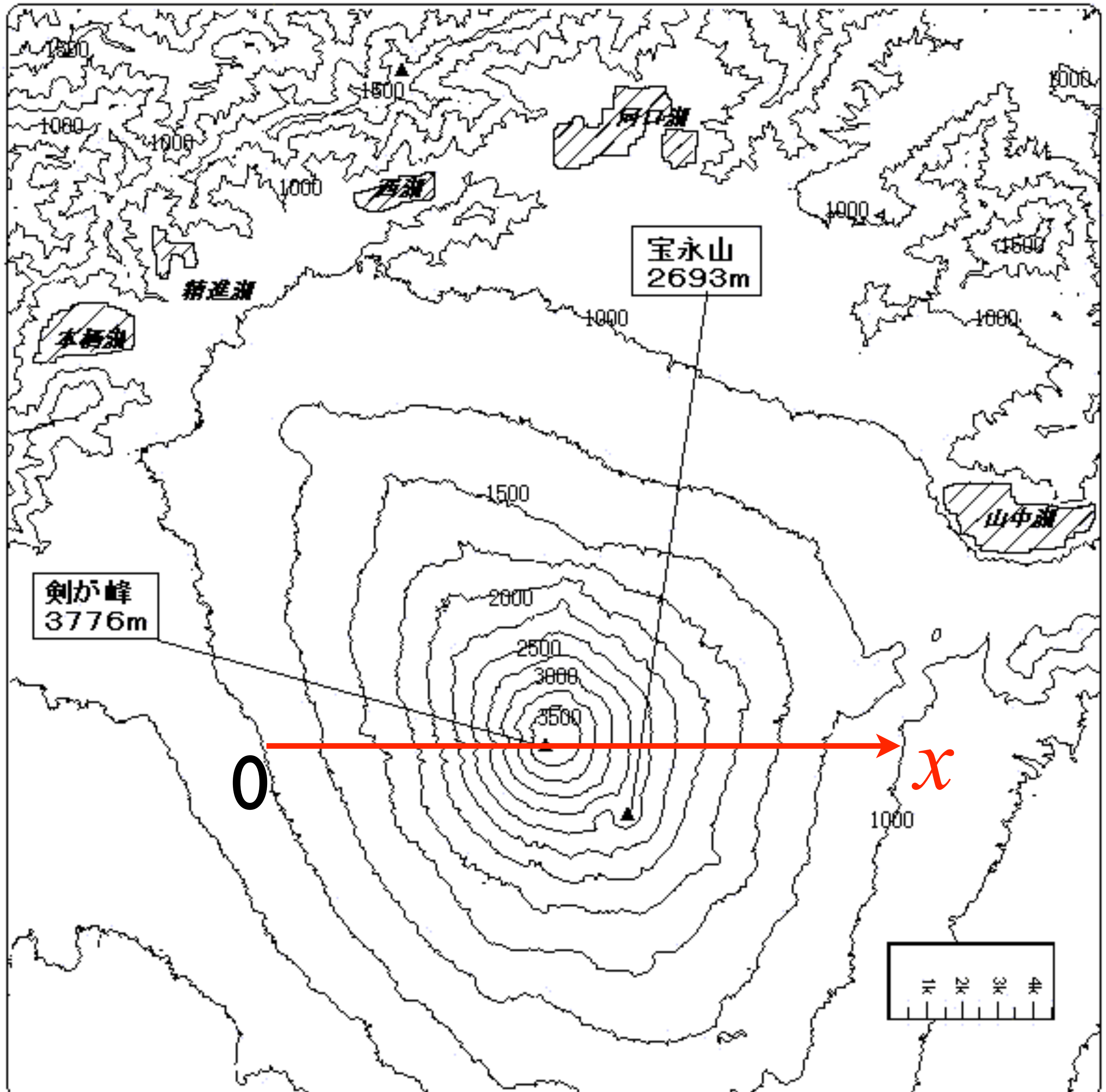
地元タクシーのおっちゃんの名言：一度は登ってみなはれ，２度登る人はあほやけど！

等高線図



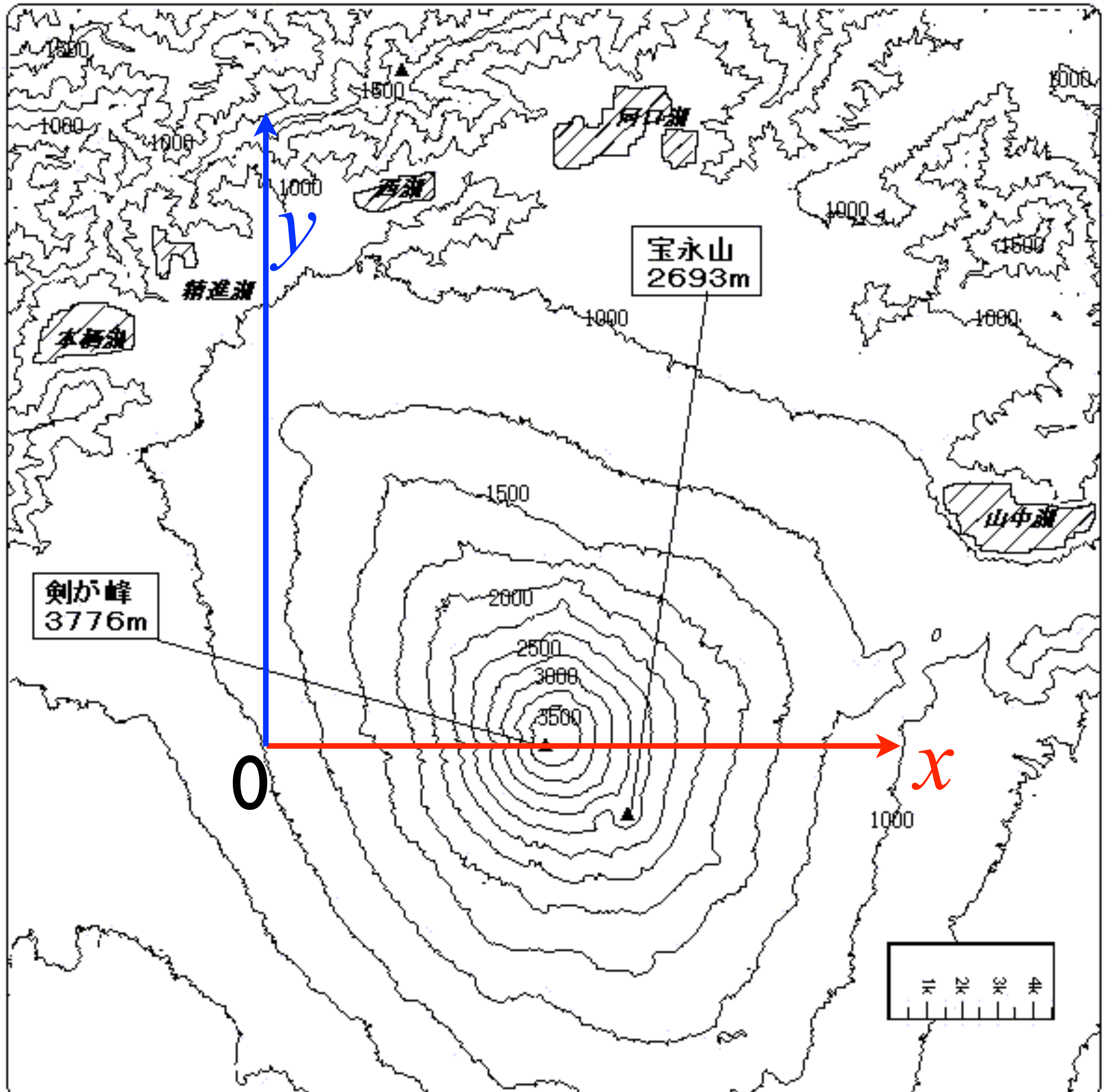
標高：$f(x, y)$　　2変数関数

等高線図



標高：$f(x, y)$　　2変数関数

等高線図



標高：$f(x, y)$　　2変数関数

$y=0$ での断面

+ → 0 → -

その勾配

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y=0} = \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx, y=0) - f(x, y=0)}{dx}$$

$x = 0$ での断面　　　+ → 0 → -

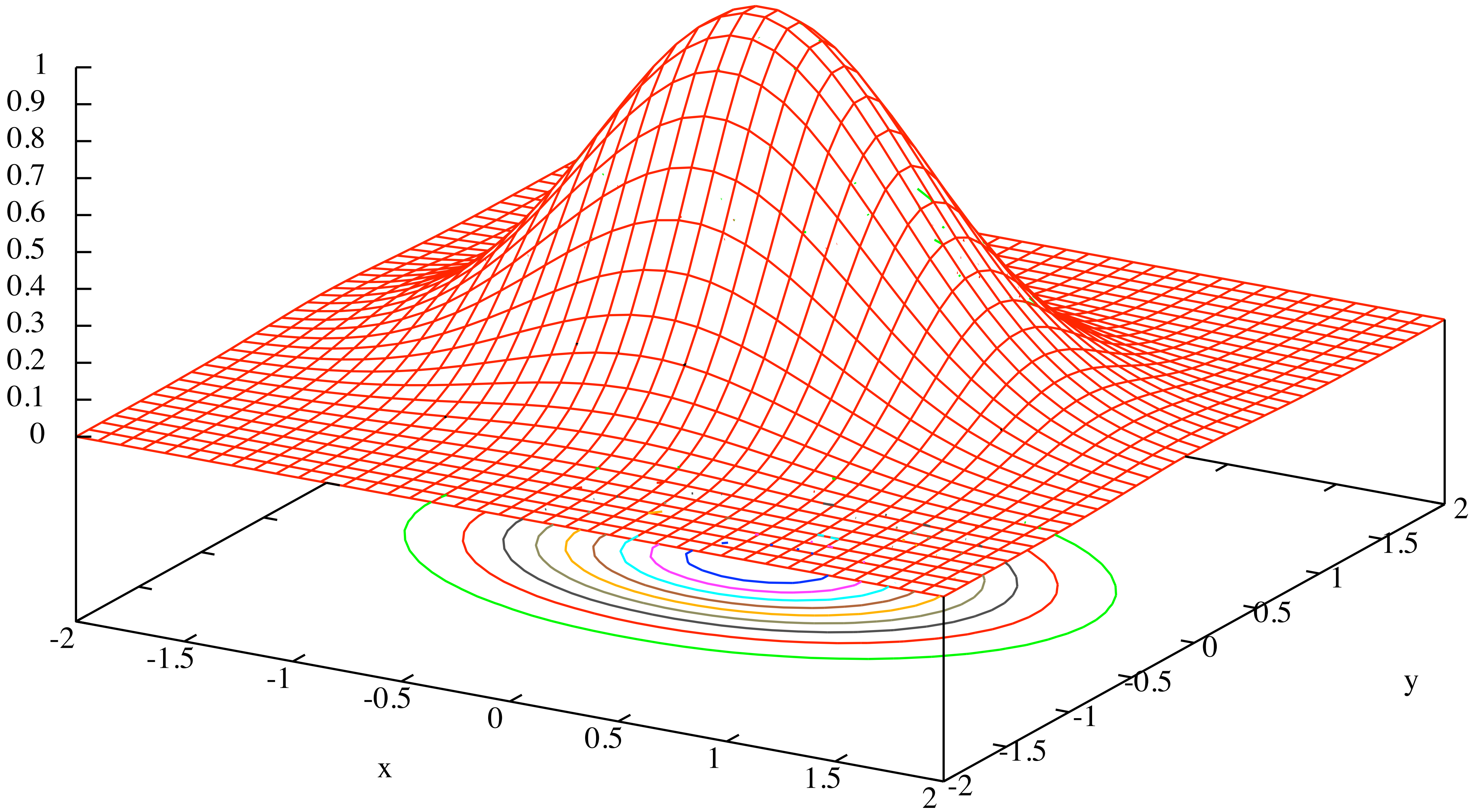
	区間 1	区間 2	区間 3	区間 4	区間 5	区間 6	区間 7	区間 8	区間 9	区間 10	区間 11
直線距離	0.707km	0.930km	.393km	1.227km	0.866km	1.100km	1.200km	1.114km	0.623km	0.721km	1.010km
沿面距離	0.711km	0.972km	.412km	1.258km	0.880km	1.113km	1.217km	1.136km	0.633km	0.733km	1.033km
推定時間	00:13:40	00:36:32	0:16:07	00:20:18	00:21:29	00:15:05	00:25:13	00:17:01	00:09:53	00:12:14	00:14:47
標高差	52m	261m	114m	-177m	123m	-144m	66m	-139m	-51m	-53m	-155m

その勾配

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=0} = \lim_{dy \to 0} \frac{f(x=0, y+dy) - f(x=0, y)}{dy}$$

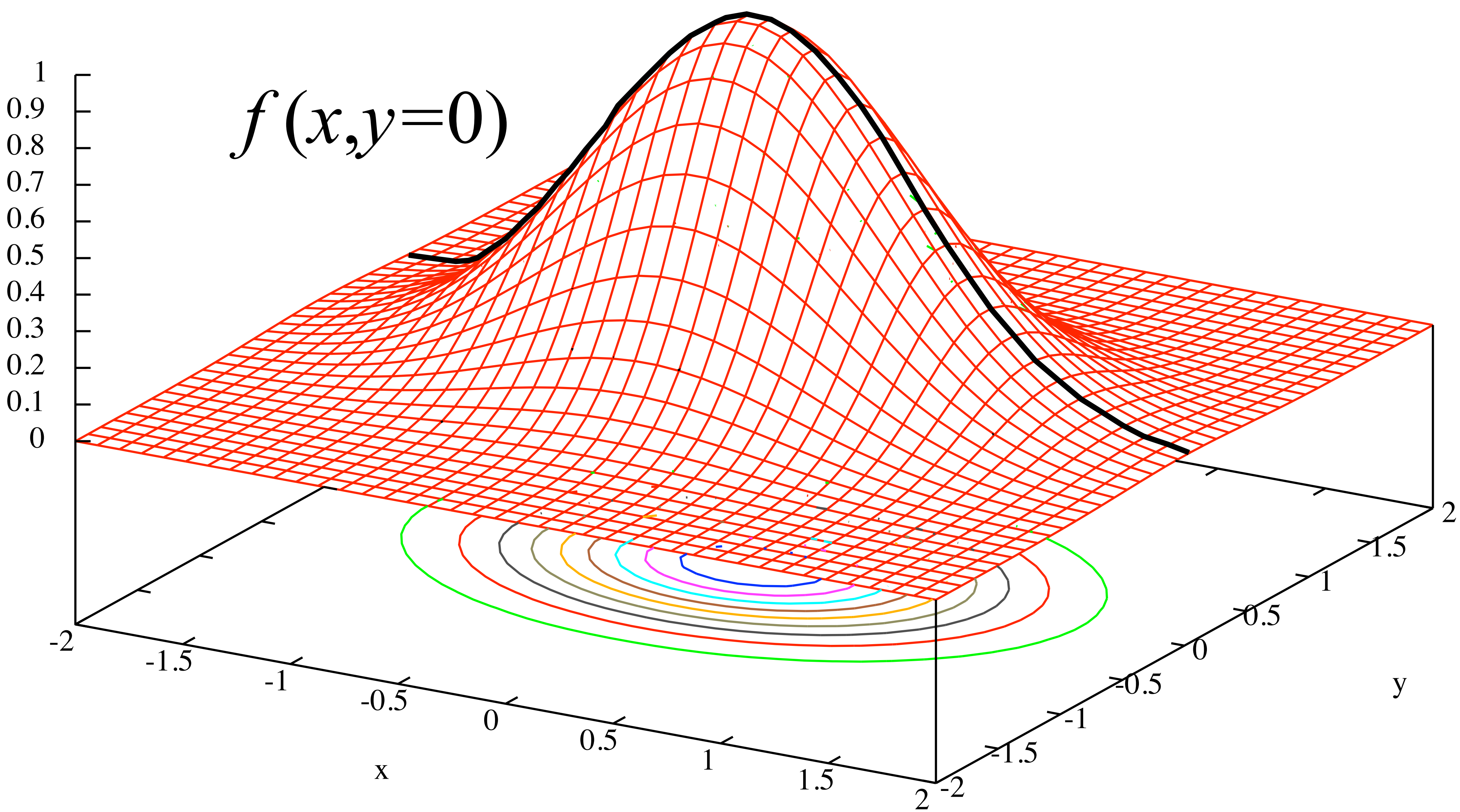
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



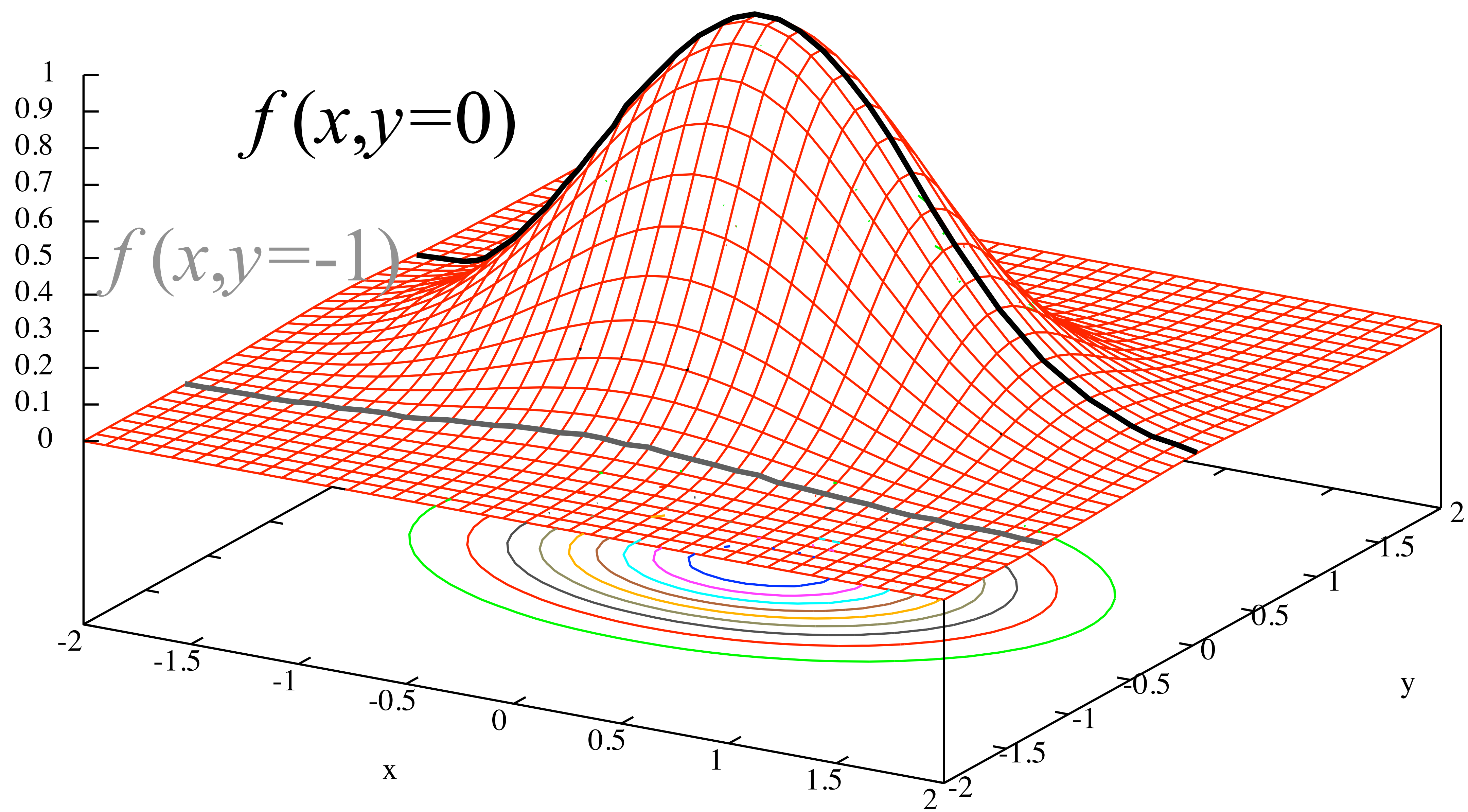
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



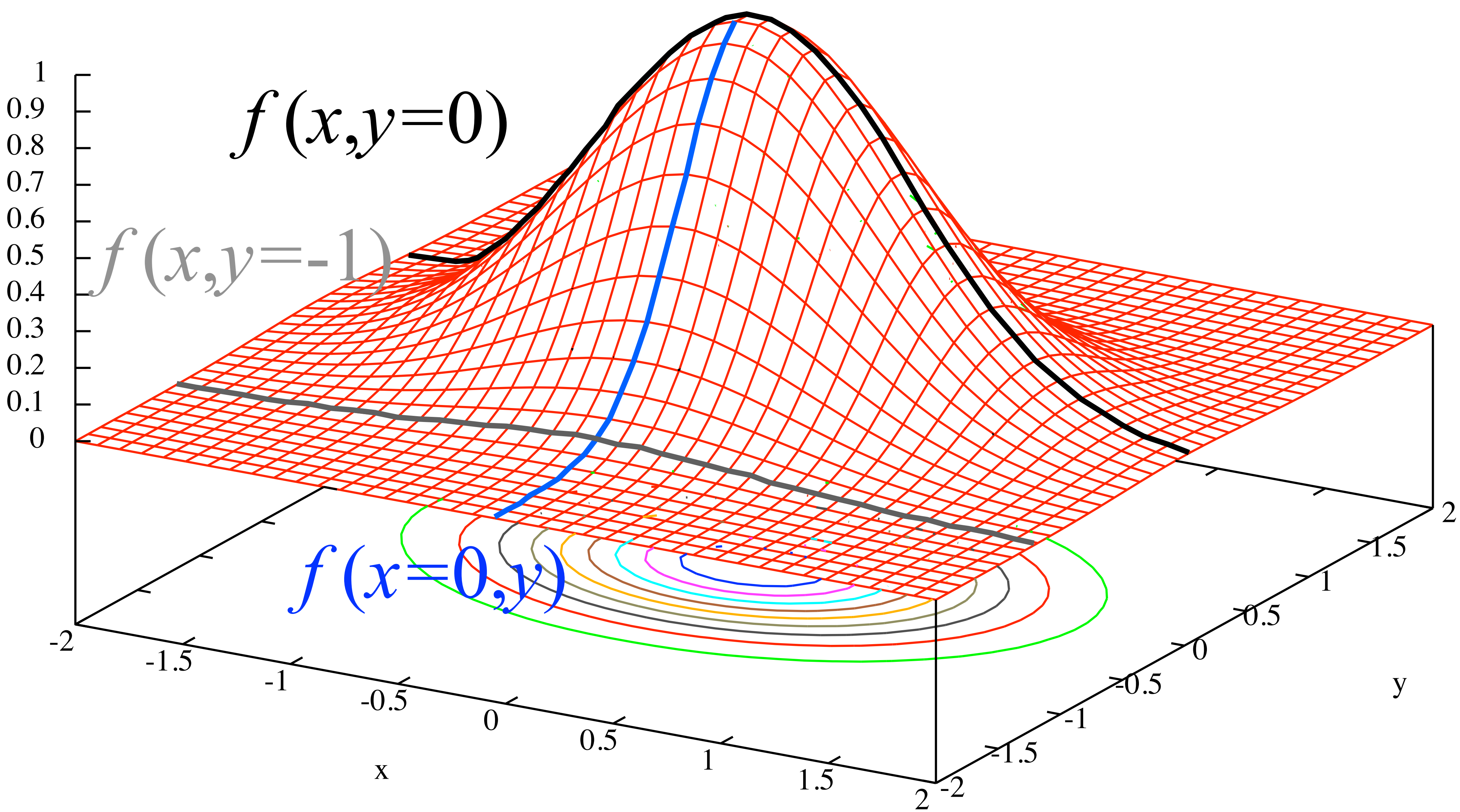
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



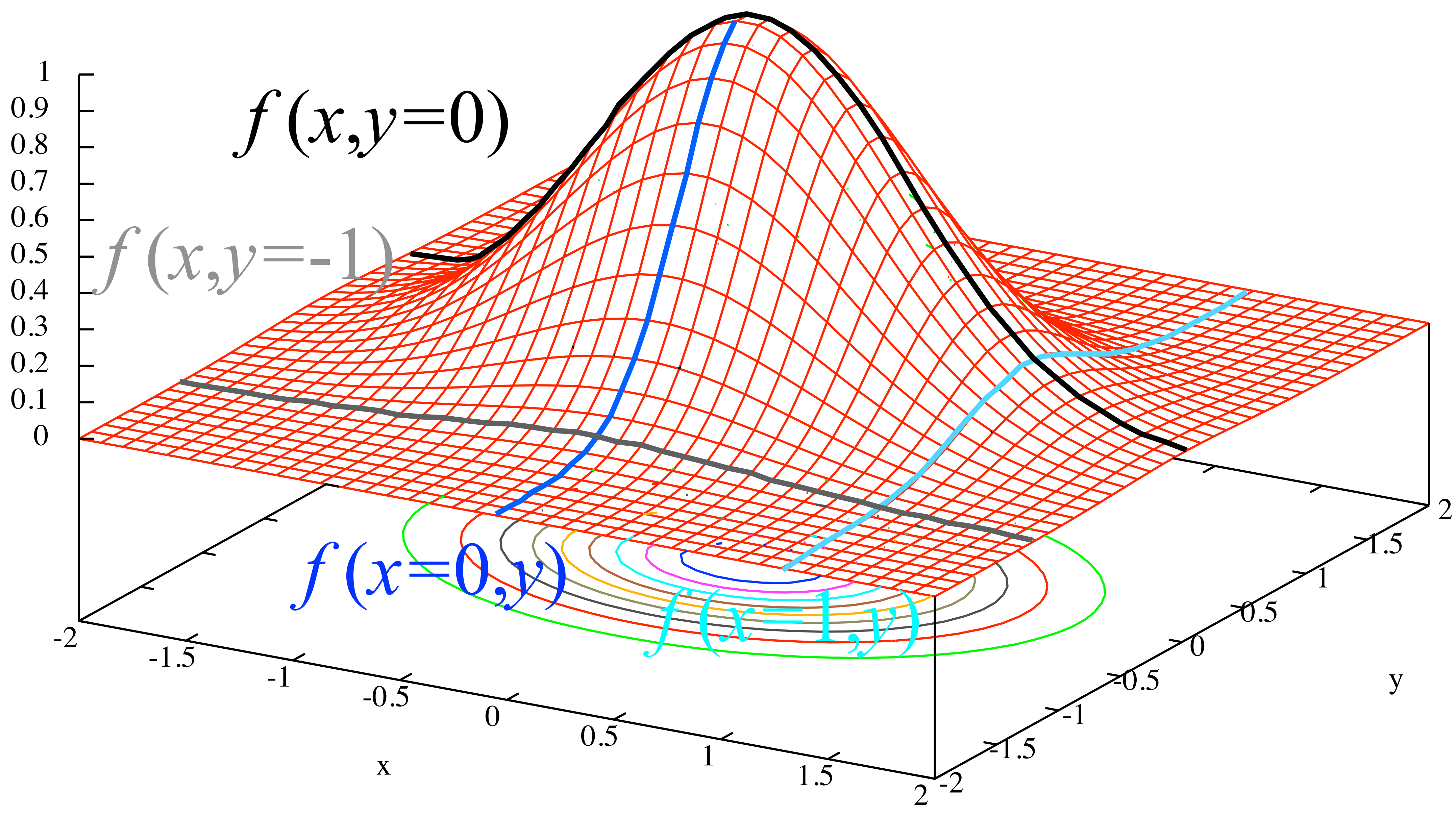
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

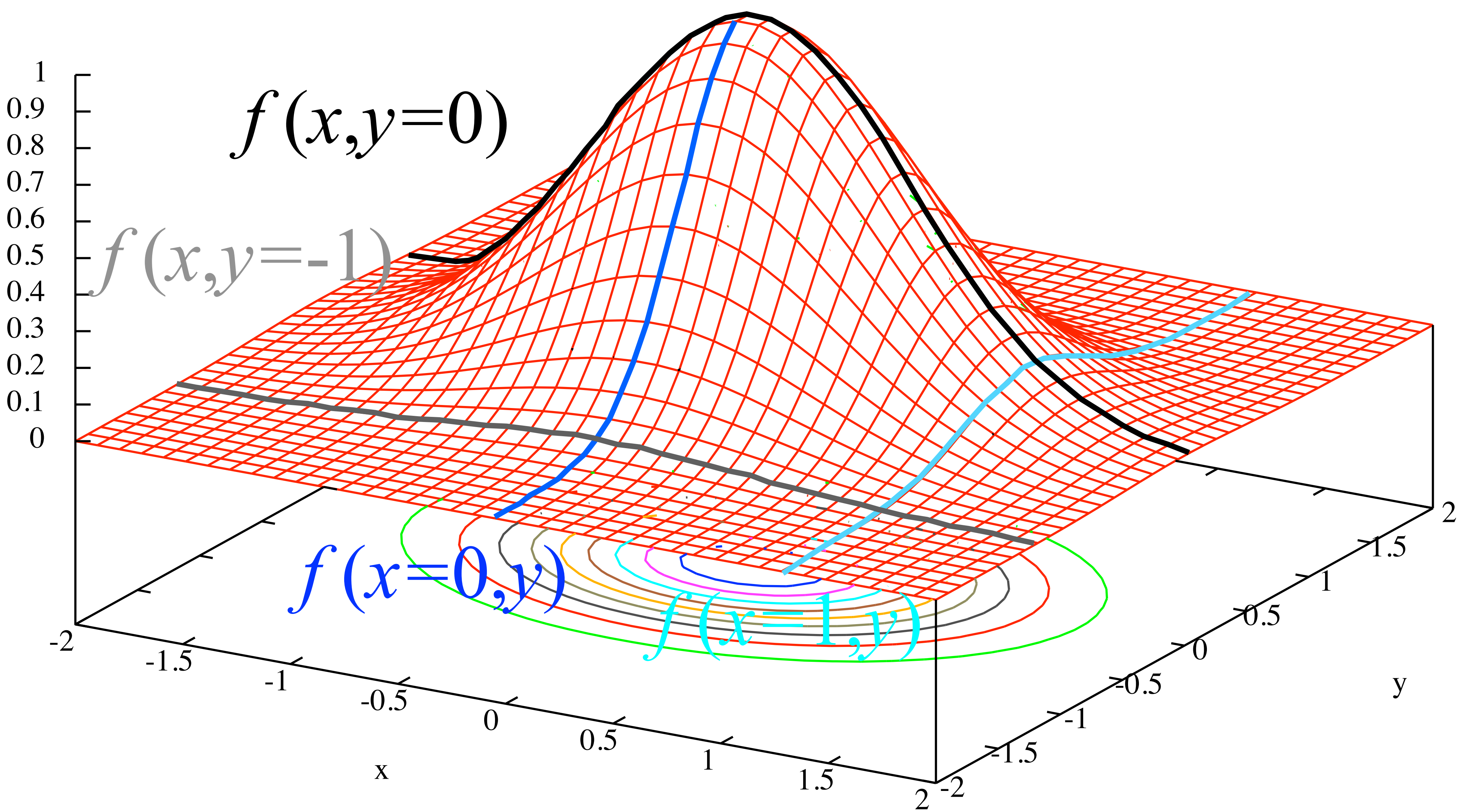
例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



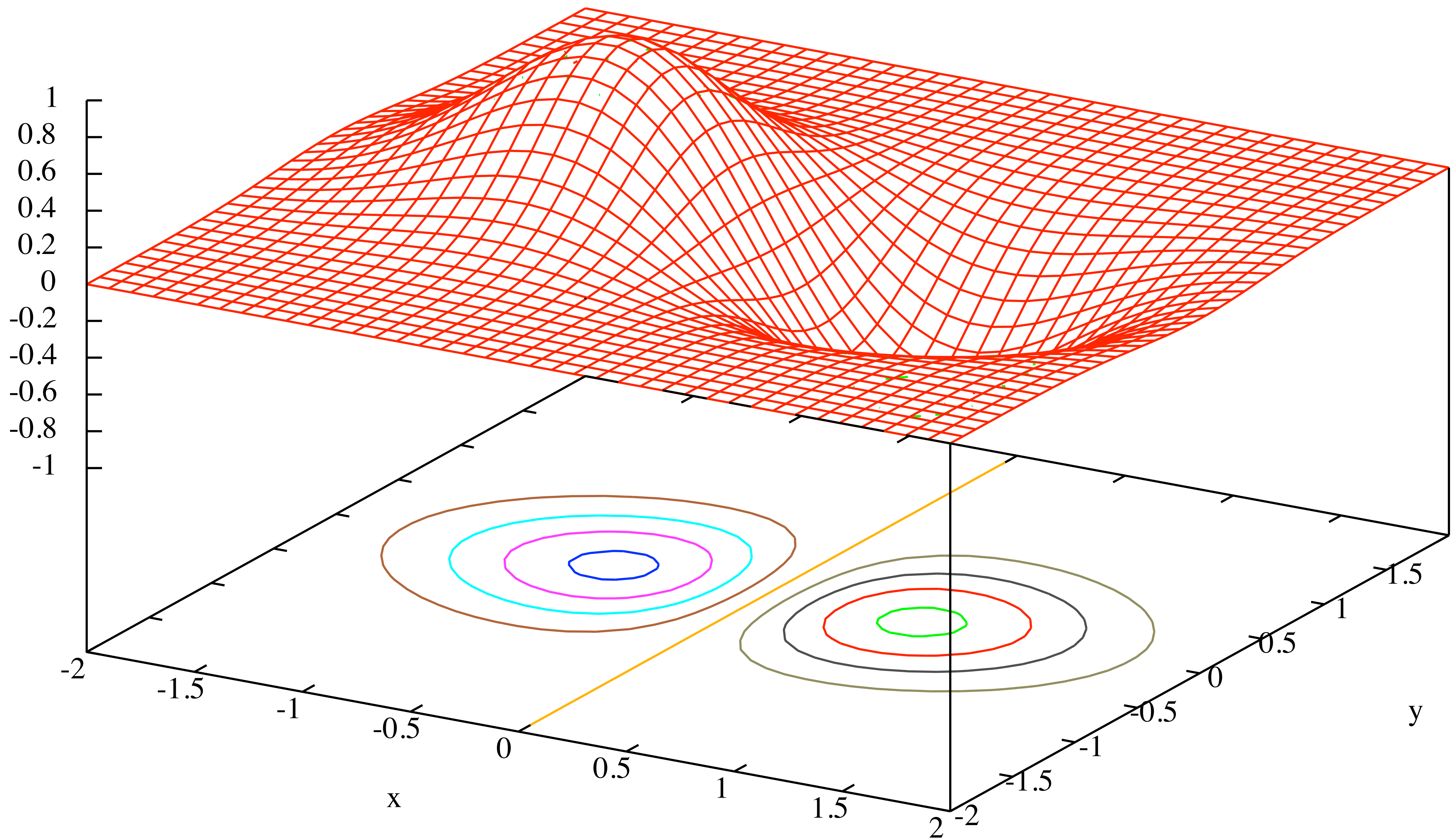
$\frac{\partial f}{\partial x}$ ：数学の技法としては,

yを定数と見なして,xだけで微分すればよい

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$

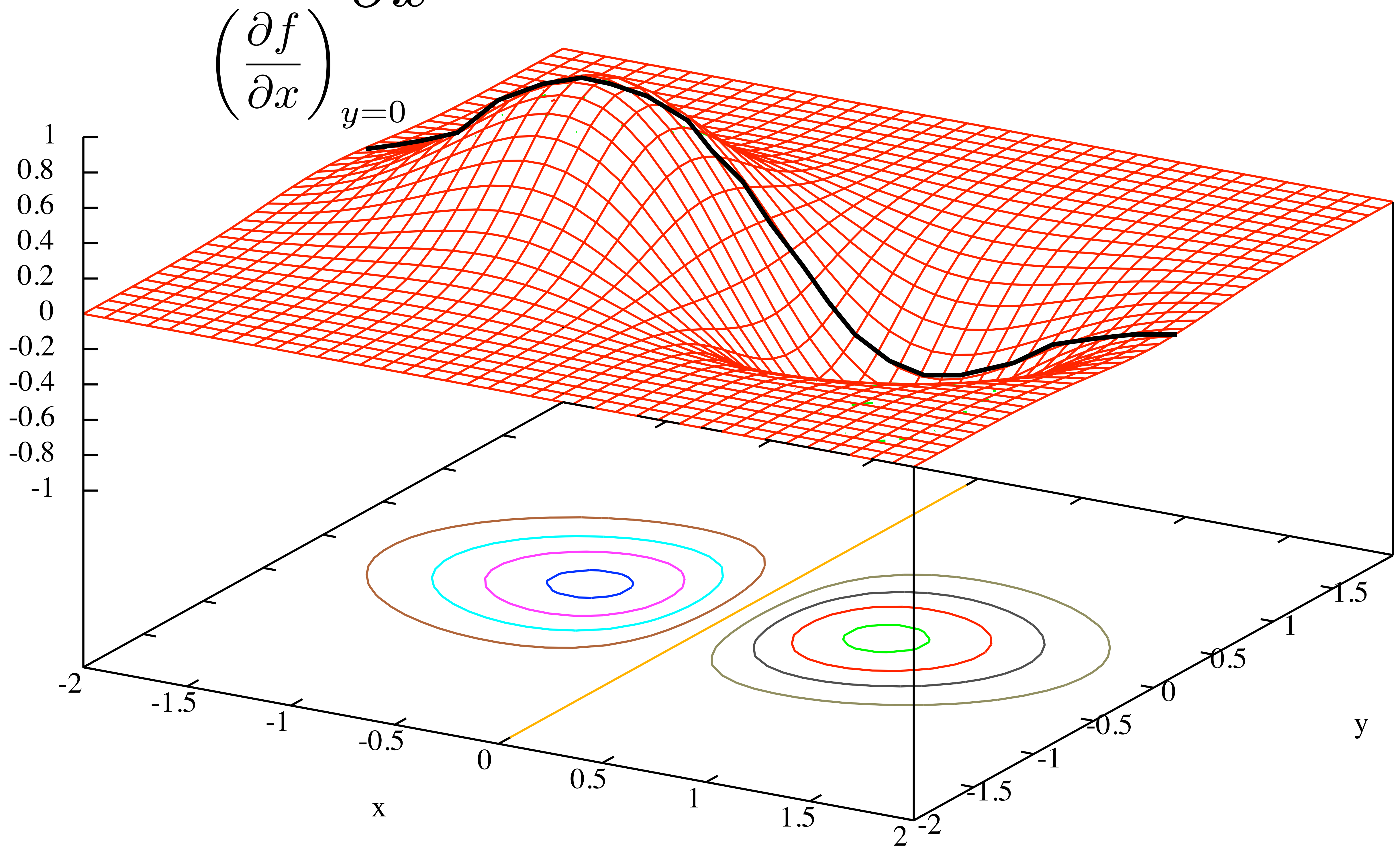


$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x\exp(-x^2 - 2y^2)$$



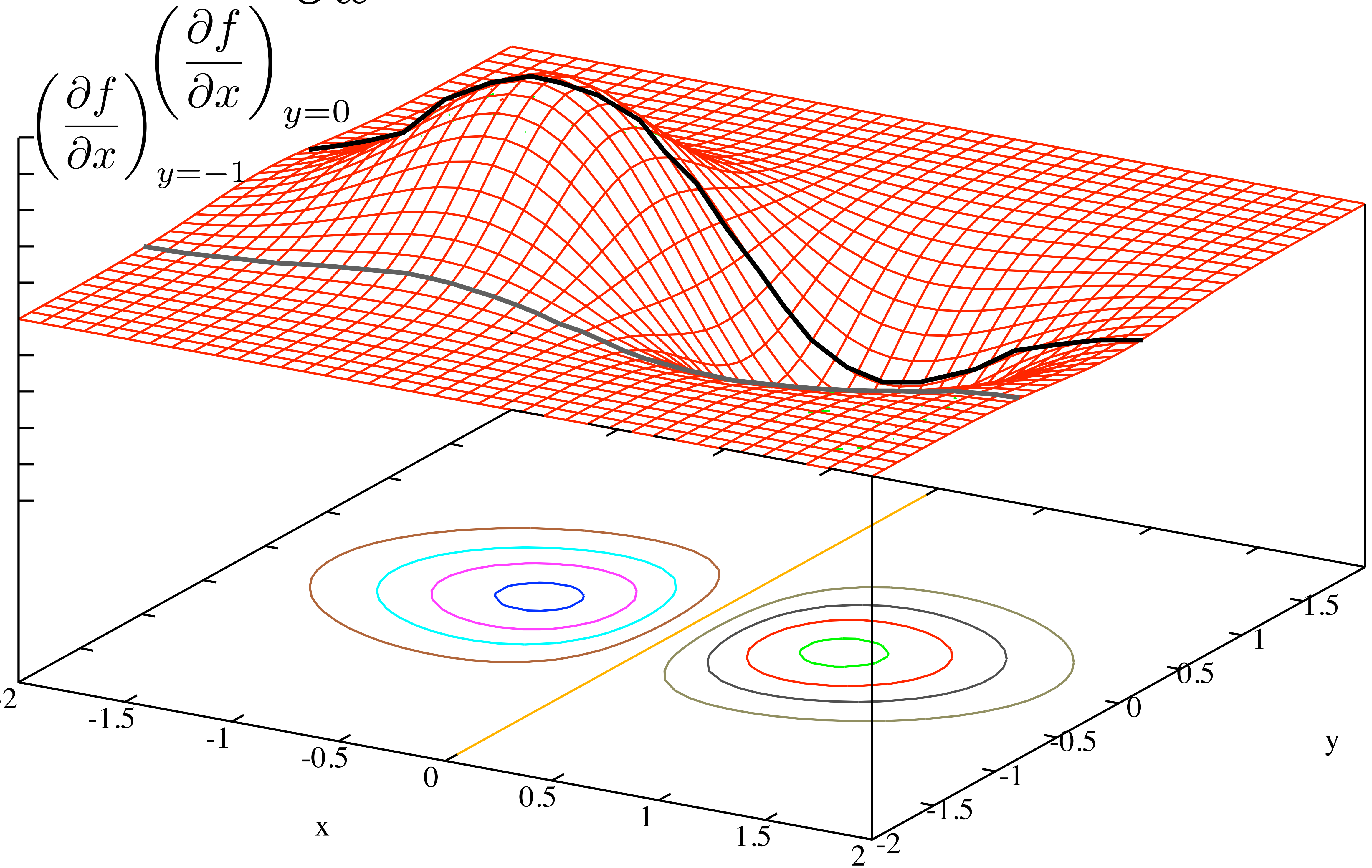
すべてのx,yで定義可能なことに注意

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x\exp(-x^2 - 2y^2)$$



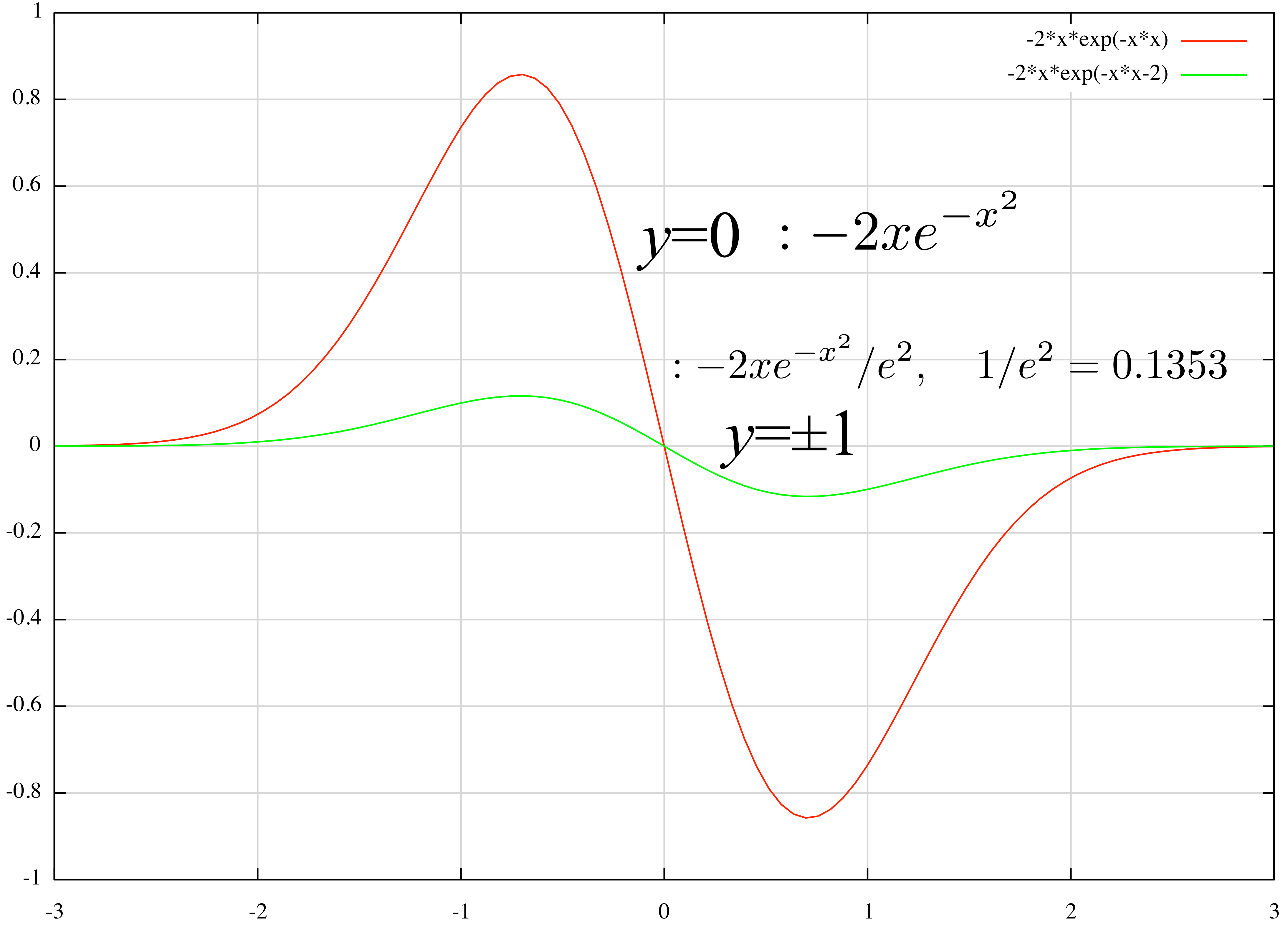
すべてのx,yで定義可能なことに注意

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x\exp(-x^2 - 2y^2)$$

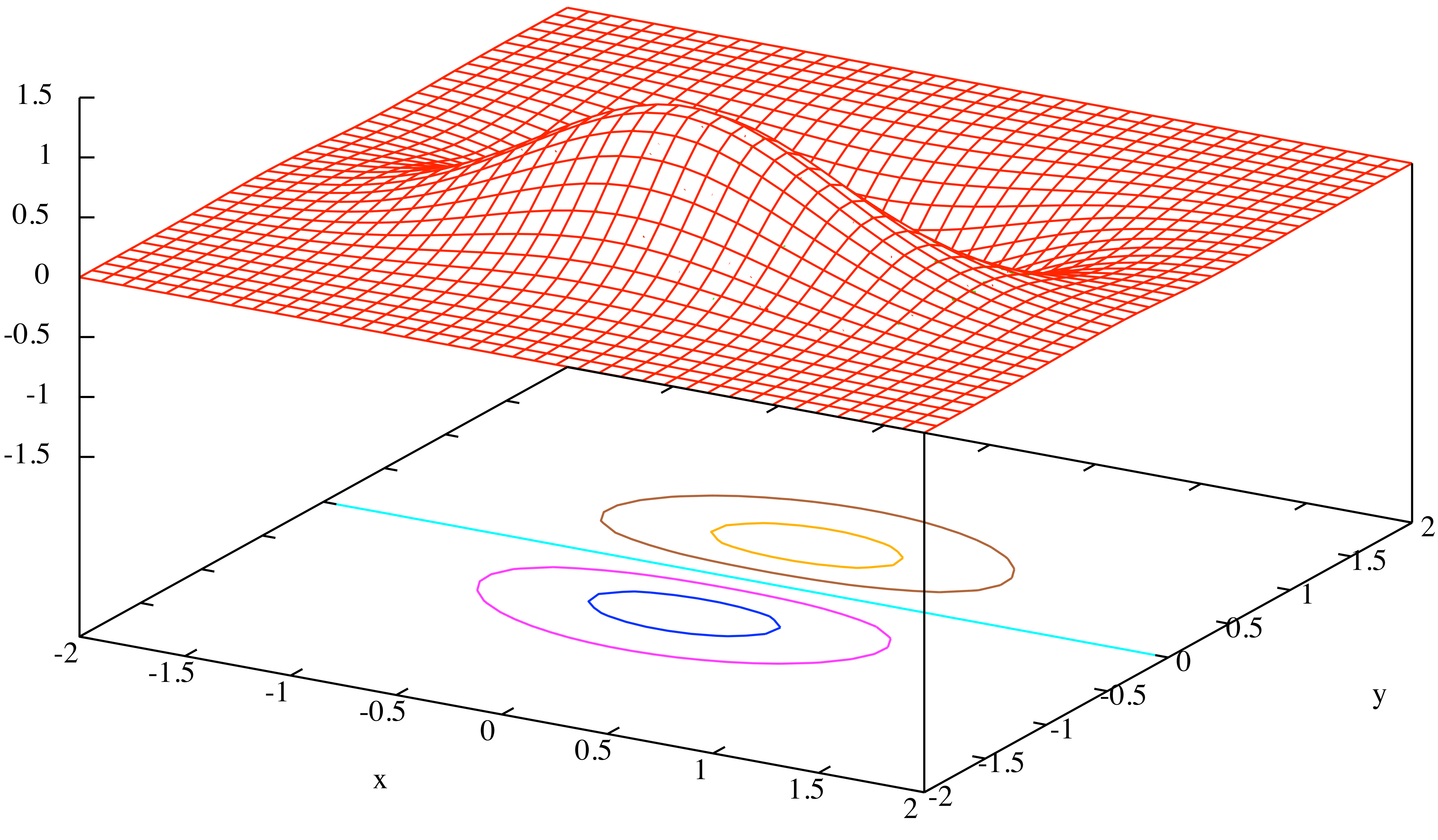


すべてのx,yで定義可能なことに注意

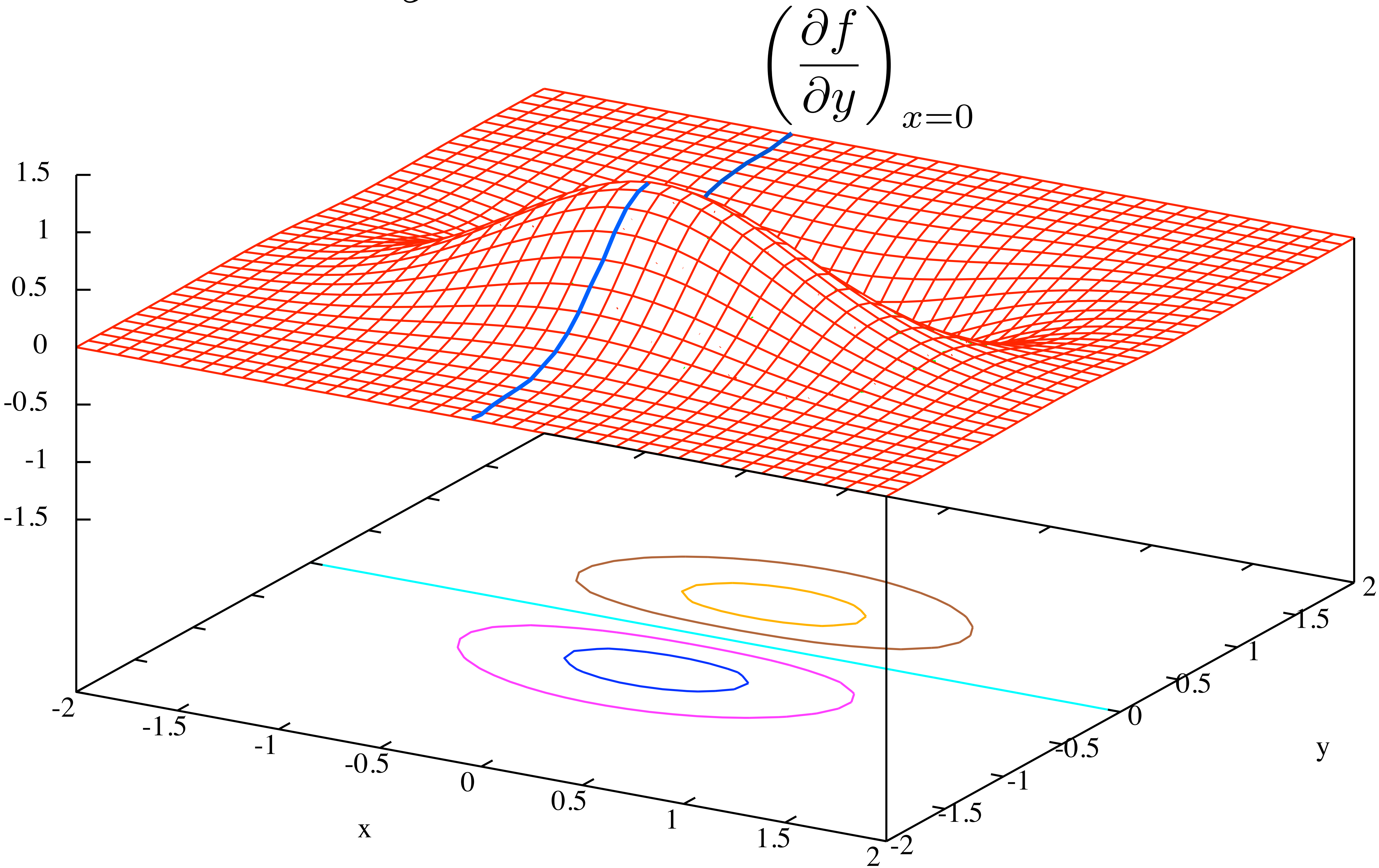
$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x\exp(-x^2 - 2y^2)$$



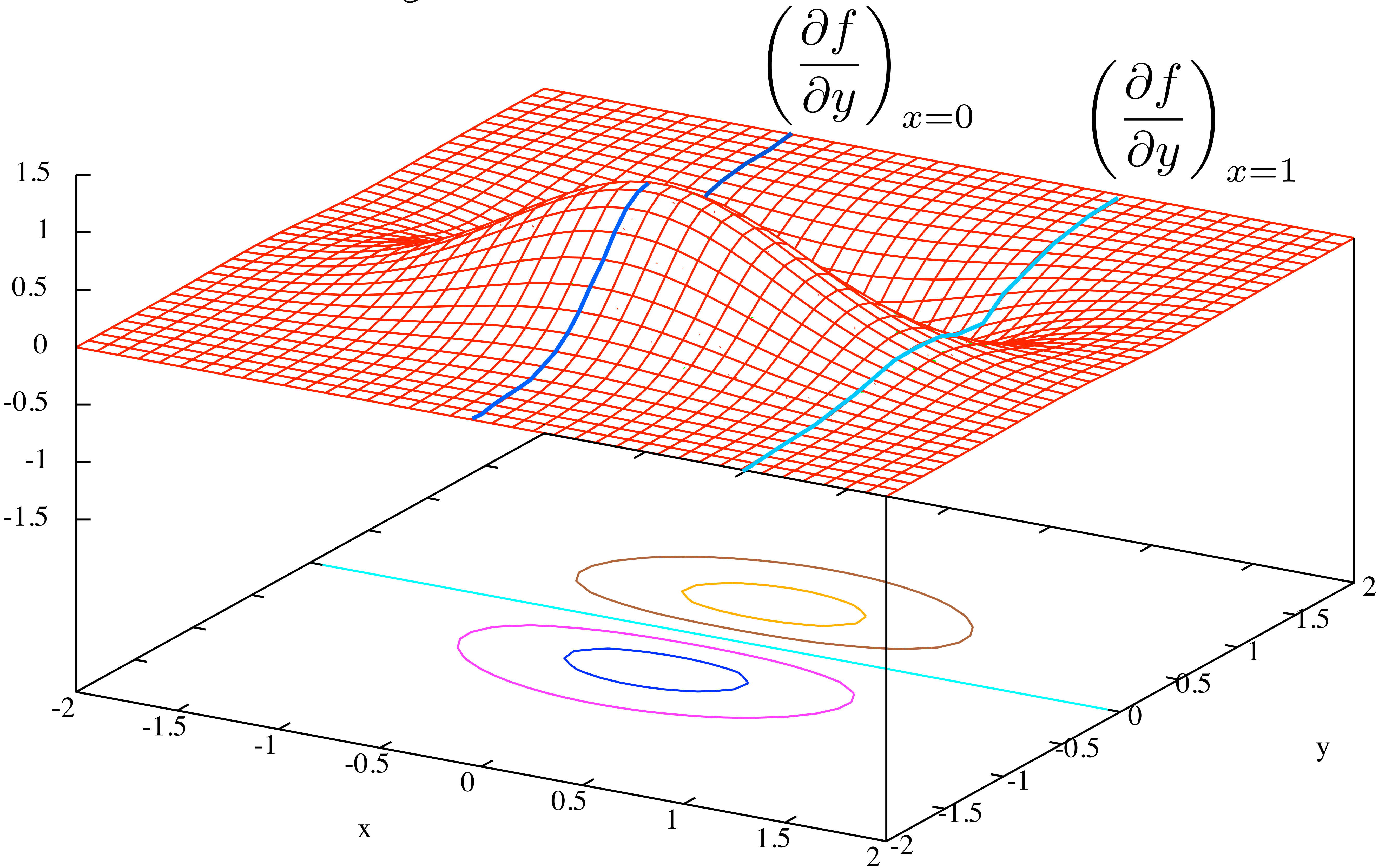
$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y \exp(-x^2 - 2y^2)$$



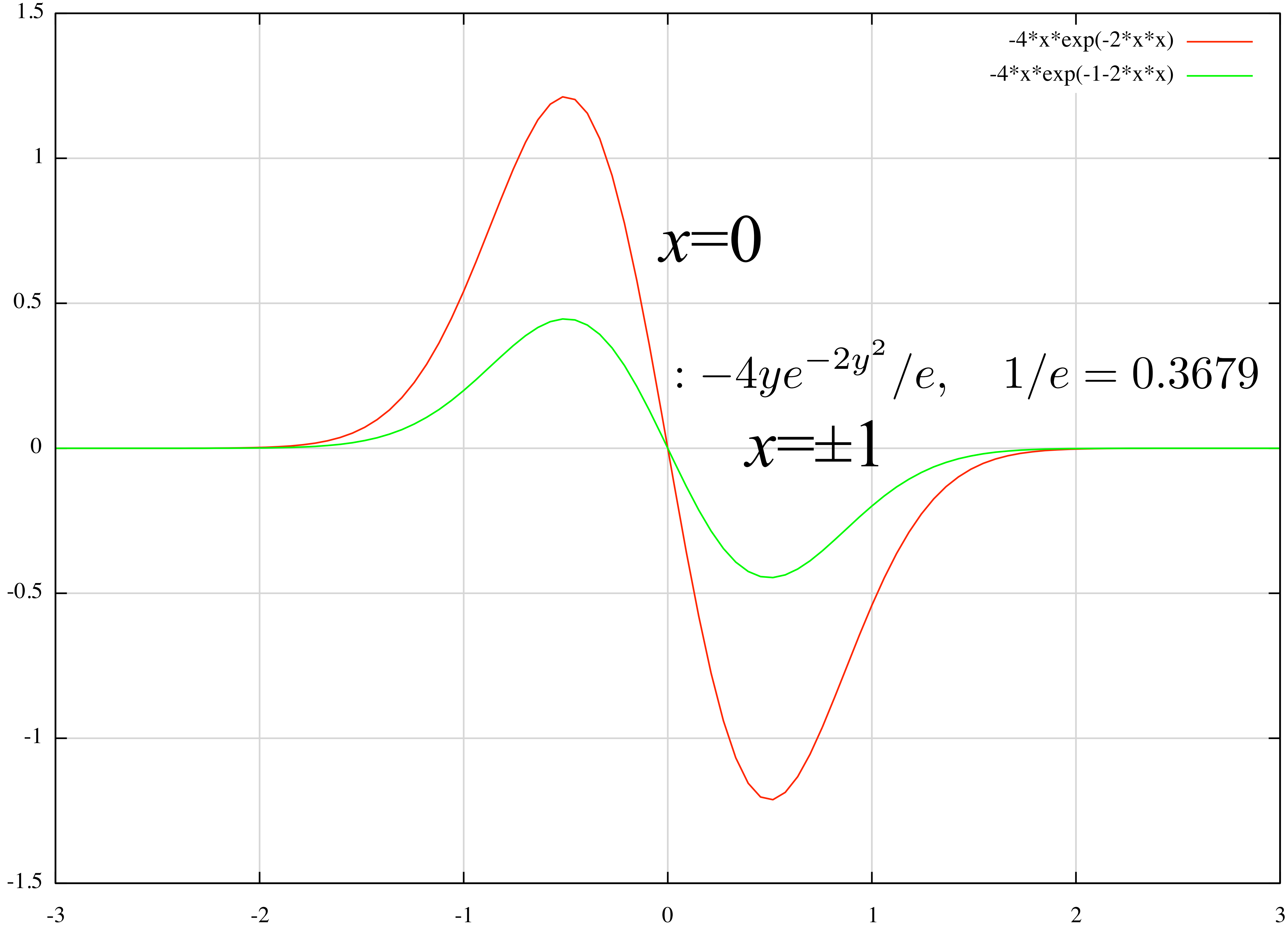
$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y\,\exp(-x^2 - 2y^2)$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y\,\exp(-x^2 - 2y^2)$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y\exp(-x^2 - 2y^2)$$



余談ですが

数式をグラフにする方法

0) 関数電卓で計算してグラフ用紙に
プロットする

時間がかかりすぎる！

数式をグラフにする方法

1）エクセル　おすすめしない

Aのカラムをつくる

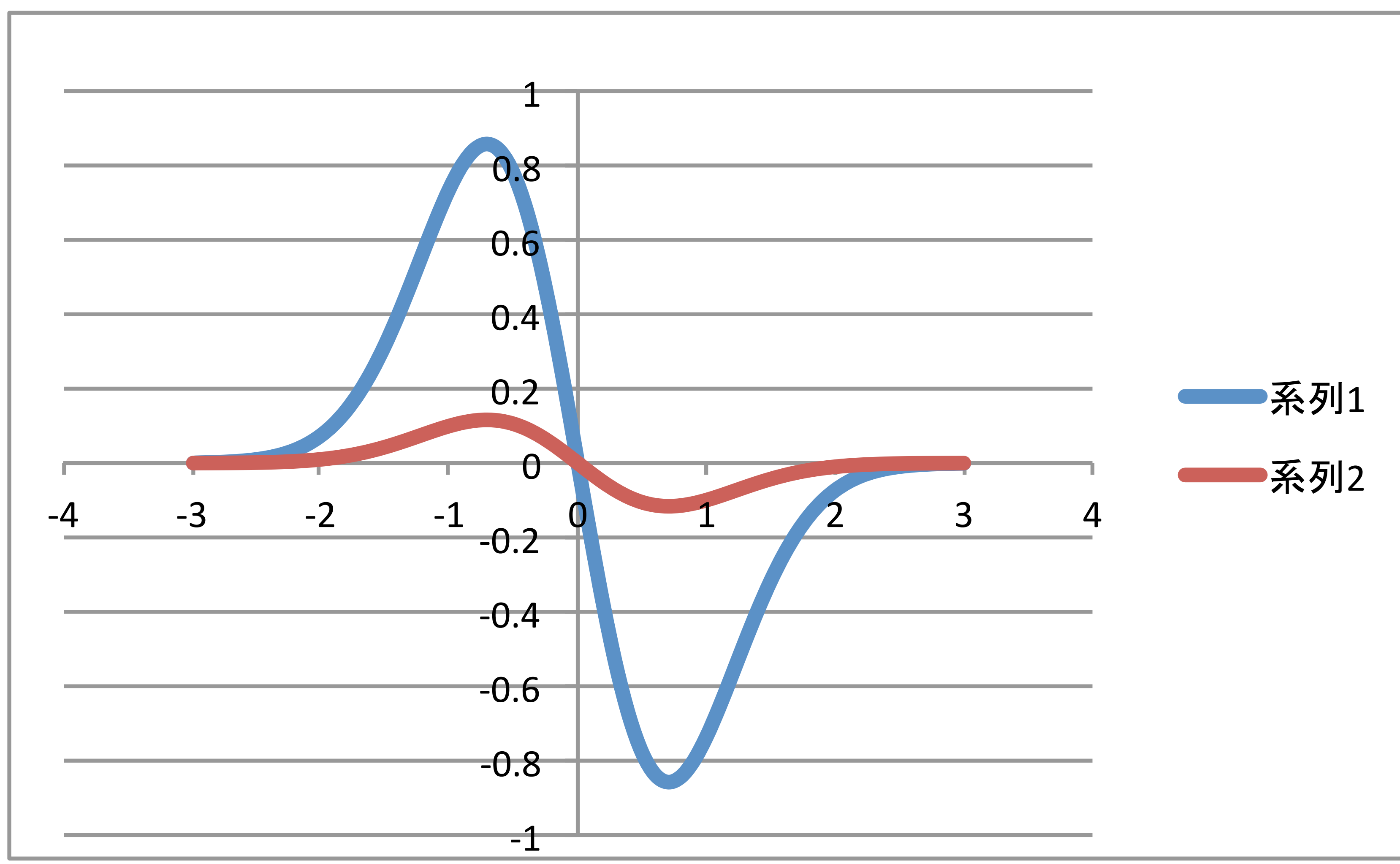
Bのカラム　=−2*A1*EXP(−A1*A1)

Cのカラム　=−2*A1*EXP(−A1*A1−2)

	A	B	C
1	−3	0.000740459	0.00010021
2	−2.9	0.001291253	0.000174752
3	−2.8	0.002204547	0.000298353
4	−2.7	0.003684571	0.000498653
5	−2.6	0.006027992	0.0008158
6	−2.5	0.009652271	0.001306293
7	−2.4	0.015125336	0.002046992
8	−2.3	0.023192097	0.003138709
9	−2.2	0.034791038	0.004708455
10	−2.1	0.051051749	0.006909103
11	−2	0.073262556	0.009915009
12	−1.9	0.102797018	0.013912064
13	−1.8	0.140990022	0.019080925
14	−1.7	0.188959123	0.025572836
15	−1.6	0.247375169	0.033478589
16	−1.5	0.316197674	0.042792702
17	−1.4	0.394403579	0.05337672
18	−1.3	0.479750762	0.064927205
19	−1.2	0.568626621	0.076955245
20	−1.1	0.656034015	0.088784549
21	−1	0.735758882	0.099574137

３つのカラムを指定して,

グラフ・散布図・平滑線



数式をグラフにする方法

２）フリーソフトGNUPLOTを使う。センターにあり。

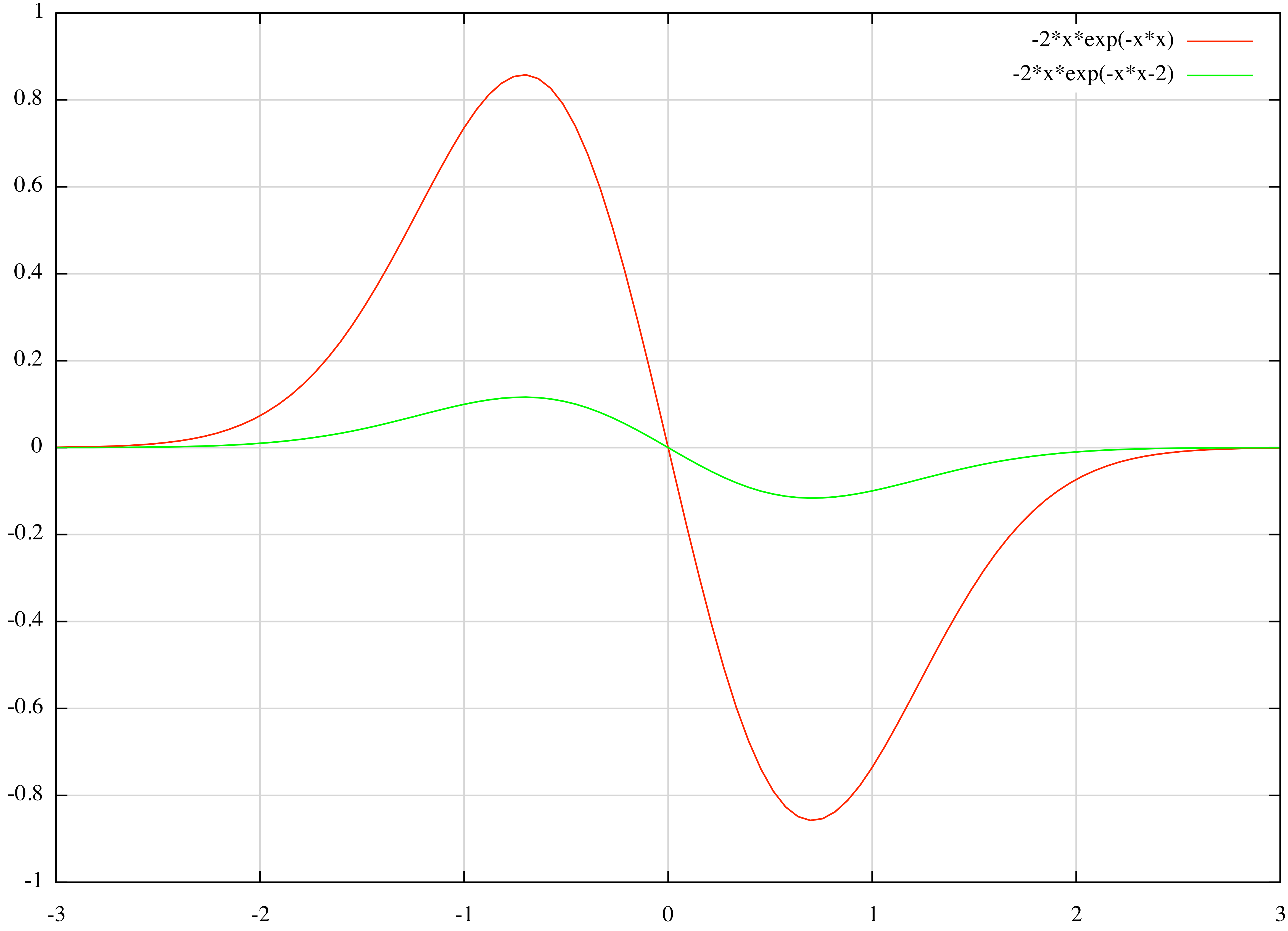
家のPC，MACでも使用可。

式をいれたコマンドを叩くだけ

```
gnuplot> plot -2*x*exp(-x*x), -2*x*exp(-x*x-2)
gnuplot> set grid
gnuplot> set xrange [-3:3]
gnuplot> replot
```

詳しい使い方は「gnuplot tips」で検索を

http://folk.uio.no/hpl/scripting/doc/gnuplot/Kawano/


-2*x*exp(-x*x)
-2*x*exp(-x*x-2)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-3
-2
-1
0
1
2
3

３次元プロットもできる

```
gnuplot> splot exp(-x*x-2*y*y)
gnuplot> set hidden3d
gnuplot> set isosample 40
gnuplot> set xrange [-3:3]
gnuplot> set yrange [-3:3]
gnuplot> set contour
        gnuplot> set cntrparam level 10
gnuplot> replot
```

３次元プロットもできる

gnuplot> splot exp(-x*x-2*y*y)

gnuplot> set hidden3d

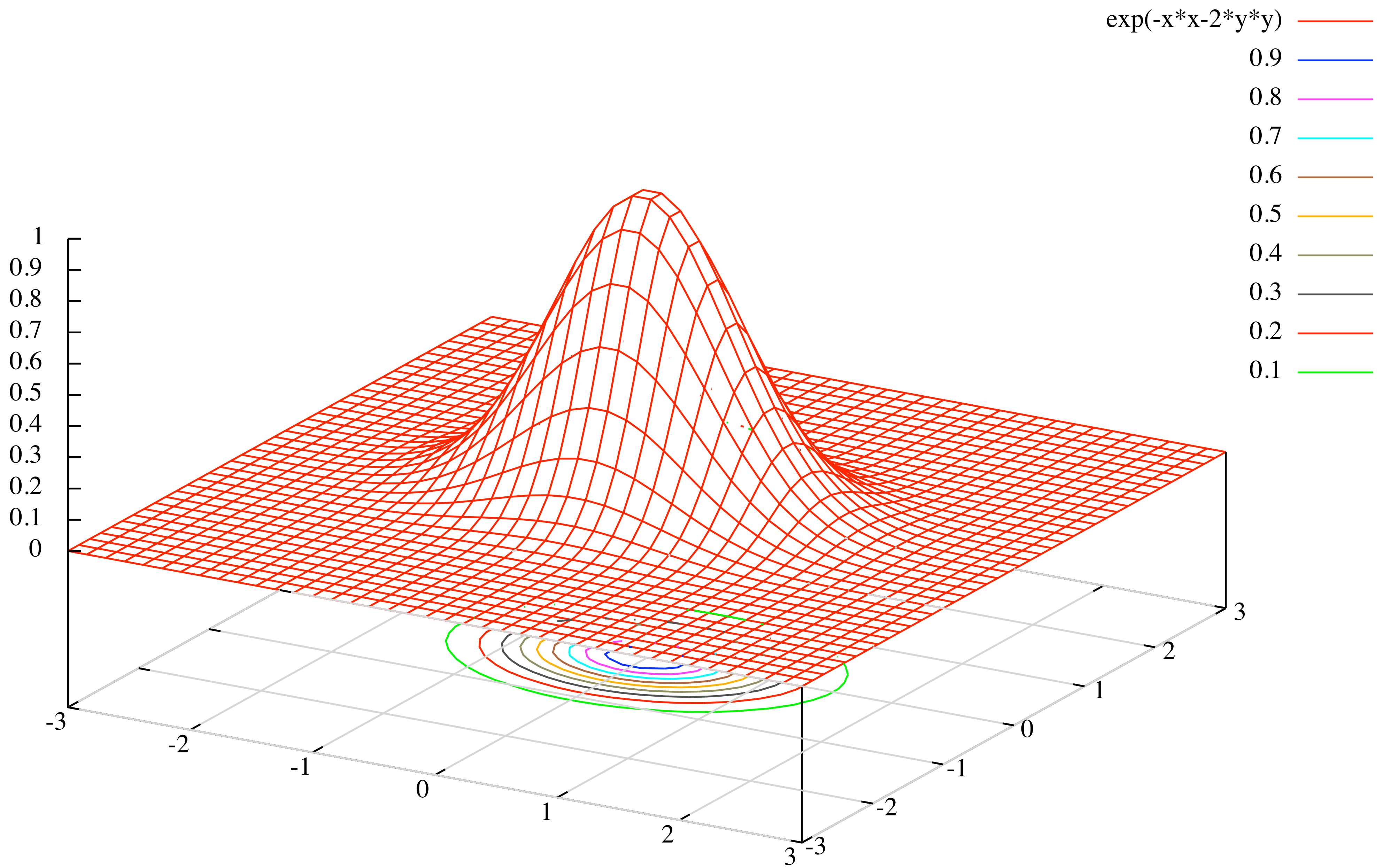
gnuplot> set isosample 40

gnu

gnu

gnu

gnu



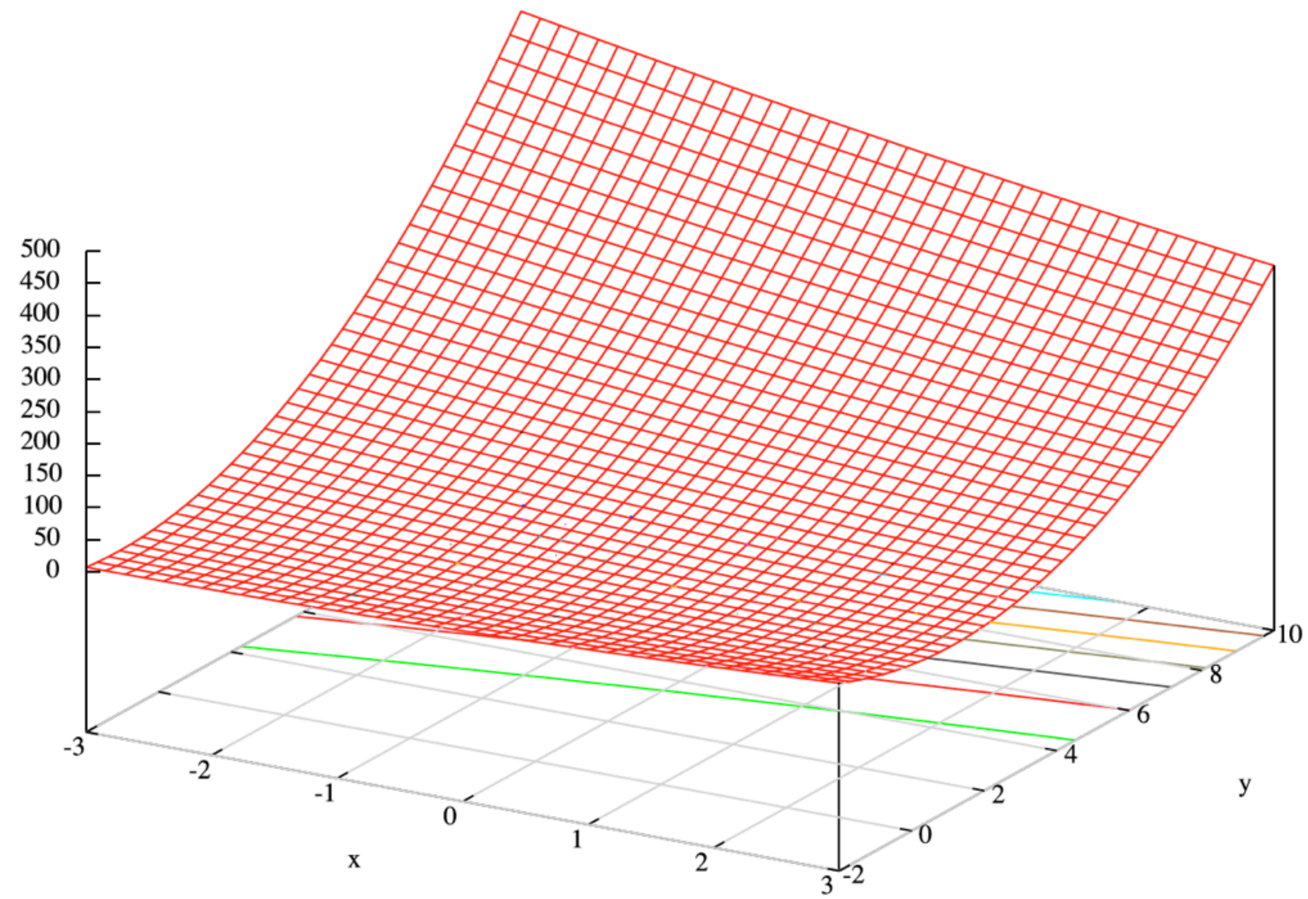
閑話休題

演習 I

$$f(x, y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ?$$

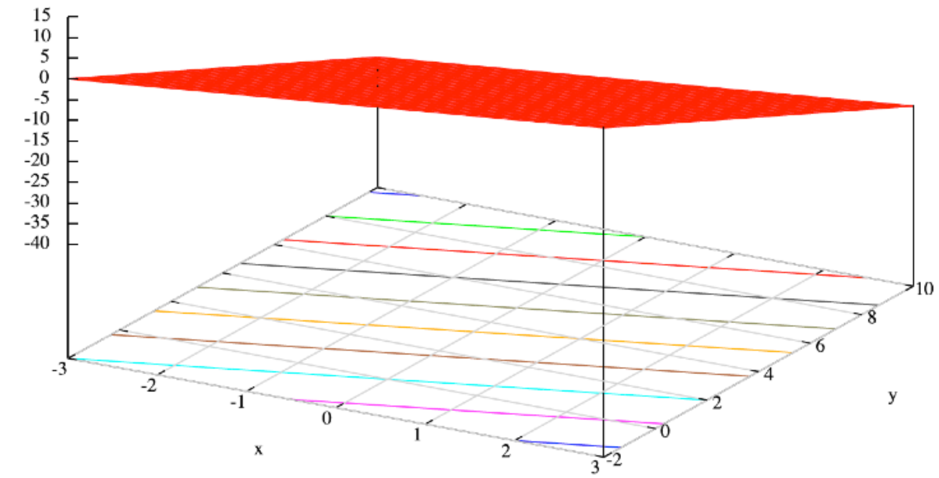
$$\frac{\partial f}{\partial y} = ?$$



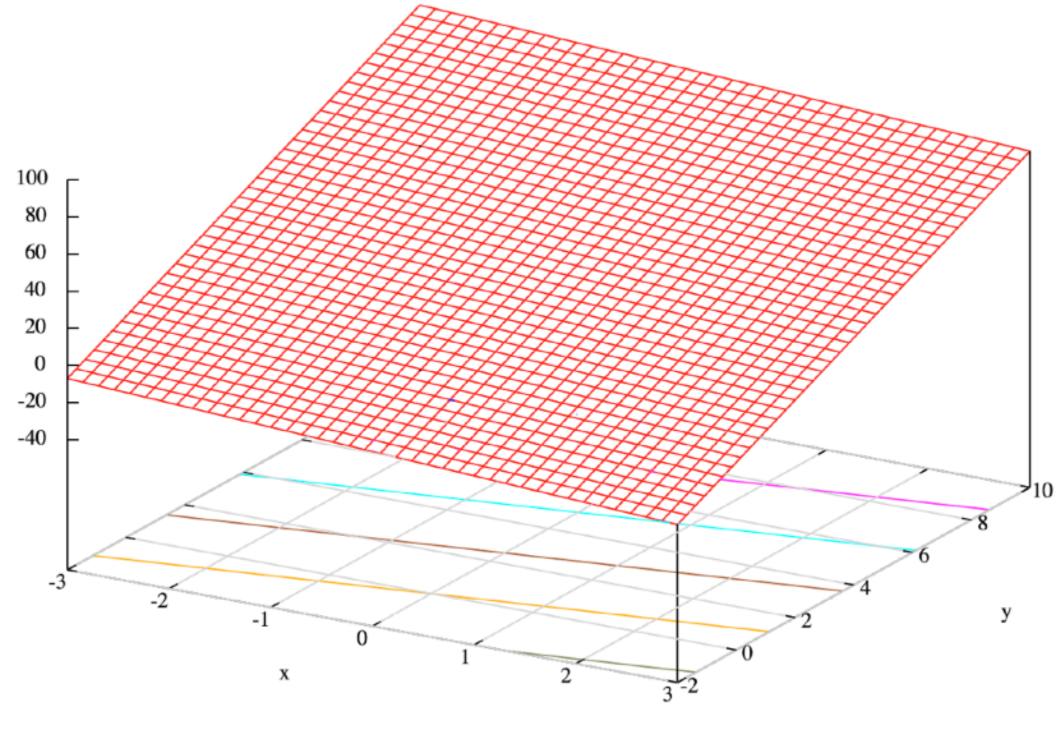
解答I

$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$

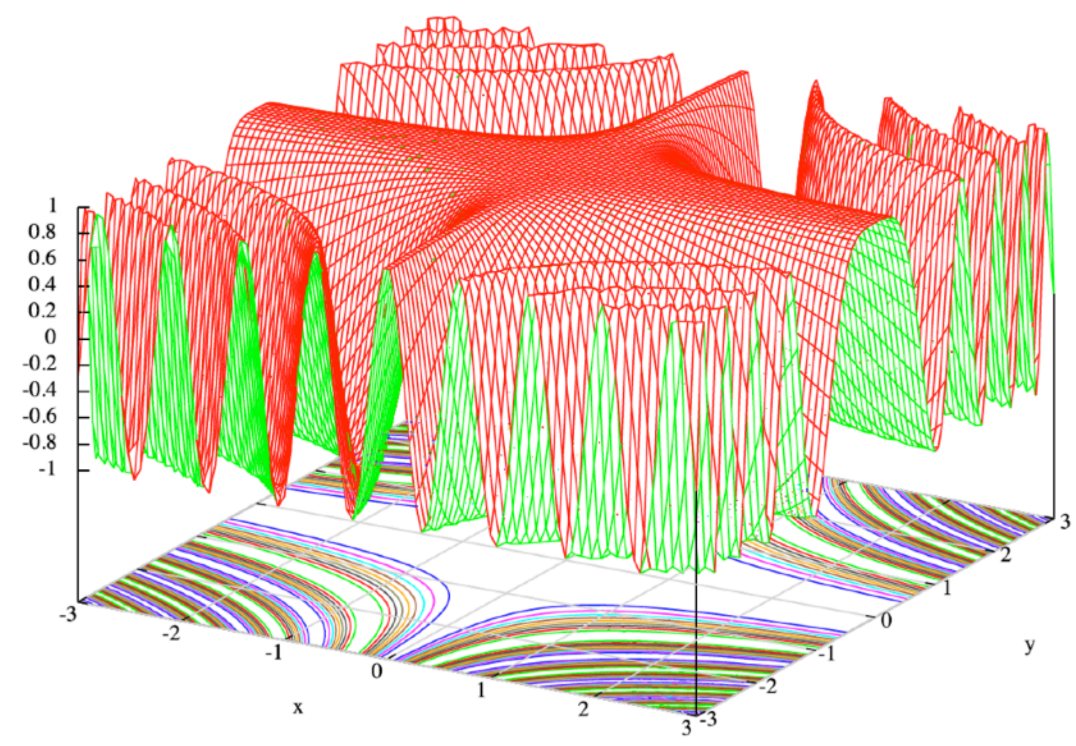


演習 II

$$f(x, y) = \cos(xy^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ?$$

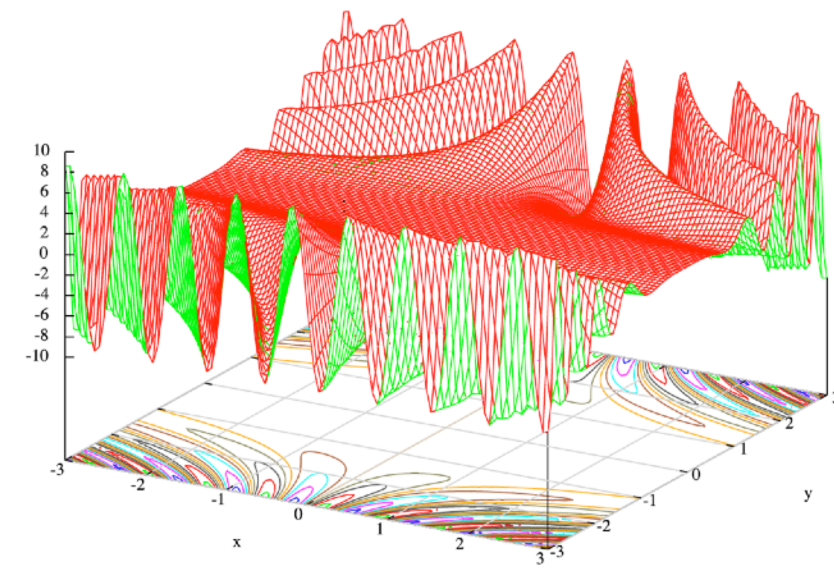
$$\frac{\partial f}{\partial y} = ?$$



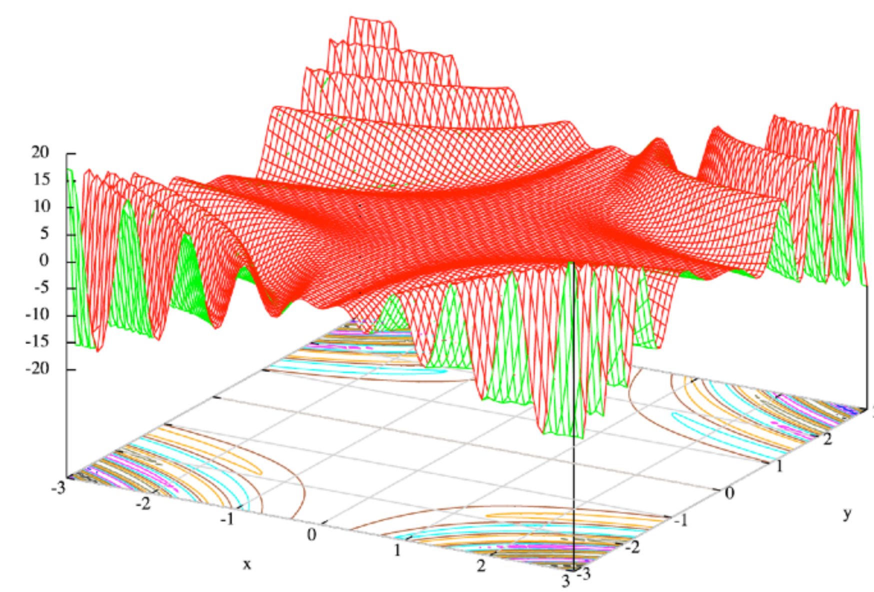
解答II

$$f(x, y) = \cos(xy^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\sin(xy^2)y^2$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\sin(xy^2)2xy$$



演習 III

$$f(x,y) = (2x+3y)\ln(x^2+y^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ?$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = ?$$

解答III

$$f(x,y) = (2x+3y)\ln(x^2+y^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2\ln(x^2+y^2) + (2x+3y)\frac{1}{x^2+y^2}2x$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 3\ln(x^2+y^2) + (2x+3y)\frac{1}{x^2+y^2}2y$$

演習 IV

$$f(x,y) = \frac{x-y}{x+y}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ?$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = ?$$

解答IV

$$f(x,y) = \frac{x-y}{x+y}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{x+y} - \frac{x-y}{(x+y)^2} = \frac{2y}{(x+y)^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{-1}{x+y} - \frac{x-y}{(x+y)^2} = -\frac{2x}{(x+y)^2}$$

２階偏微分

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

交差微分 $$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$ ：xを先にyが後

交差微分 $$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$ ：yを先にxが後

演習V

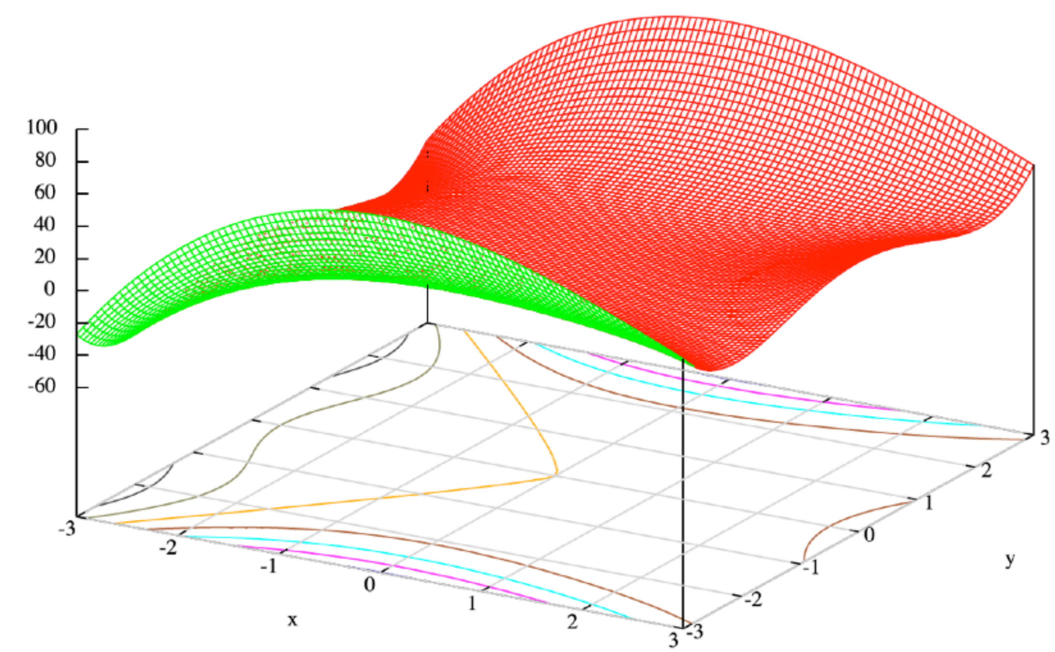
$$f(x,y) = x^3 - x^2y^2 + y^4$$

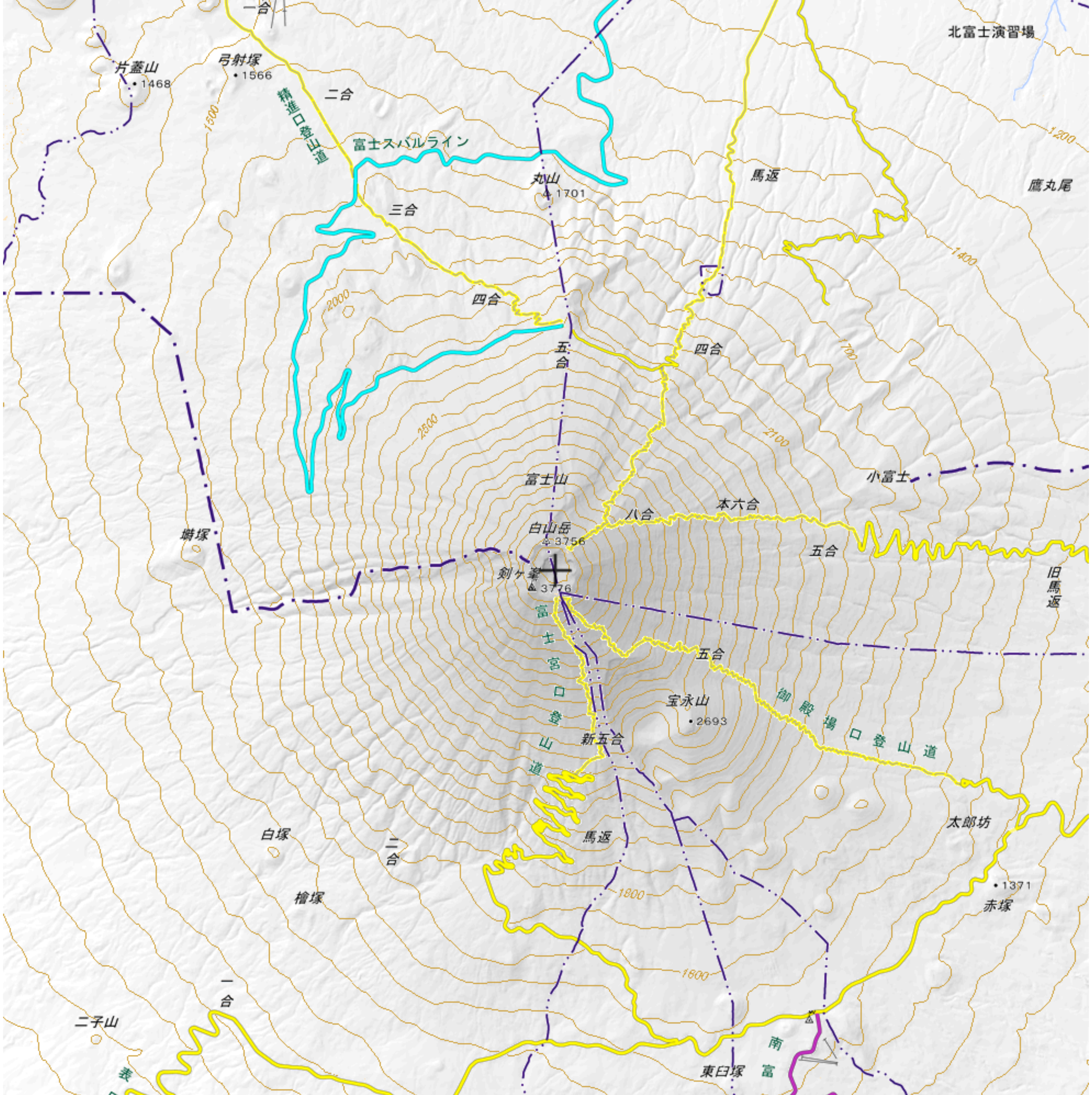
$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = ?$$

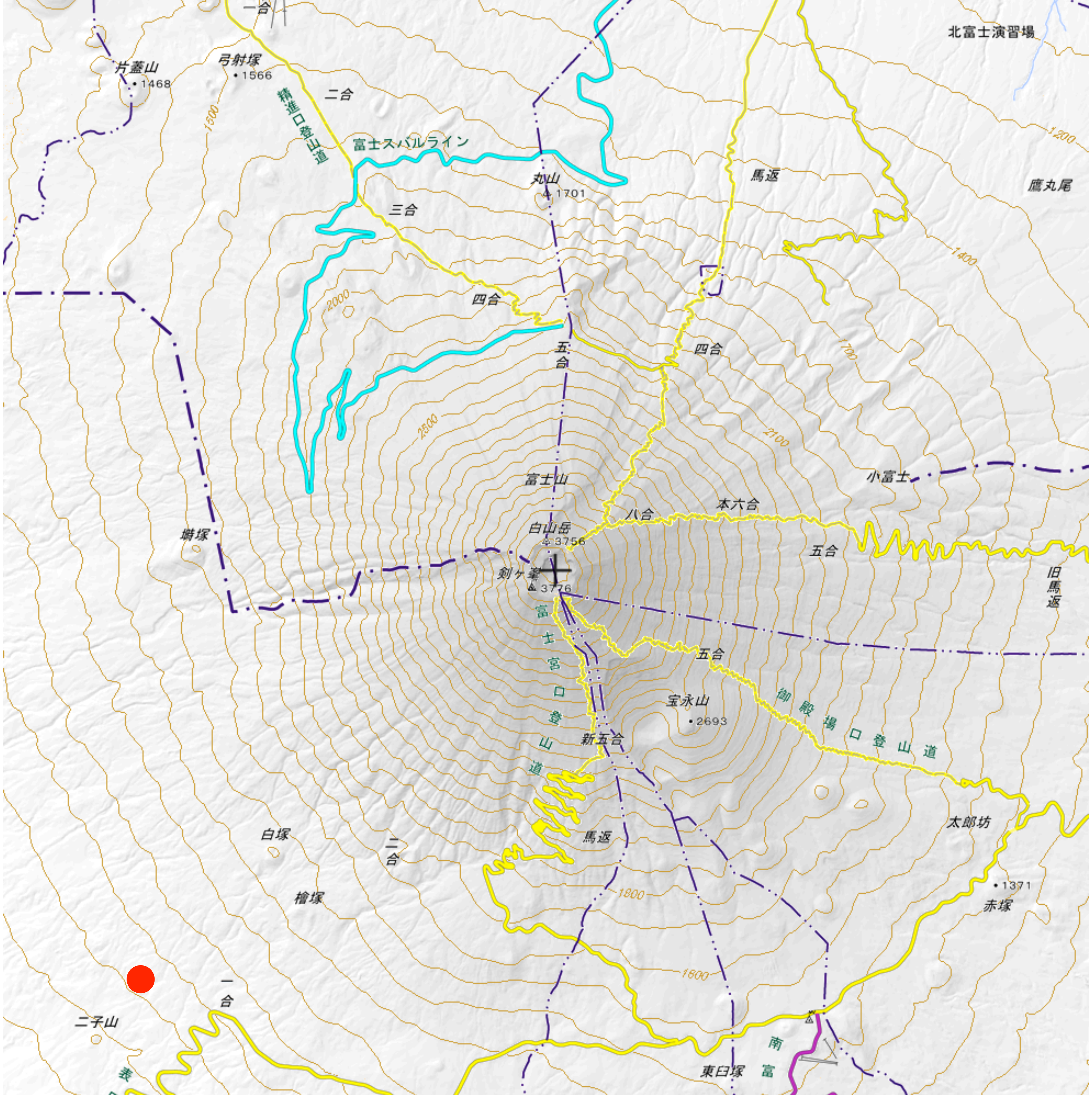
$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = ?$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = ?$$

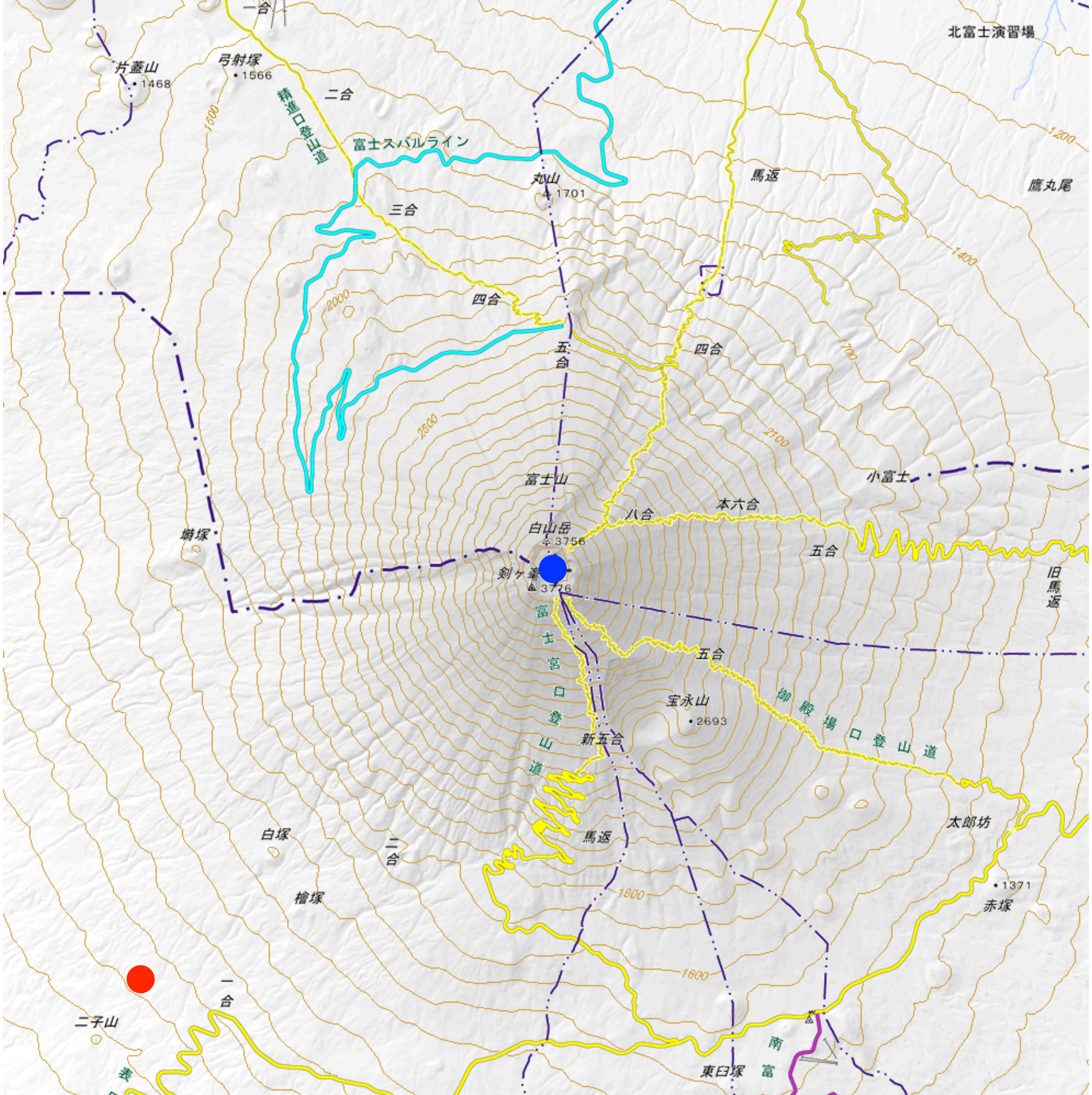
$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = ?$$



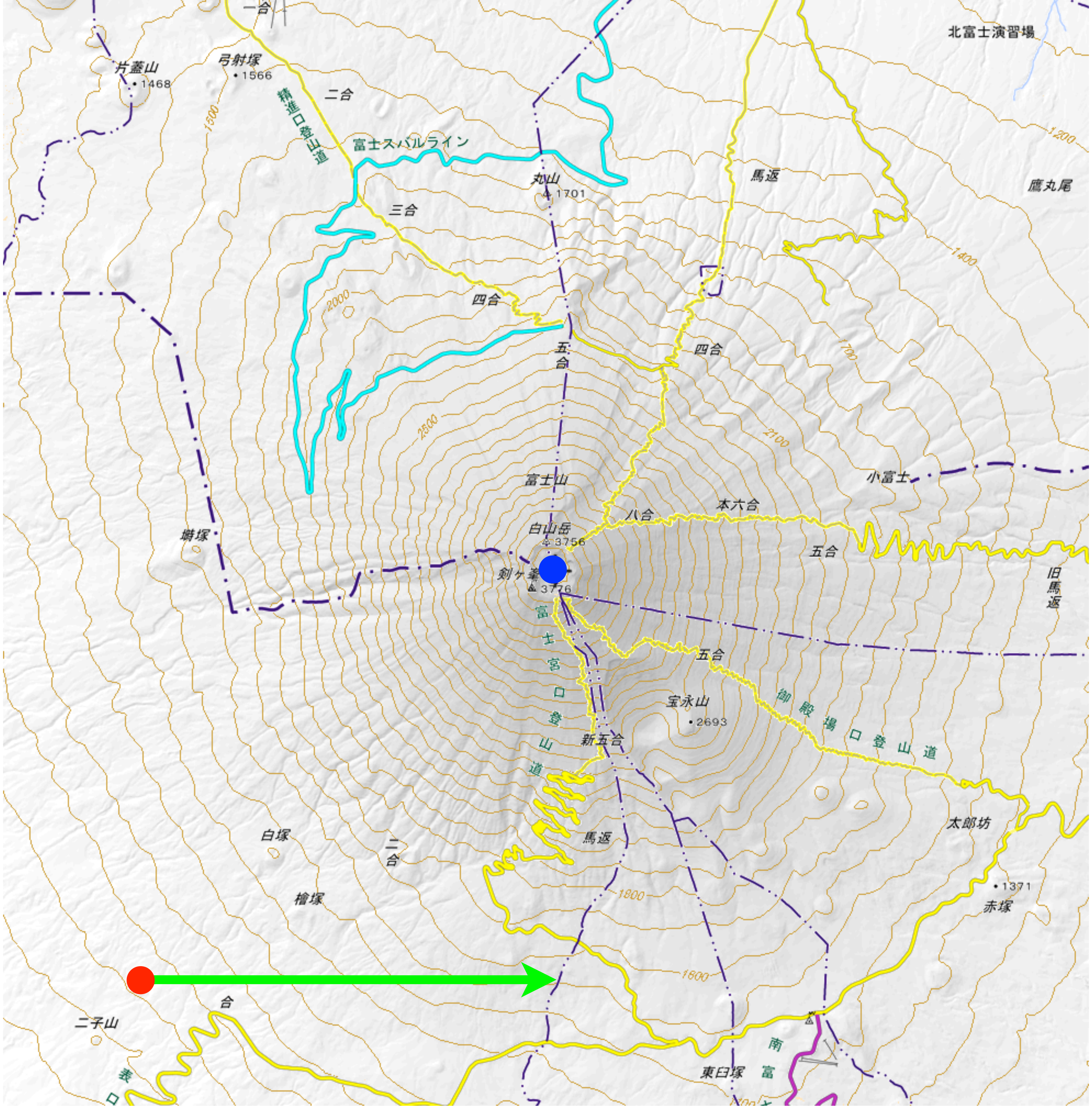

一合
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1566
精進口登山道
二合
1500
富士スバルライン
丸山
1701
馬返
鷹丸尾
1200
三合
1400
四合
2000
五合
四合
1700
2500
2100
小富士
富士山
八合
本六合
白山岳
3756
五合
塒塚
剣ヶ峯
3776
旧馬返
富士宮口登山道
五合
宝永山
2693
御殿場口登山道
新五合
太郎坊
白塚
二合
馬返
1800
1371
赤塚
檜塚
1600
一合
二子山
東臼塚



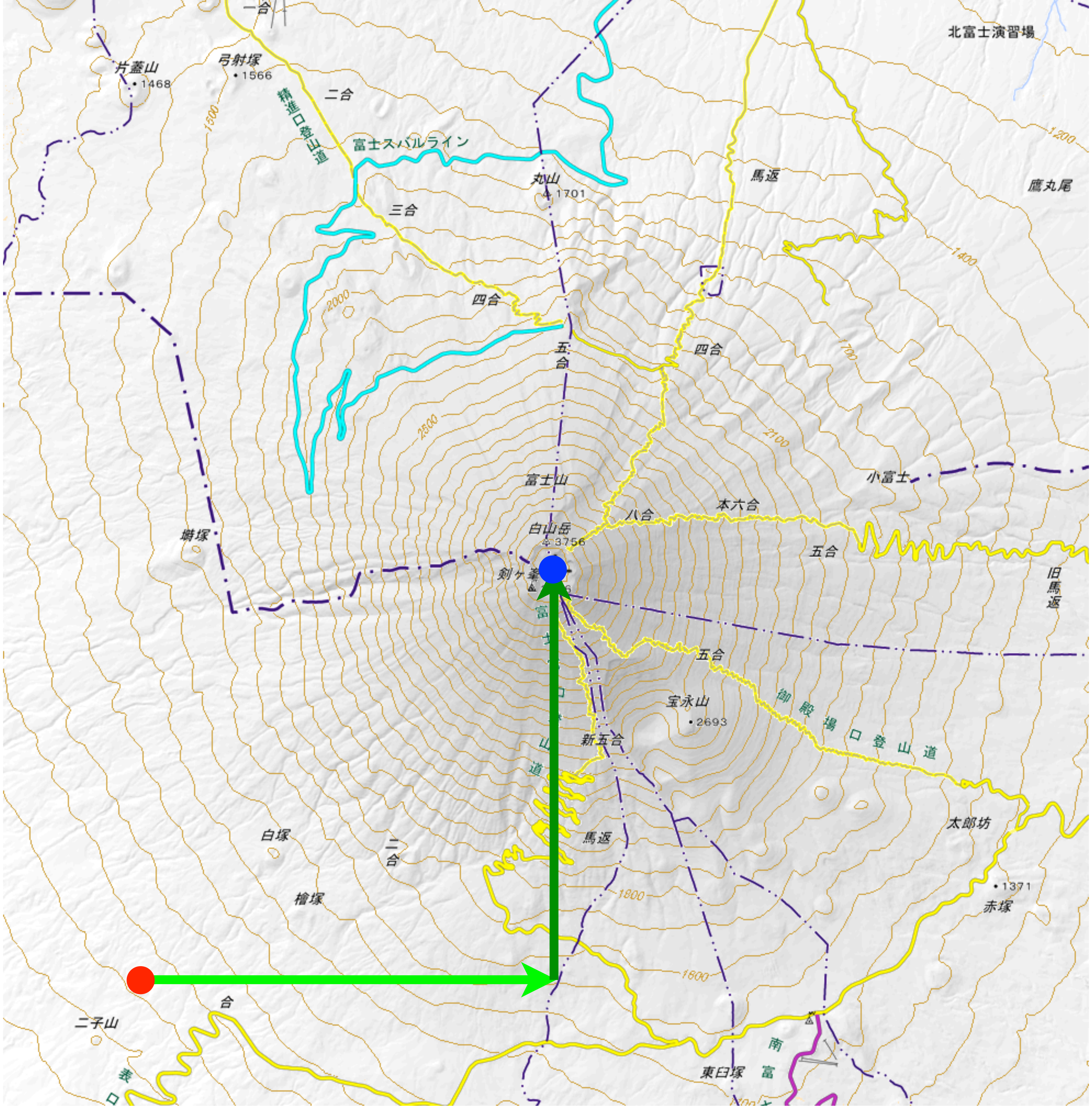
一合
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1566
精進口登山道
二合
1500
富士スバルライン
1200
丸山
1701
馬返
鷹丸尾
三合
1400
四合
2000
五合
四合
1700
2500
2100
小富士
富士山
八合
本六合
白山岳
3756
五合
旧馬返
塒塚
剣ヶ峯
3776
富士宮口登山道
五合
宝永山
2693
御殿場口登山道
新五合
白塚
二合
馬返
太郎坊
1800
1371
赤塚
檜塚
1600
一合
二子山
東臼塚



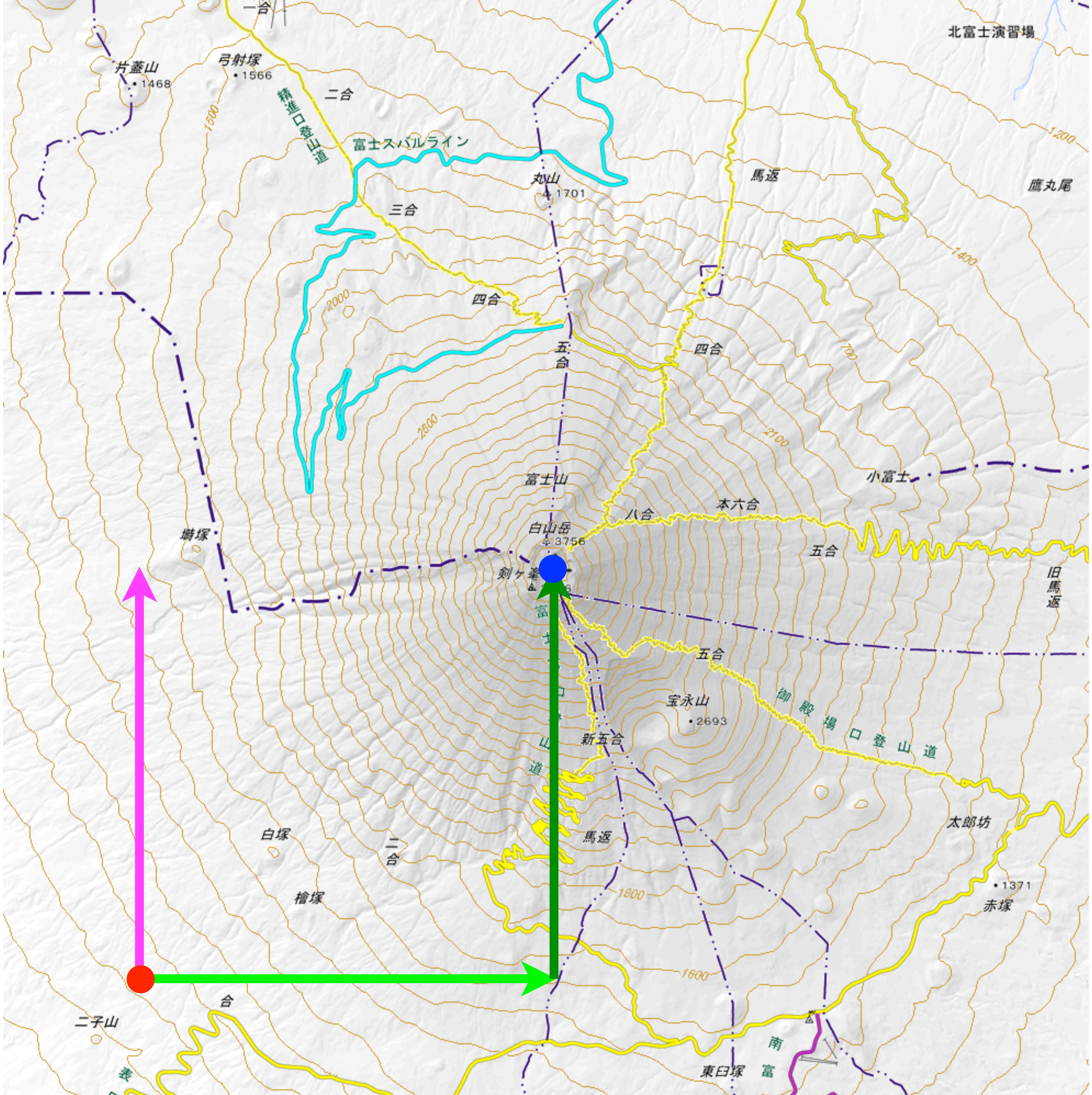
一合
片蓋山
1468
弓射塚
1566
精進口登山道
二合
富士スバルライン
北富士演習場
丸山
1701
馬返
鷹丸尾
1200
1500
三合
1400
四合
2000
五合
四合
1700
2500
2100
富士山
小富士
八合
本六合
白山岳
3756
五合
剣ヶ峯
3776
旧馬返
富士宮口登山道
五合
宝永山
2693
御殿場口登山道
新五合
太郎坊
白塚
二合
馬返
檜塚
1800
1371
赤塚
1600
一合
二子山
東臼塚



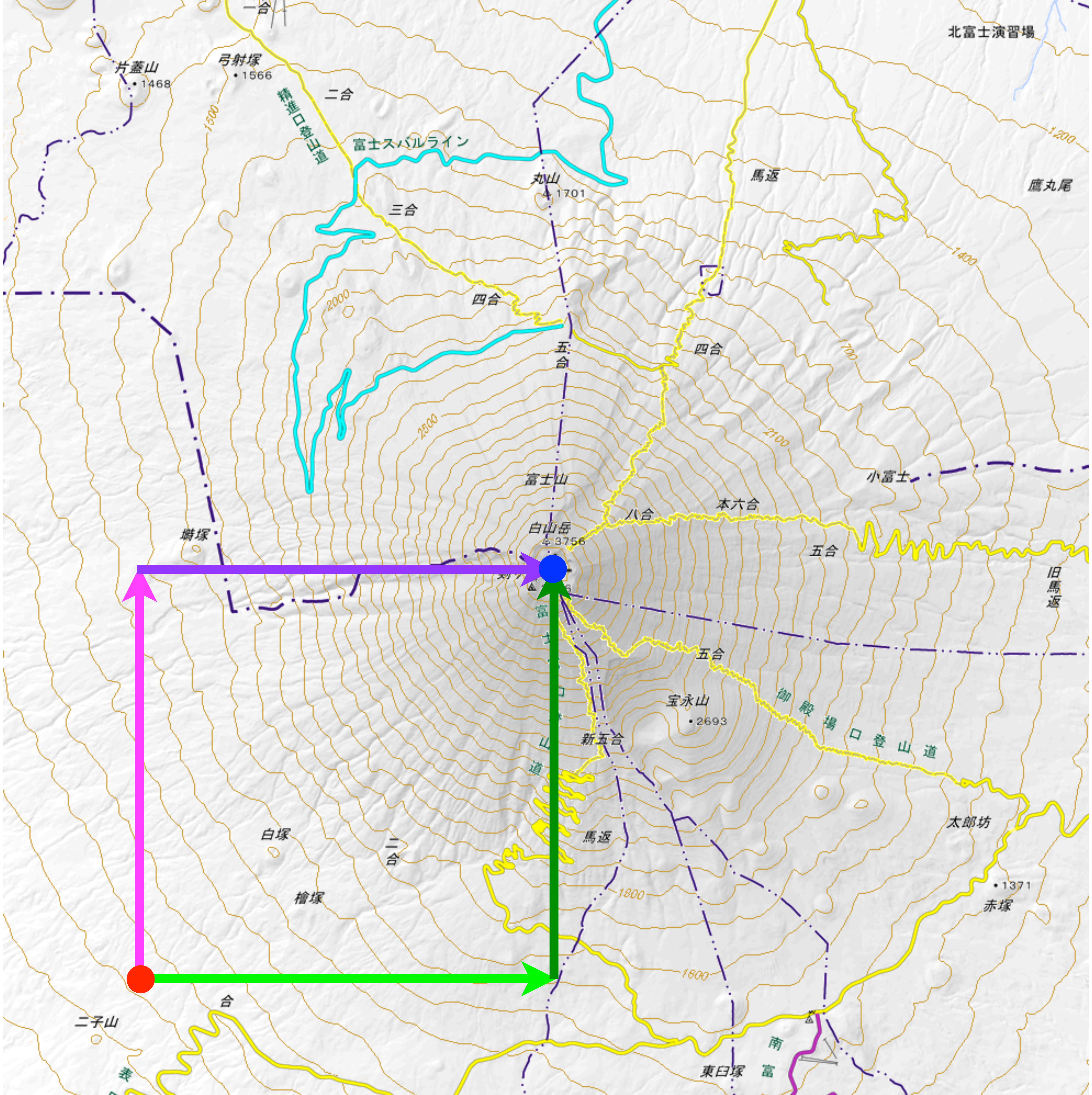
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1566
精進口登山道
二合
富士スバルライン
丸山
1701
馬返
鷹丸尾
三合
四合
五合
四合
富士山
小富士
八合
本六合
白山岳
3756
五合
旧馬返
剣ヶ峯
3776
富士宮口登山道
五合
御殿場口登山道
宝永山
2693
新五合
太郎坊
白塚
二合
馬返
1371
赤塚
檜塚
二子山
東臼塚



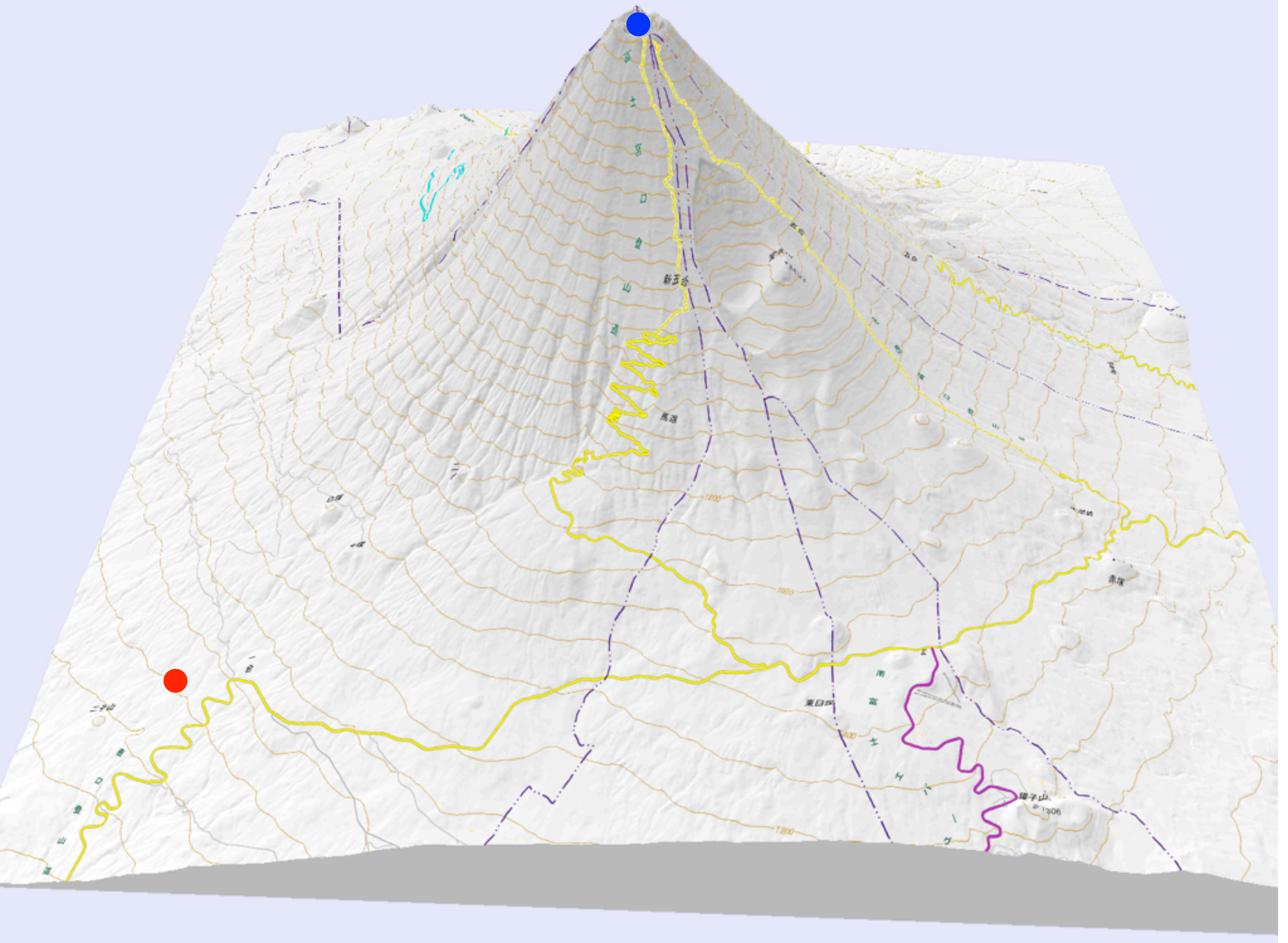
片蓋山
1468
弓射塚
1566
精進口登山道
二合
1500
富士スバルライン
丸山
1701
三合
北富士演習場
馬返
鷹丸尾
1200
1400
四合
2000
五合
四合
1700
2500
2100
富士山
小富士
八合
本六合
白山岳
3756
五合
剣ヶ峯
旧馬返
五合
宝永山
2693
御殿場口登山道
新五合
白塚
二合
馬返
太郎坊
檜塚
1800
1371
赤塚
1600
合
二子山
東臼塚



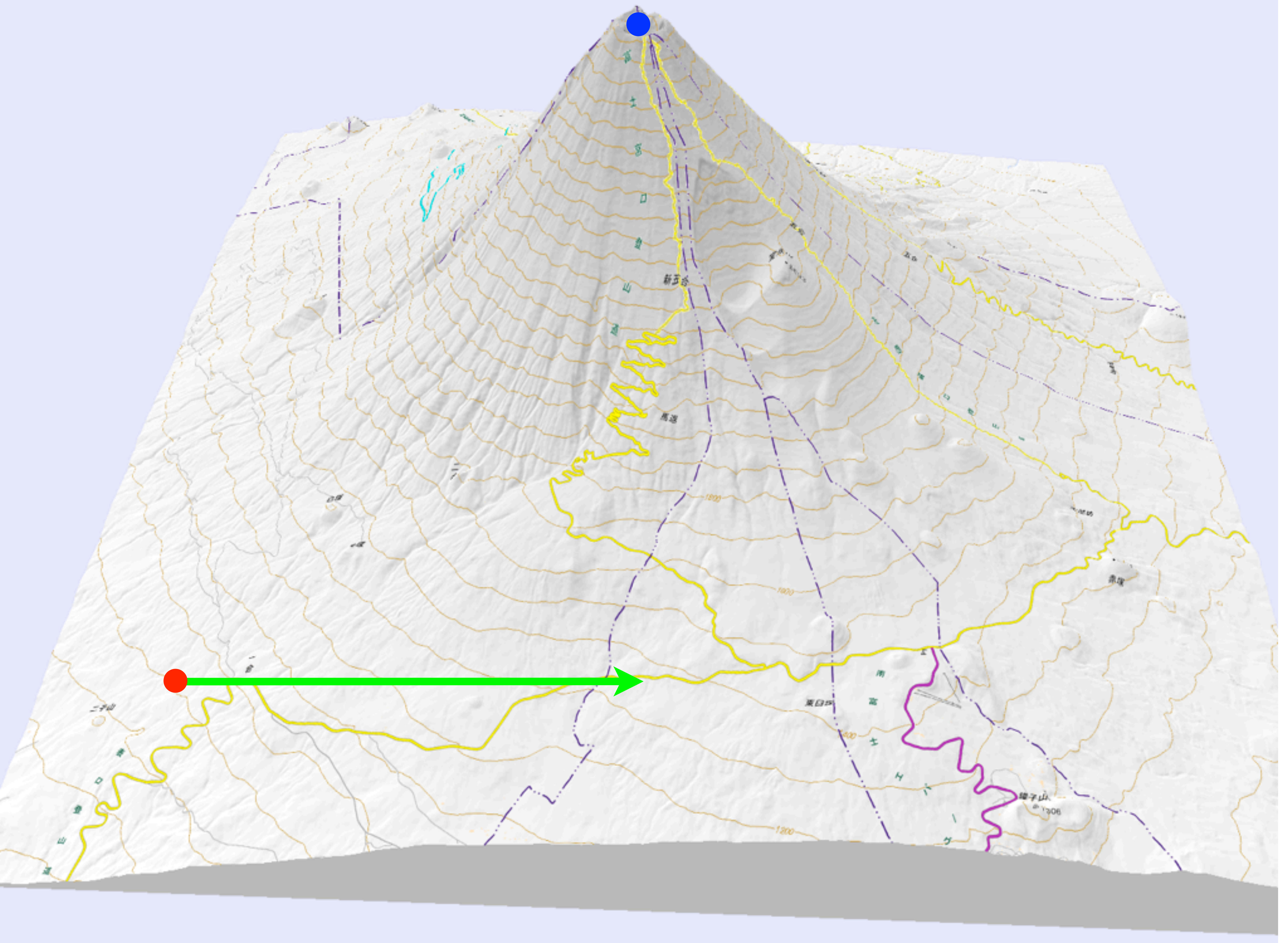
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1566
二合
精進口登山道
富士スバルライン
丸山
1701
三合
馬返
鷹丸尾
1500
1200
四合
2000
1400
五合
四合
1700
2500
2100
富士山
小富士
八合
本六合
白山岳
3756
五合
旧馬返
剣ヶ峯
五合
御殿場口登山道
宝永山
2693
新五合
太郎坊
白塚
二合
馬返
檜塚
1800
1371
赤塚
1600
合
二子山
東臼塚

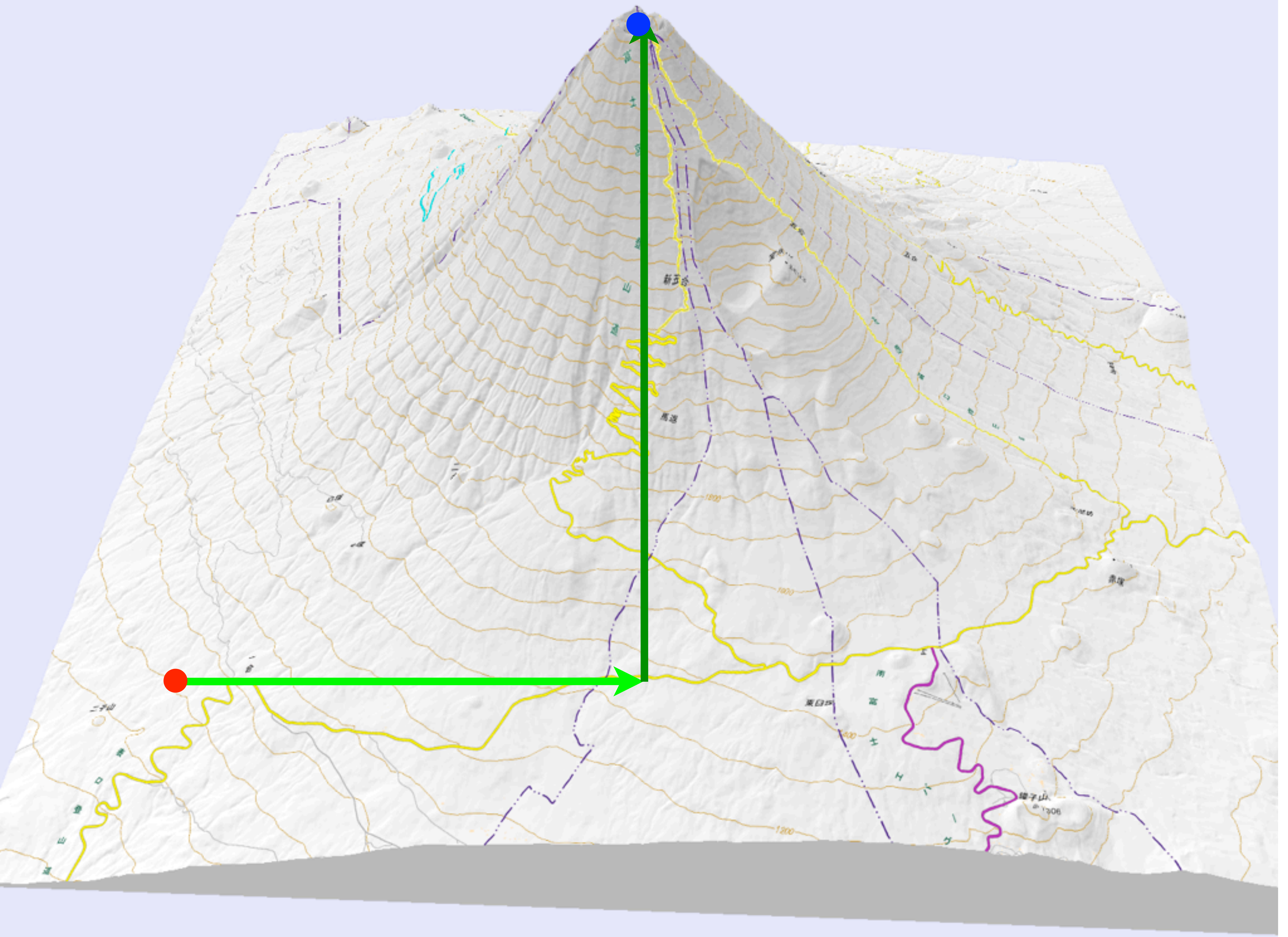


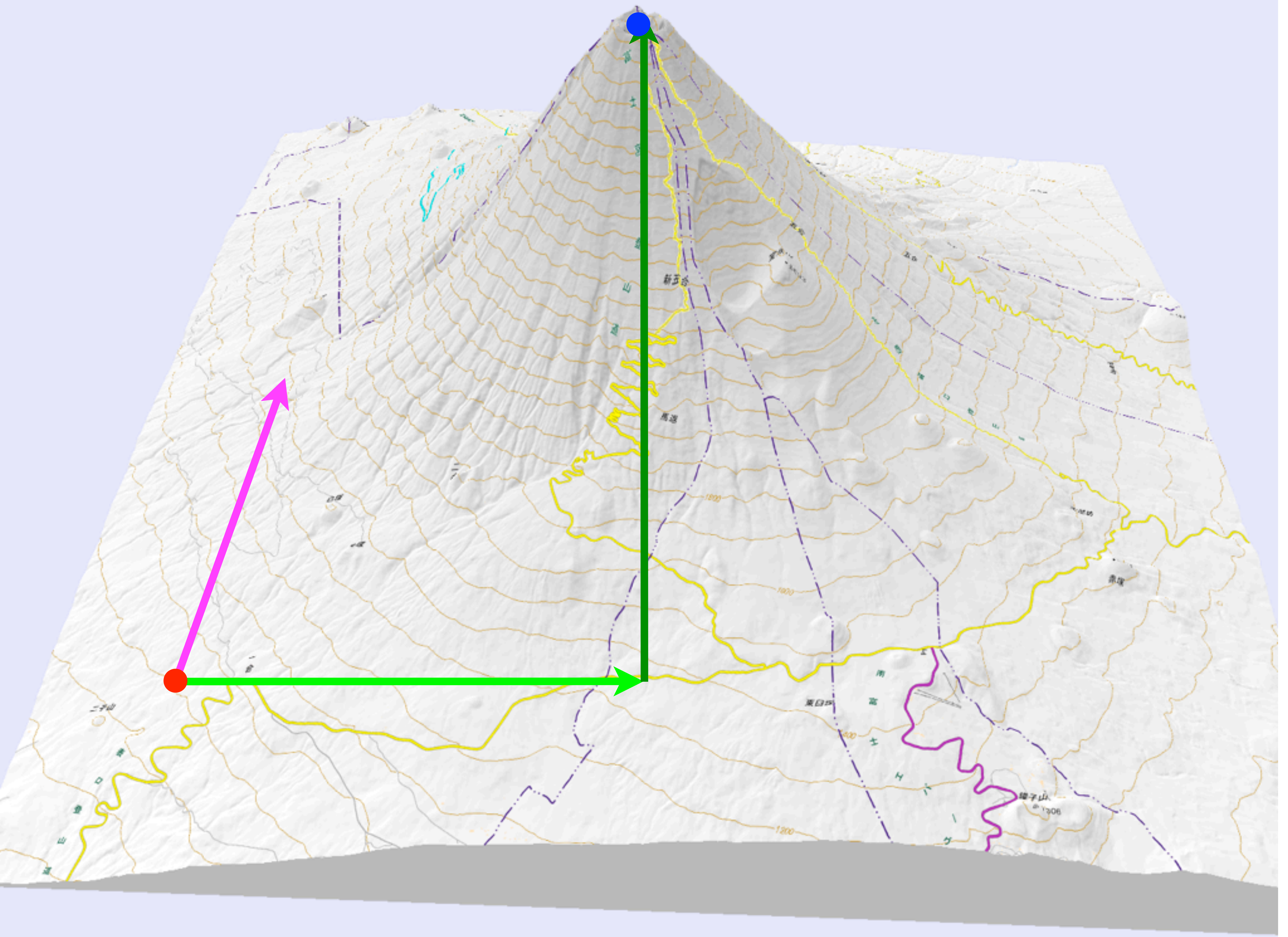
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1566
二合
精進口登山道
富士スバルライン
馬返
鷹丸尾
1200
丸山
1701
三合
1400
2000
四合
五合
四合
2500
2100
小富士
富士山
八合
本六合
白山岳
3756
五合
旧馬返
五合
宝永山
2693
御殿場口登山道
新五合
太郎坊
白塚
二合
馬返
檜塚
1800
1371
赤塚
1600
合
二子山
東臼塚

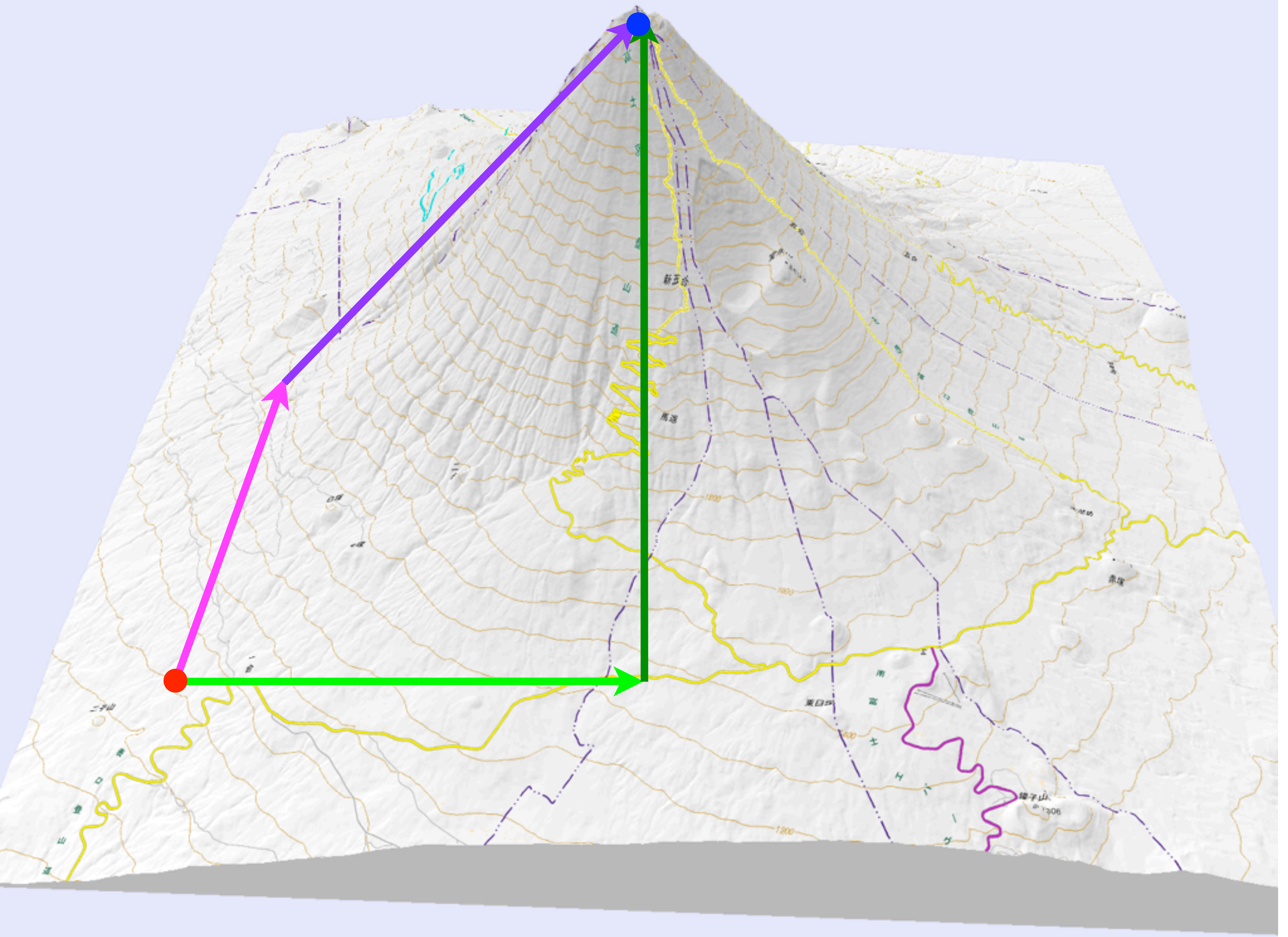


新五合
馬返
1306






馬返
1200



1　Fig.1 に示した平面 OEDF の xy 平面からの高さ z を表す方程式が $z = f(x, y)$ で与えられる。

(1) 全微分 $df = (\frac{\partial f}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial f}{\partial y})_x dy$ の意味を図を使って説明せよ。ただし，x 軸上にある線分 OA の長さを dx, y 軸と平行である線分 AB の長さを dy, z 軸に平行な BD の長さを df とする。AE の長さと BC の長さは等しい。ヒント：BD の長さ df を，AE と CD の長さに分けて考えよ。

(2) 面 OEDF が曲面の時も上記の関係は成り立つ。$f = \exp[-(ax^2 + by^2)]$ の時，全微分 df を求めよ。ヒント：$g(x) = \exp(-ax^2), u = -ax^2, dg/dx = (dg/du)(du/dx) = (du/dx)\exp(u)$

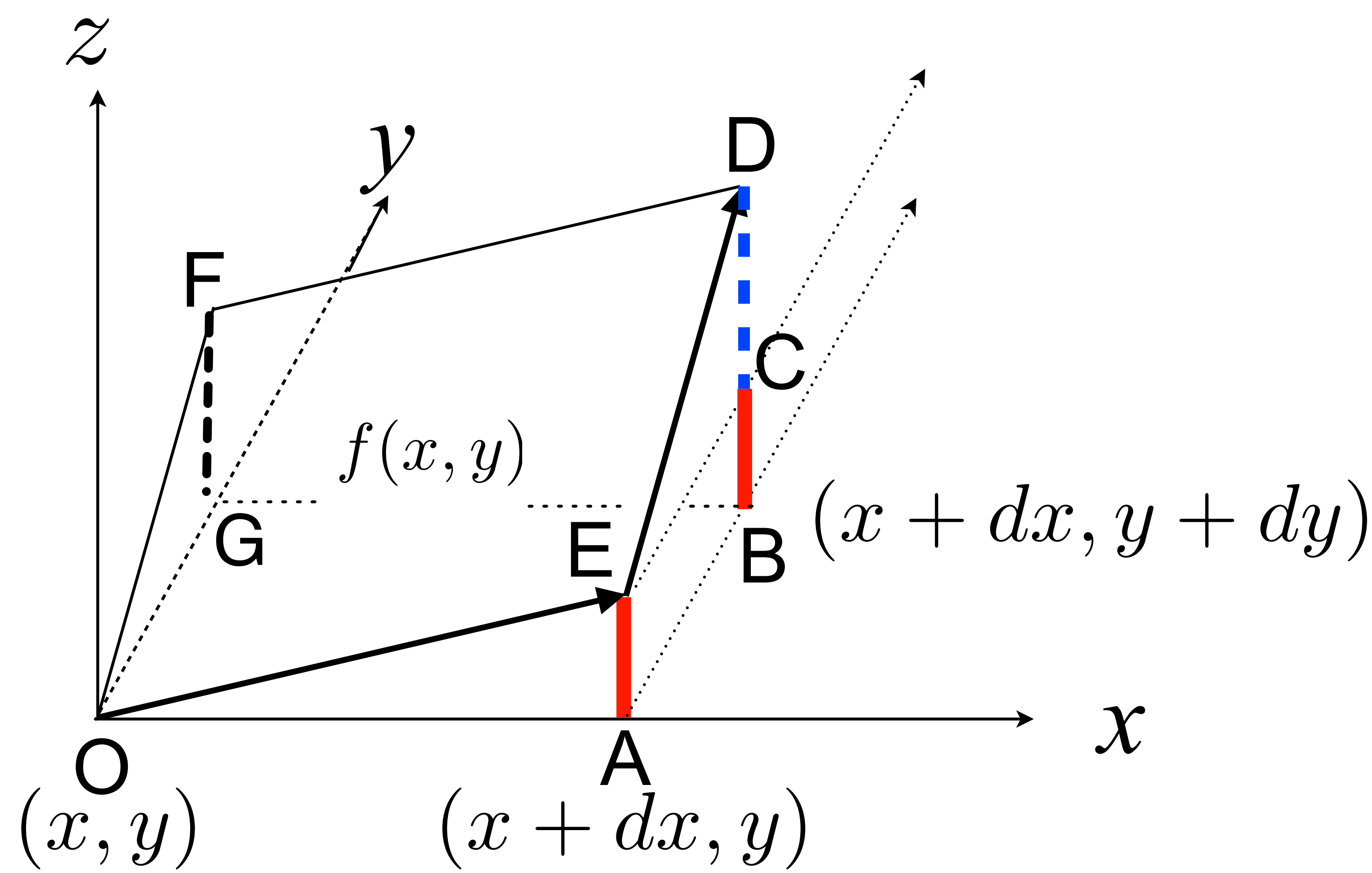
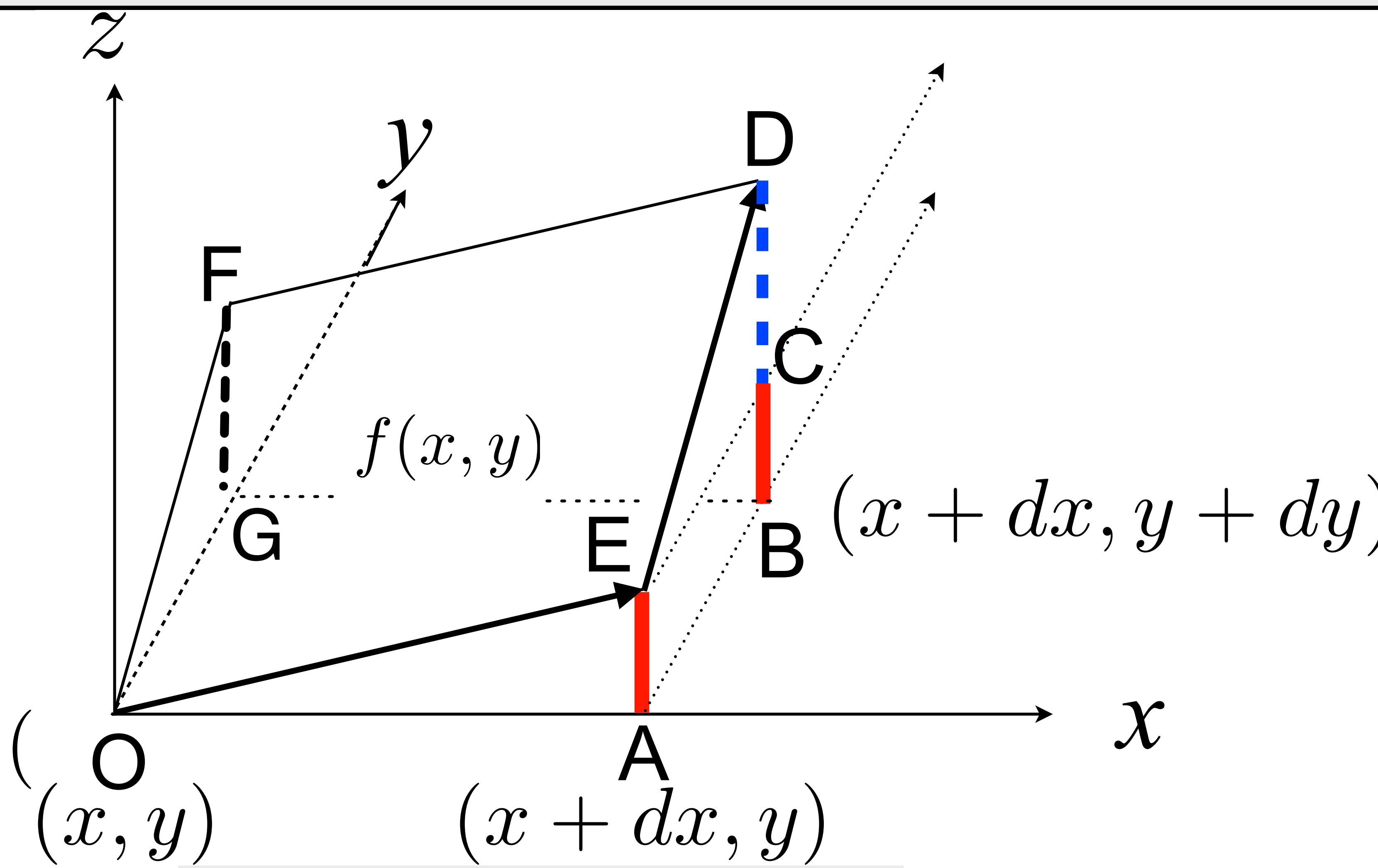


Figure 1:

1

解答：(1) AE $= (\partial f/\partial x)_y dx$, CD $= = (\partial f/\partial y)_x dy$, df = BC + CD = AE + CD $= (\partial f/\partial x)_y dx + (\partial f/\partial y)_x dy$.

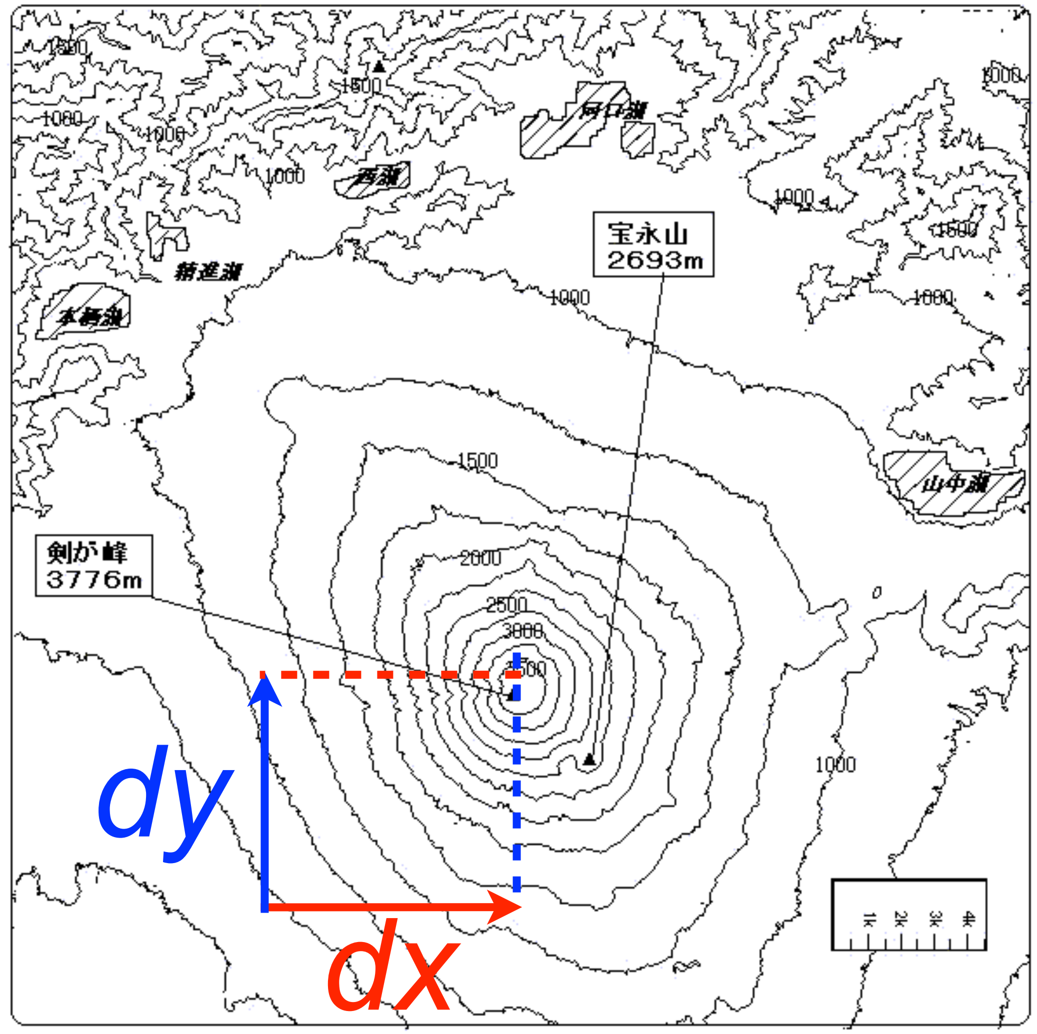
解答：(2) $df = -2(ax+by)\exp[-(ax^2+by^2)]$



高さ＝傾き×距離

df = |BD| = |BC| + |CD| = |AE| + |CD|

= slope($\overrightarrow{OE}$)|OA| + slope($\overrightarrow{ED}$)|EC|

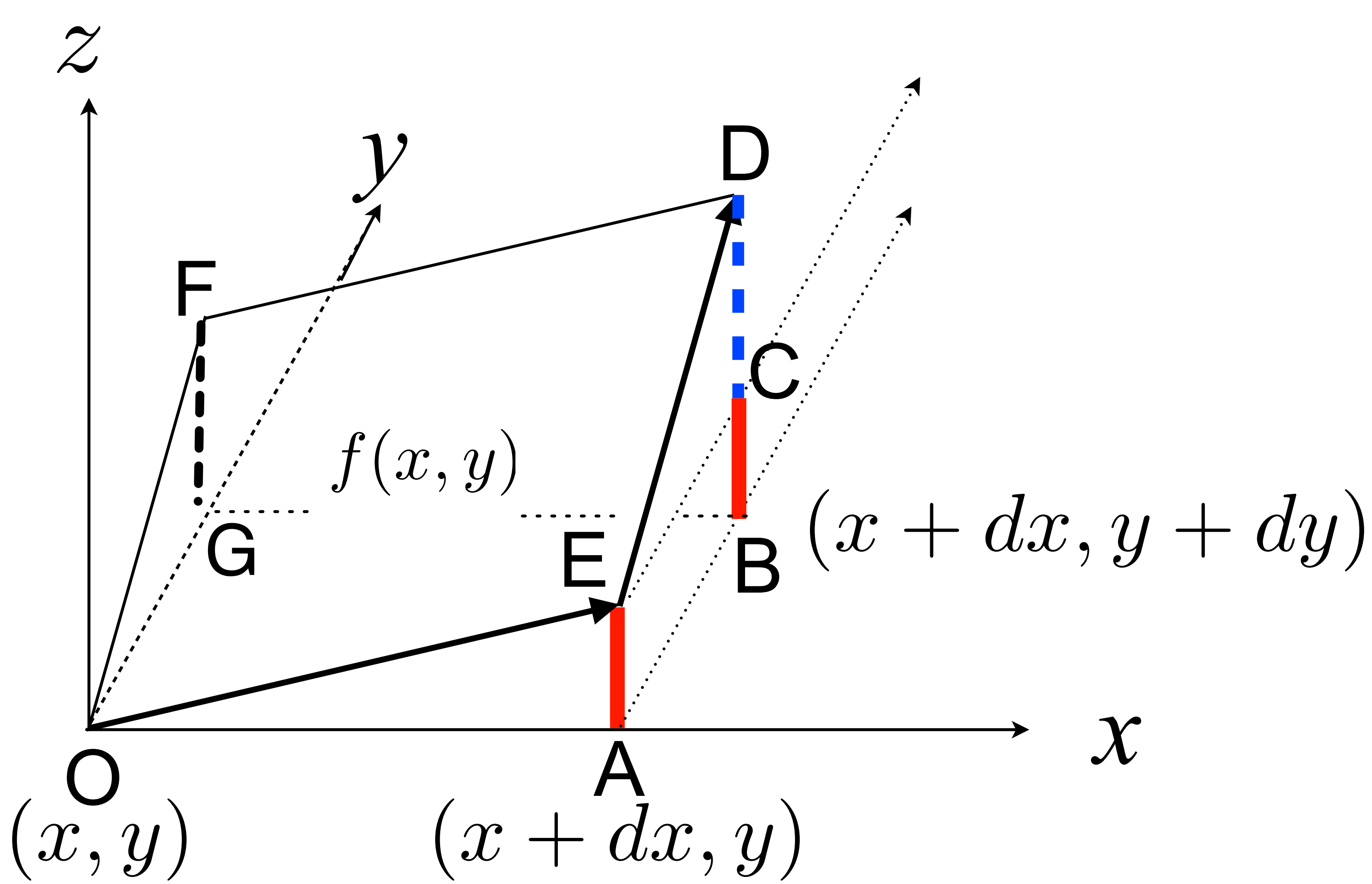


$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$

はどのように表されるのか？

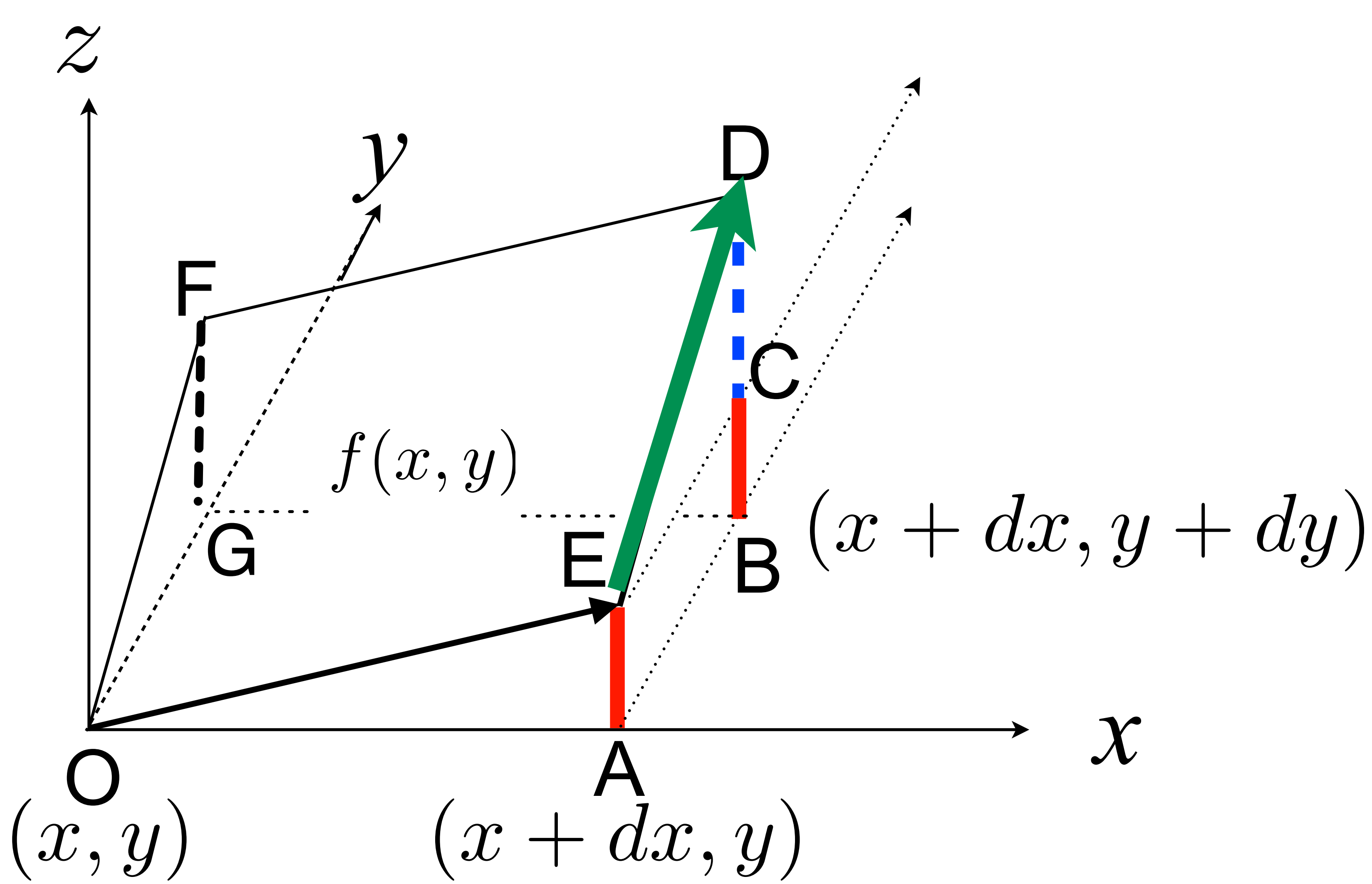
その１(緑ルート）

$$
\begin{aligned}
df &= f(x+dx, y+dy) - f(x,y) \\
&= [f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y)] + [f(x+dx, y) - f(x,y)]
\end{aligned}
$$



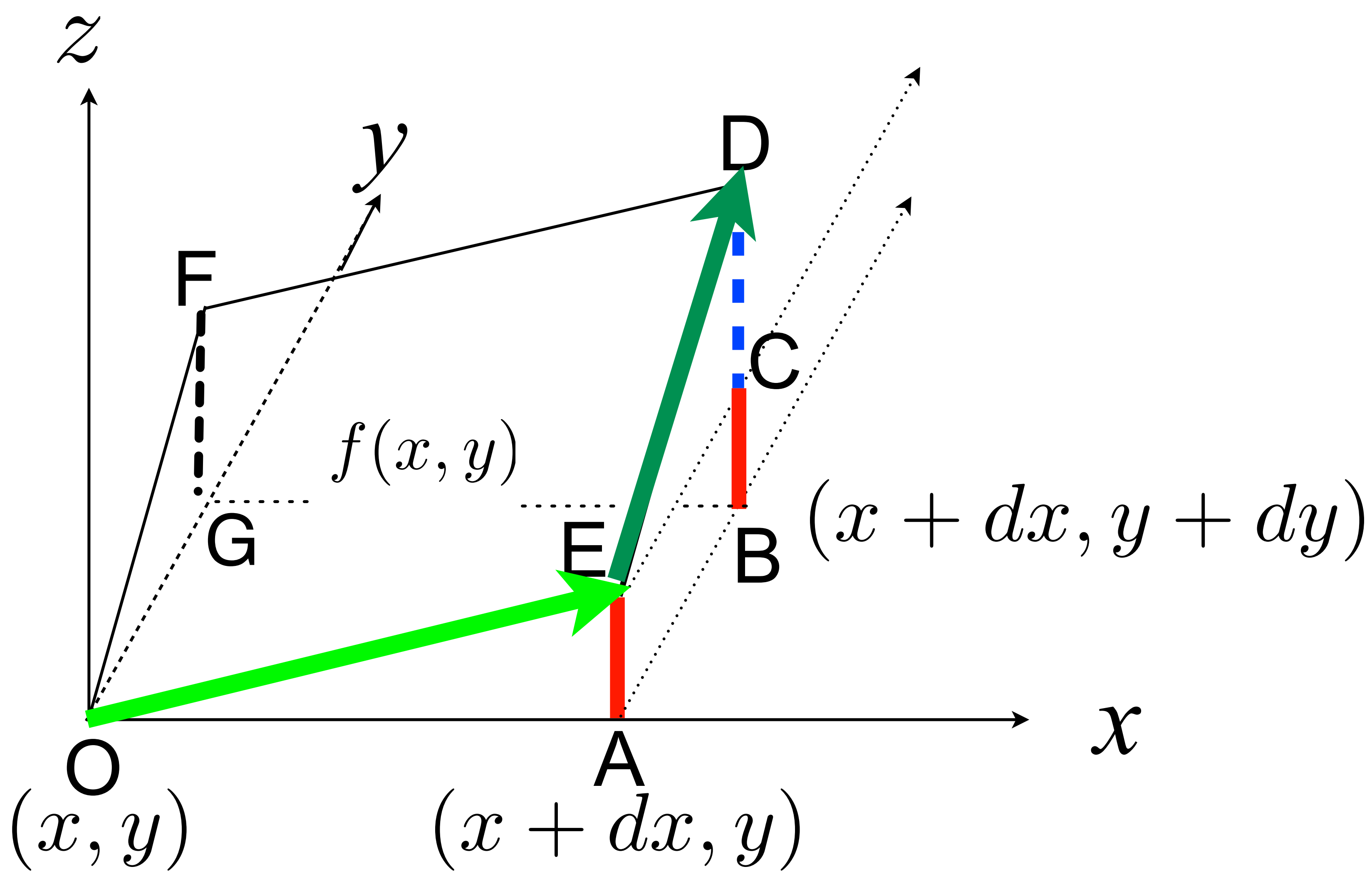
その１(緑ルート）

$$
\begin{aligned}
df &= f(x+dx, y+dy) - f(x,y) \\
&= \underline{[f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y)]} + [f(x+dx, y) - f(x,y)]
\end{aligned}
$$

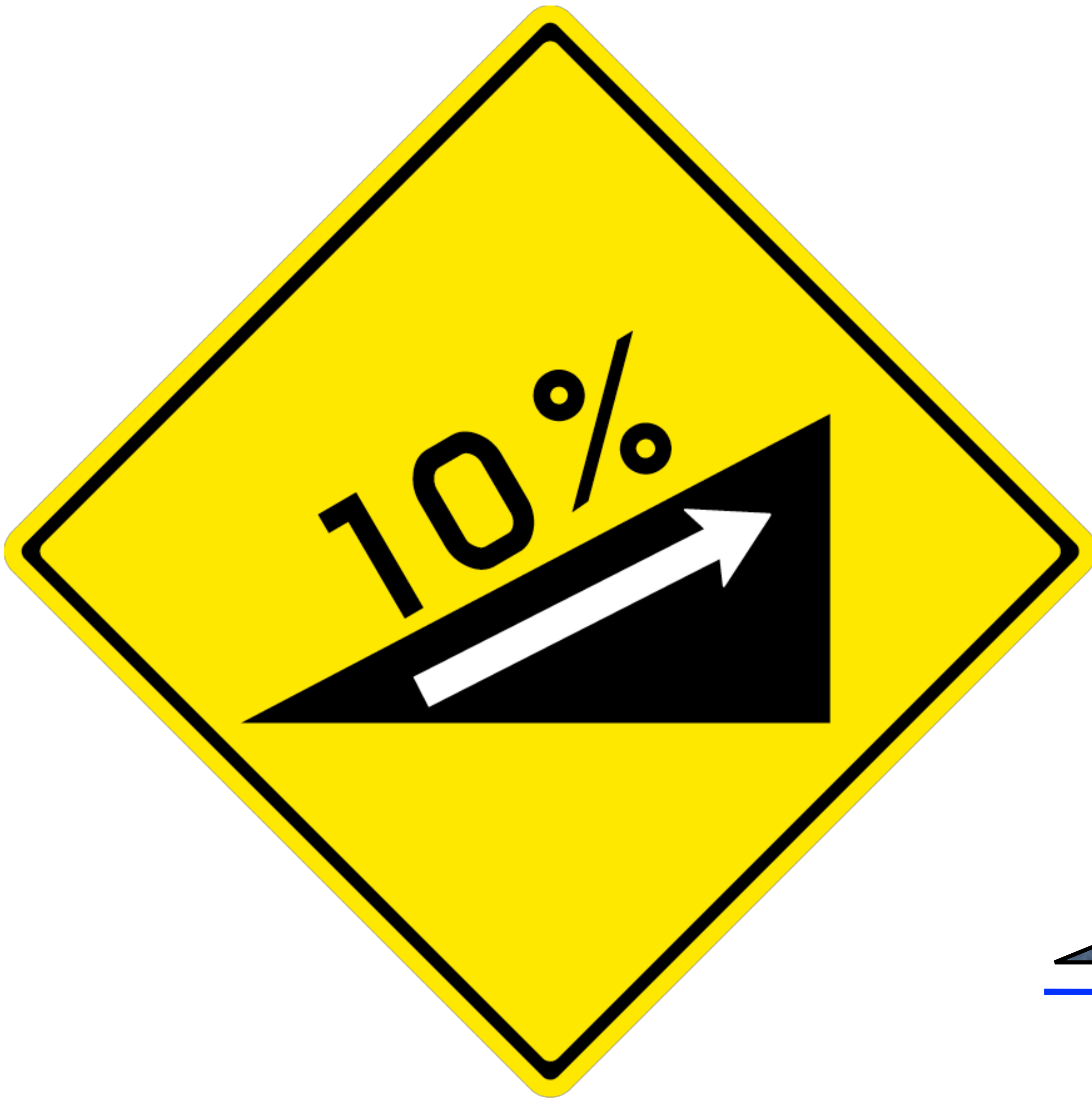


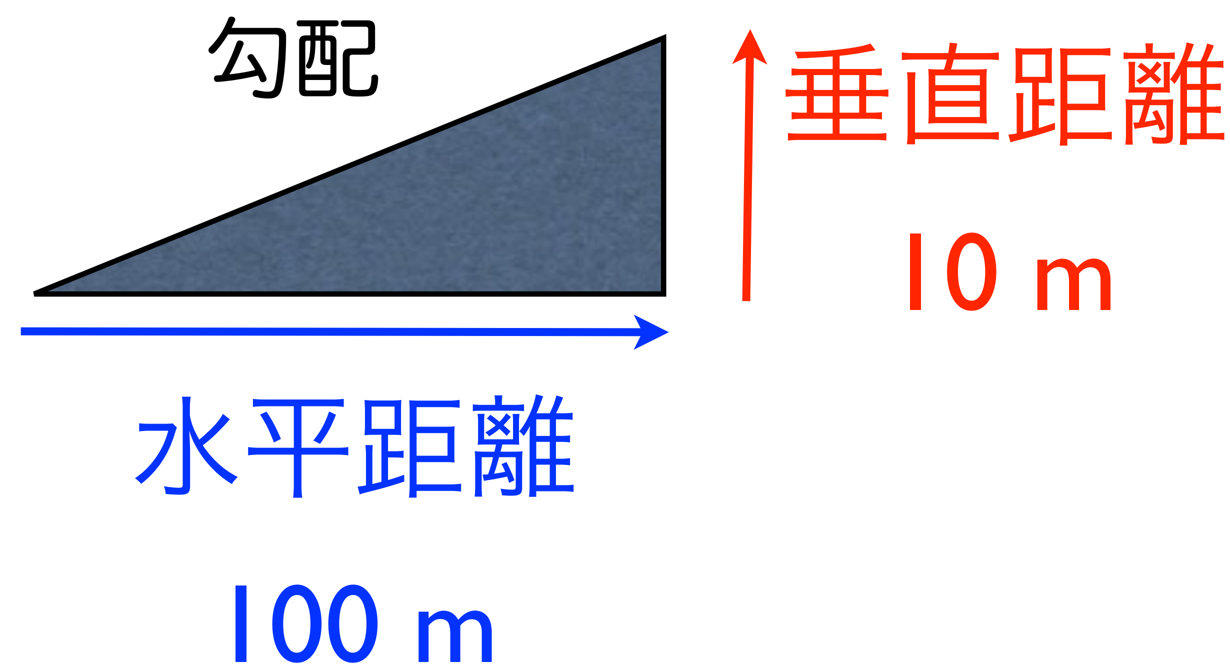
その１(緑ルート）

$$
\begin{aligned}
df &= f(x+dx, y+dy) - f(x,y) \\
&= \underline{[f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y)]} + \underline{[f(x+dx, y) - f(x,y)]}
\end{aligned}
$$

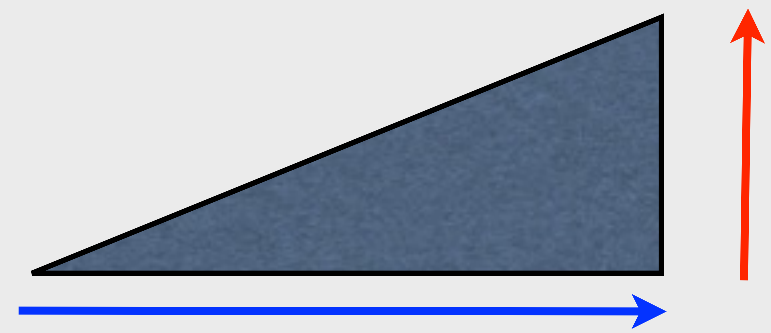


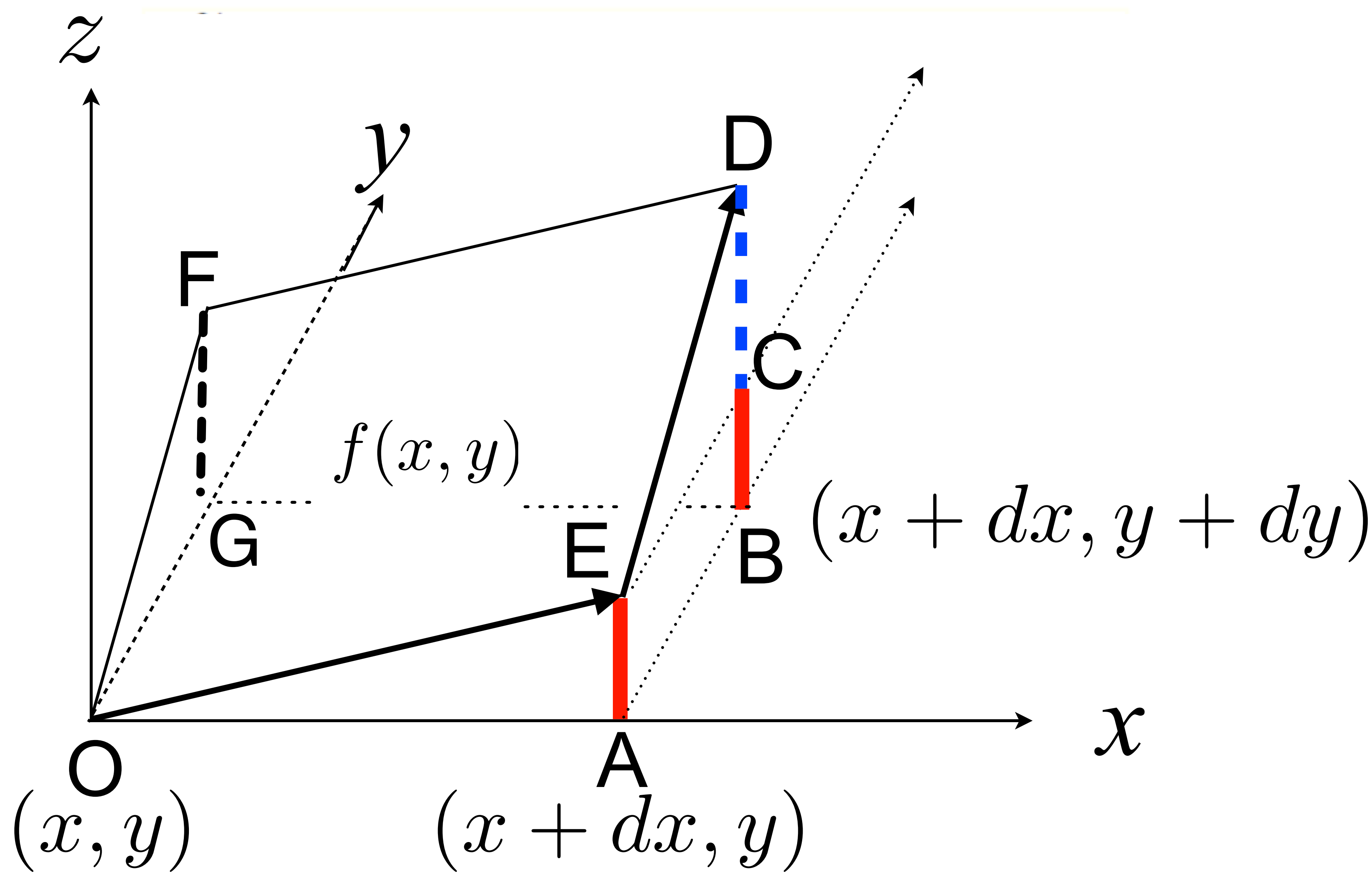
道路勾配［%］ ＝ １００ x 垂直距離［m］／水平距離［m］





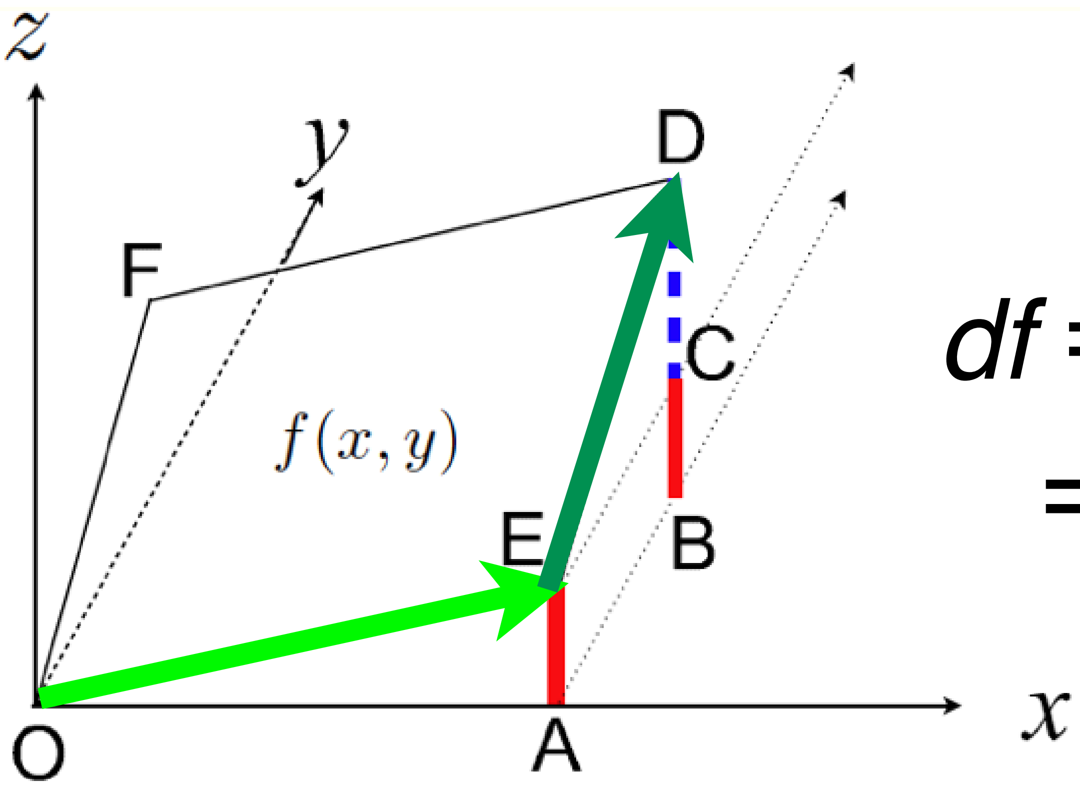
高さ＝ 勾配×距離





df = |BD| = |BC| + |CD| = |AE| + |CD|

= slope($\overrightarrow{\mathrm{OE}}$)|OA| + slope($\overrightarrow{\mathrm{ED}}$)|EC|



df = |BD| = |BC| + |CD| = |AE| + |CD|

= slope($\overrightarrow{OE}$)|OA| + slope($\overrightarrow{ED}$)|EC|

$$g(x+dx) \simeq g(x) + g' dx$$

$$\begin{aligned}
df &= \underline{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx} + \underline{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+dx} dy} \\
&\simeq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y dx \right\} dy \\
&= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y dxdy \\
&= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f_y}{\partial x}\right)_y dxdy
\end{aligned}$$

$$g'(x) = \frac{dg(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{g(x + dx) - g(x)}{dx}$$

$$g'(x)dx \simeq g(x + dx) - g(x)$$

$$g(x + dx) \simeq g(x) + g'(x)dx$$

$$g'(x) = \lim_{\mathrm{d}x \to 0} \frac{g(x+\mathrm{d}x) - g(x)}{\mathrm{d}x} \;\mapsto\; g(x+\mathrm{d}x) \simeq g(x) + g'(x)\mathrm{d}x$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+\mathrm{d}x} \;\mapsto\; g(x+\mathrm{d}x)$$

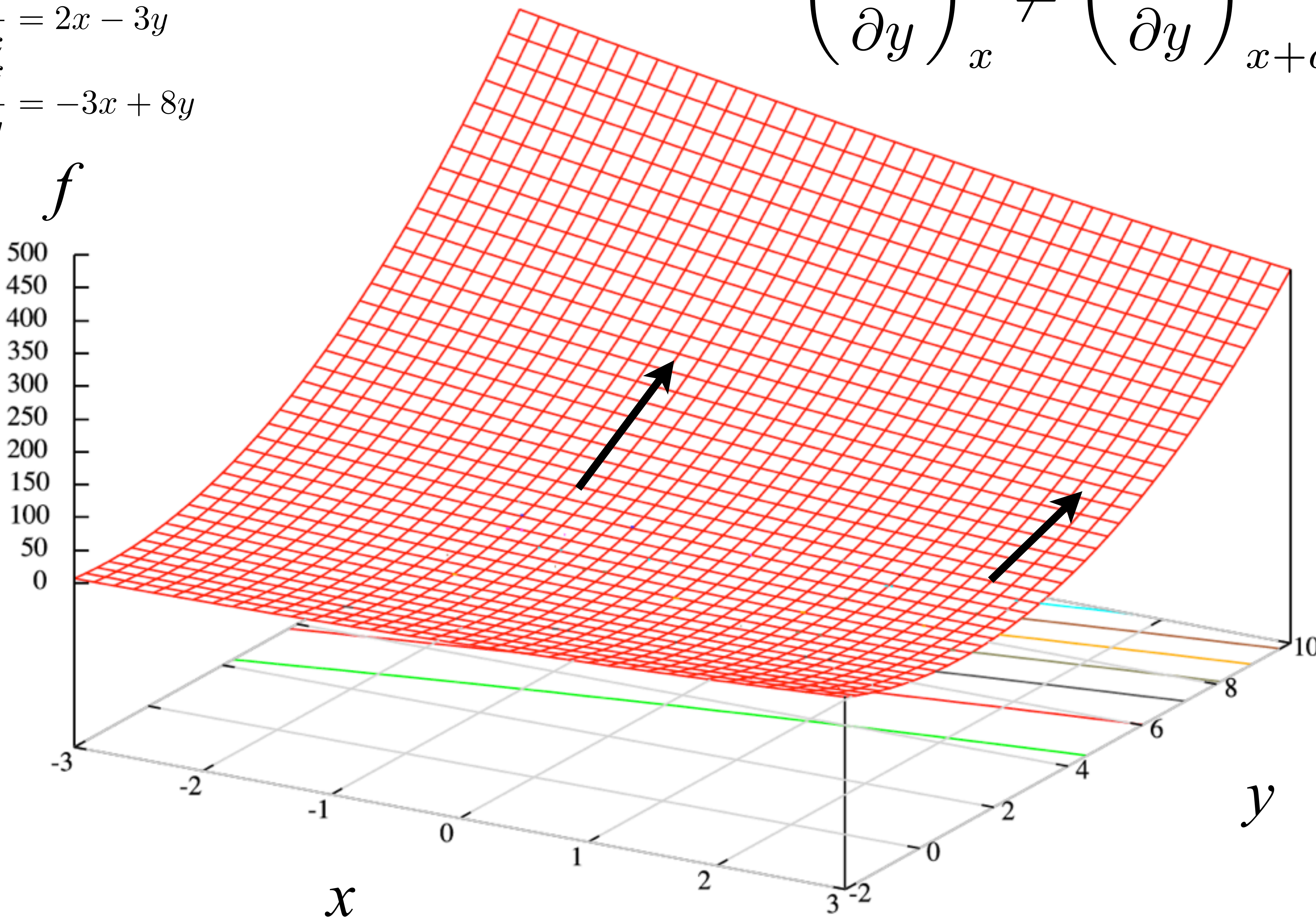
$$\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+\mathrm{d}x}}_{=\; g(x+\mathrm{d}x)} \simeq \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x}}_{=\; g(x)} + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x}\right]_{y}}_{=\; g'(x)} \mathrm{d}x$$

$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+dx}$$

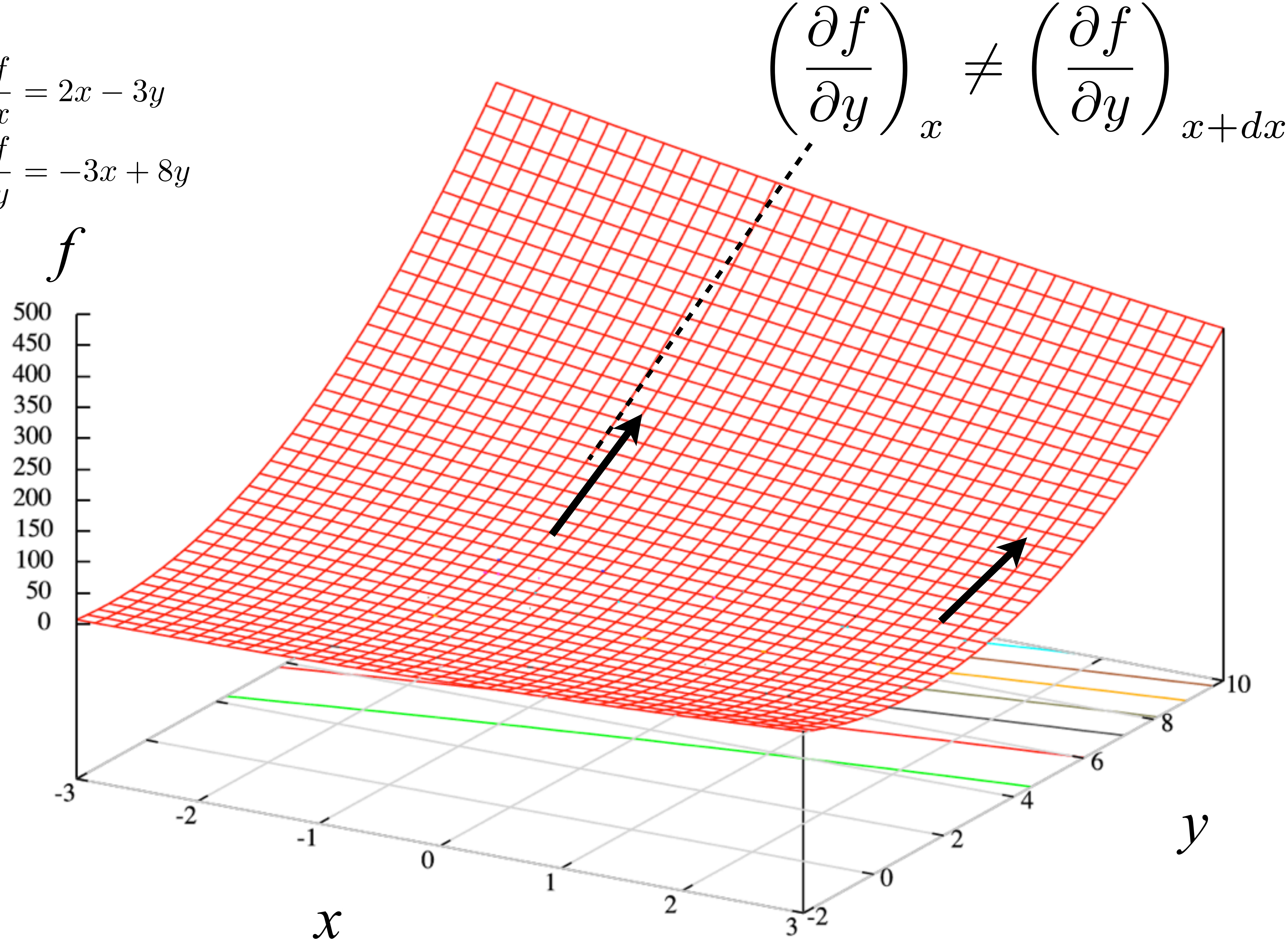
$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$



$f(x, y) = x^2 - 3xy + 4y^2$

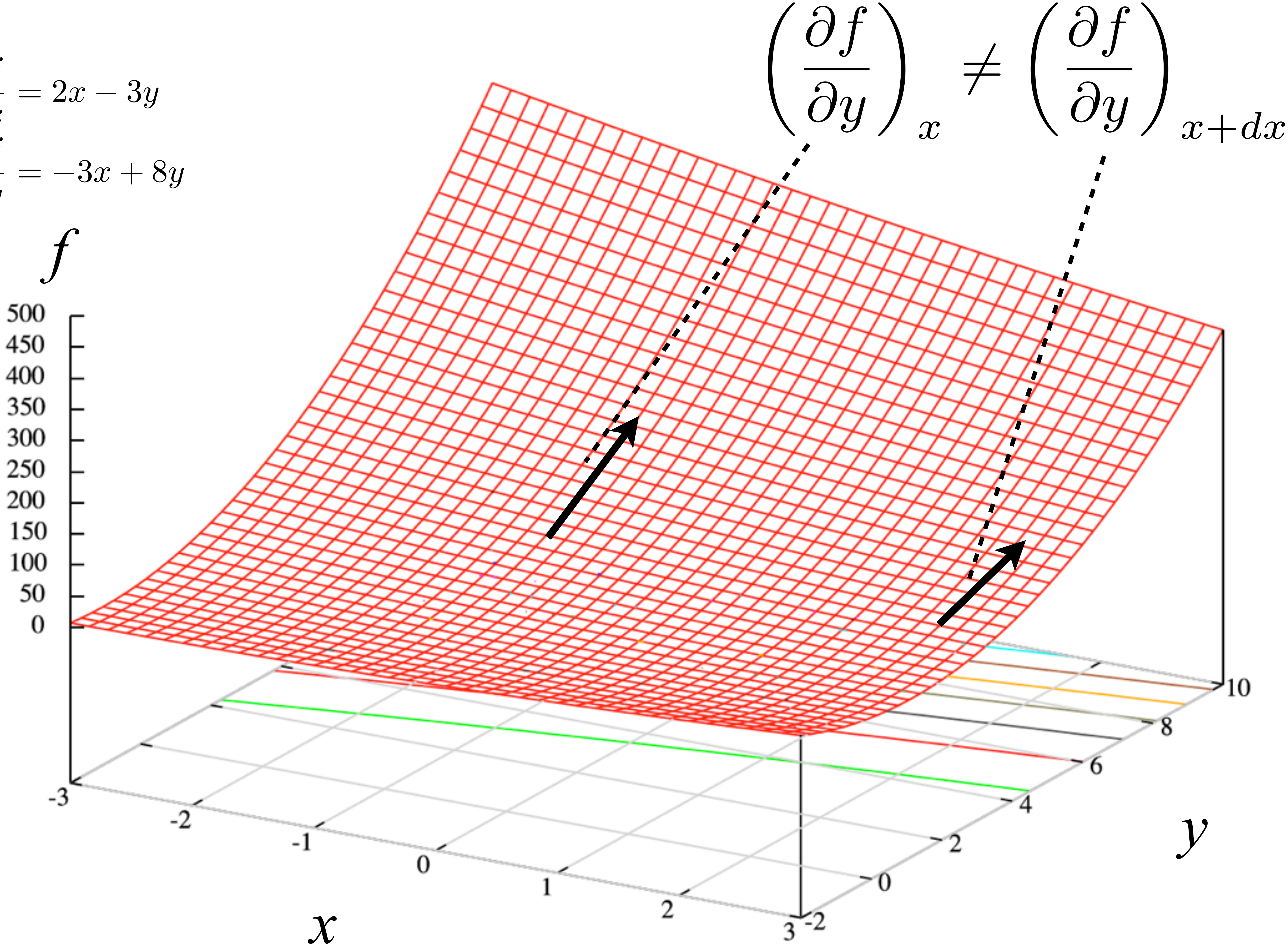
$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$
$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$



$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

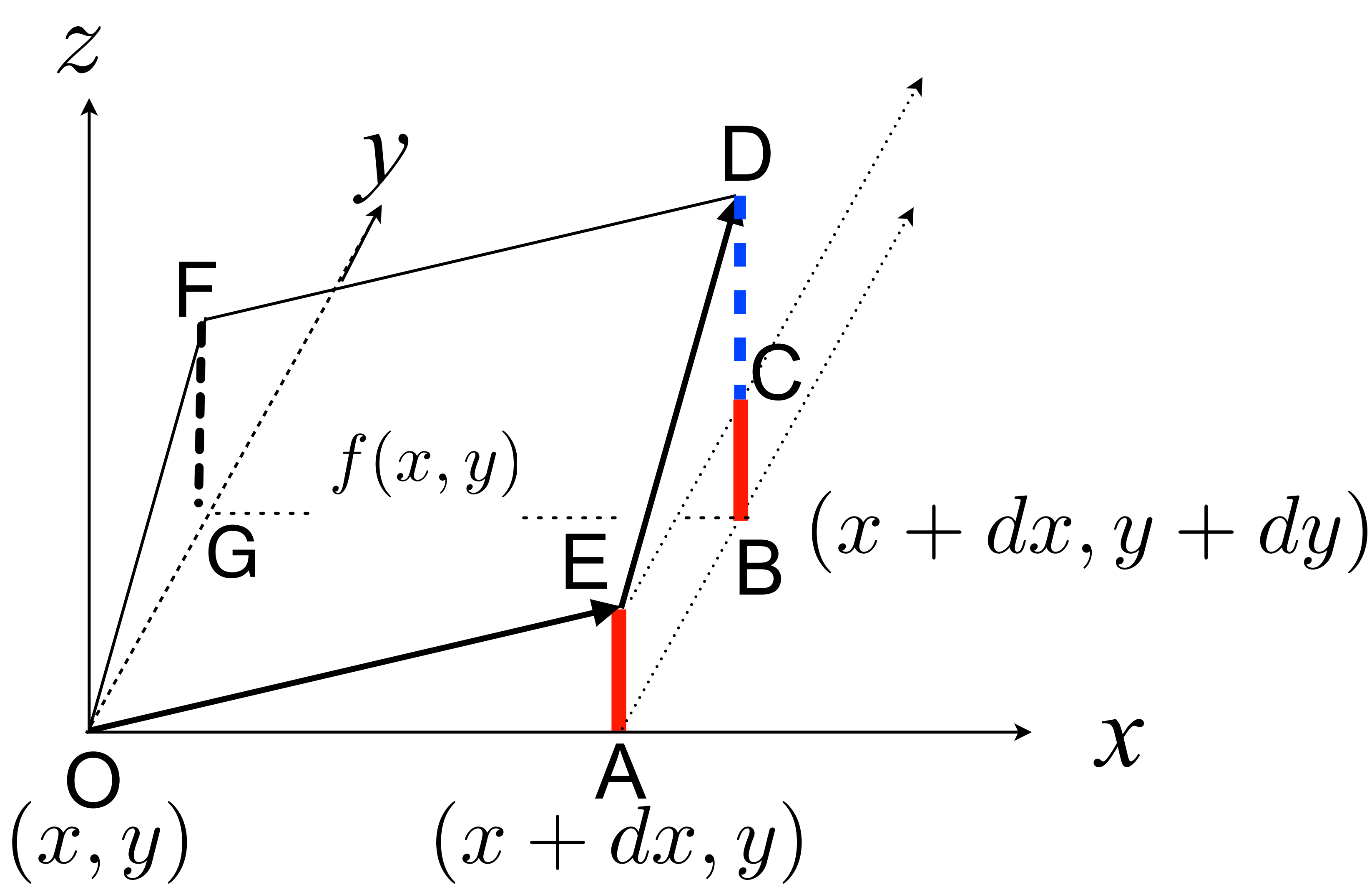
$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$



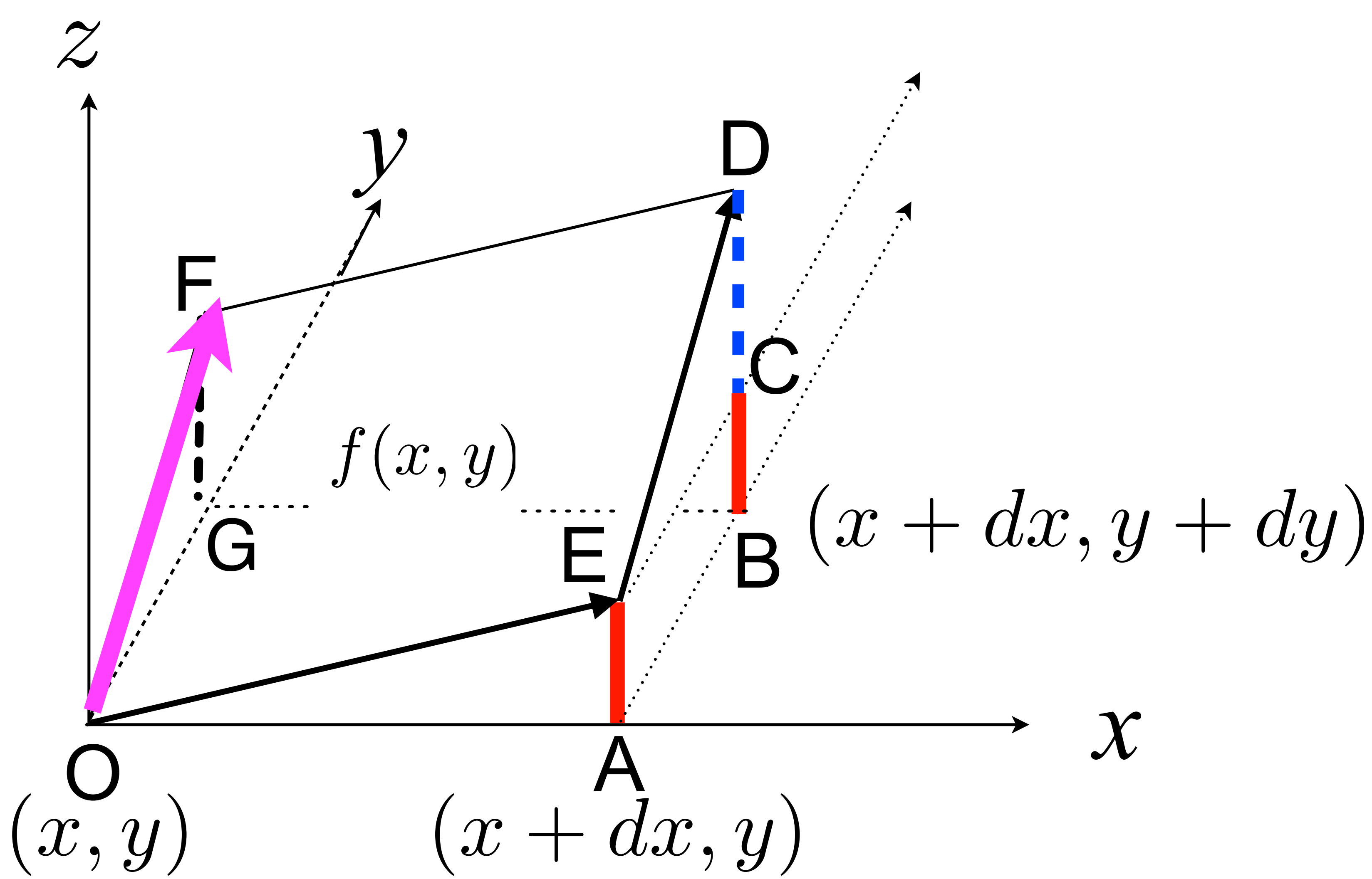
その２(ピンクルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= [f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy)] + [f(x, y+dy) - f(x,y)]$$



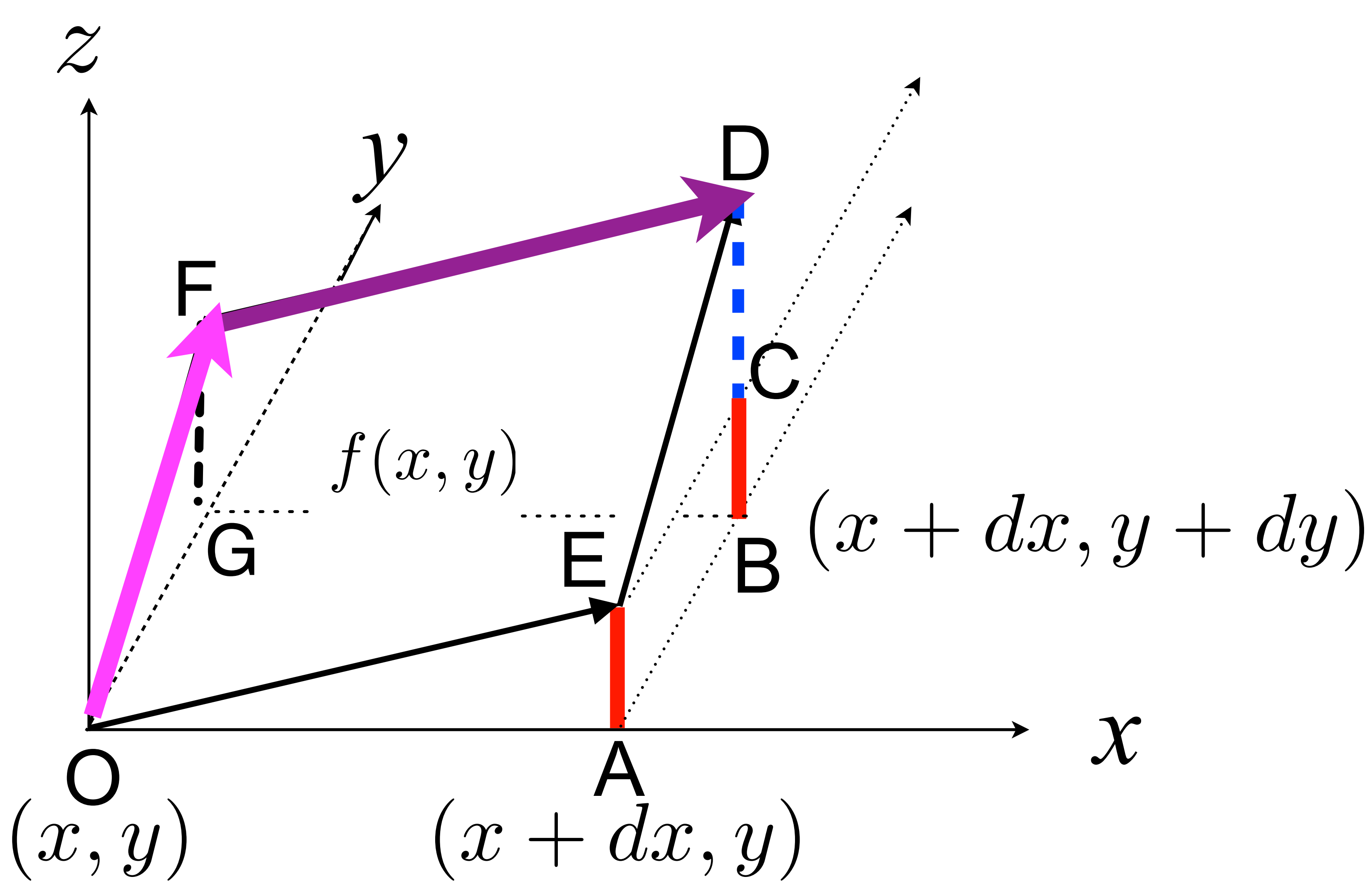
その２(ピンクルート)

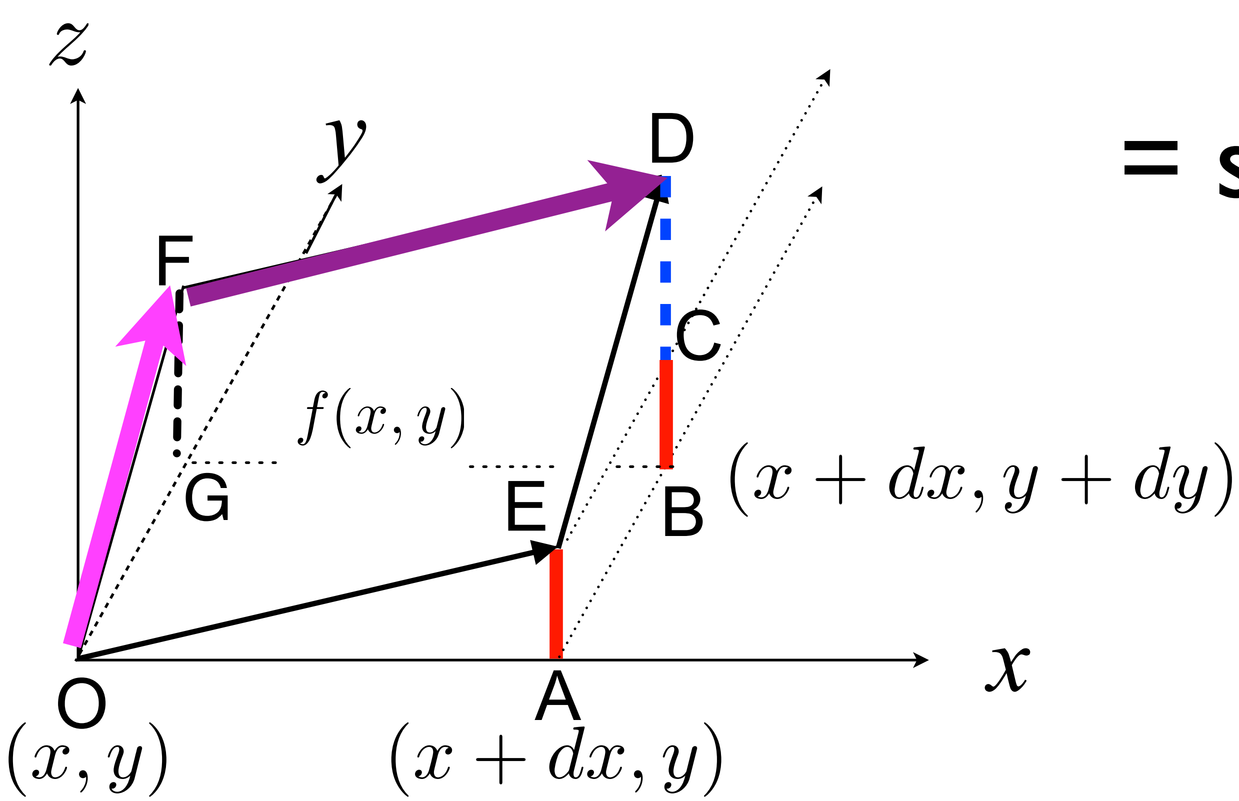
$$
\begin{aligned}
df &= f(x+dx, y+dy) - f(x,y) \\
&= [f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy)] + \underline{[f(x, y+dy) - f(x,y)]}
\end{aligned}
$$



その２(ピンクルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x, y)$$
$$= \underline{[f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy)]} + \underline{[f(x, y+dy) - f(x, y)]}$$





df

= slope(OF)|AB| + slope(FD)|OA|

$$h(y+dy) \simeq h(y) + h'(y)dy$$

$$\begin{aligned}
df &= \underline{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy} + \underline{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy} dx} \\
&\simeq \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x dy\right\} dx \\
&= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x dxdy \\
&= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f_x}{\partial y}\right)_x dxdy
\end{aligned}$$

$$h'(y) = \frac{dh(y)}{dy} = \lim_{dy \to 0} \frac{h(y+dy) - h(y)}{dy}$$

$$h'(x)dy \simeq h(y+dy) - h(y)$$

$$h(y+dy) \simeq h(y) + h'(y)dy$$

$$h'(y) = \lim_{\mathrm{d}y \to 0} \frac{h(y + \mathrm{d}y) - h(y)}{\mathrm{d}y} \;\mapsto\; h(y + \mathrm{d}y) \simeq h(y) + h'(y)\mathrm{d}y$$

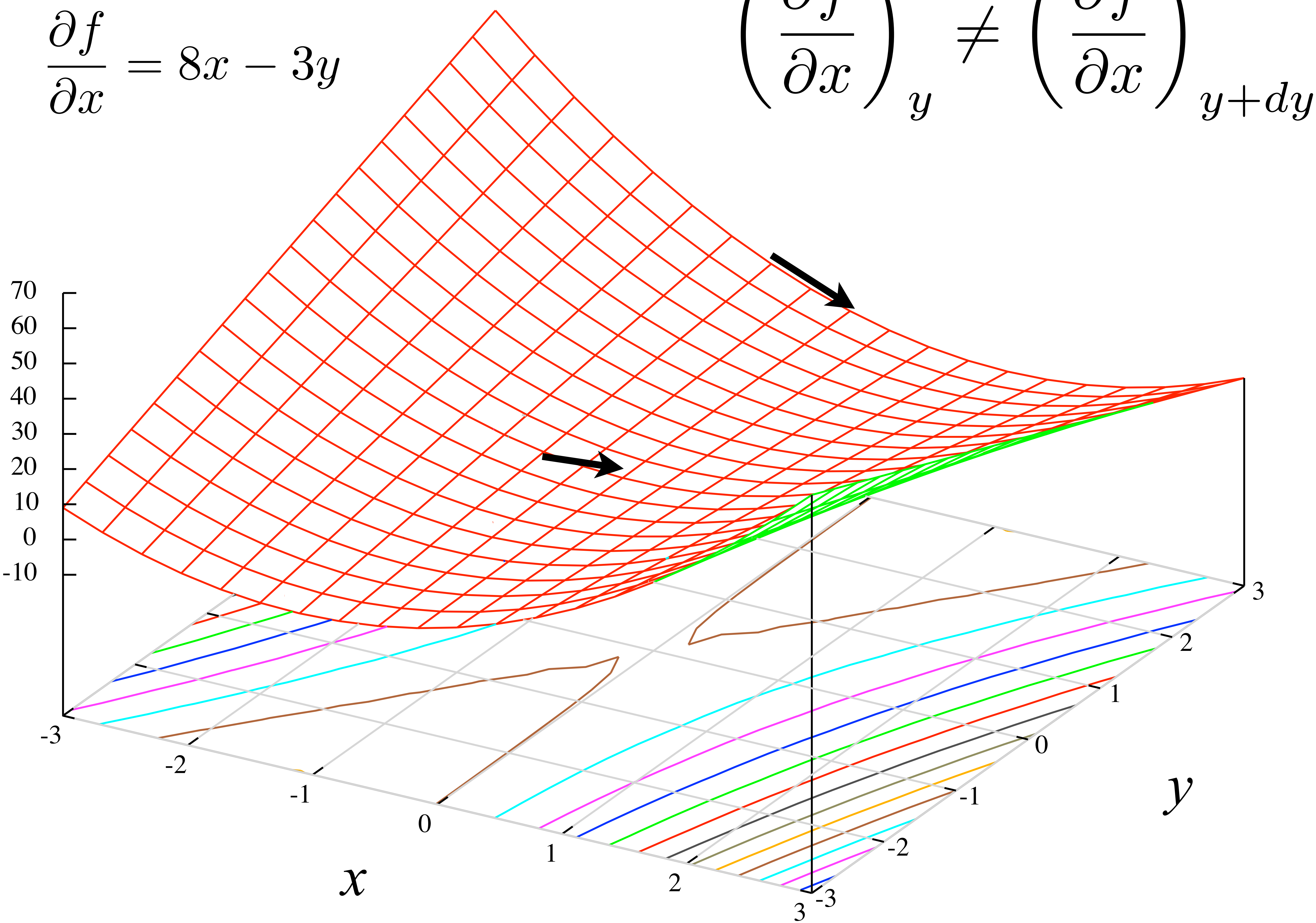
$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+\mathrm{d}y} \;\mapsto\; h(y + \mathrm{d}y)$$

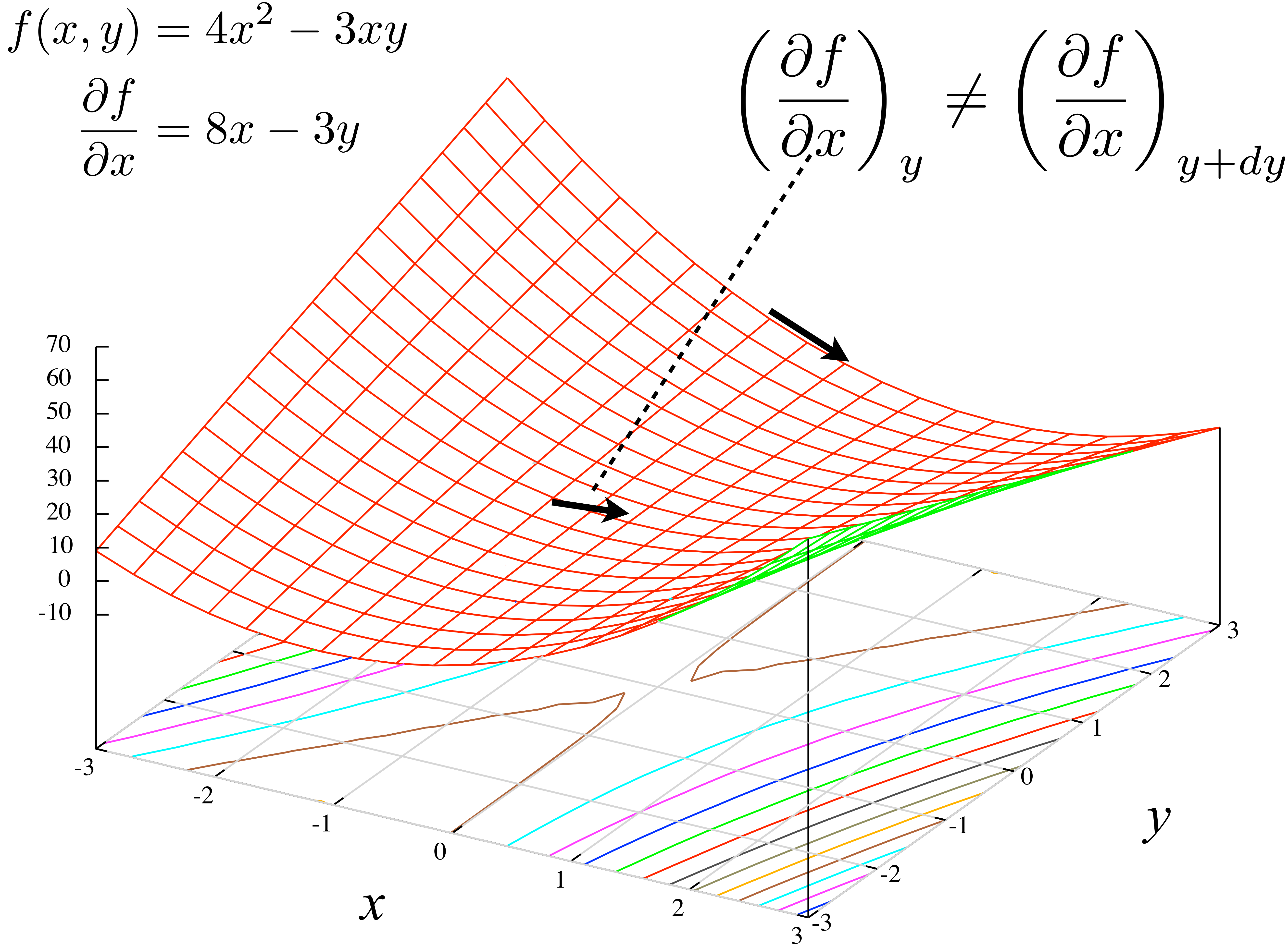
$$\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+\mathrm{d}y}}_{=\ h(y+\mathrm{d}y)} \simeq \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y}}_{=\ h(y)} + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y}\right]_{x}}_{=\ h'(y)} \mathrm{d}y$$

$$f(x,y) = 4x^2 - 3xy$$

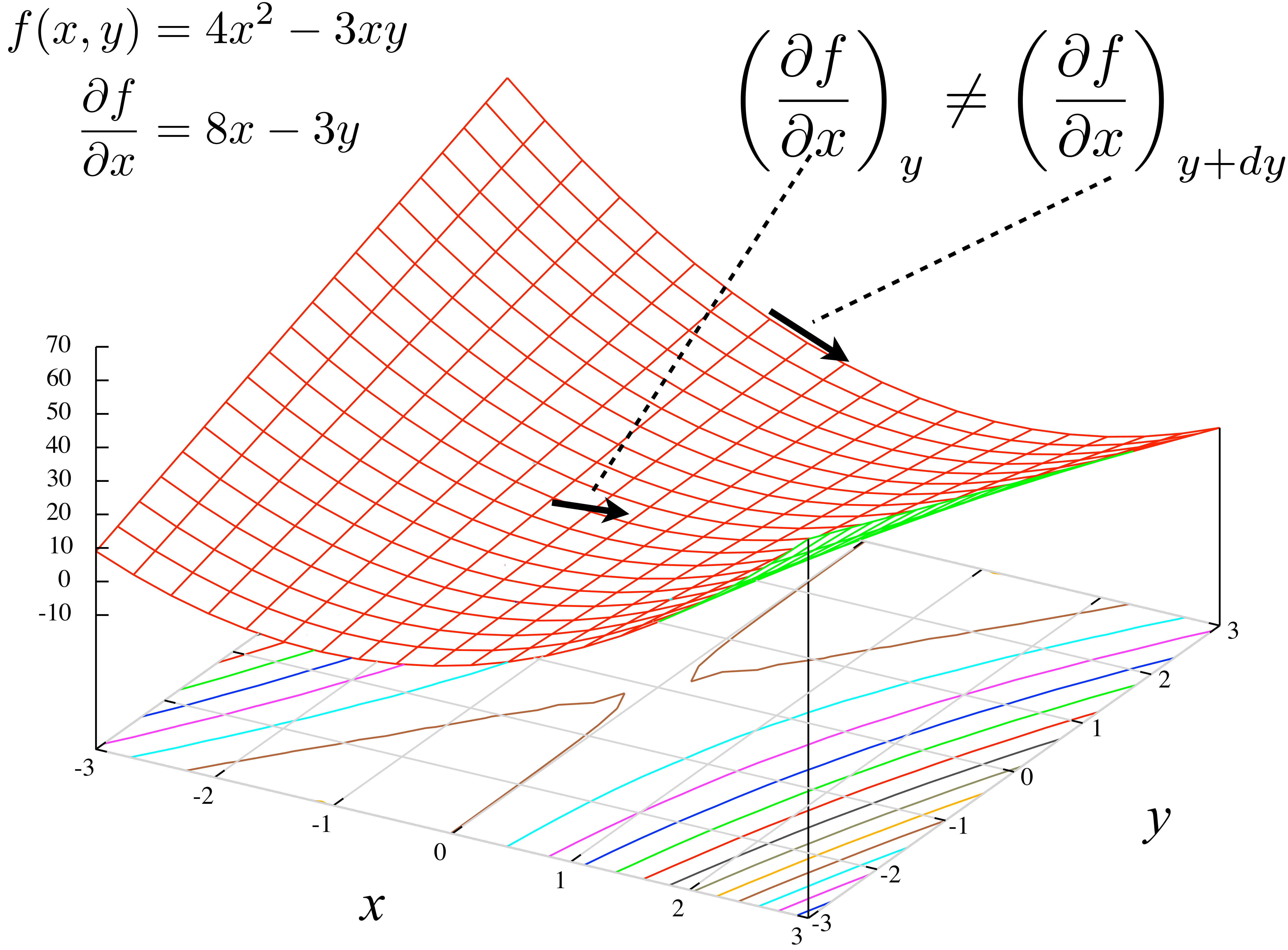
$$\frac{\partial f}{\partial x} = 8x - 3y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy}$$





$f(x,y) = 4x^2 - 3xy$
$\frac{\partial f}{\partial x} = 8x - 3y$
$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy}$
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
x
-3
-2
-1
0
1
2
3
y
3
2
1
0
-1
-2
-3



$f(x,y) = 4x^2 - 3xy$
$\frac{\partial f}{\partial x} = 8x - 3y$
$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy}$
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-3
-2
-1
0
1
2
3
x
y

同じ $df(x,y)$ を与えるには，２つの交差微分が等しい

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f_y}{\partial x}\right)_y$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

完全微分という

内部圧　$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

（理想気体では）ゼロであることを実験で示した。数式で示そう。

Uは，$U(S,V)$の関数として（第一法則）

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$S=S(V,T)$としてTを一定に保ったまま両辺をdVで割ると

$$\begin{aligned}\pi_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1} \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\end{aligned}$$

内部圧 $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

（理想気体では）ゼロであることを実験で示した。数式で示そう。

Uは，$U(S,V)$の関数として（第一法則）

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$S=S(V,T)$としてTを一定に保ったまま両辺をdVで割ると

$$\begin{aligned}\pi_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1} \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\end{aligned}$$

内部圧

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

（理想気体では）ゼロであることを実験で示した。数式で示そう。

Uは，$U(S,V)$の関数として（第一法則）

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$S = S(V,T)$としてTを一定に保ったまま両辺をdVで割ると

$$\begin{aligned}\pi_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1} \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\end{aligned}$$

$$u = u(x, y)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy$$

$$y = y(x, z)$$

zを一定にして，dxで割る

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z}_{=1} + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$
\begin{aligned}
dA &= -SdT - PdV \\
-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V
\end{aligned}
$$

Maxwellの関係式

内部圧

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$
\boxed{
\begin{aligned}
\pi_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\
&= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P
\end{aligned}
}
$$

理想気体の時

$$
\begin{aligned}
PV &= nRT \\
\pi_T &= T\frac{nR}{V} - P = 0
\end{aligned}
$$

別解マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）より

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

について求めたいので，内部エネルギーUを体積Vと温度Tの関数$U(V, T)$だとする。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (*)$$

同じくエントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

別解 **マッカリー 化学数学**（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）より

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

について求めたいので，内部エネルギーUを体積Vと温度Tの関数$U(V, T)$だとする。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \text{(*)}$$

同じくエントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

別解マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）より

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

について求めたいので，内部エネルギーUを体積Vと

温度Tの関数$U(V, T)$だとする。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \textbf{(*)}$$

同じくエントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

第一法則より$\mathrm{d}U$は

$$dU = TdS - PdV$$

これに$\mathrm{d}S$を代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

第一法則より$\mathrm{d}U$は

$$dU = TdS - PdV$$

これに$\mathrm{d}S$を代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

第一法則よりdUは

$$dU = TdS - PdV$$

これにdSを代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

第一法則より$\mathrm{d}U$は

$dU = TdS - PdV$ これに$\mathrm{d}S$を代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P,T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$dH = TdS + VdP$　　これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P, T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dH = TdS + VdP$$

これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P, T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dH = TdS + VdP$$

これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P, T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dH = TdS + VdP$$

これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

$$dG = V\,dP - S\,dT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \\
&= -T\frac{nR}{P} + V = -V + V = 0, \quad \text{(ideal gas)}
\end{aligned}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dG = V\,dP - S\,dT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \\ &= -T\frac{nR}{P} + V = -V + V = 0, \quad \text{(ideal gas)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{C_P}{T}\end{aligned}$$

さらにややこしい関係式を導く

エントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\frac{C_V}{T}} dT$$

体積Vを温度TとPの関数とする

$$\begin{aligned}
dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\
dS &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + \frac{C_V}{T} dT \\
&= \left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP
\end{aligned}$$

$$dS = \left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\frac{C_P}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}_{=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dP$$

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

理想気体にあてはめると

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= T\frac{nR}{V}\frac{nR}{P} = T\frac{(nR)^2}{nRT} = nR \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nR}{V}\frac{P}{nR}\frac{-nRT}{P^2} = -\frac{nRT}{PV} = -1$$

状態関数
と
完全微分

状態関数：経路によらず２つの状態間の差で決まる。

例：内部エネルギー

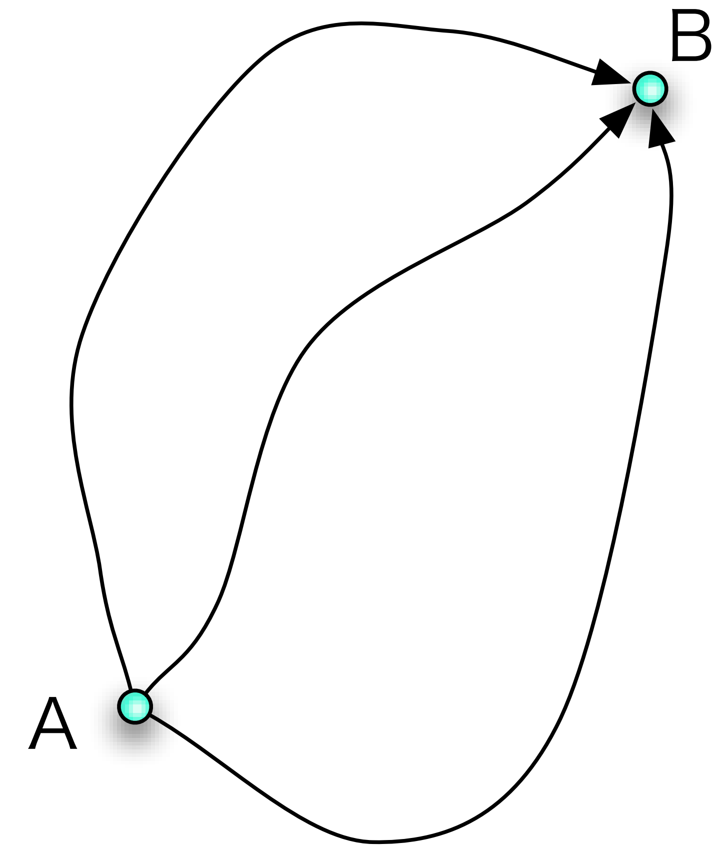
経路による場合

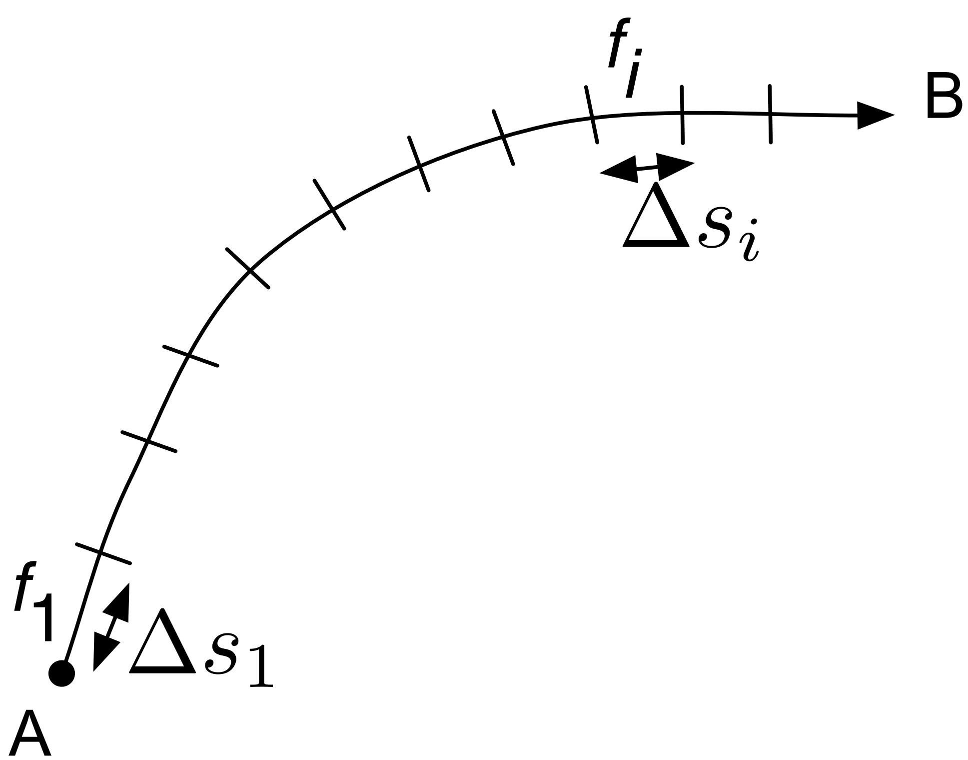
例：熱，　仕事

線積分 line integral

$$\int_C f(x,y)ds = \lim_{\Delta s_i \to 0} \sum_i f_i \Delta s_i$$

$$f_i = f(x_i, y_i)$$





曲線を微小な弧に分割して,
それぞれの長さを, $\Delta s_1, \Delta s_2, \ldots \Delta s_i, \ldots$
とする。

ここは高度なのでskipしていい

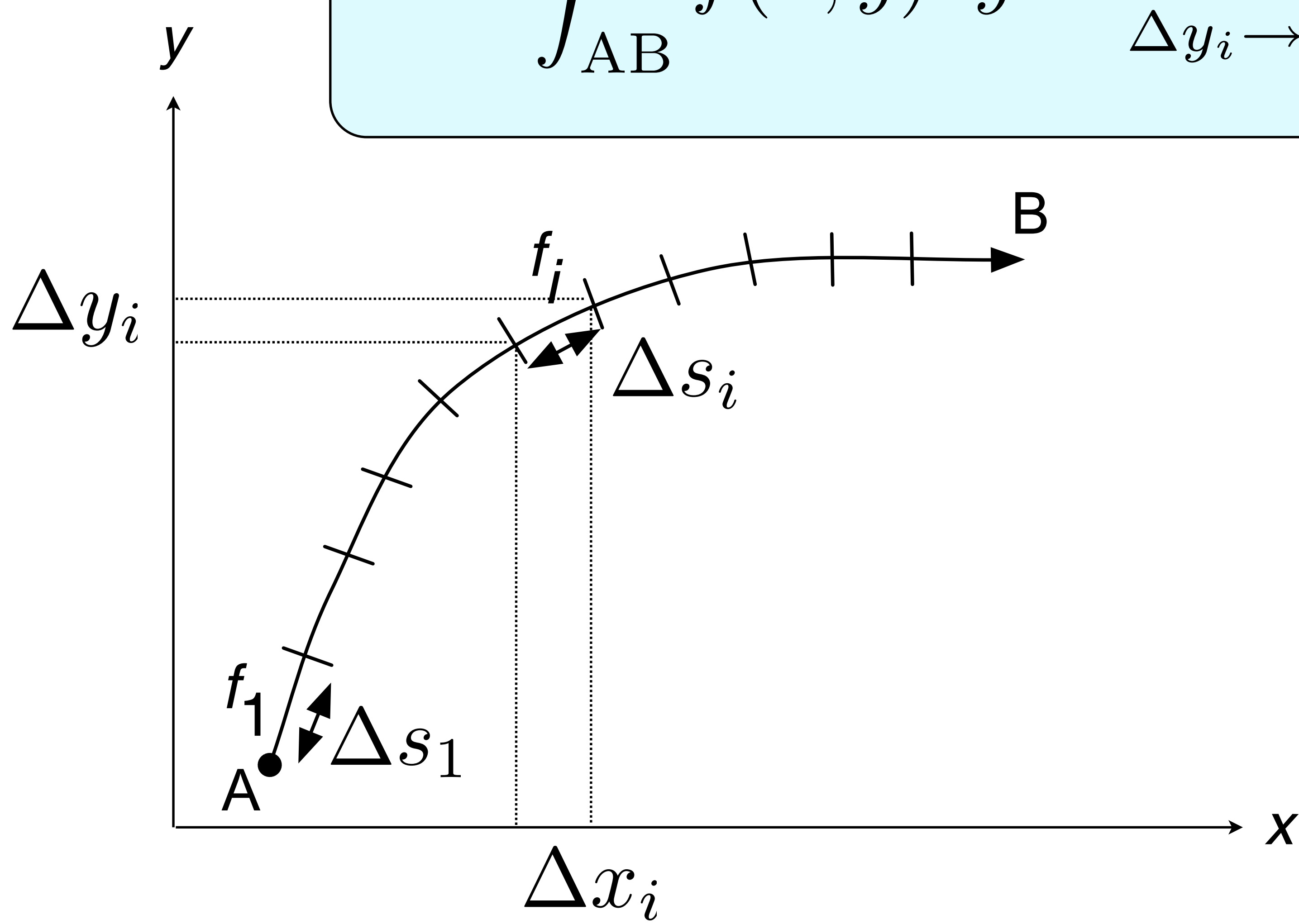
線積分 line integral

今, Δs_i のx軸, y軸への射影を$\Delta x_i, \Delta y_i$ とする。x軸と Δs_i のなす角をαとすると,

$$\Delta x_i = \cos\alpha \Delta s_i, \Delta y_i = \sin\alpha \Delta s_i$$

$$\int_{\mathrm{AB}} f(x,y)dx \equiv \lim_{\Delta x_i \to 0} \sum_i f_i \Delta x_i$$

$$\int_{\mathrm{AB}} f(x,y)dy \equiv \lim_{\Delta y_i \to 0} \sum_i f_i \Delta y_i$$



で, x軸, y軸上への射影の線積分を定義する。

ここは高度なのでskipしていい

完全微分，不完全微分

exact differential, nonexact (imperfect) differential

$$df = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$$

をある点Aから点Bまでx軸，y軸上への射影の線積分をする。

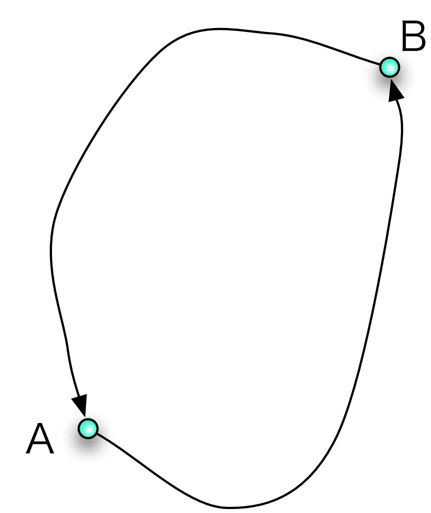
経路は，２次元平面内で自由にとれるが，積分が経路に依らないならば，

経路を任意にとってもとに戻る積分経路（経路が閉曲線）での

線積分はゼロになる。 経路が閉曲線の場合，線積分を

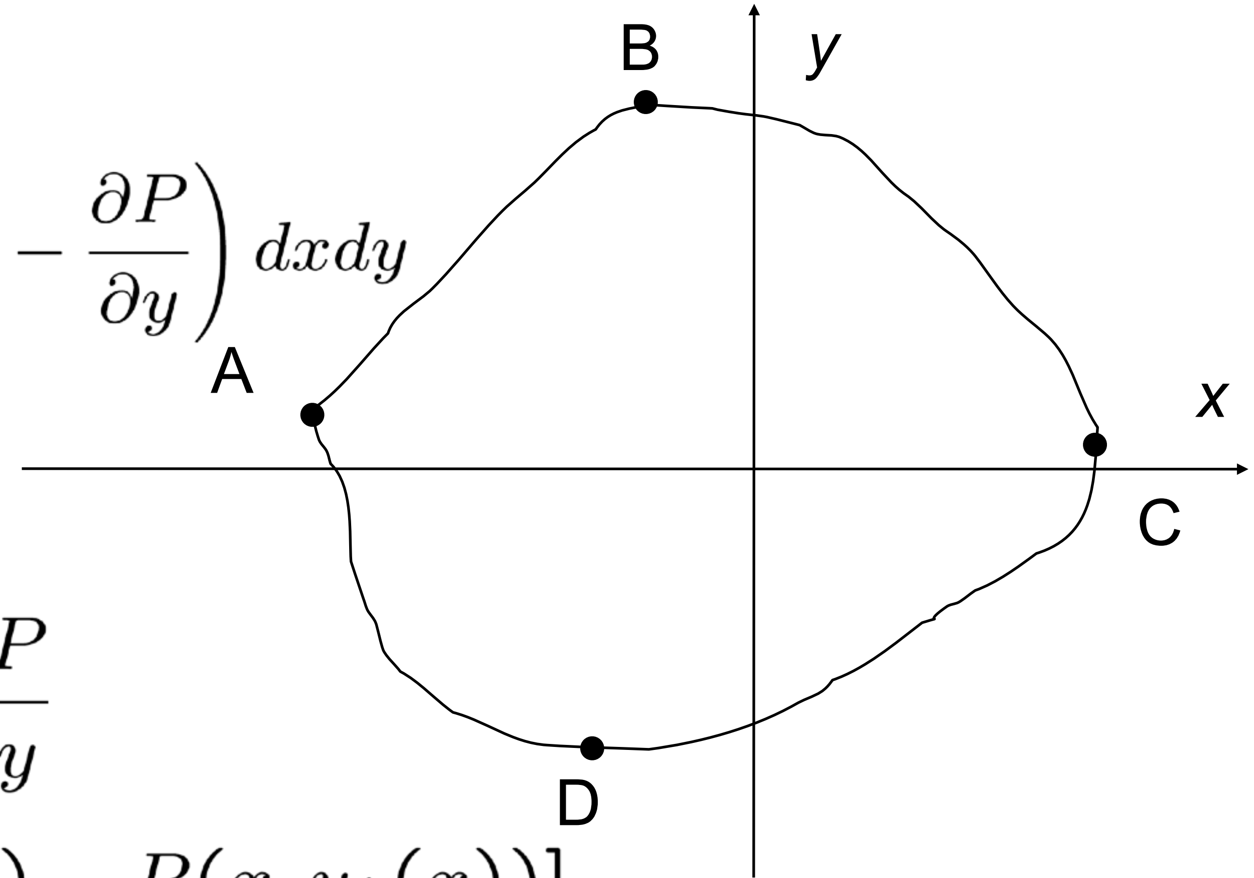
以下のように書く。

$$\oint df$$



Green's Theorem

$$\oint_C [P(x,y)dx + Q(x,y)dy] = \int\int_R \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) dxdy$$



Proof ABC : $y_2(x)$, ADC : $y_1(x)$

$$\int\int \frac{\partial P}{\partial y} dxdy = \int_{x_\mathrm{A}}^{x_\mathrm{C}} dx \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} dy \frac{\partial P}{\partial y}$$

$$= \int_{x_\mathrm{A}}^{x_\mathrm{C}} dx [P(x, y_2(x)) - P(x, y_1(x))]$$

$$= - \oint dxP, \quad (C \text{ is a counterclockwise direction})$$

DAB : $x_2(y)$, DCB : $x_1(y)$

ここは高度なのでskipしていい

$$\int\int \frac{\partial Q}{\partial x} dxdy = \int_{y_\mathrm{D}}^{y_\mathrm{B}} dy \int_{x_2(y)}^{x_1(y)} dx \frac{\partial Q}{\partial x}$$

$$= \int_{y_\mathrm{D}}^{y_\mathrm{B}} dxQ(x_1(y), y) - Q(x_2(y), y)$$

$$= \oint dyQ, \quad (C \text{ is a counterclockwise direction})$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

なら， $\oint df = 0$ となる。

$$\begin{aligned} df &= P(x,y)dx + Q(x,y)dy \\ &= \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy \end{aligned}$$

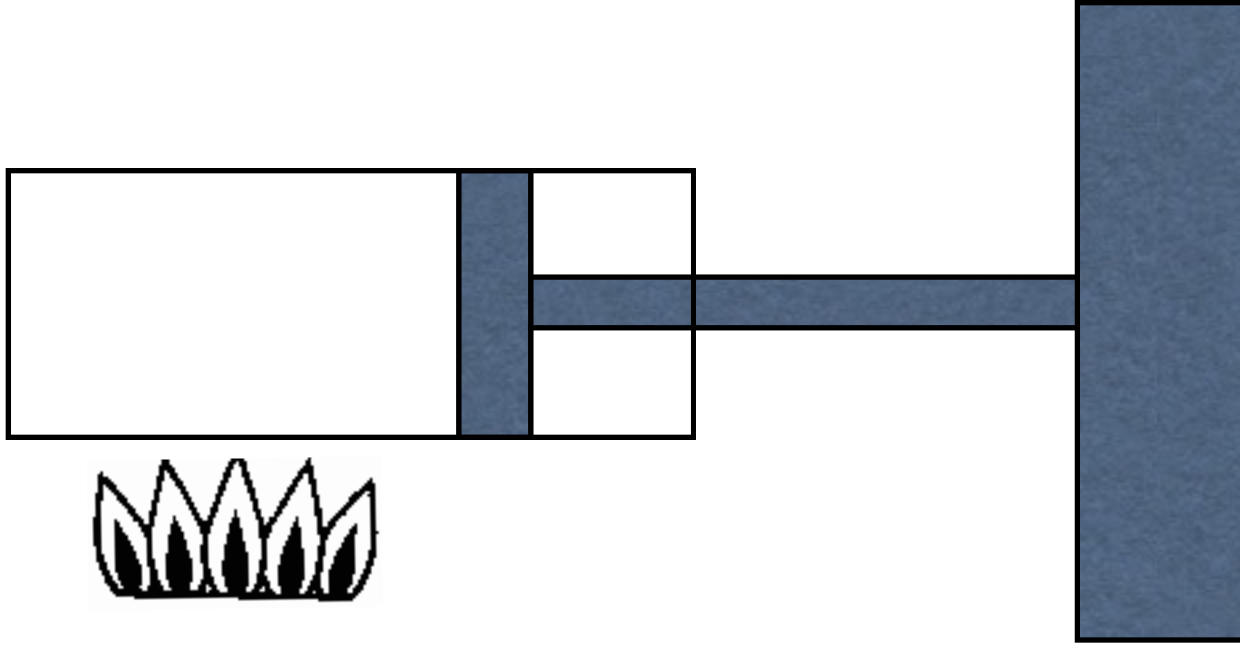
と書けるなら，完全微分が成立する上の式は

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y}}$$

となる。

等容過程

isovolume



$$đW = -PdV = 0$$

$$dU = đQ + đW = đQ$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V = C_V(T)$$

$$(dU)_V = C_V(T)dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT$$

$$(dU)_V = dQ = C_V dT,\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

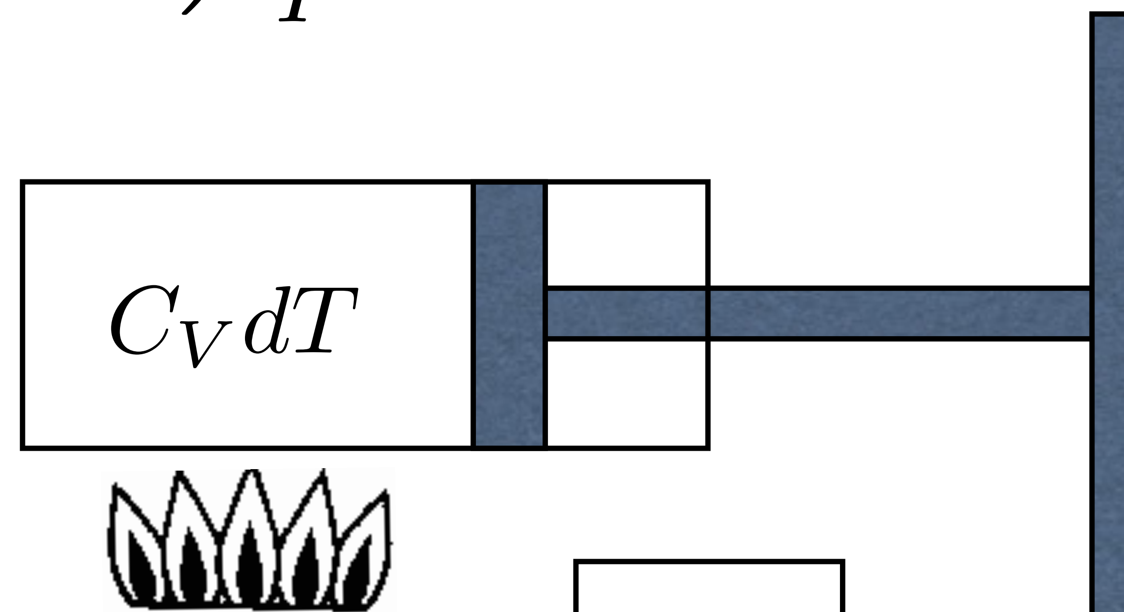
定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT,\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H + PV)}{\partial T}\right)_P$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

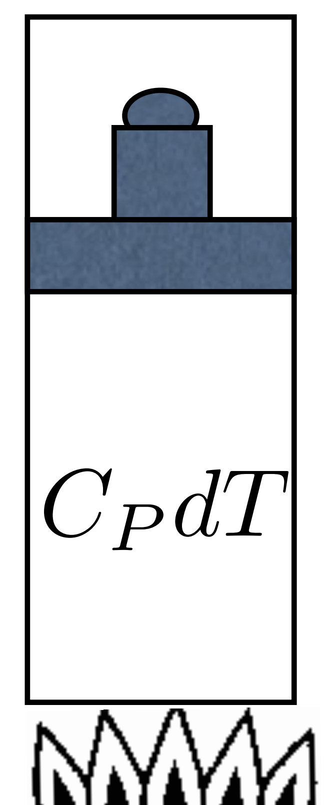


$$PV = nRT,\ V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H+PV)}{\partial T}\right)_P$$

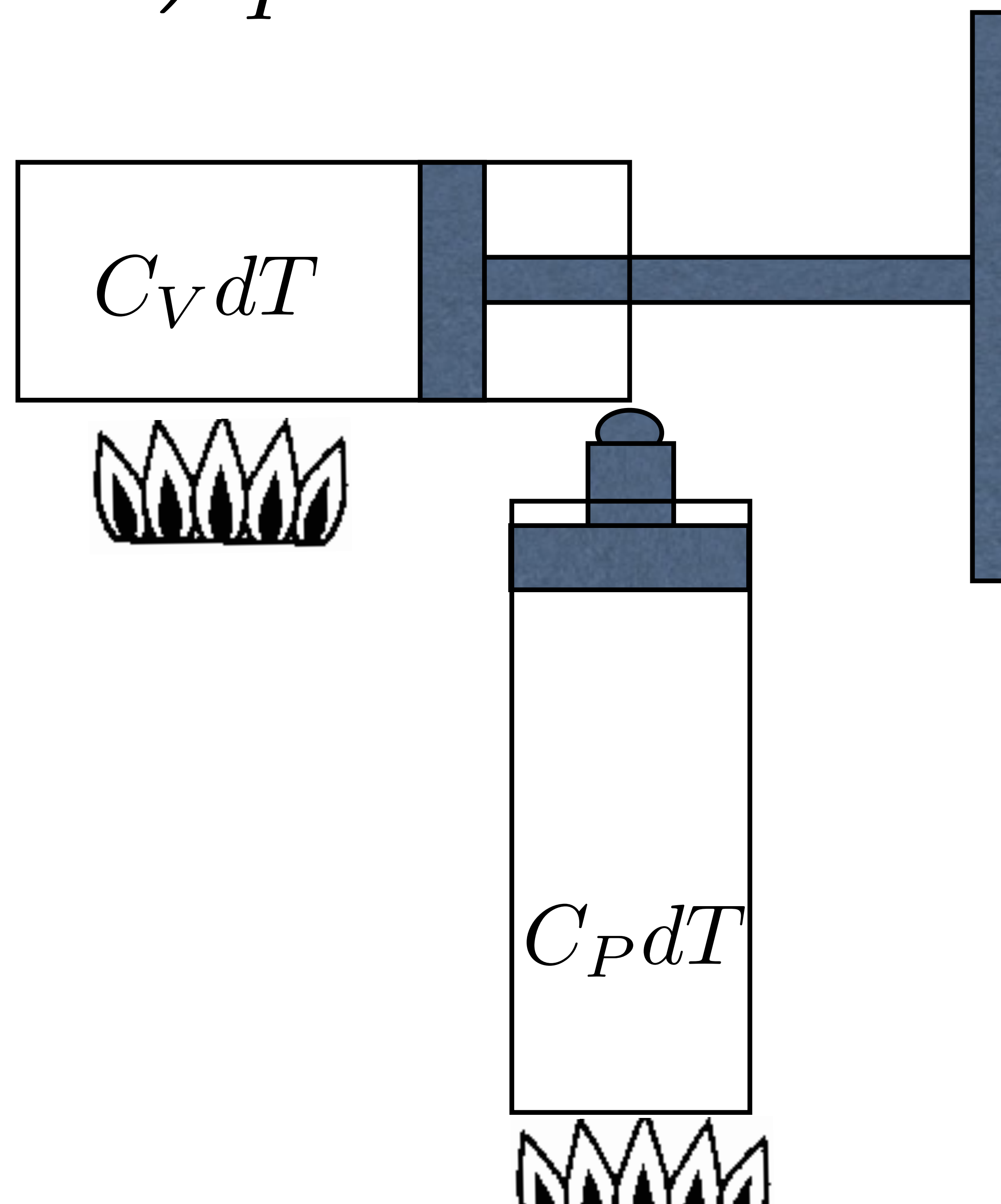
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT, \; V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H+PV)}{\partial T}\right)_P$$

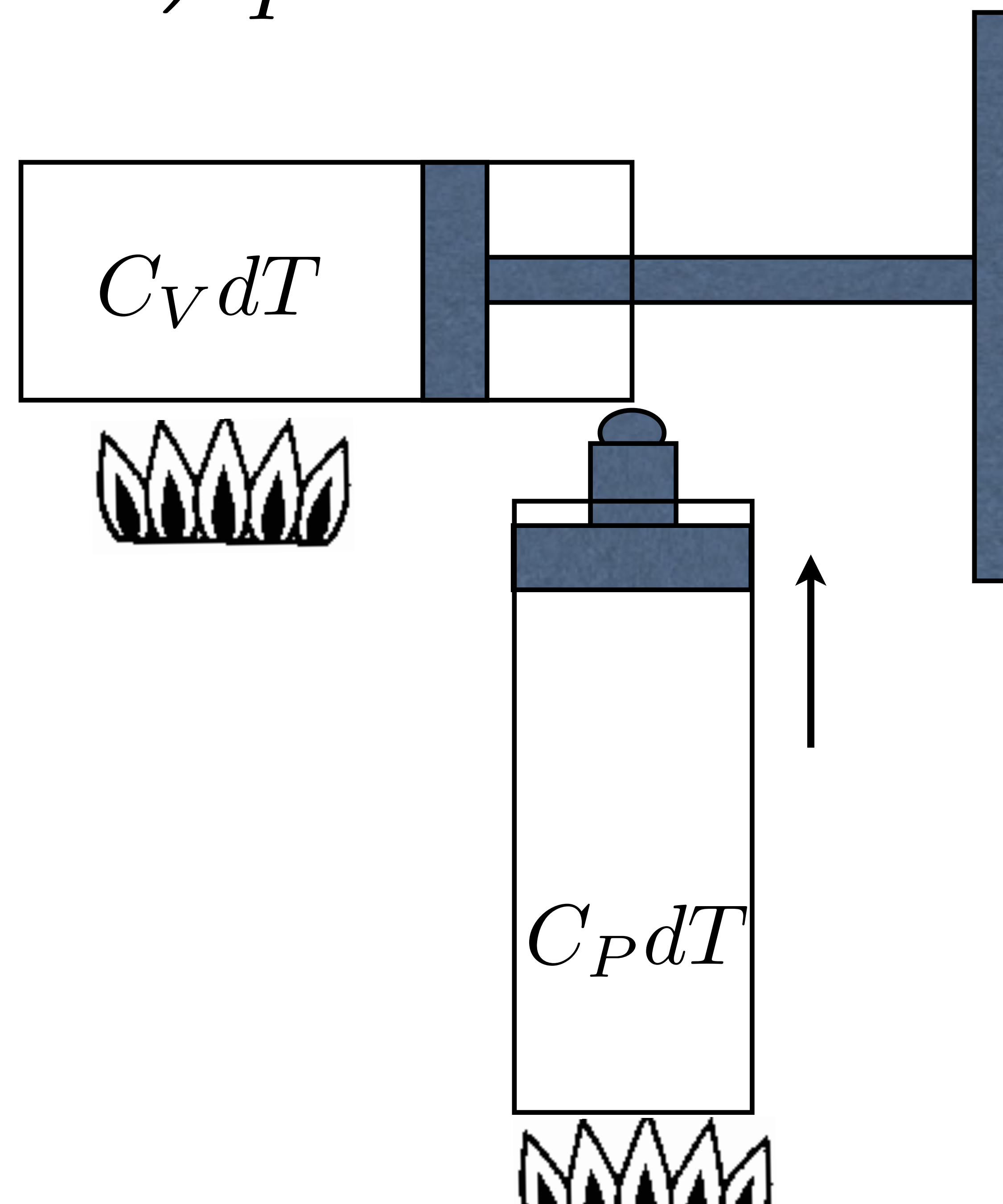
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT, \; V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H + PV)}{\partial T}\right)_P$$

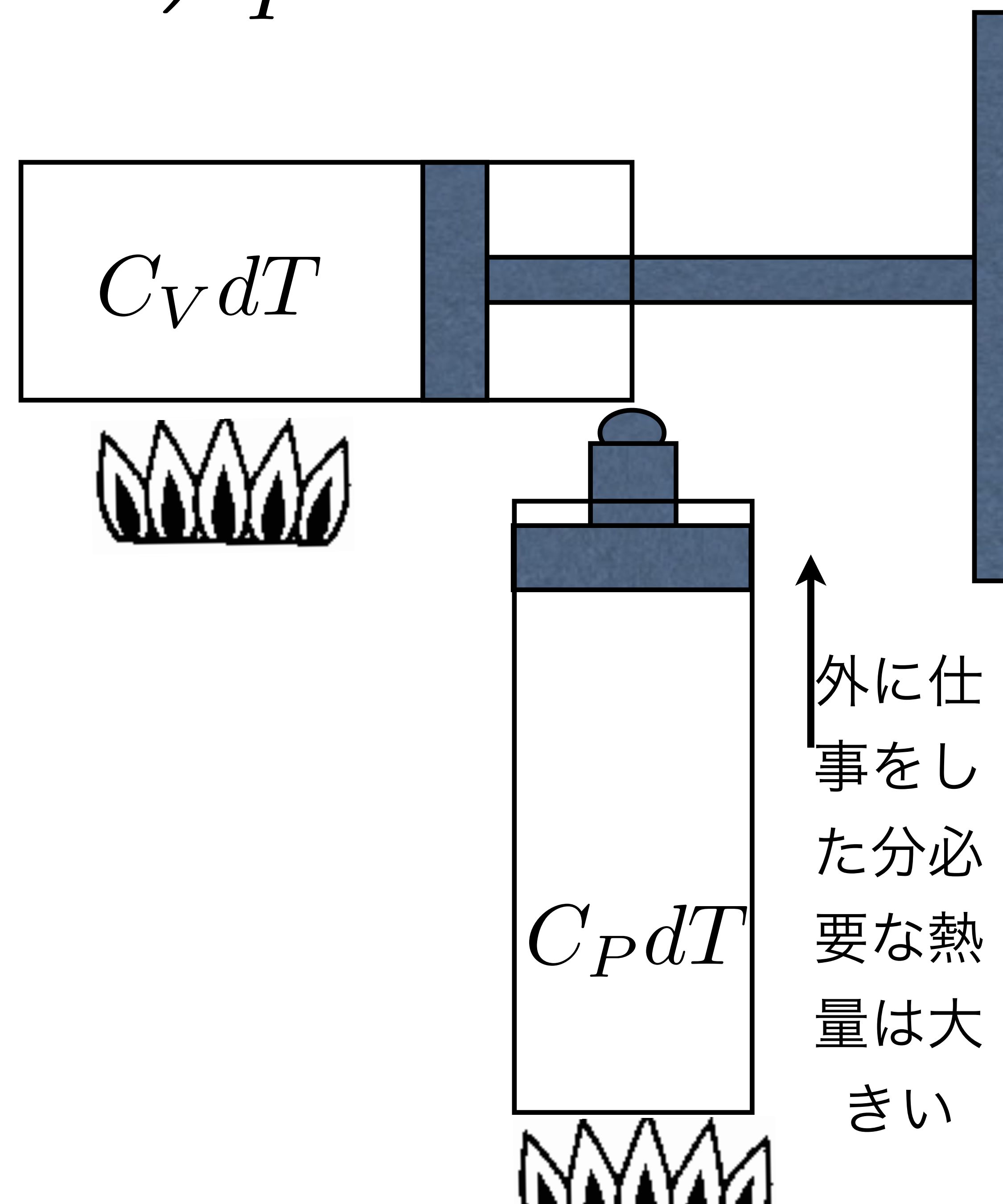
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT, \ V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



完全微分と不完全微分

$$(dU)_V = C_V(T)dT$$

内部エネルギーは温度だけの関数であるので

$$dU = C_V(T)dT$$

としてよい

$$dU = dQ - PdV$$

$$dQ = C_V(T)dT + PdV$$

$$dQ = C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

不完全微分 nonexact (imperfect) differential の例

はあるのか？

$$đQ = C_{\mathrm{V}}(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{V}}(T)}{dV} = 0, \ \ \frac{\partial(nRT/V)}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

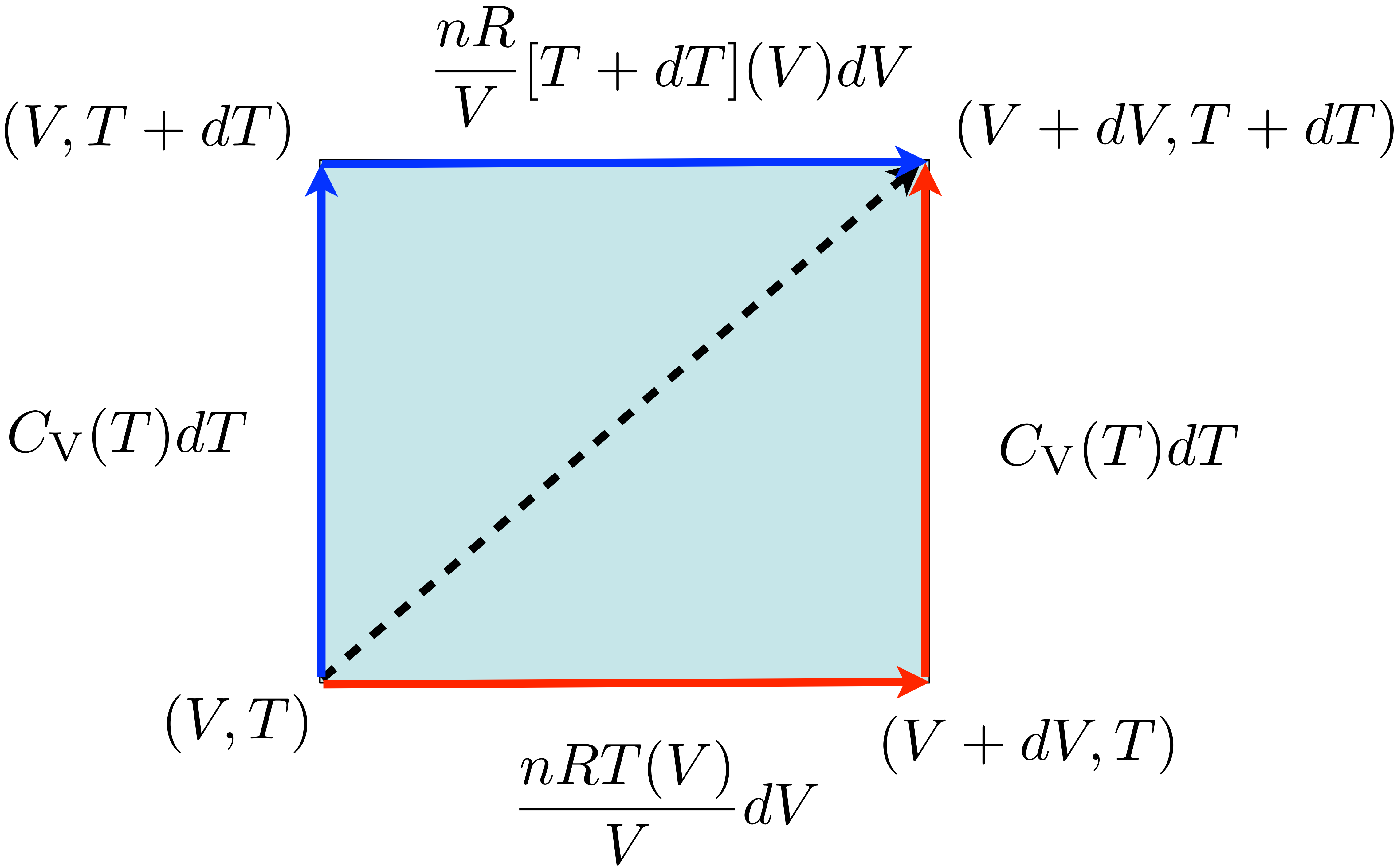
$$\rightarrow \mathrm{nonexact}$$

$$\frac{đQ}{T} = \frac{C_{\mathrm{V}}(T)}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

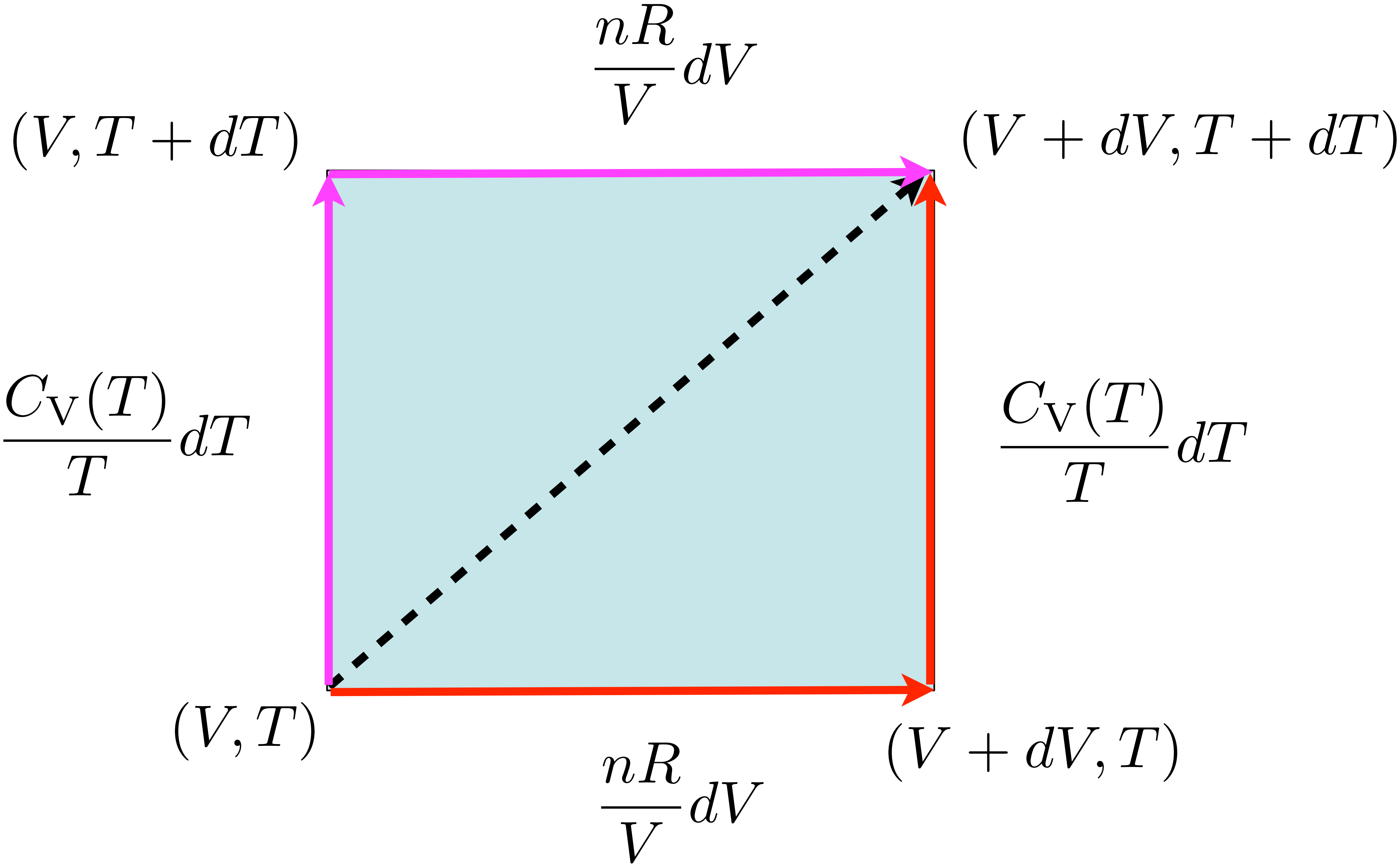
$$\frac{\partial(C_{\mathrm{V}}(T)/T)}{dV} = 0, \ \ \frac{\partial(nR/V)}{\partial T} = 0$$

$$\rightarrow \mathrm{exact}$$

McQuarrie and Simon, Appendix H.10


$\frac{nR}{V}[T+dT](V)dV$
$(V, T+dT)$
$(V+dV, T+dT)$
$C_{\mathrm{V}}(T)dT$
$C_{\mathrm{V}}(T)dT$
(V, T)
$(V+dV, T)$
$\frac{nRT(V)}{V}dV$

$$\boxed{đQ}$$


$\frac{nR}{V}dV$
$(V, T + dT)$
$(V + dV, T + dT)$
$\frac{C_{\mathrm{V}}(T)}{T}dT$
$\frac{C_{\mathrm{V}}(T)}{T}dT$
(V, T)
$(V + dV, T)$
$\frac{nR}{V}dV$

$$\frac{đQ}{T}$$

よく使われる偏微分の関係式

$$z = f(x, y)$$

$$P \Leftrightarrow V \Leftrightarrow T$$

$$f(x, y) - z = 0 \quad \Rightarrow F(x, y, z) = 0$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (*)$$

$y = g(z, x)$ とすれば

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx$$

このdyを（＊）のdyに代入すると

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left[\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx\right]$$

まとめると

$$0 = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x - 1 \right] dz$$

すべてのz, xで成立するには,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \qquad (**)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x - 1 = 0 \qquad (***)$$

（＊＊＊）より

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x}}$$

$$(**) \times \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -1$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$$

x, *y*, *z*
は

P, *V*, *T*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1$$

$$(V\beta)^{-1}(-V\kappa)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

偏微分のchainルール

$$u = f(x,y), \quad x = x(t), \quad y = y(t), \quad f(x(t), y(t)) = U(t)$$

$$[u = xy, \quad x = e^{-t}, \quad y = t^2, \quad U(t) = t^2 e^{-t} \ ]$$

$$\begin{aligned}
\Delta u &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
&= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)] - [f(x, y+\Delta y) - f(x,y)] \\
&= \left. f_x \right|_{y+\Delta y} \Delta x + \left. f_y \right|_x \Delta y
\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta u}{\Delta t} = \left. f_x \right|_{y+\Delta y} \frac{\Delta x}{\Delta t} + \left. f_y \right|_x \frac{\Delta y}{\Delta t}$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dU}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dt}$$

$t = x$

$$u = f(x, y), \quad y = y(x), \quad f(x, y(x)) = U(x)$$

$$[u = xy, \quad y = x^2, \quad U(x) = x^3 \,]$$

$$\frac{du}{dx} = \frac{dU}{dx} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dx} + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx}$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx}$$

$$\frac{du}{dx} = y + x(2x) = x^2 + 2x^2 = 3x^2$$

拡張版

$$u = f(x,y), \quad x = x(s,t), \quad y = y(s,t), \quad f(x(s,t),y(s,t)) = U(s,t)$$

$$\left[u = xy, \quad x = se^{-t}, \quad y = \ln se^{-t}, \quad U(s,t) = s\ln se^{-2t}\ \right]$$

$$\begin{aligned}
\Delta u &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
&= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)] - [f(x, y+\Delta y) - f(x,y)] \\
&= \left. f_x\right|_{y+\Delta y} \Delta x + \left. f_y\right|_x \Delta y \\
\frac{\Delta u}{\Delta t} &= \left. f_x\right|_{y+\Delta y} \frac{\Delta x}{\Delta t} + \left. f_y\right|_x \frac{\Delta y}{\Delta t} \\
\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_s &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s \\
\frac{\Delta u}{\Delta s} &= \left. f_x\right|_{y+\Delta y} \frac{\Delta x}{\Delta s} + \left. f_y\right|_x \frac{\Delta y}{\Delta s} \\
\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_t &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t
\end{aligned}$$

例

$$u = f(x,y), \quad x = x(s,t), \quad y = y(s,t), \quad f(x(s,t), y(s,t)) = U(s,t)$$

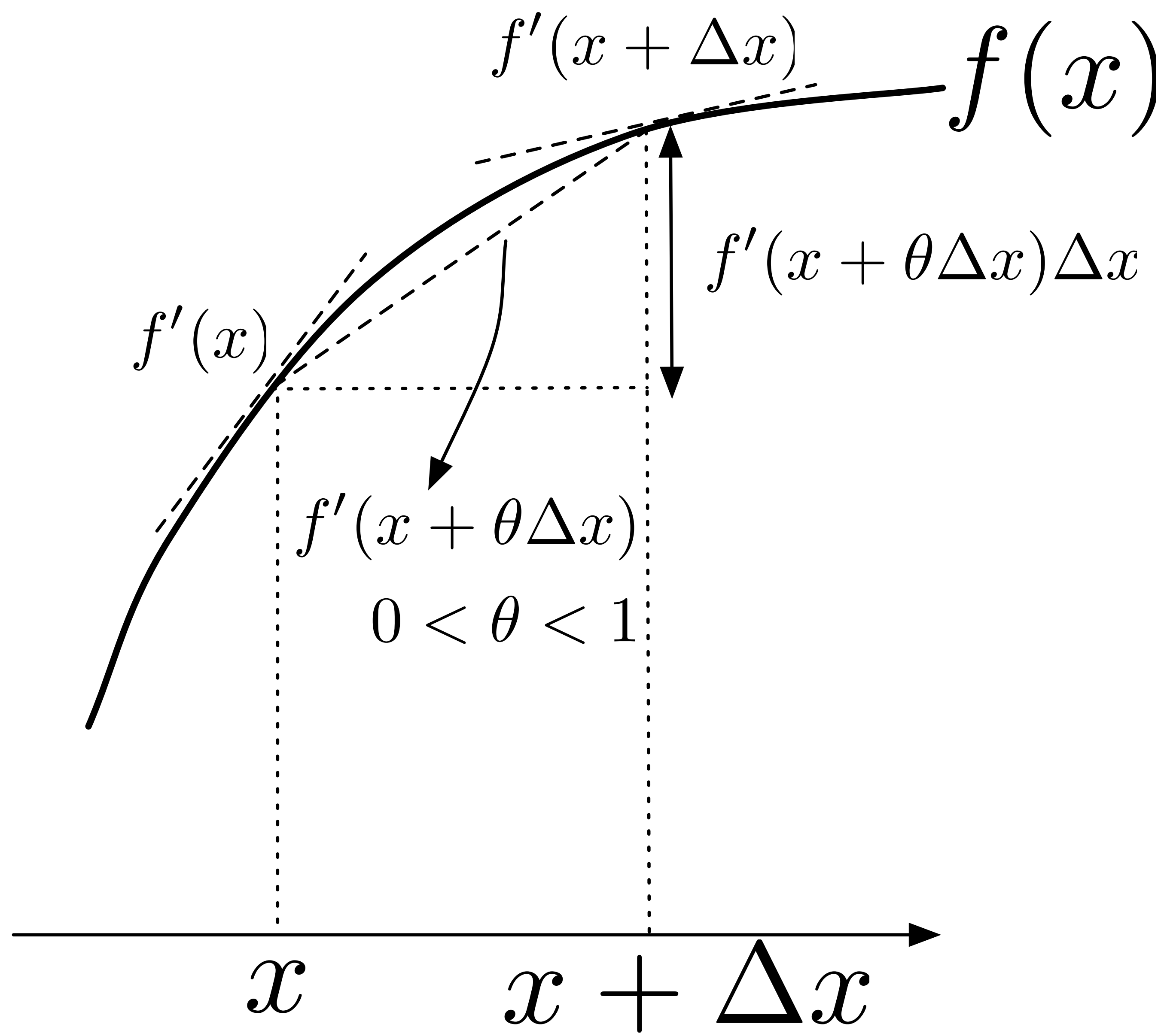
$$[u = xy, \quad x = se^{-t}, \quad y = \ln se^{-t}, \quad U(s,t) = s \ln se^{-2t} \ ]$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_s &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s \\
s \ln s(-2)e^{-2t} &= ys(-1)e^{-t} + x \ln s(-1)e^{-t} = -\ln se^{-t} se^{-t} - se^{-t} \ln se^{-t} \\
&= -s \ln se^{-2t} - s \ln se^{-2t} = -2s \ln se^{-2t} \\
\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_t &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t \\
(\ln s + 1)e^{-2t} &= ye^{-t} + x\frac{1}{s}e^{\ t} = \ln se^{-t}e^{-t} + se^{-t}\frac{1}{s}e^{-t} = (\ln s + 1)e^{-2t}
\end{aligned}$$

より厳密には

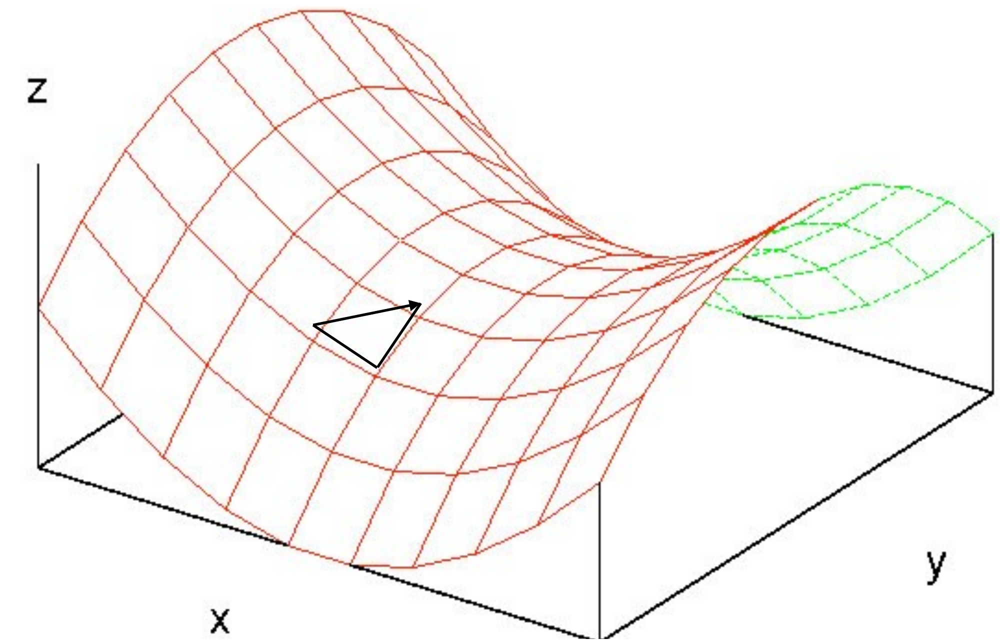
微分　differentiation

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$



$$f(x+\Delta x) - f(x) \simeq f'(x+\theta\Delta x)\Delta x$$

Total 全微分 and Partial Differentials 偏微分



$$
\begin{aligned}
\Delta f &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
&= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)] + [f(x, y+\Delta y) - f(x,y)] \\
&= f_x(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y)\Delta x + f_y(x, y+\theta_2 \Delta y)\Delta y, \quad (0 < \theta_1, \theta_2 < 1) \\
&= f_x(x,y)\Delta x + f_y(x,y)\Delta y + \epsilon_1 \Delta x + \epsilon_1 \Delta y
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f_x &= \frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x} \\
f_y &= \frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y+\Delta y) - f(x,y)}{\Delta y} \\
\epsilon_1 &\equiv f_x(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y) - f_x(x,y) \\
\epsilon_2 &\equiv f_y(x, y+\theta_2 \Delta y) - f_y(x,y)
\end{aligned}
$$

ここは高度なのでskipしていい

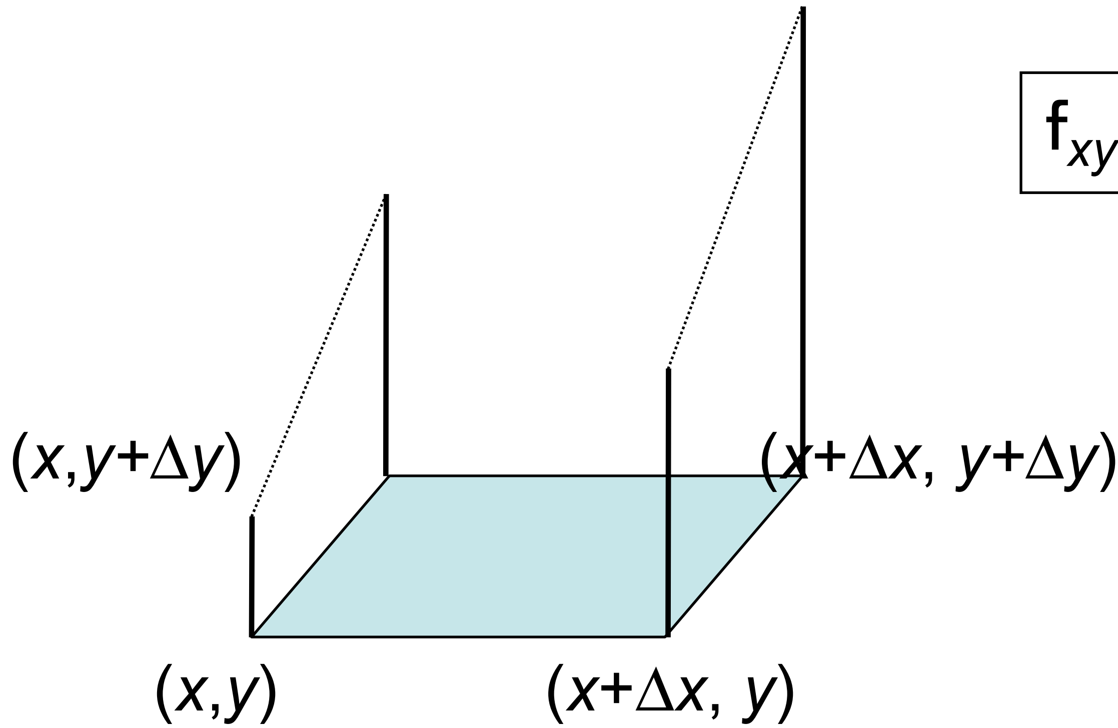
$$
df = f_x(x,y)dx + f_y(x,y)dy = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy
$$

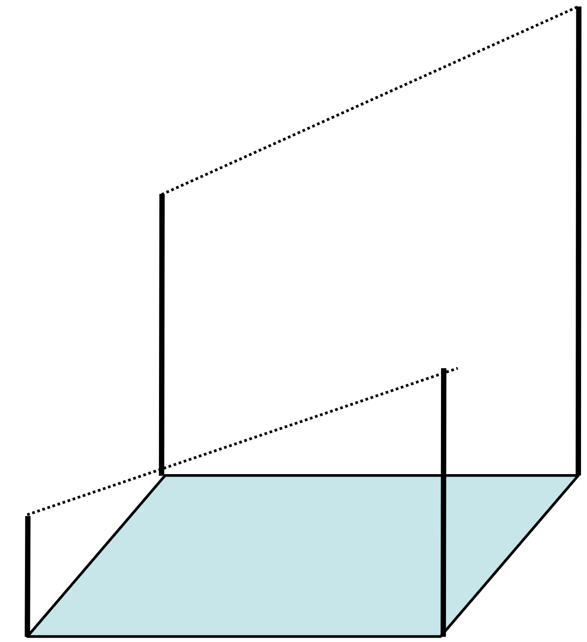
全微分（第一階全微分）

$f_{xy} = f_{yx}$ の証明

$$
\begin{aligned}
F &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x+\Delta x, y) \\
&\quad -[f(x, y+\Delta y) - f(x,y)]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
F &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y) \\
&\quad -[f(x+\Delta x, y) - f(x,y)]
\end{aligned}
$$





$$
\begin{aligned}
\varphi(x) &= f(x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
\varphi'(x) &= f_x(x, y+\Delta y) - f_x(x,y)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\phi(y) &= f(x+\Delta x, y) - f(x,y) \\
\phi'(y) &= f_y(x+\Delta x, y) - f_y(x,y)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
F &= \varphi(x+\Delta x) - \varphi(x) \\
&= \Delta x \varphi'(x+\theta\Delta x) \\
&= \Delta x \{f_x(x+\theta\Delta x, y+\Delta y) - f_x(x+\theta\Delta x, y)\} \\
&= \Delta x \Delta y f_{xy}(x+\theta\Delta x, y+\theta'\Delta y)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
F &= \phi(y+\Delta y) - \phi(y) \\
&= \Delta y \phi'(y+\theta_1\Delta y) \\
&= \Delta y \{f_y(x+\Delta x, y+\theta_1\Delta y) - f_y(x, y+\theta_1\Delta y)\} \\
&= \Delta x \Delta y f_{yx}(x+\theta_1'\Delta x, y+\theta_1\Delta y)
\end{aligned}
$$

$$\Delta x, \Delta y \to 0, \quad f_{xy} = f_{yx}$$

ここは高度なのでskipしていい

高次の展開（ここは省略可）

$$\begin{aligned}\Delta f &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y)\\ &= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)]\\ &\quad +[f(x, y+\Delta y) - f(x,y)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y) &= \Delta x f_x(x, y+\Delta y) + \frac{(\Delta x)^2}{2} f_{xx}(x+\theta_1\Delta x, y+\Delta y)\\ &= \Delta x \left\{f_x(x,y) + \Delta y f_{xy}(x, y+\theta_2\Delta y)\right\}\\ &\quad + \frac{(\Delta x)^2}{2} f_{xx}(x+\theta_1\Delta x, y+\Delta y)\\ f(x, y+\Delta y) - f(x,y) &= \Delta y f_y(x,y) + \frac{(\Delta y)^2}{2} f_{yy}(x, y+\theta_3\Delta y)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta f &= \{\Delta x f_x(x,y) + \Delta y f_y(x,y)\}\\ &\quad + \frac{1}{2}\Big\{(\Delta x)^2 f_{xx}(x+\theta_1\Delta x, y+\Delta y) + 2\Delta x\Delta y f_{xy}(x, y+\theta_2\Delta y)\\ &\quad + (\Delta y)^2 f_{yy}(x, y+\theta_3\Delta y)\Big\}\end{aligned}$$

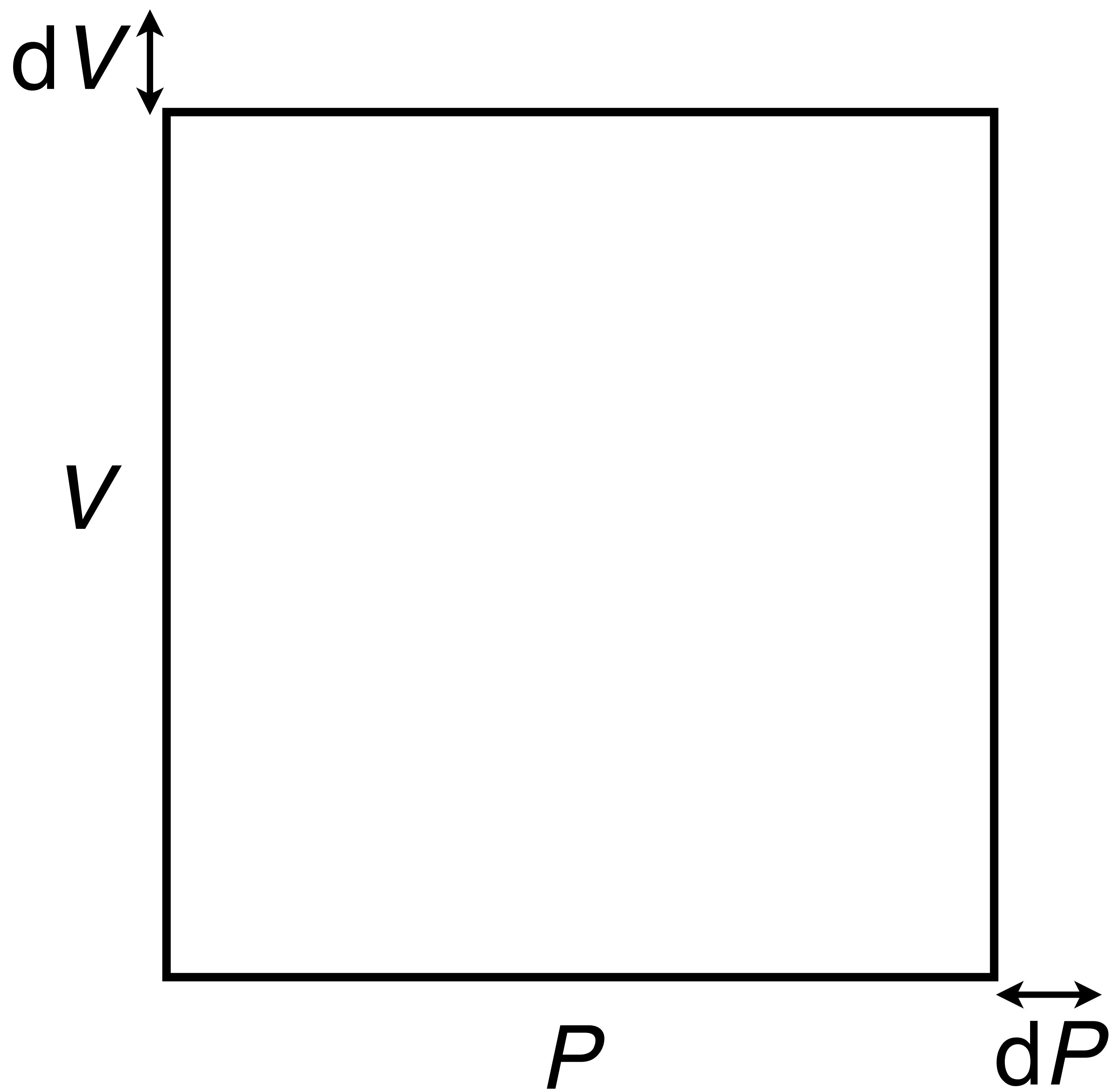
ここは高度なのでskipしていい

$$\begin{aligned}\Delta f &= df + \frac{1}{2}d^2 f\\ df &= \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy\\ d^2 f &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}dx^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial xy}dxdy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}dy^2\end{aligned}$$

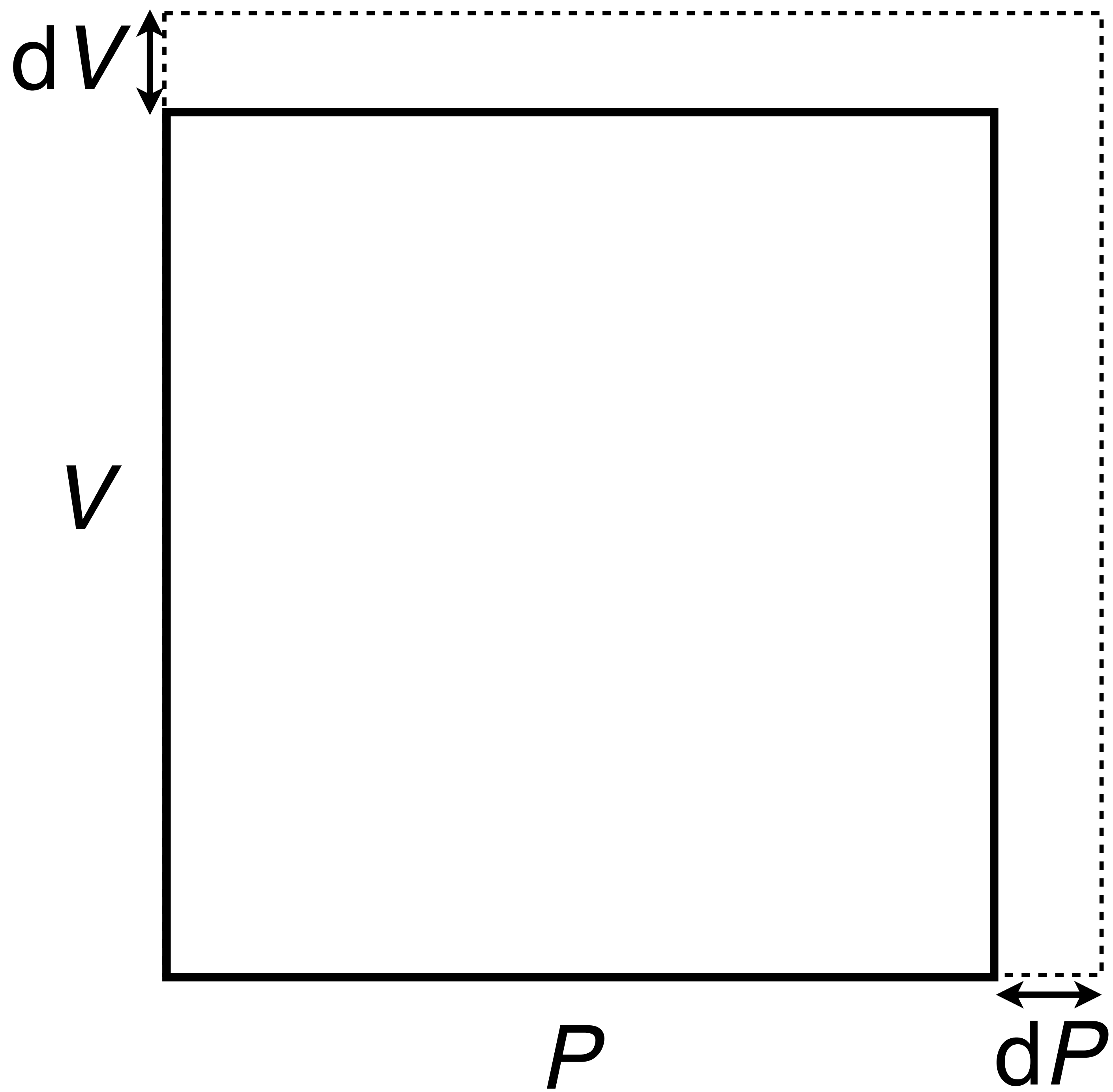
$\rightarrow$ 第二階全微分

$$d(PV) = VdP + PdV$$ の証明

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



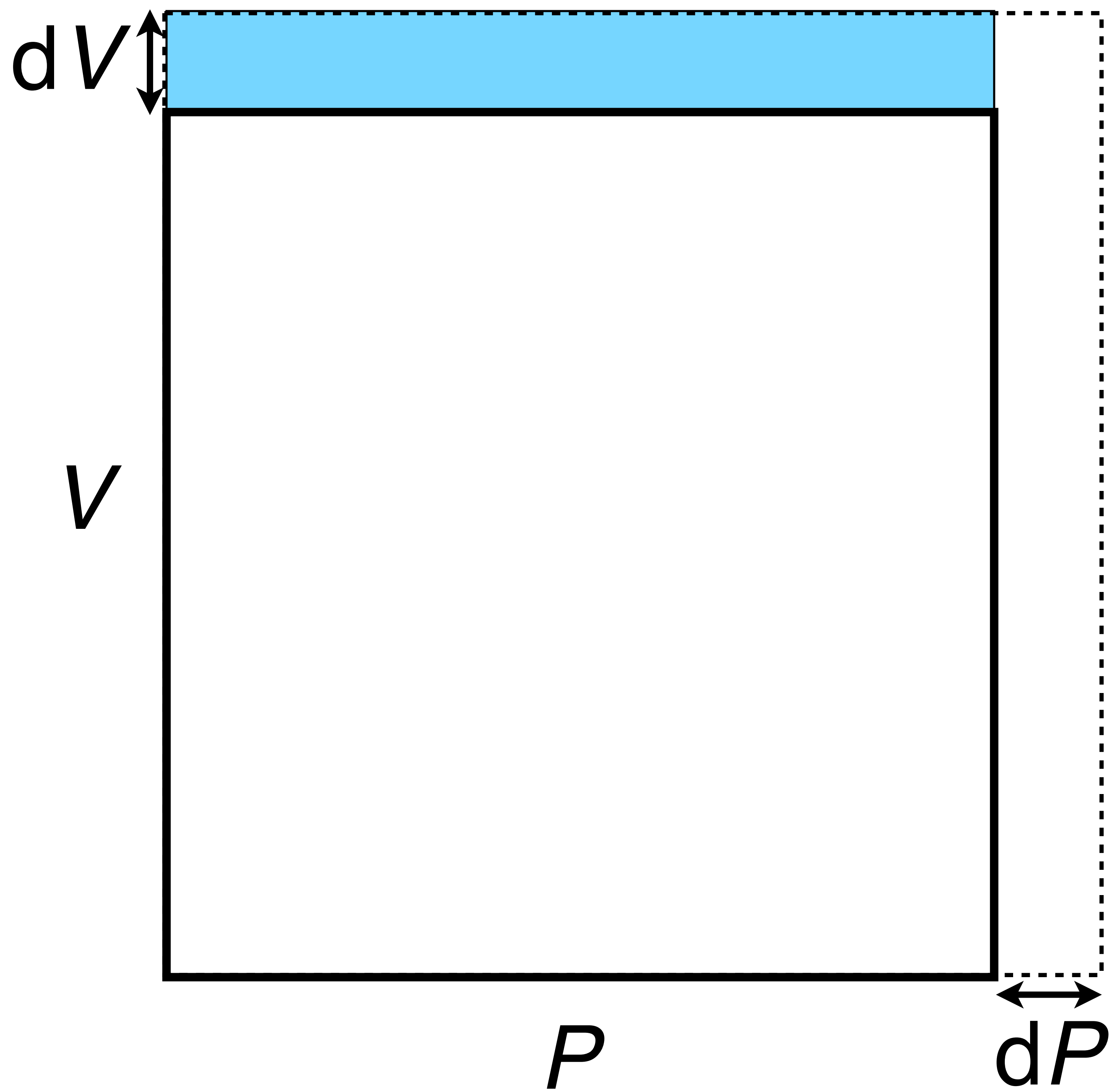
$$
\begin{aligned}
d(PV) &= VdP + PdV \quad \text{の証明} \\
(P+dP)(V+dV) &= \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV
\end{aligned}
$$



d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

$$d(PV) \quad = \quad VdP + PdV \quad \text{の証明}$$

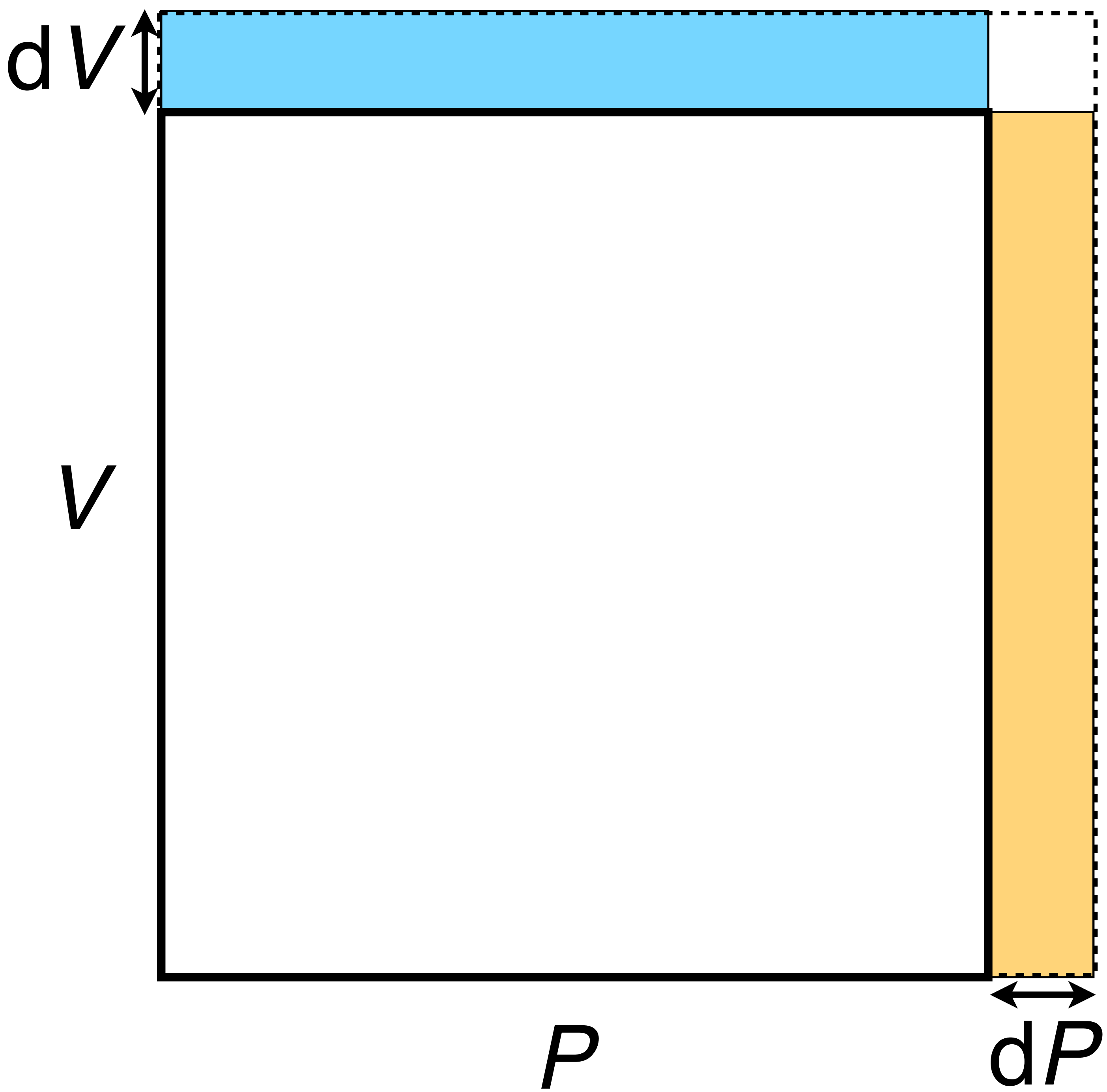
$$(P+dP)(V+dV) \quad = \quad \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

$$d(PV) = VdP + PdV$$ の証明

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



d(*PV*) ≡

(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*

= 点線の四角と

実線の四角の

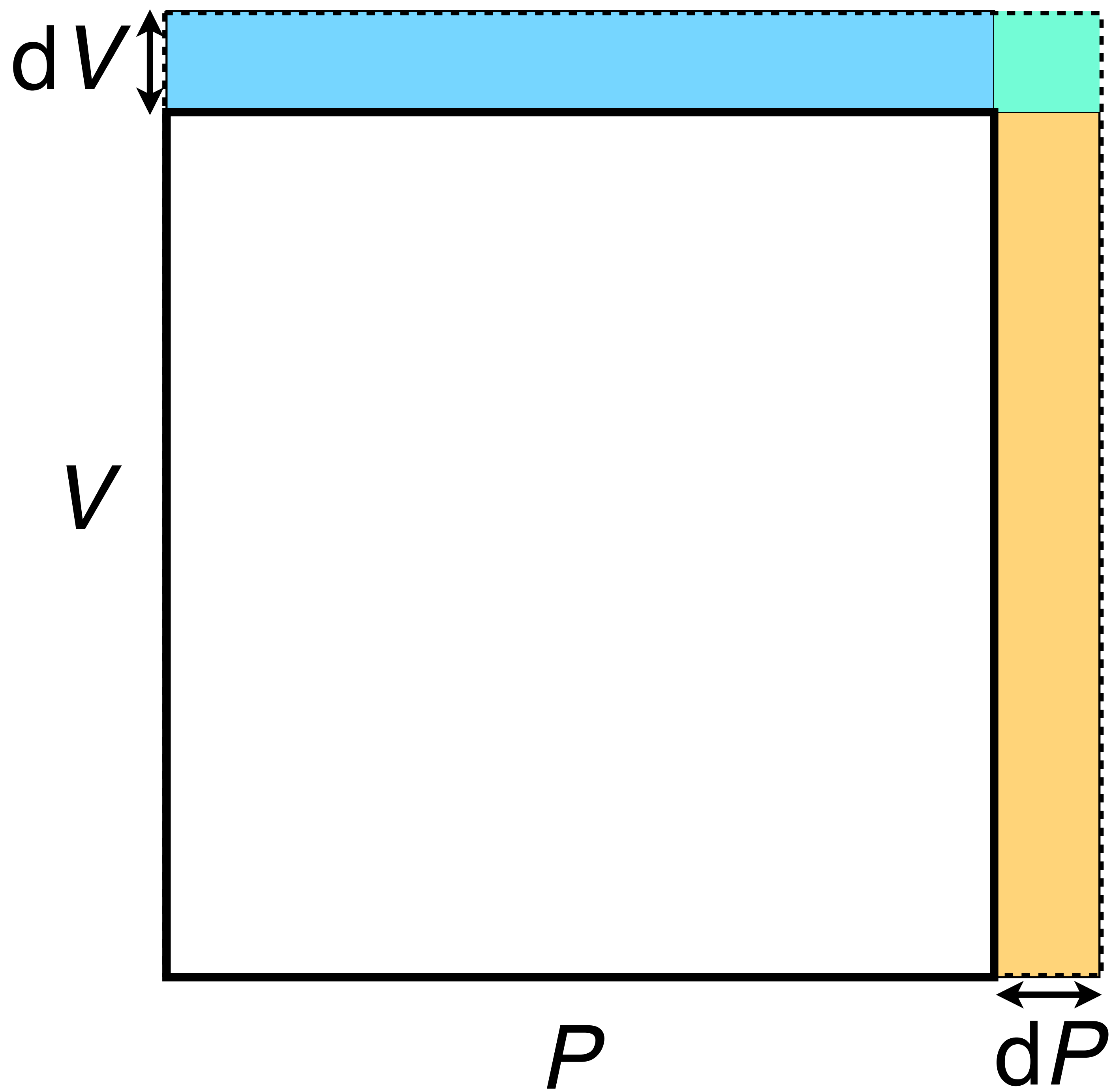
面積の差

$$d(PV) = VdP + PdV$$ の証明

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$

↑微少量

無視する



d(*PV*) ≡

(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*

= 点線の四角と

実線の四角の

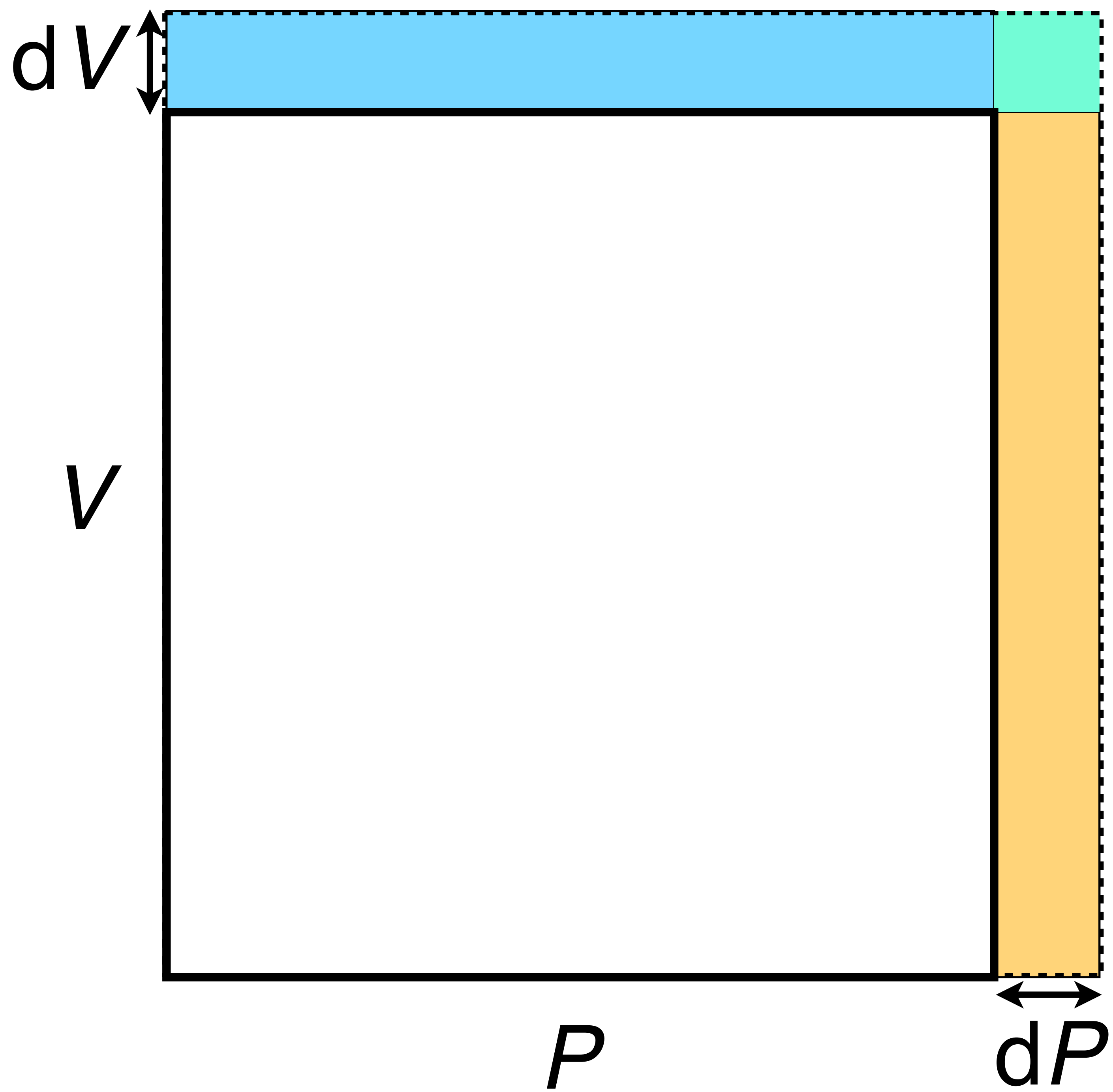
面積の差

$d(PV) = VdP + PdV$ の証明

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$

↑微少量

無視する



d(*PV*) ≡

(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*

= 点線の四角と

実線の四角の

面積の差

d(*PV*) = *P*d*V*+*V*d*P*

熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

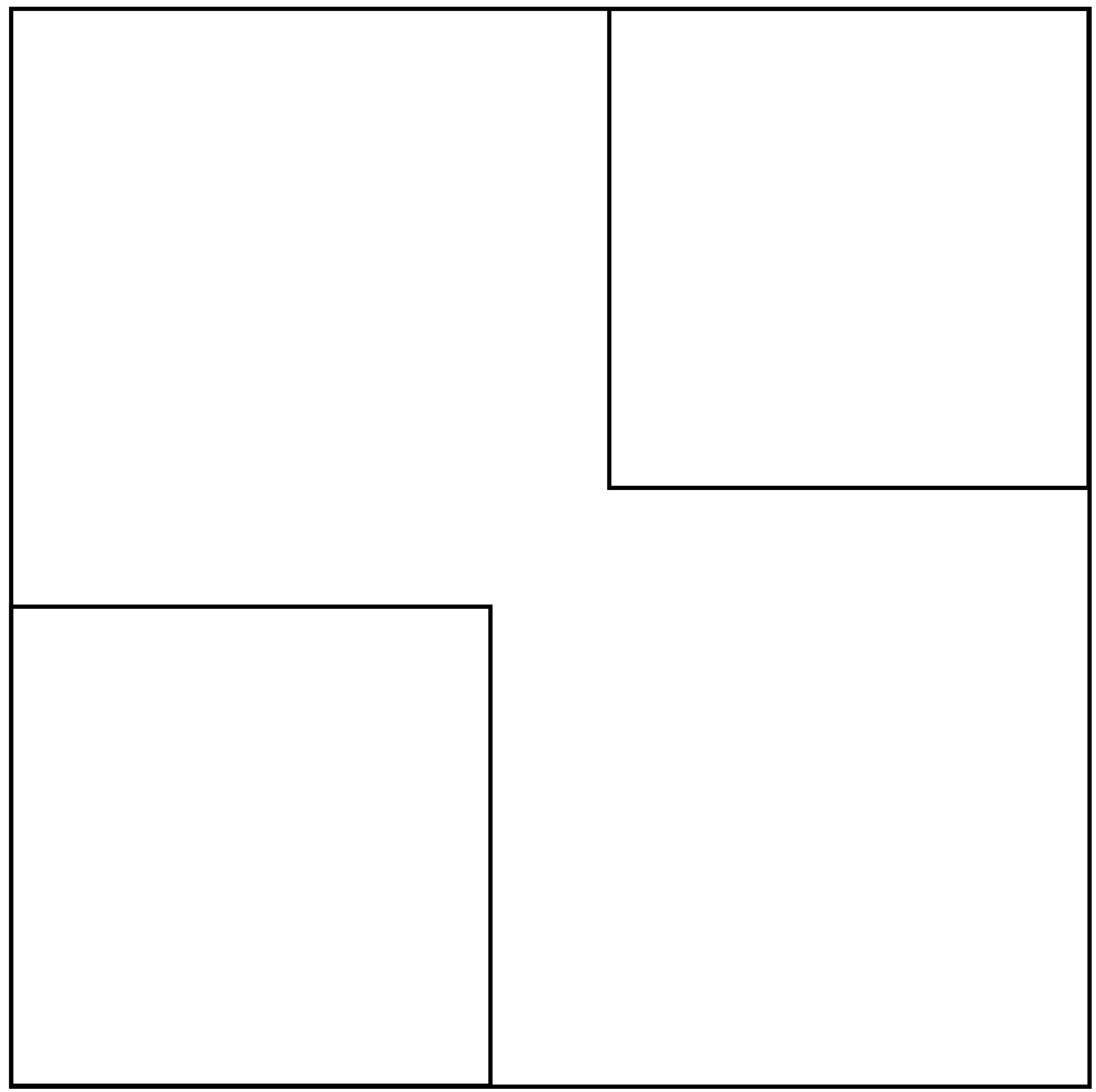
Very
Good

熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good

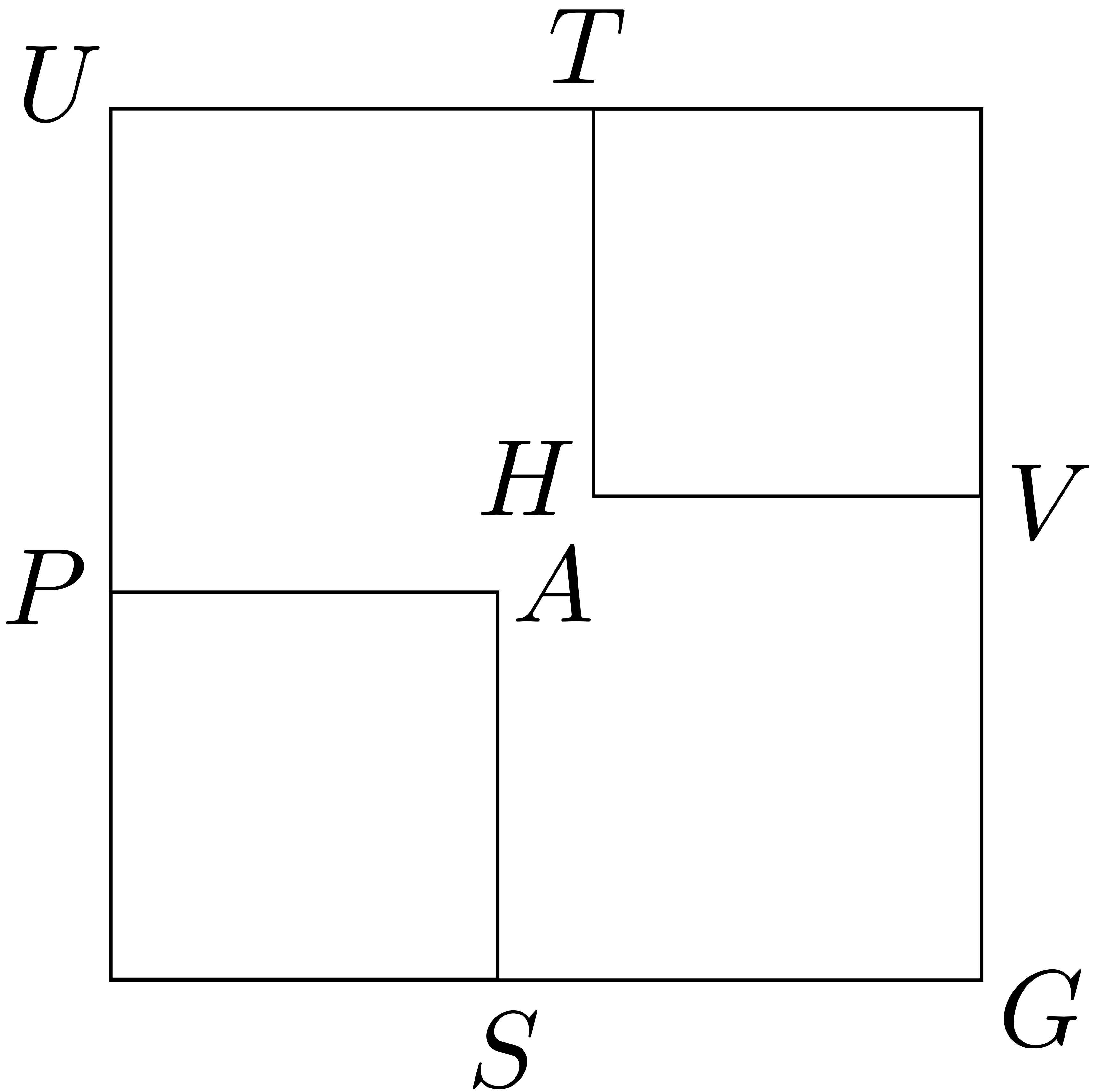
熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good



熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good



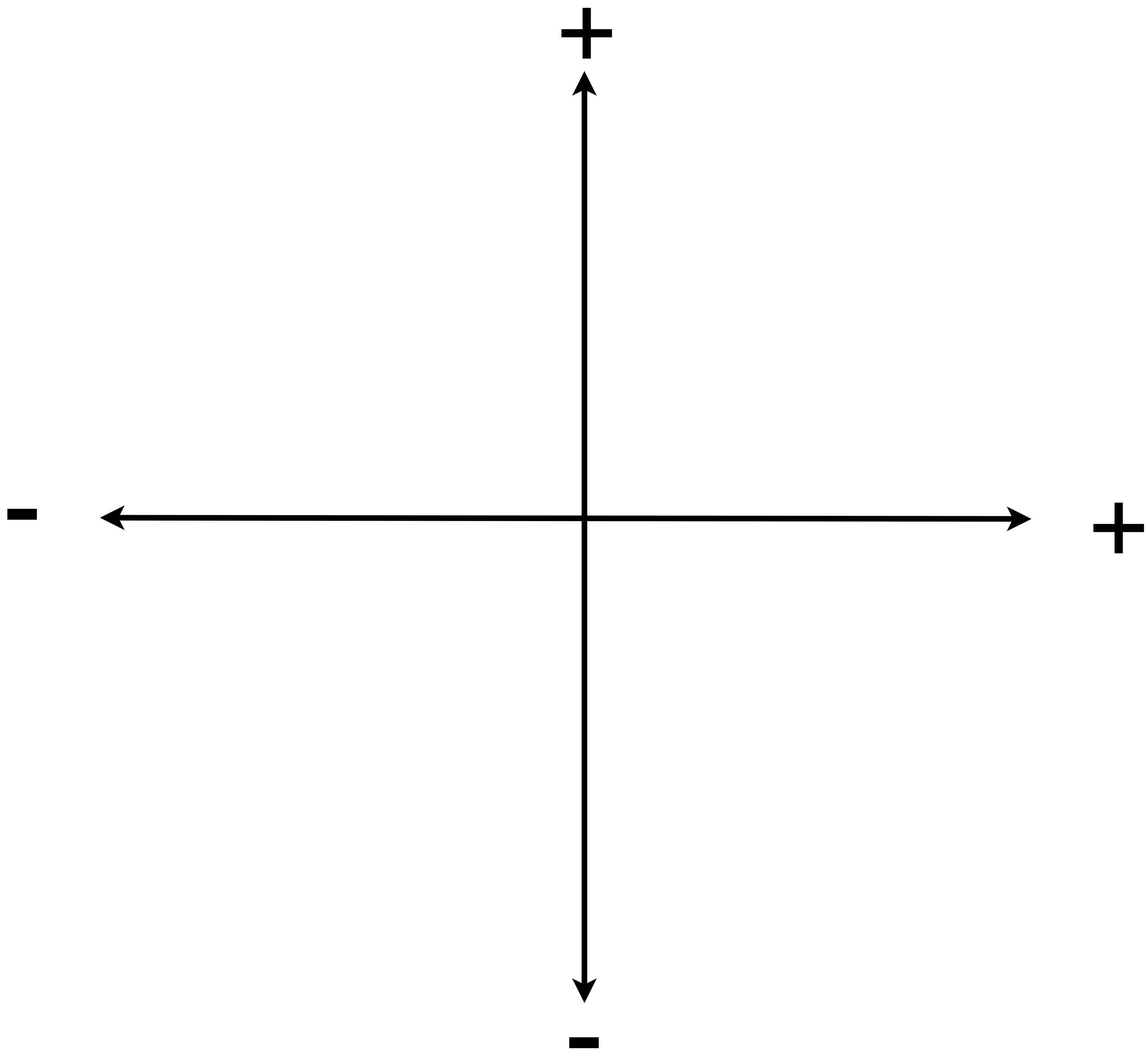
示量変数　示強変数

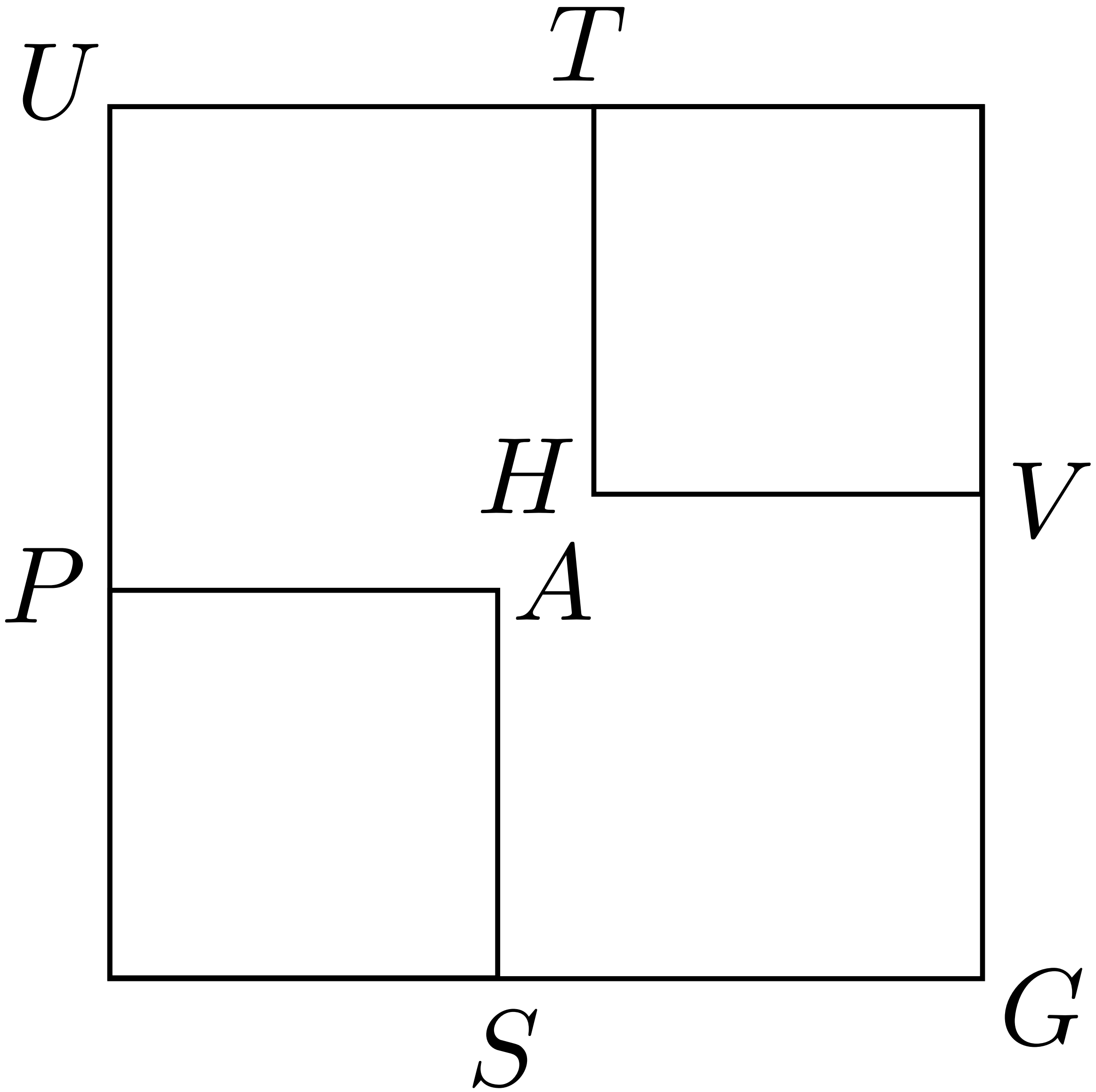
extensive　intensive

$$V \Leftrightarrow P$$

$$S \Leftrightarrow T$$

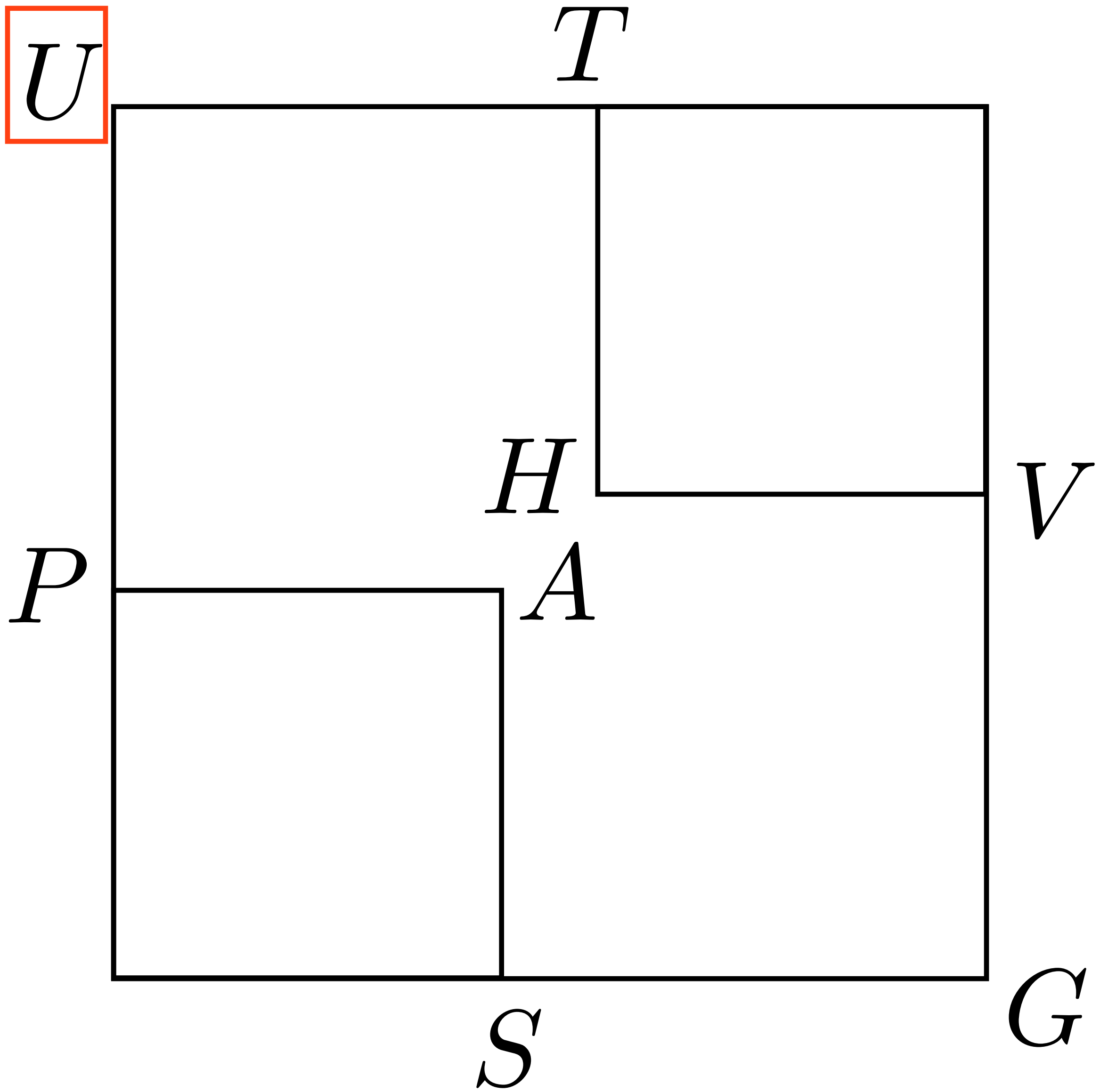
$- \longleftrightarrow +$





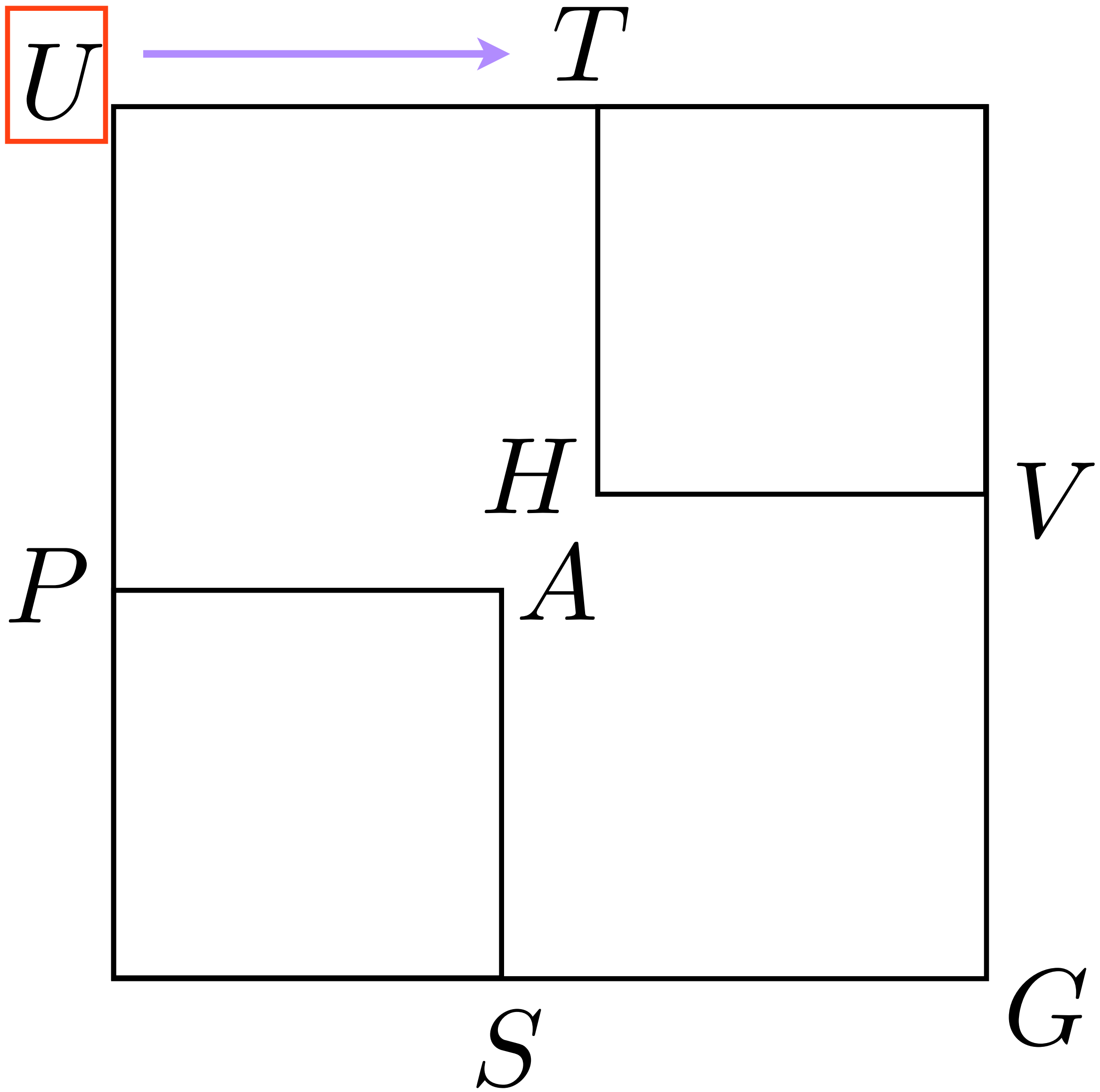
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



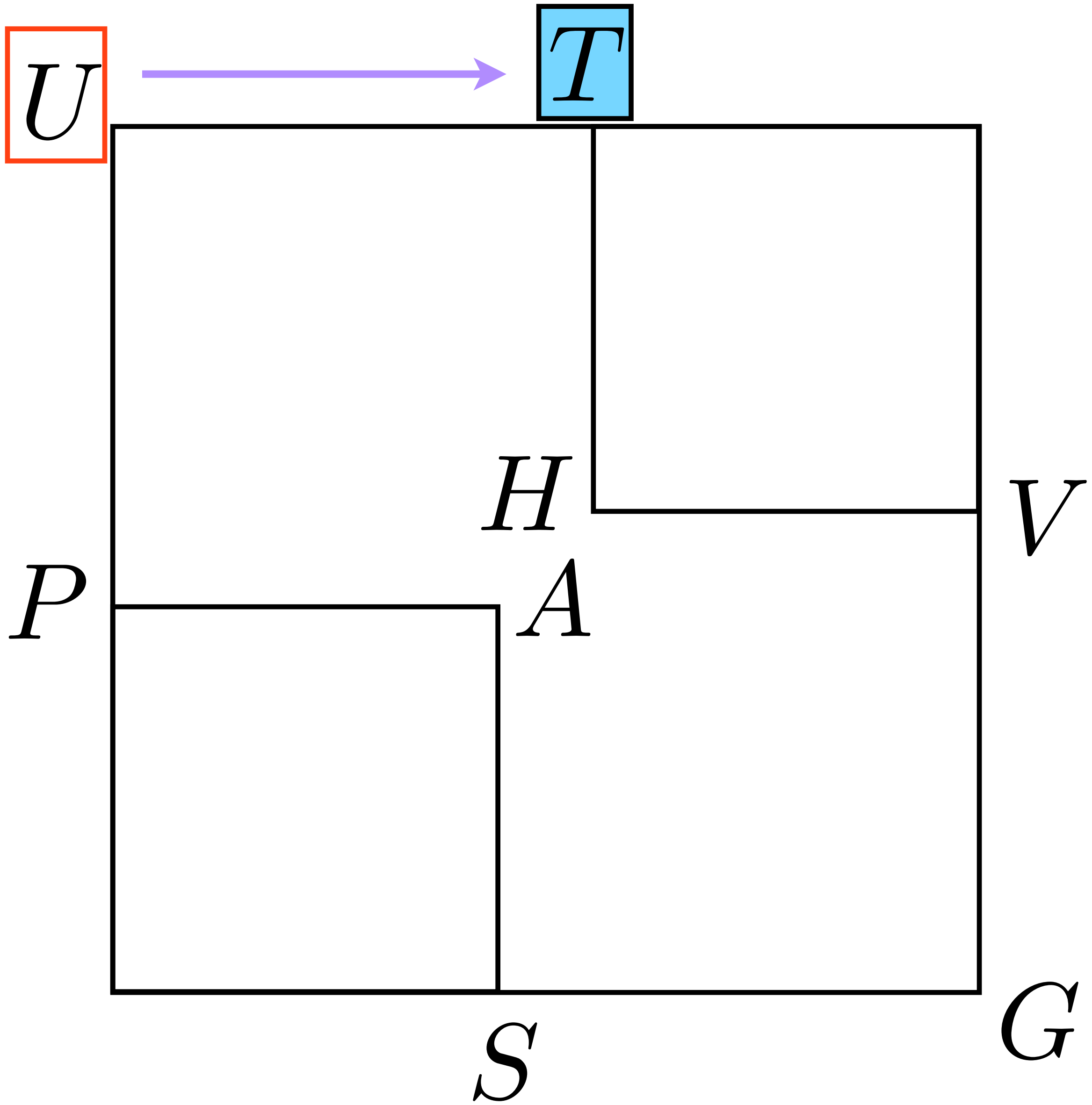
$$dU = ?$$

$$d\boxed{U} = +TdS - PdV$$



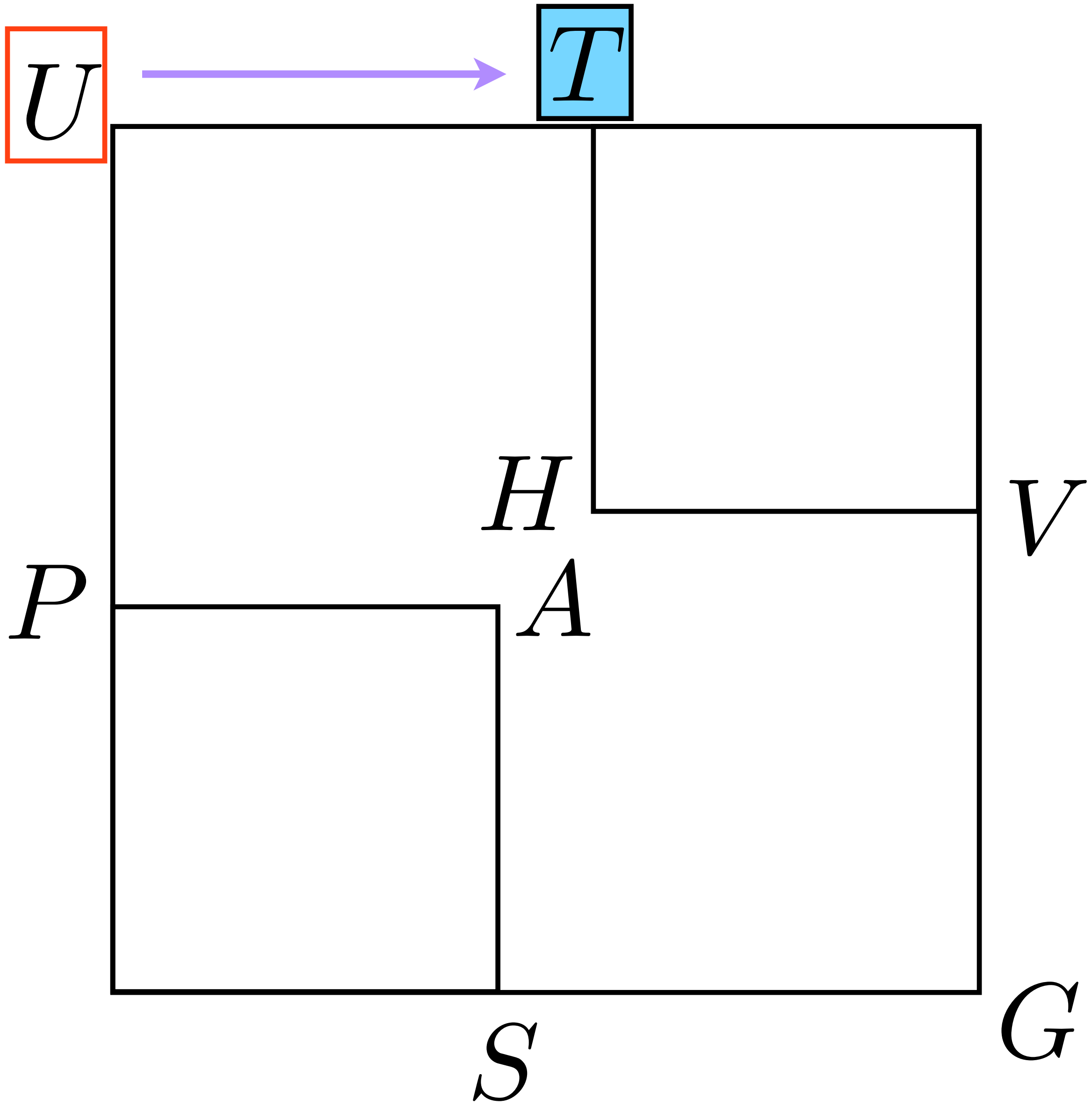
$$dU = ?$$

$$dU = \boxed{+}\, TdS - PdV$$



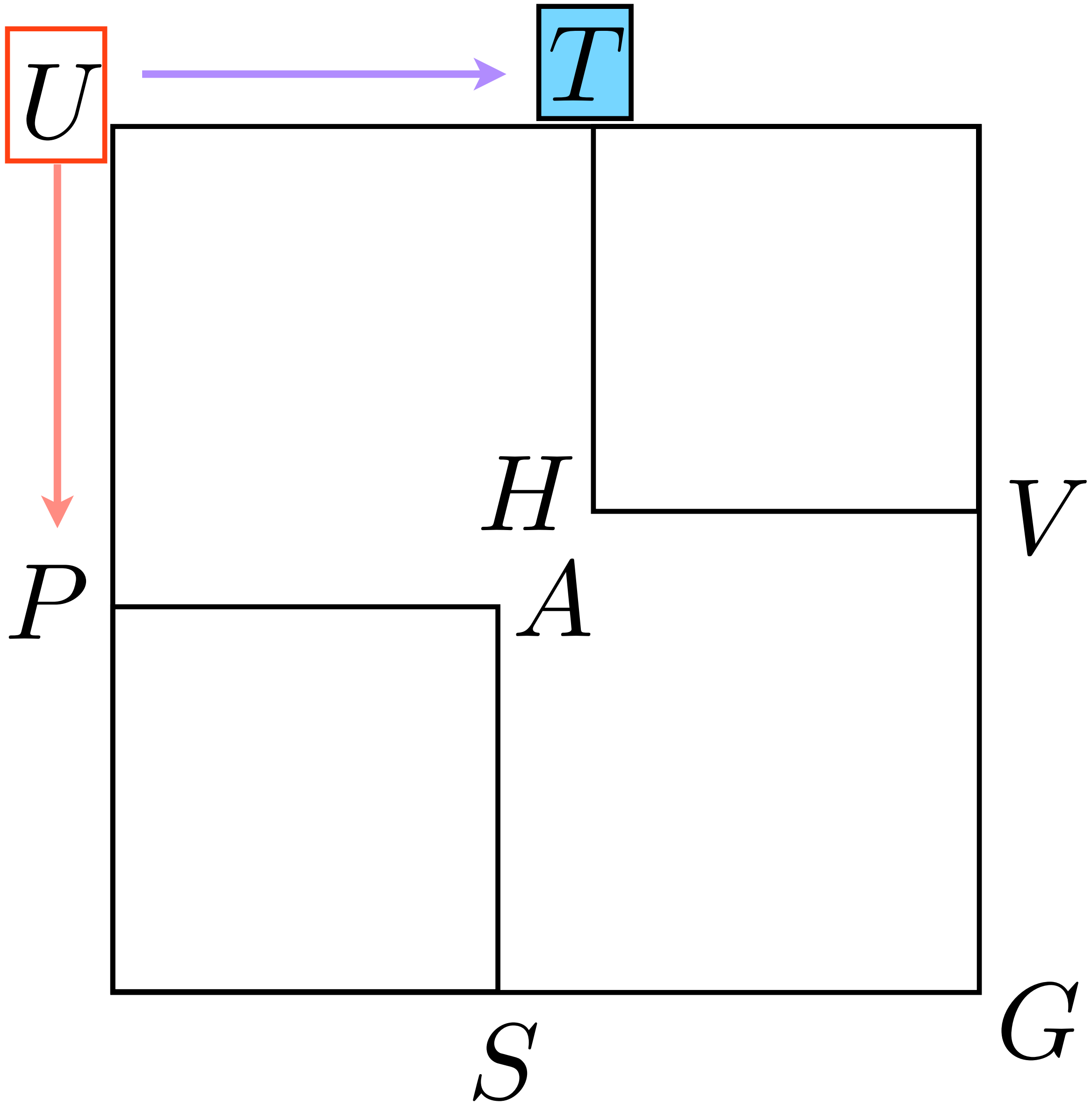
$$dU = ?$$

$$d\boxed{U} = \boxed{+T}\,dS - P\,dV$$



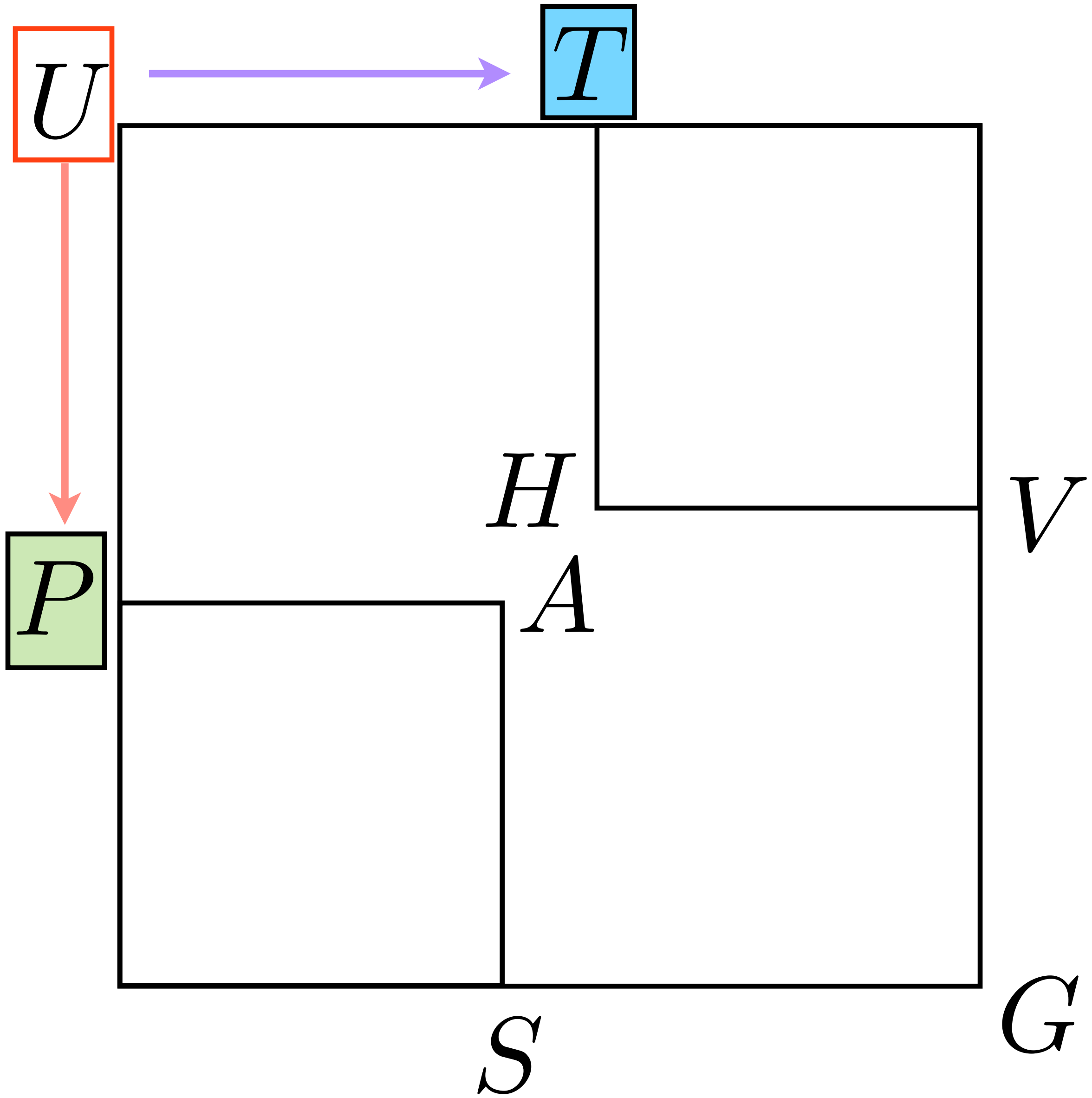
$$dU = ?$$

$$d\boxed{U} = \boxed{+T}\,dS - P\,dV$$



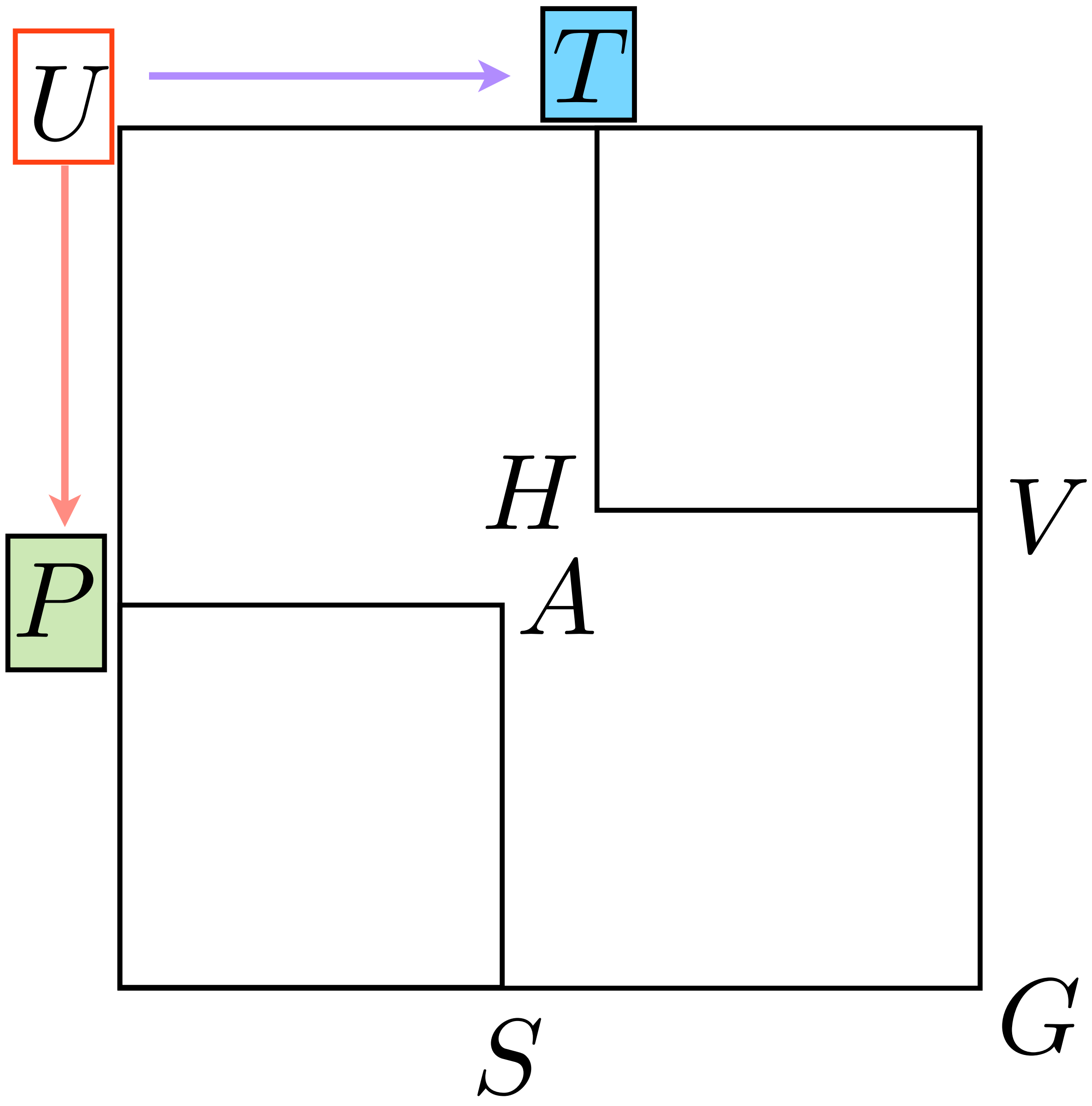
$$dU = ?$$

$$dU = \boxed{+}\boxed{T}dS \boxed{-} PdV$$



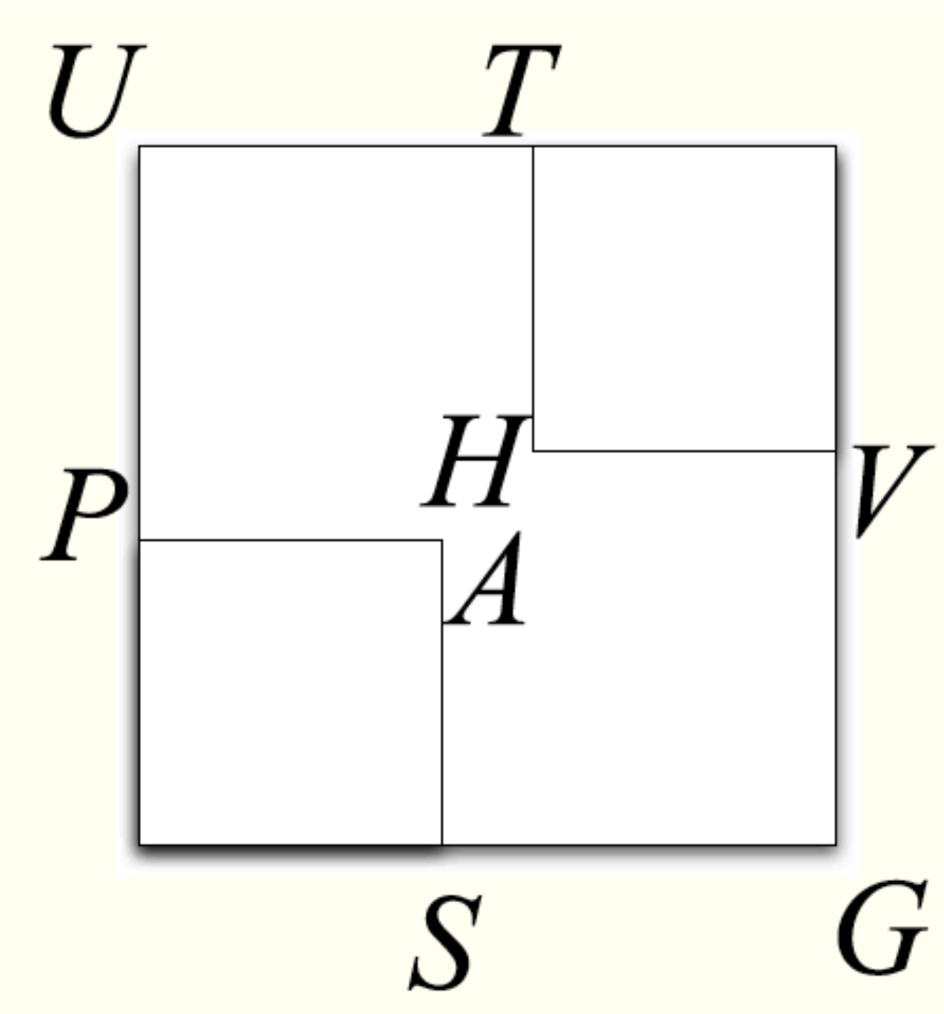
$$dU = ?$$

$$d\boxed{U} = \boxed{+}\boxed{T}dS \;\boxed{-}\boxed{P}dV$$



$$dU = ?$$

$$dU = +T\,dS - P\,dV$$



から

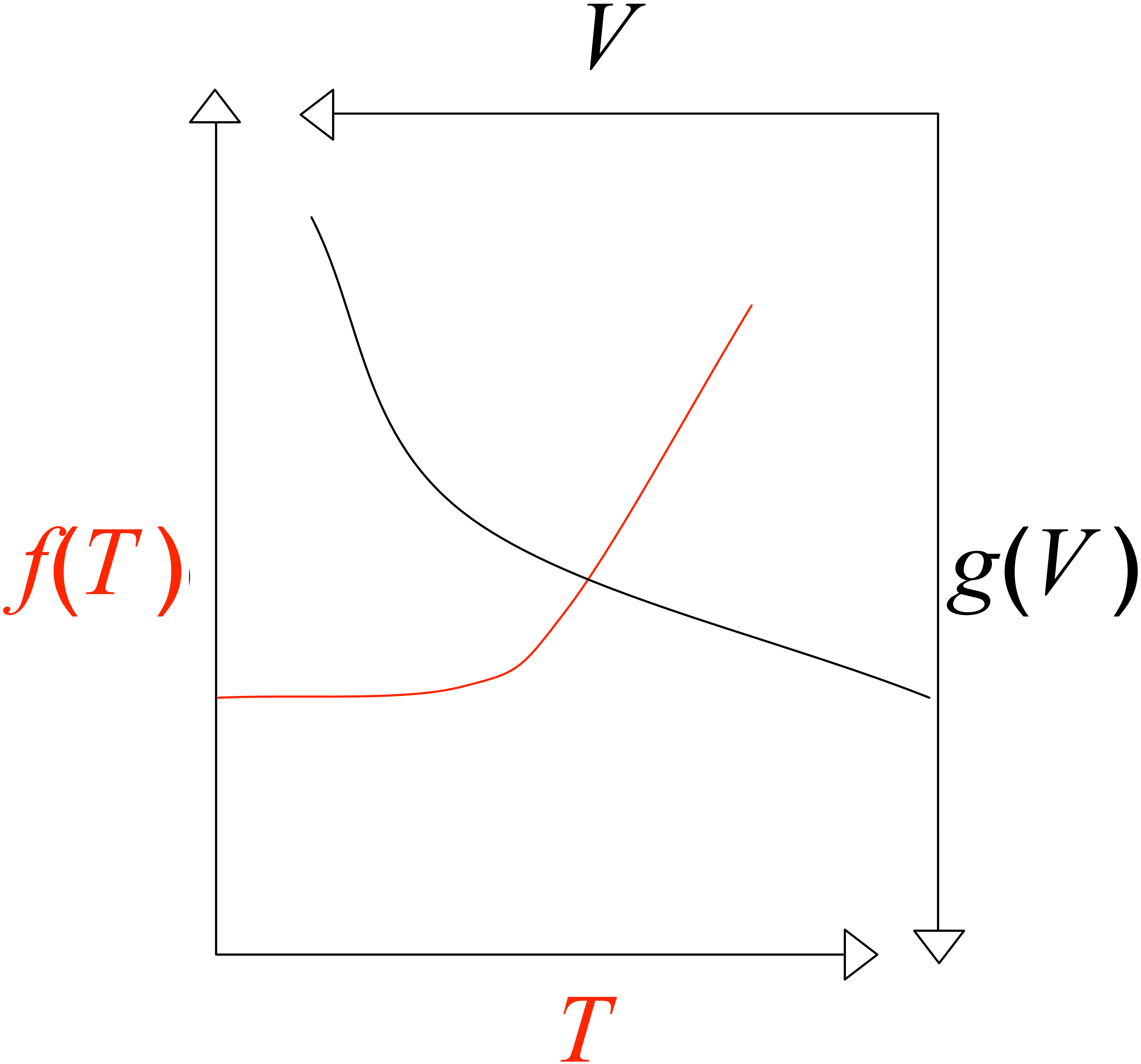
4つのMaxwellの関係式を

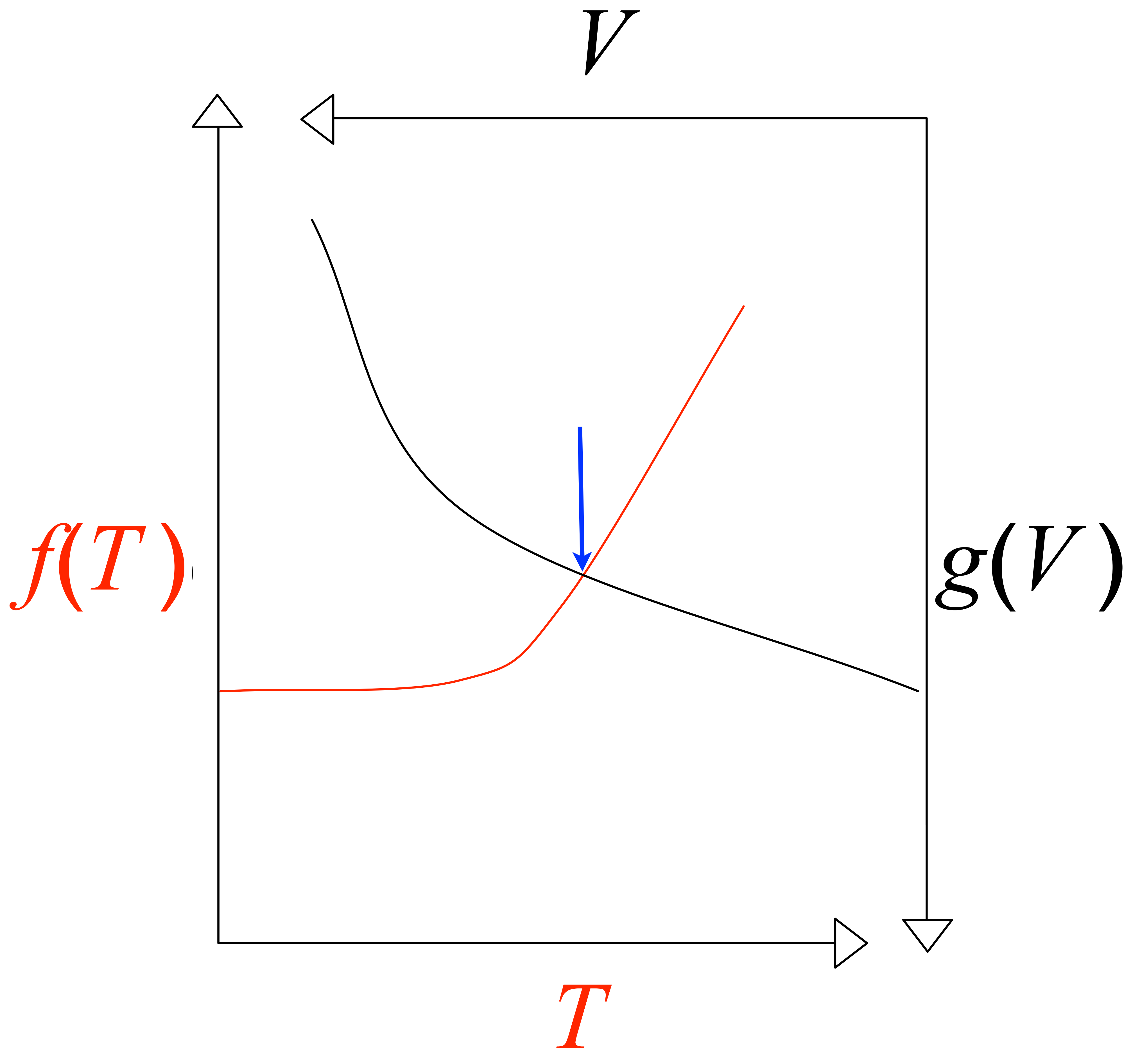
求めよ

変数分離

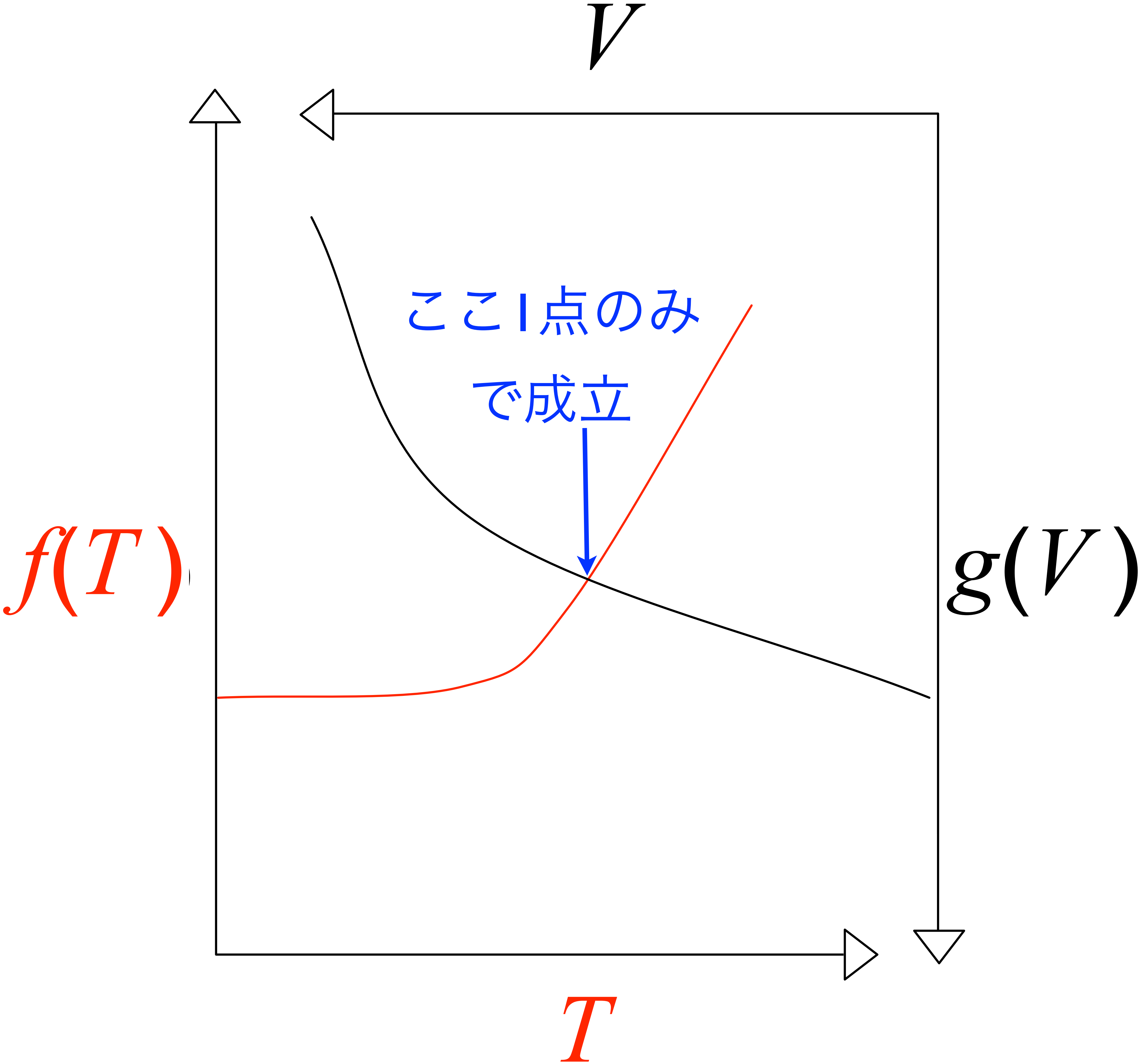
$$c\frac{dT}{T} \quad = \quad -\frac{dV}{V}$$

左辺はTだけの関数で，右辺はVだけの関数である。いかなるT,Vでも等号が成立するためには，左辺および右辺はある定数でAないといけない。

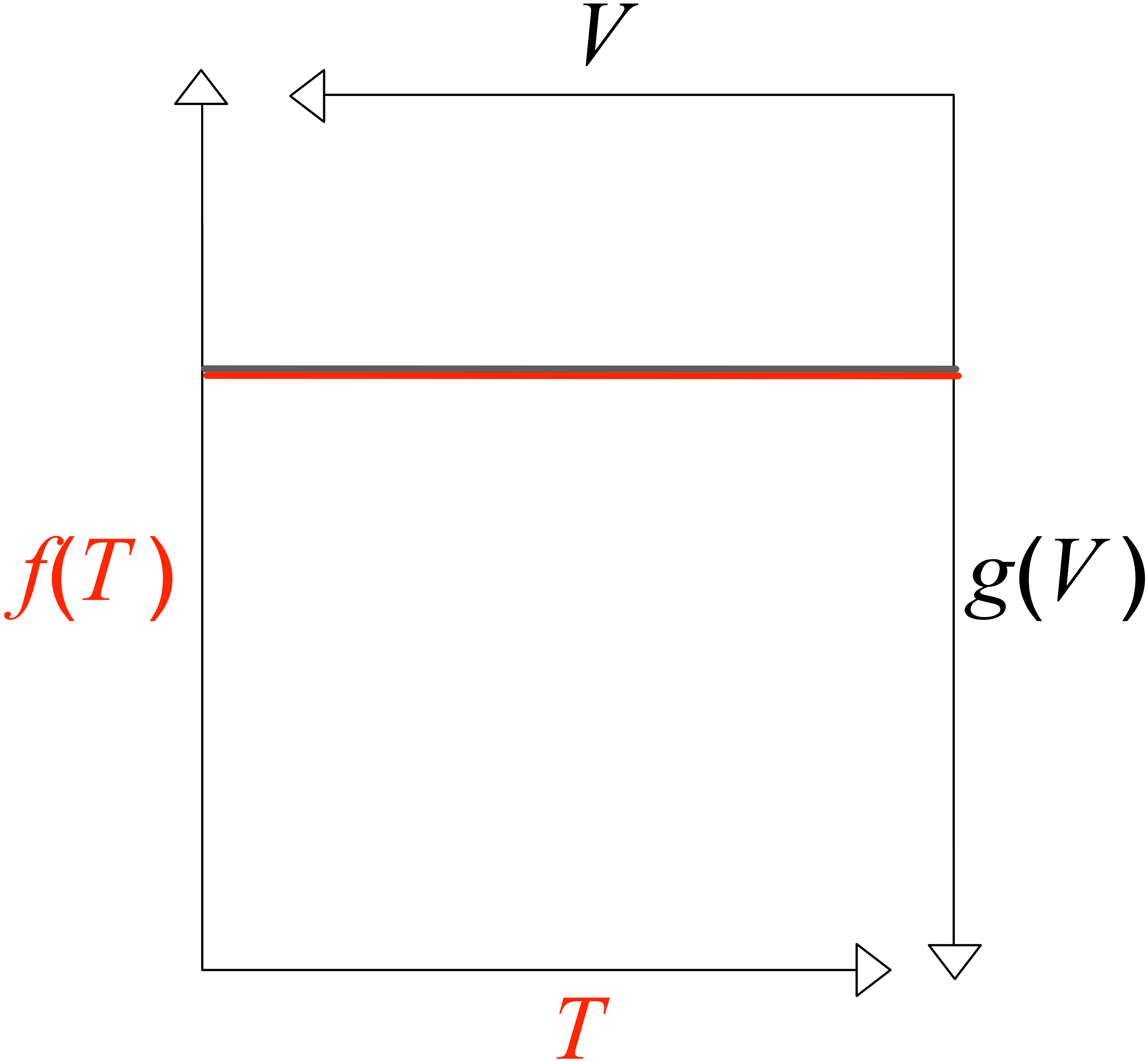

V
$f(T)$
$g(V)$
T



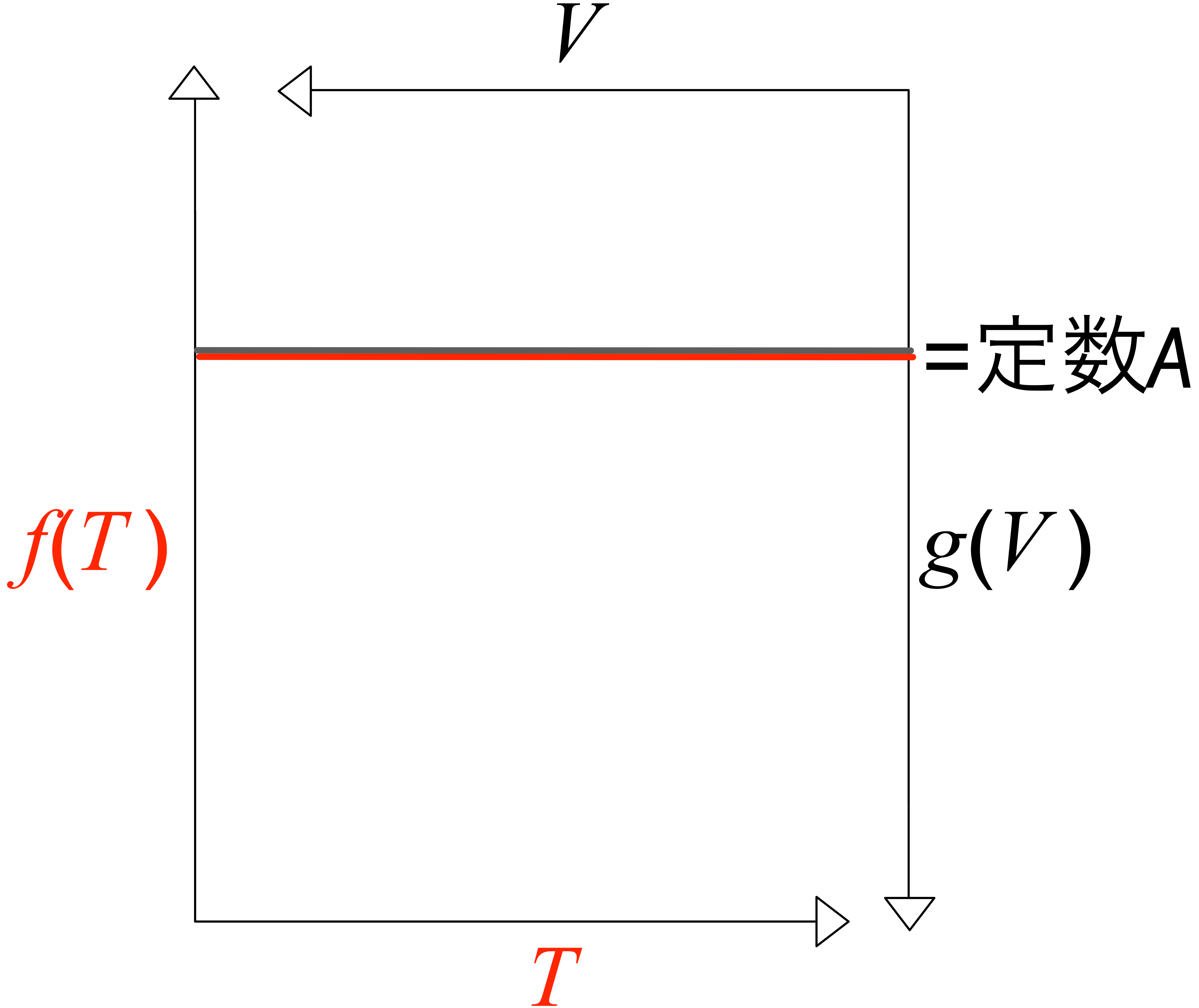
V
$f(T)$
$g(V)$
T



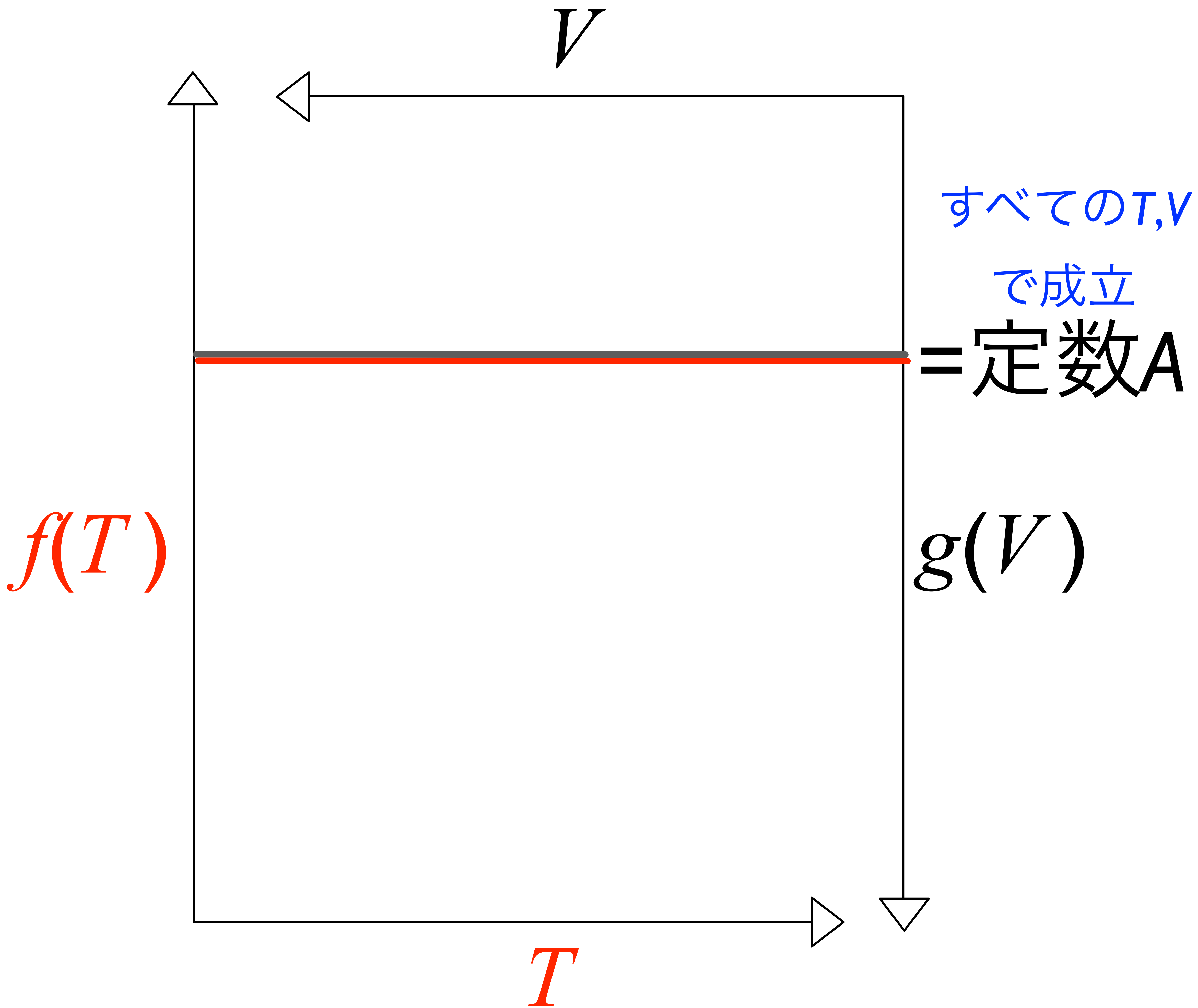
V
ここ1点のみ
で成立
$f(T)$
$g(V)$
T



V
$f(T)$
$g(V)$
T



V
$=$定数A
$f(T)$
$g(V)$
T

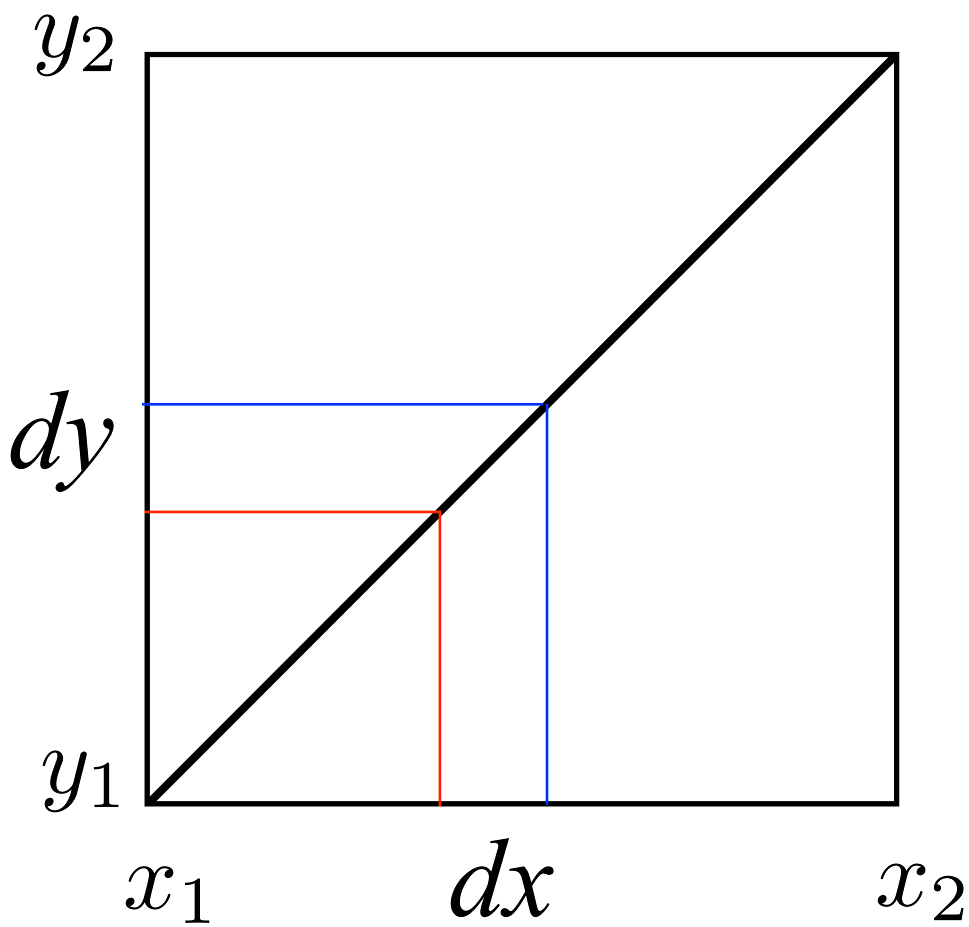


V
すべてのT,V
で成立
=定数A
f(T)
g(V)
T

$$c\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} = A$$

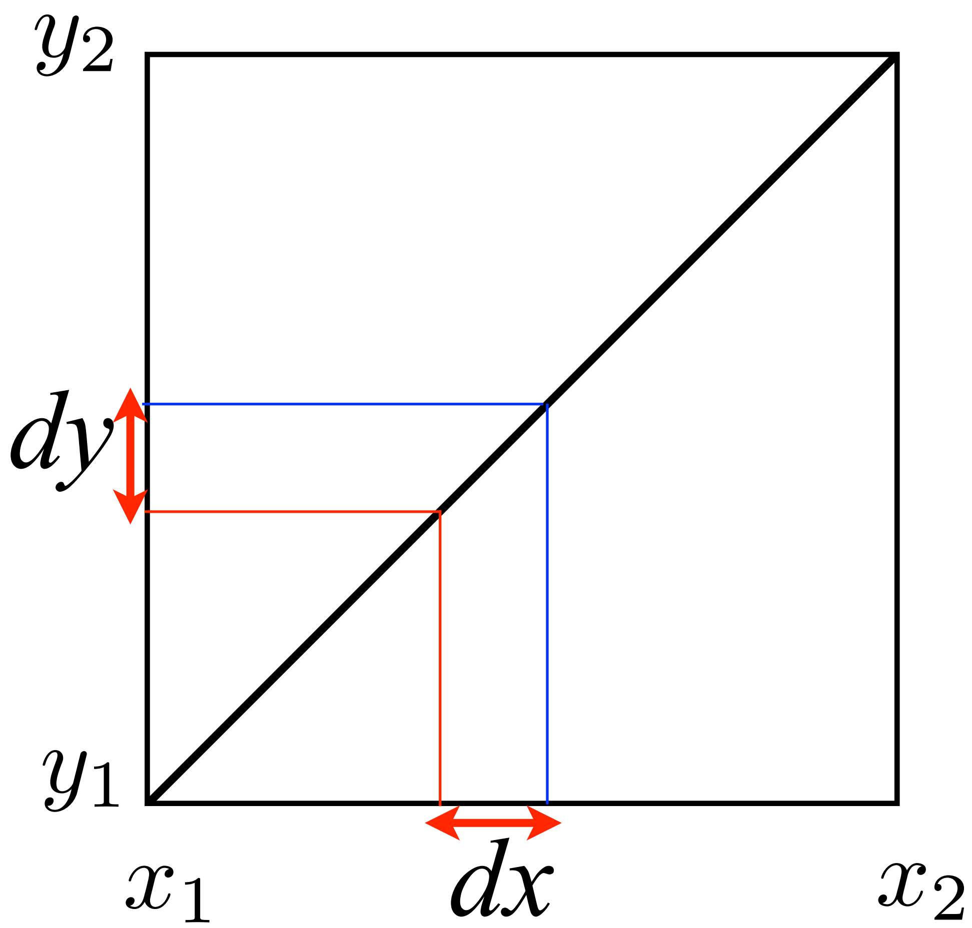
$$\frac{d\ln T}{dT} = \frac{1}{T}, \qquad d(\ln T) = \frac{dT}{T}$$

$$d(c\ln T) = d(-\ln V) = A$$



$$dx = d(c \ln T), \quad dy = d(-\ln V)$$

$$dx = dy = A$$



$$dx = d(c \ln T), \qquad dy = d(-\ln V)$$

$$dx = dy = A$$

y_2

短冊状に足してゆくと

dy

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

y_1

x_1 dx x_2

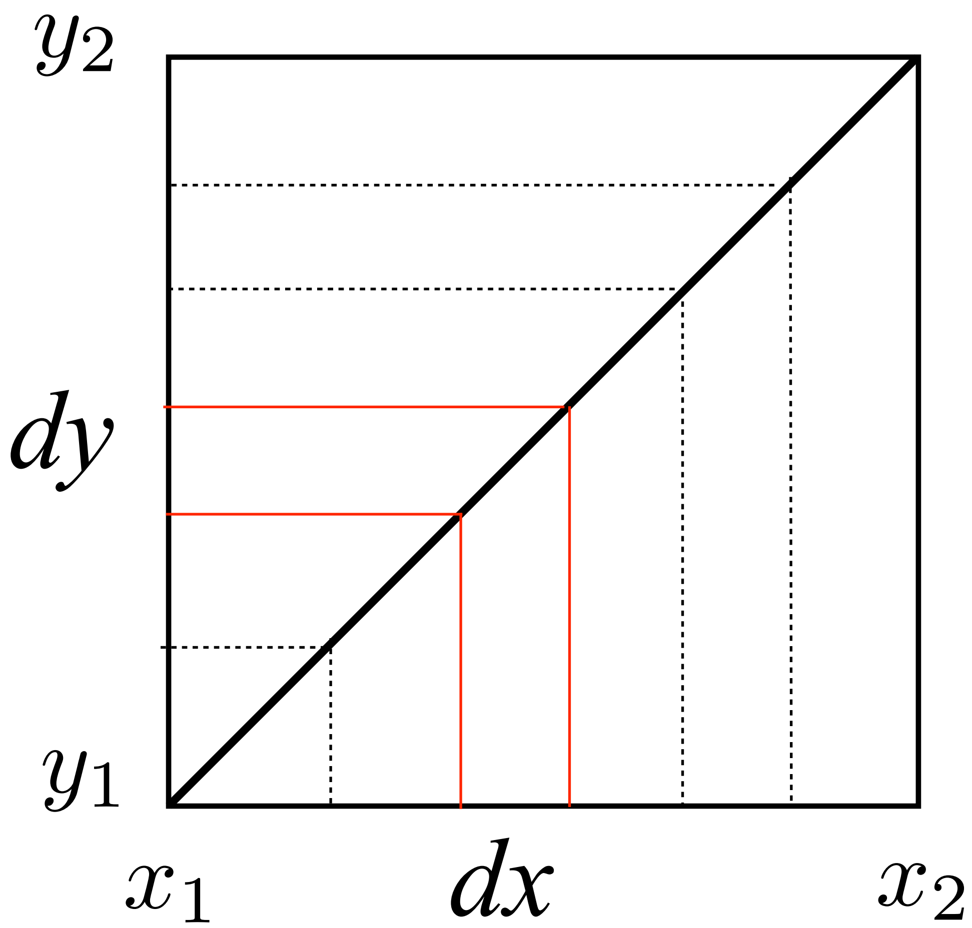
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = -\ln V_2 - (-\ln V_1)$$

$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

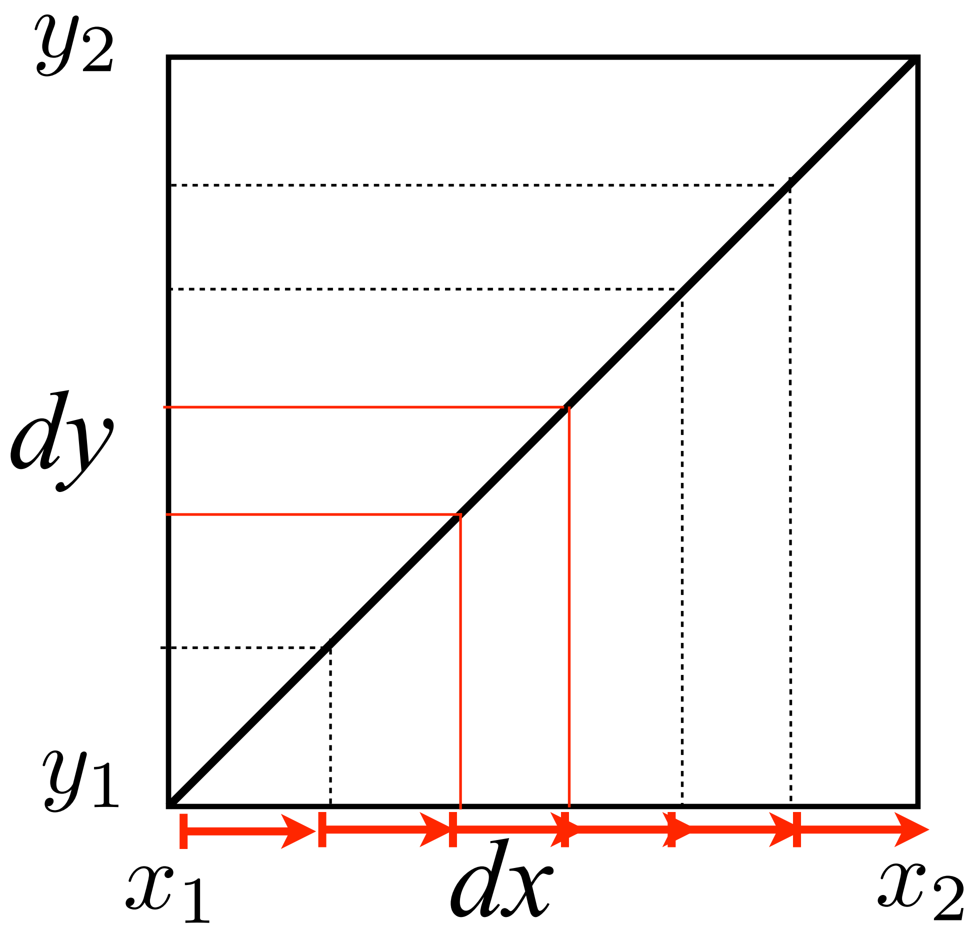
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = -\ln V_2 - (-\ln V_1)$$

$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

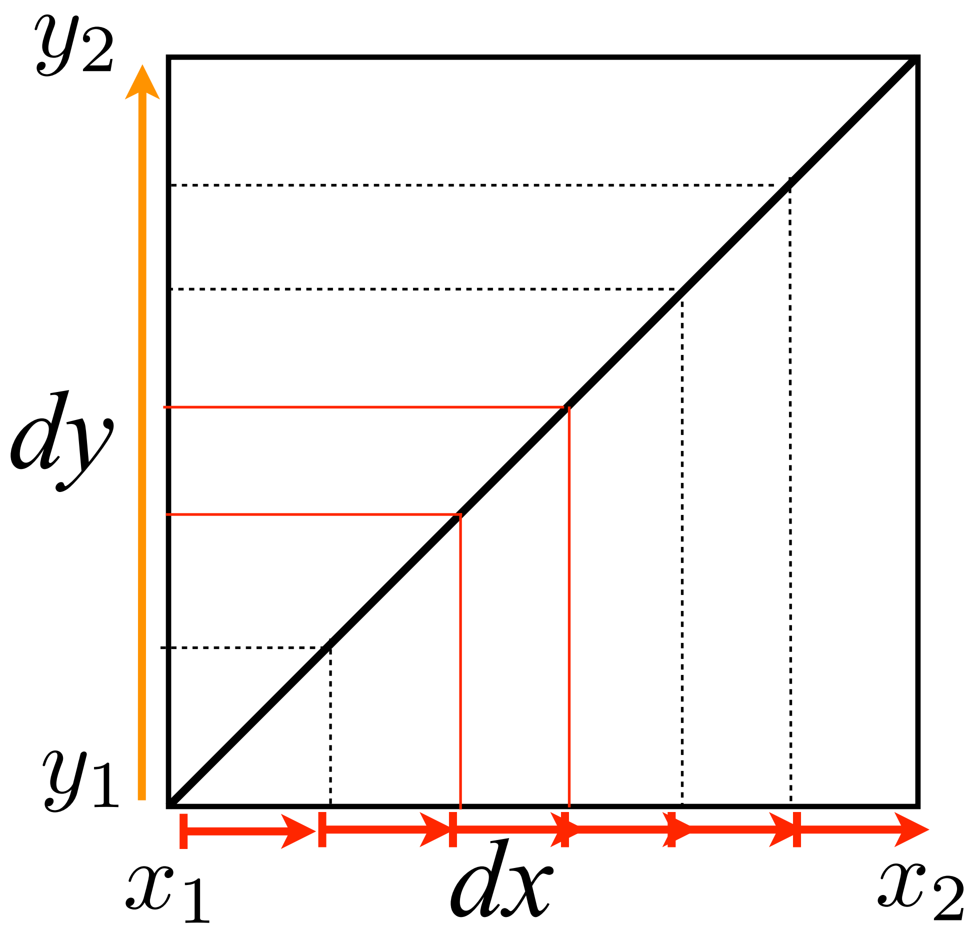
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = -\ln V_2 - (-\ln V_1)$$

$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

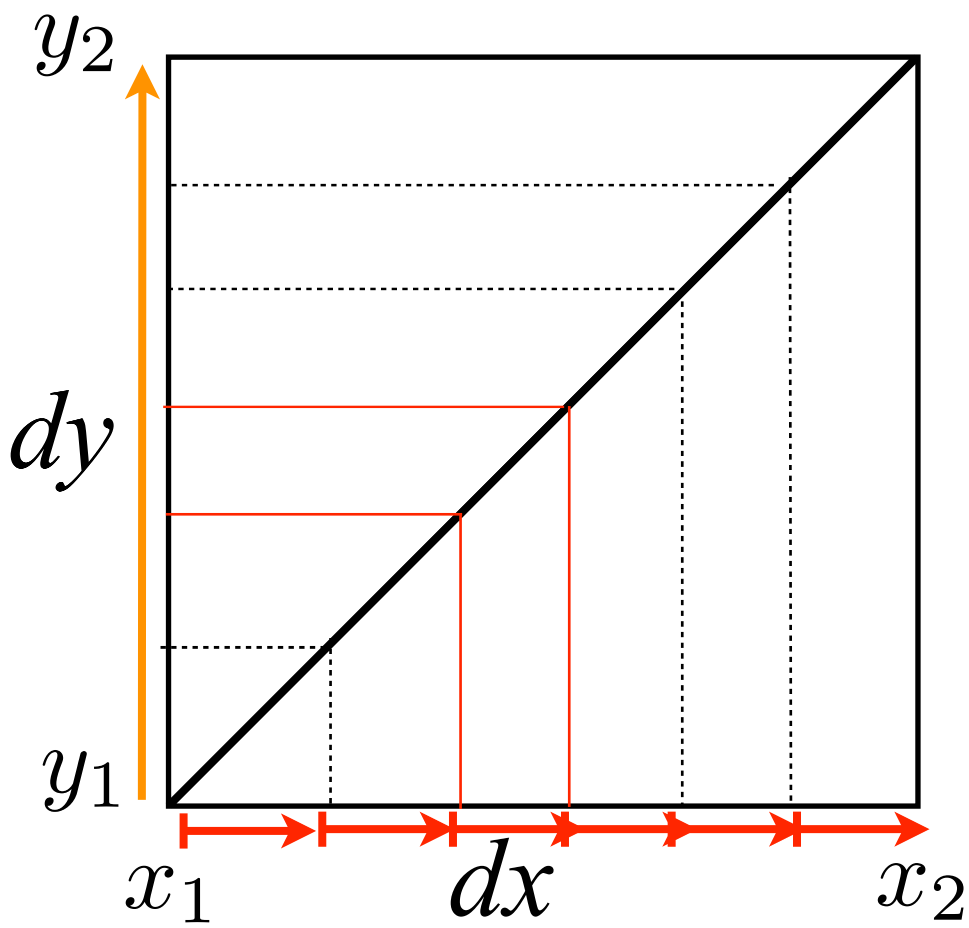
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = -\ln V_2 - (-\ln V_1)$$

$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

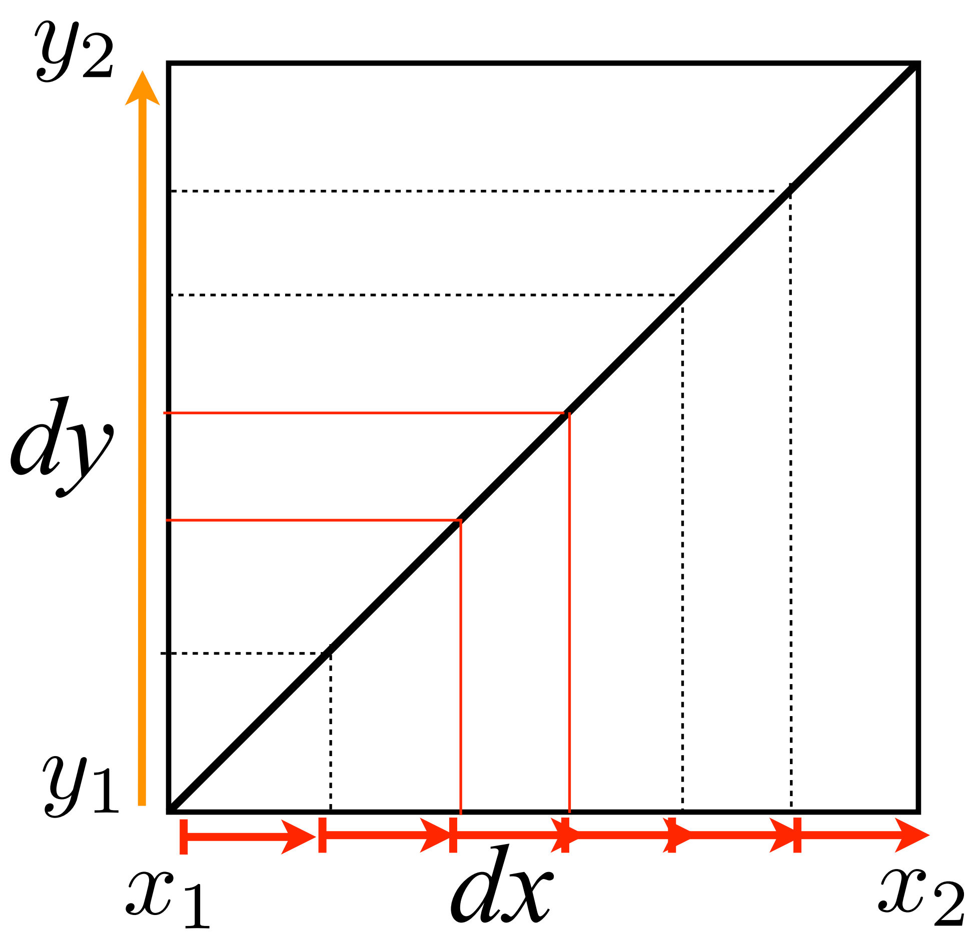
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = -\ln V_2 - (-\ln V_1)$$

$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

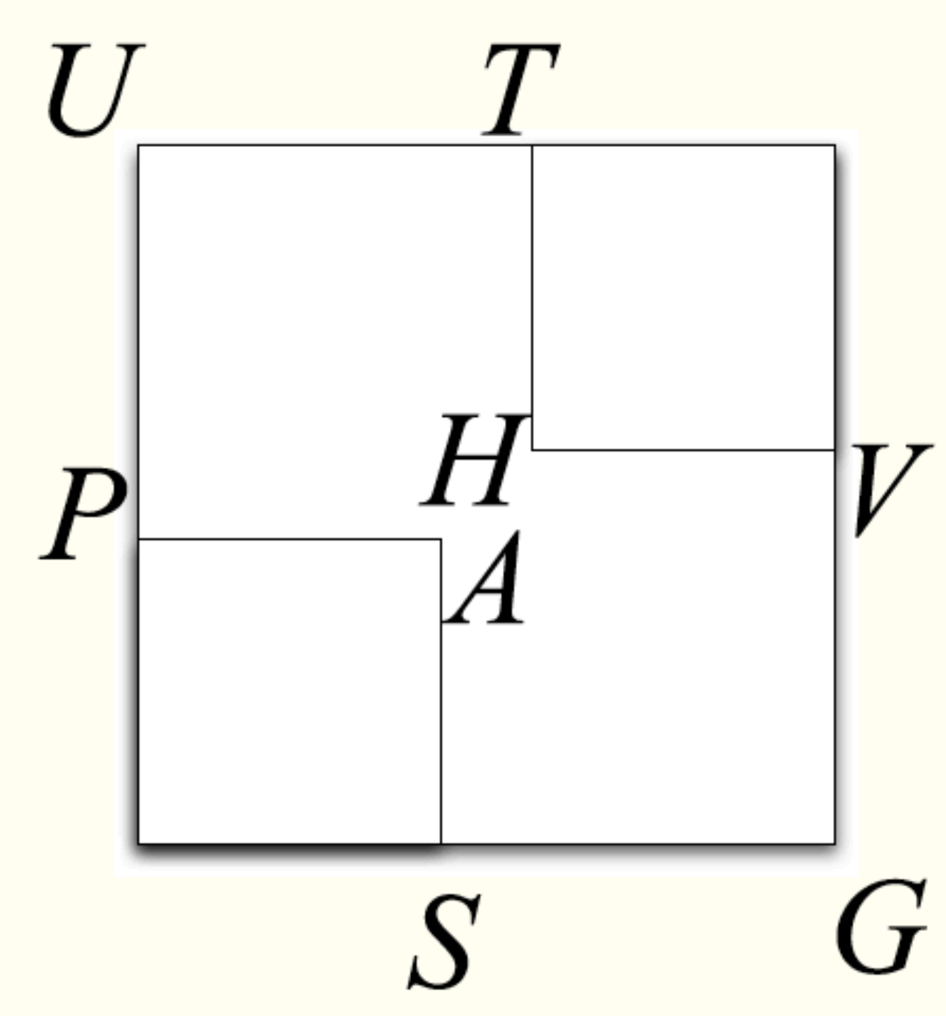
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = -\ln V_2 - (-\ln V_1)$$

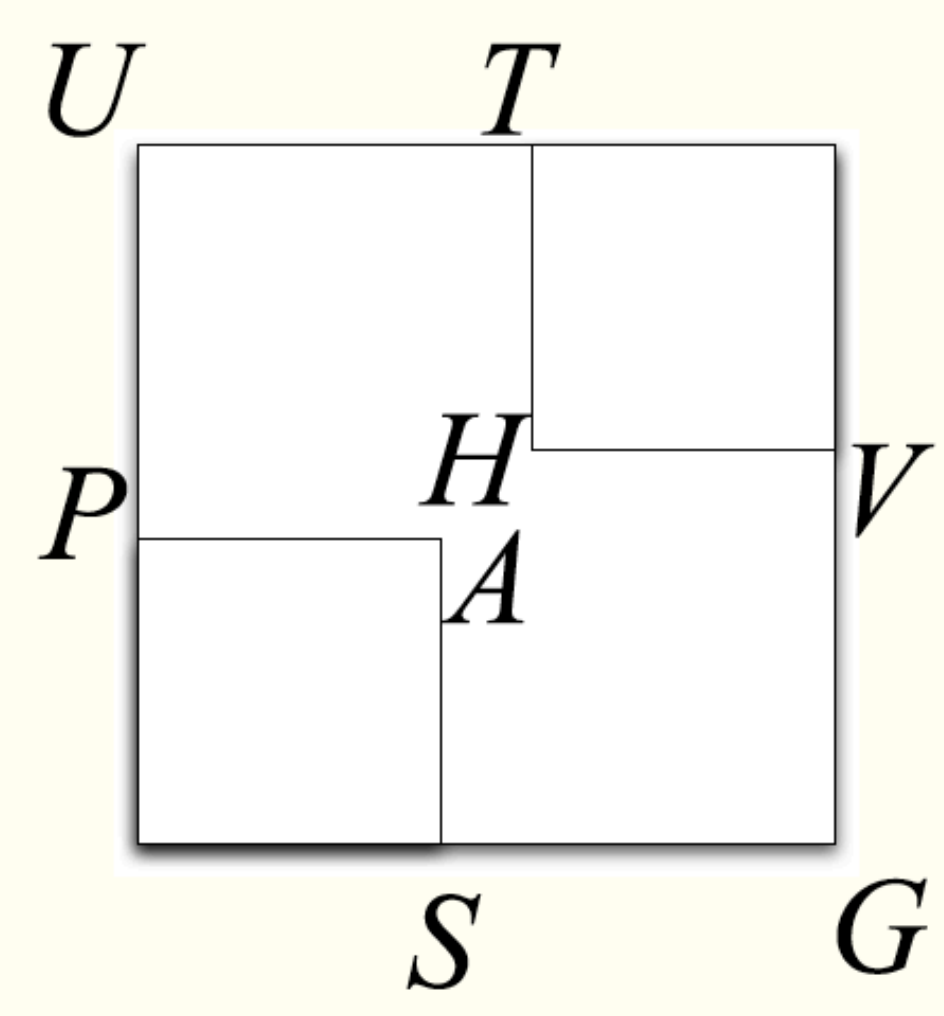
$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$

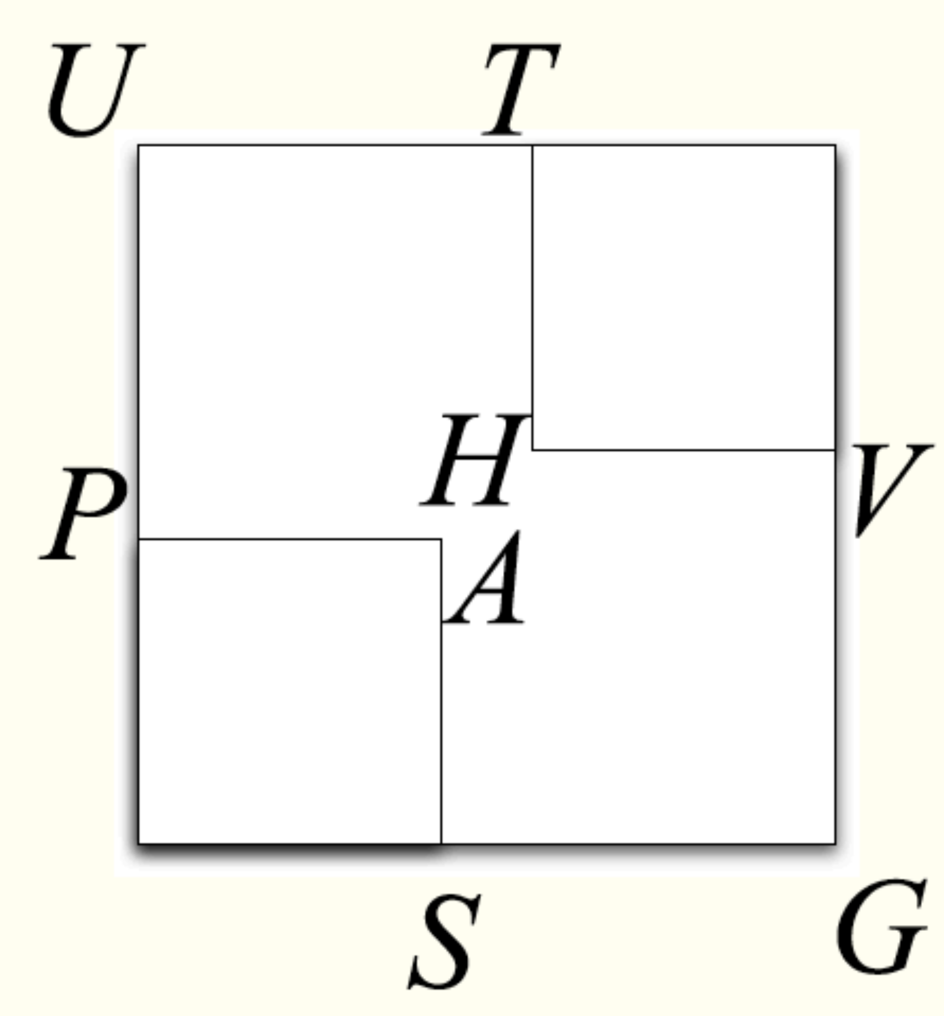

U
T
H
P
V
A
S
G



$$dG = V\,dP - S\,dT$$

$$(dG)_T = V\,dP = \frac{nRT}{P}dP = nRT\,d\ln P = d(nRT\ln P)$$

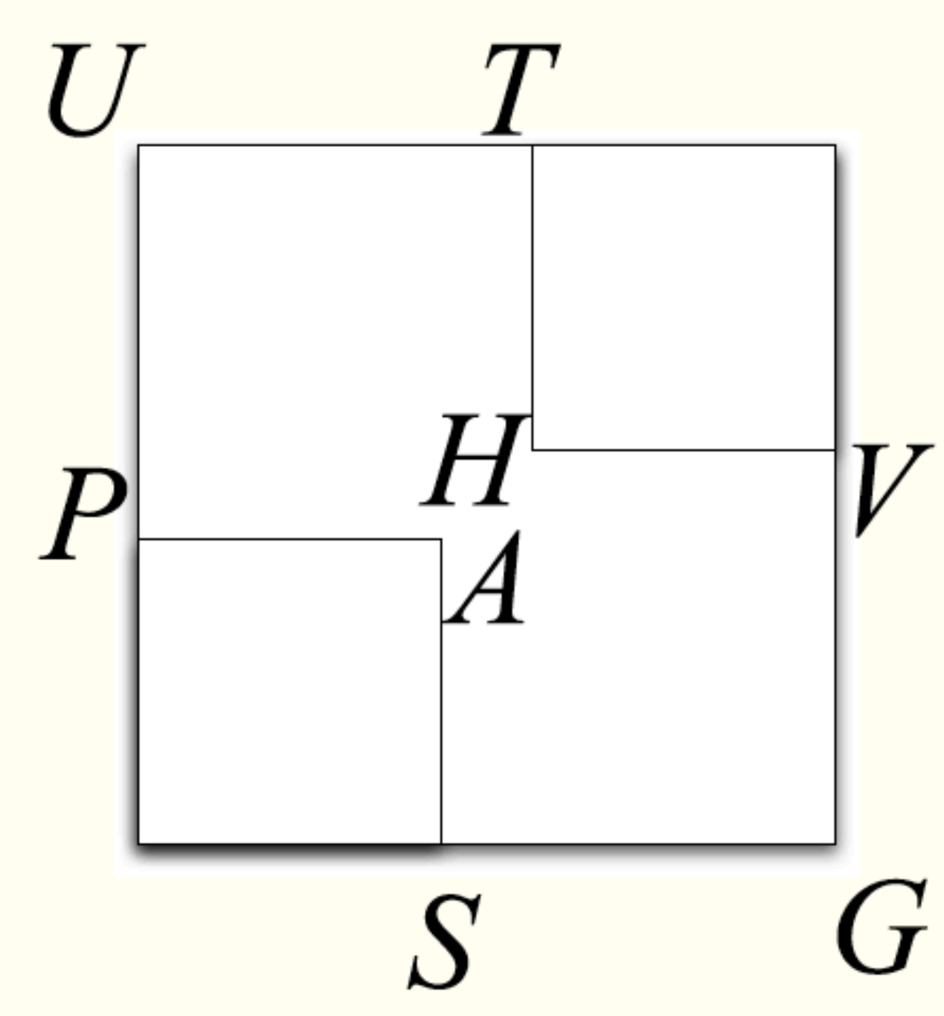
$$\frac{d\ln P}{dP} = \frac{1}{P}, \quad d\ln P = \frac{dP}{P}$$



$$dG = V\,dP - S\,dT$$

$$(dG)_T = V\,dP = \frac{nRT}{P}dP = nRT\,d\ln P = d(nRT\ln P) \qquad \textbf{(*)}$$

$$\frac{d\ln P}{dP} = \frac{1}{P}, \quad d\ln P = \frac{dP}{P}$$

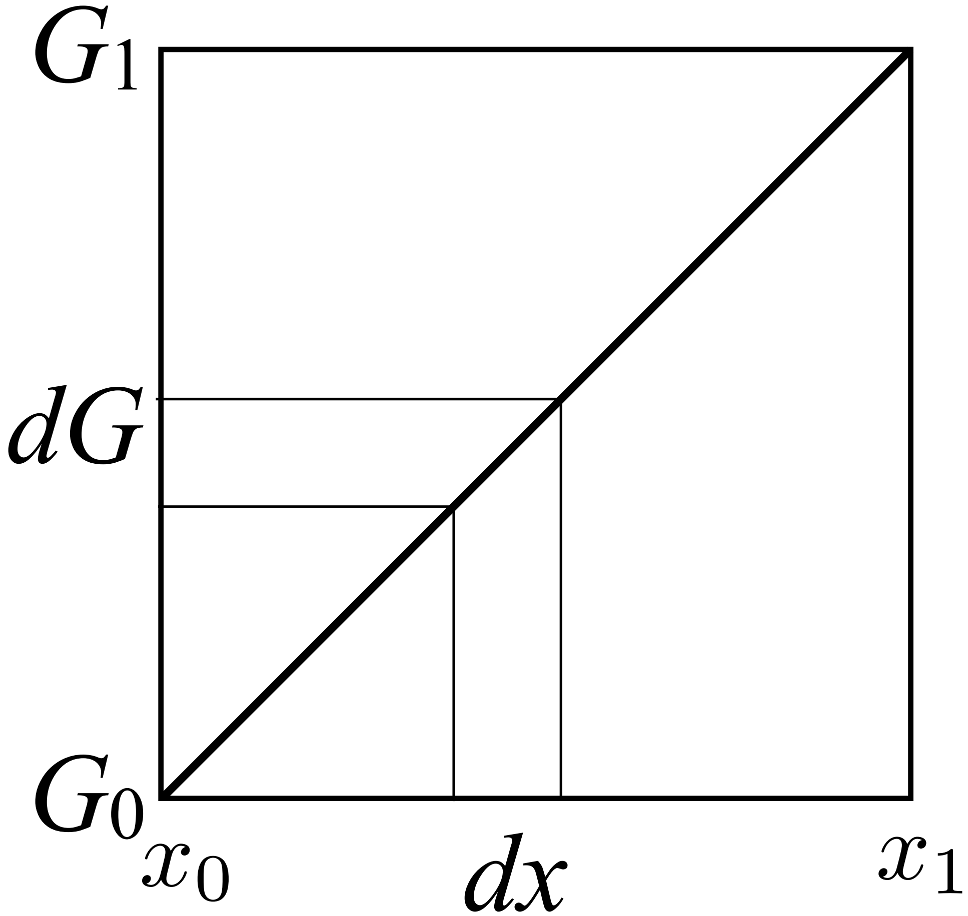


$$dG = V\,dP - S\,dT$$

$$(dG)_T = V\,dP = \frac{nRT}{P}dP = nRT\,d\ln P = d(nRT\ln P) \qquad \text{(*)}$$

$$\frac{d\ln P}{dP} = \frac{1}{P}, \quad d\ln P = \frac{dP}{P}$$

(*)の左辺および右辺はある定数でAないといけない。

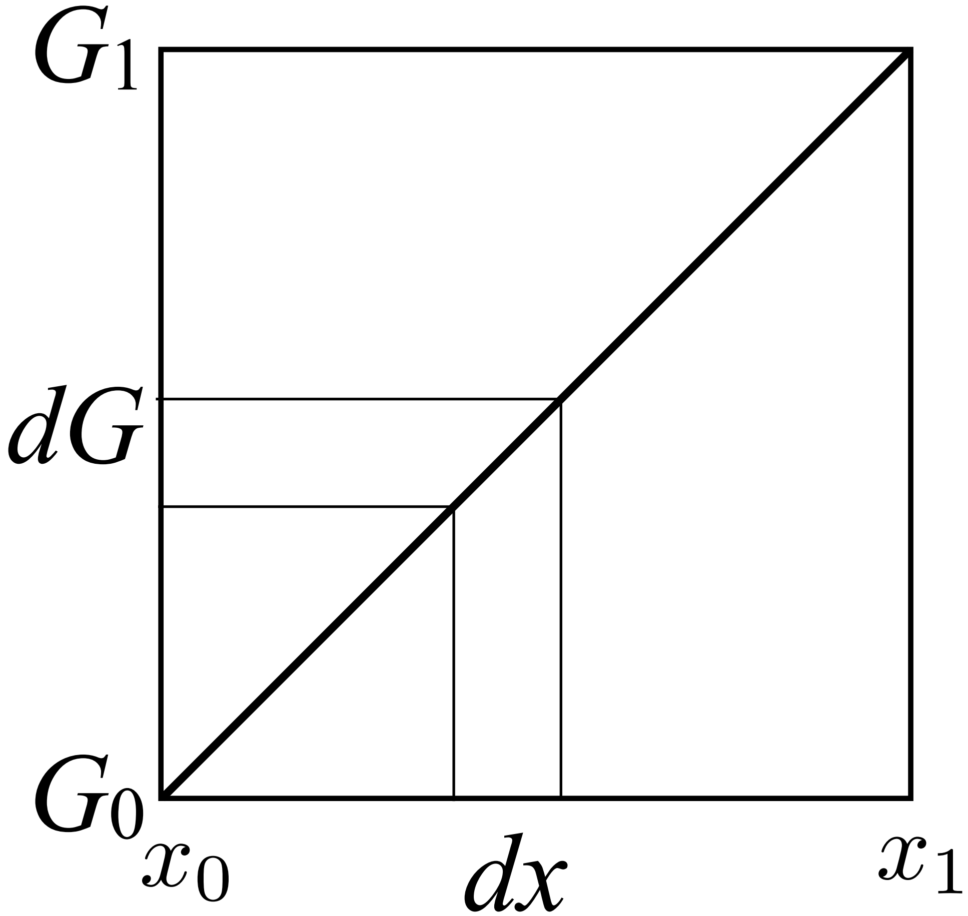


$$x = nRT\ln P, \quad dx = d(nRT\ln P)$$

$$G_1 - G_0 = x_1 - x_0$$

$$G_1 - G_0 = nRT(lnP_1 - \ln P_0)$$

$$G_1 = G_0 + nRT\ln\frac{P_1}{P_0}$$



$$x = nRT \ln P, \quad dx = d(nRT \ln P)$$

$$G_1 - G_0 = x_1 - x_0$$

$$G_1 - G_0 = nRT(lnP_1 - \ln P_0)$$

$$G_1 = G_0 + nRT \ln \frac{P_1}{P_0}$$

$$\boxed{G = G^{\ominus} + nRT \ln \frac{P}{P^{\ominus}}}$$

A+B→C

$$\Delta G = G_{\mathrm{C}} - (G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}})$$ per 1 mol

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

$$\Delta G^{\ominus} = G_{\mathrm{C}}^{\ominus} - (G_{\mathrm{A}}^{\ominus} + G_{\mathrm{B}}^{\ominus})$$

平衡では　$\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_P$$

$$K_P = \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

A+B→C

$$\Delta G = G_{\mathrm{C}} - (G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}})$$ per 1 mol

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT\ln\frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

$$\Delta G^{\ominus} = G^{\ominus}_{\mathrm{C}} - (G^{\ominus}_{\mathrm{A}} + G^{\ominus}_{\mathrm{B}})$$

平衡では　$\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K_P$$

$$K_P = \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

A+B→C

per 1 mol

$$P_\mathrm{A} + P_\mathrm{B} + P_\mathrm{C} = P_\mathrm{tot}$$

$$X_\mathrm{A} = \frac{P_\mathrm{A}}{P_\mathrm{tot}}, X_\mathrm{B} = \frac{P_\mathrm{B}}{P_\mathrm{tot}}, X_\mathrm{B} = \frac{P_\mathrm{B}}{P_\mathrm{tot}}$$

$$P_\mathrm{tot} = \gamma P^\ominus \qquad \frac{P_\mathrm{A}}{P^\ominus} = \gamma X_\mathrm{A}$$

×

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\gamma X_\mathrm{C}}{\gamma X_\mathrm{A} \gamma X_\mathrm{B}}$$

$$= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{X_\mathrm{C}}{\gamma X_\mathrm{A} X_\mathrm{B}}$$

平衡では $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \gamma K \qquad \gamma = 1, P_\mathrm{tot} = P^\ominus$$

$$K = \frac{X_\mathrm{C}}{X_\mathrm{A} X_\mathrm{B}} \qquad \Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

A+B→C

per 1 mol

$$P_\mathrm{A} + P_\mathrm{B} + P_\mathrm{C} = P_\mathrm{tot}$$

$$X_\mathrm{A} = \frac{P_\mathrm{A}}{P_\mathrm{tot}}, X_\mathrm{B} = \frac{P_\mathrm{B}}{P_\mathrm{tot}}, X_\mathrm{B} = \frac{P_\mathrm{B}}{P_\mathrm{tot}}$$

$$P_\mathrm{tot} = \gamma P^\ominus \qquad \frac{P_\mathrm{A}}{P^\ominus} = \gamma X_\mathrm{A}$$

×

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\gamma X_\mathrm{C}}{\gamma X_\mathrm{A} \gamma X_\mathrm{B}}$$

$$= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{X_\mathrm{C}}{\gamma X_\mathrm{A} X_\mathrm{B}}$$

平衡では $\Delta G = 0$

$$\boxed{\begin{gathered}\Delta G^\ominus = -RT \ln \gamma K \\ K = \frac{X_\mathrm{C}}{X_\mathrm{A} X_\mathrm{B}}\end{gathered}}$$

$$\gamma = 1, P_\mathrm{tot} = P^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

A+B→C

per 1 mol

$$P_{\mathrm{A}} + P_{\mathrm{B}} + P_{\mathrm{C}} = P_{\mathrm{tot}}$$

$$X_{\mathrm{A}} = \frac{P_{\mathrm{A}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}$$

$$P_{\mathrm{tot}} = \gamma P^{\ominus} \qquad \frac{P_{\mathrm{A}}}{P^{\ominus}} = \gamma X_{\mathrm{A}}$$

×

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{\gamma X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} \gamma X_{\mathrm{B}}}$$

$$= \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

平衡では $\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln \gamma K$$

$$K = \frac{X_{\mathrm{C}}}{X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

$$\gamma = 1, P_{\mathrm{tot}} = P^{\ominus}$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$$

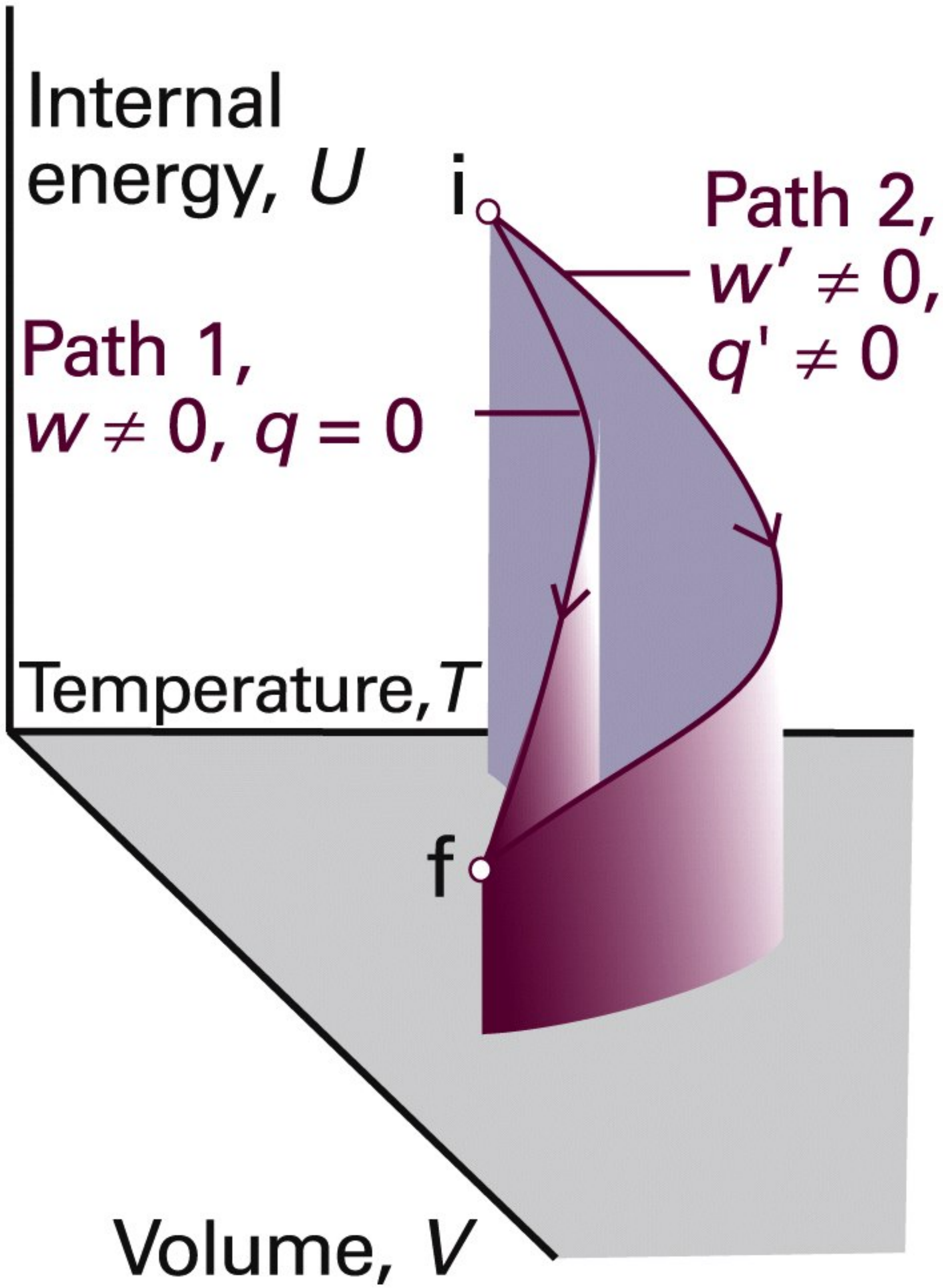


Figure 2-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

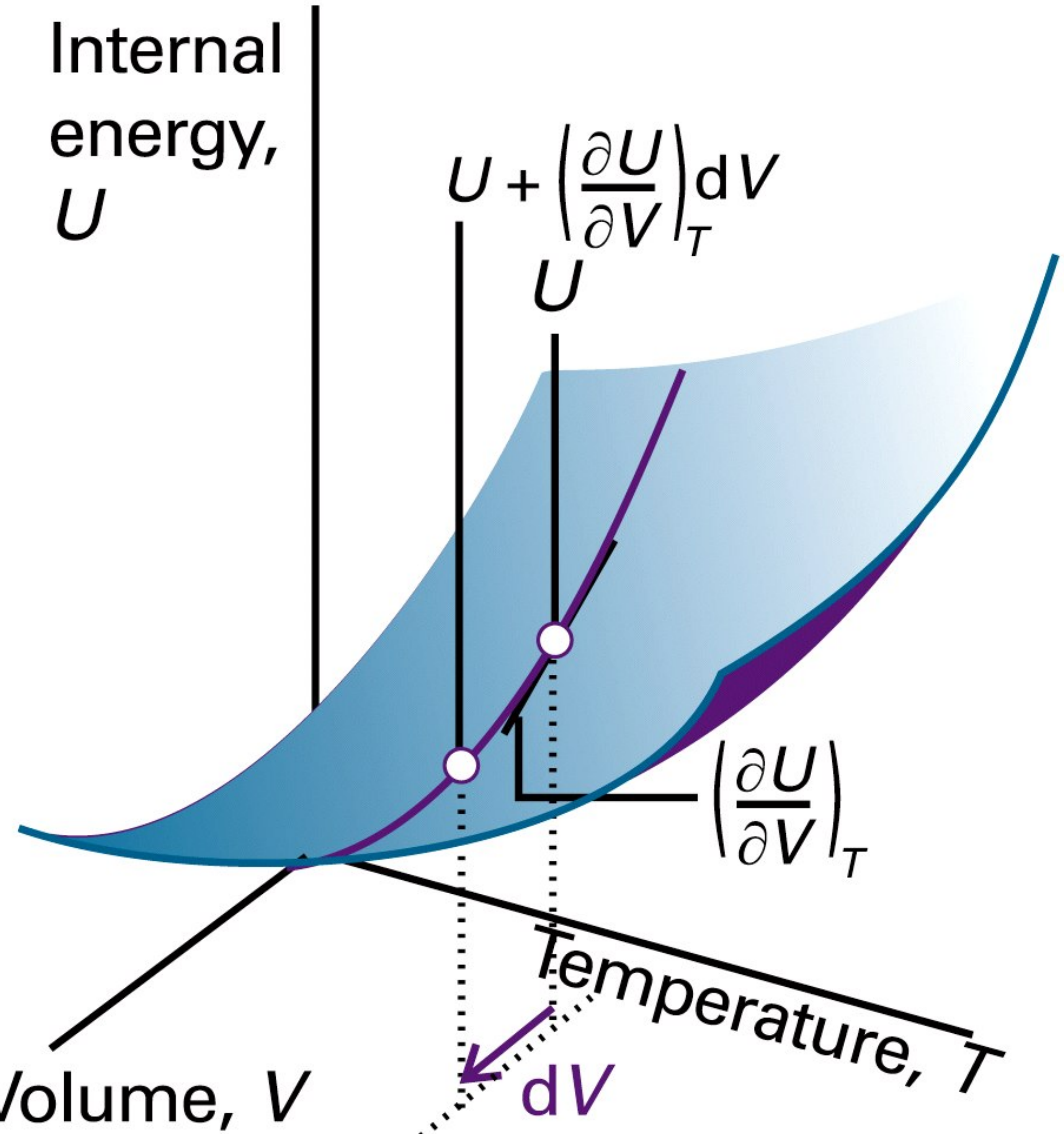


Figure 2-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

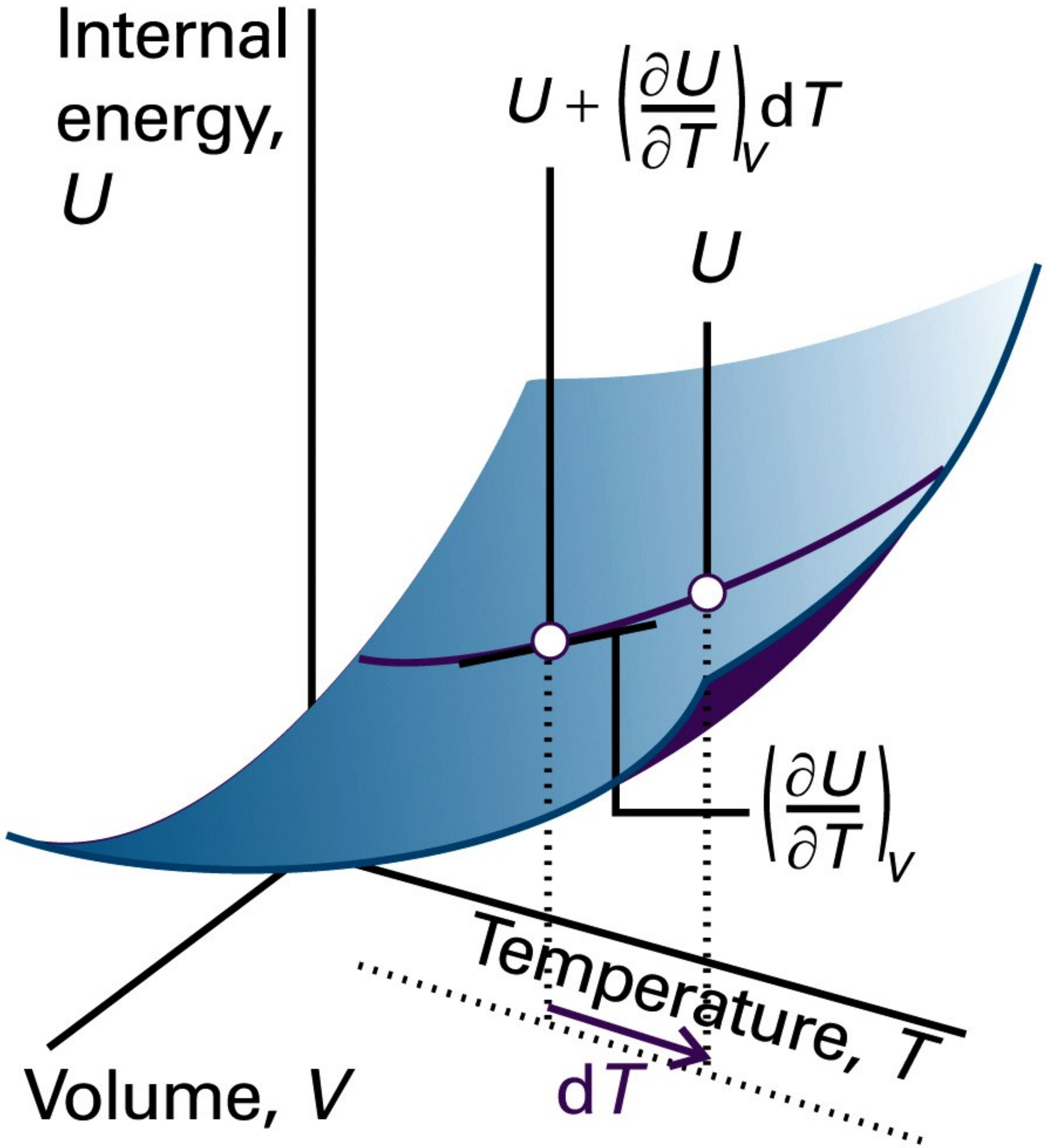


Figure 2-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

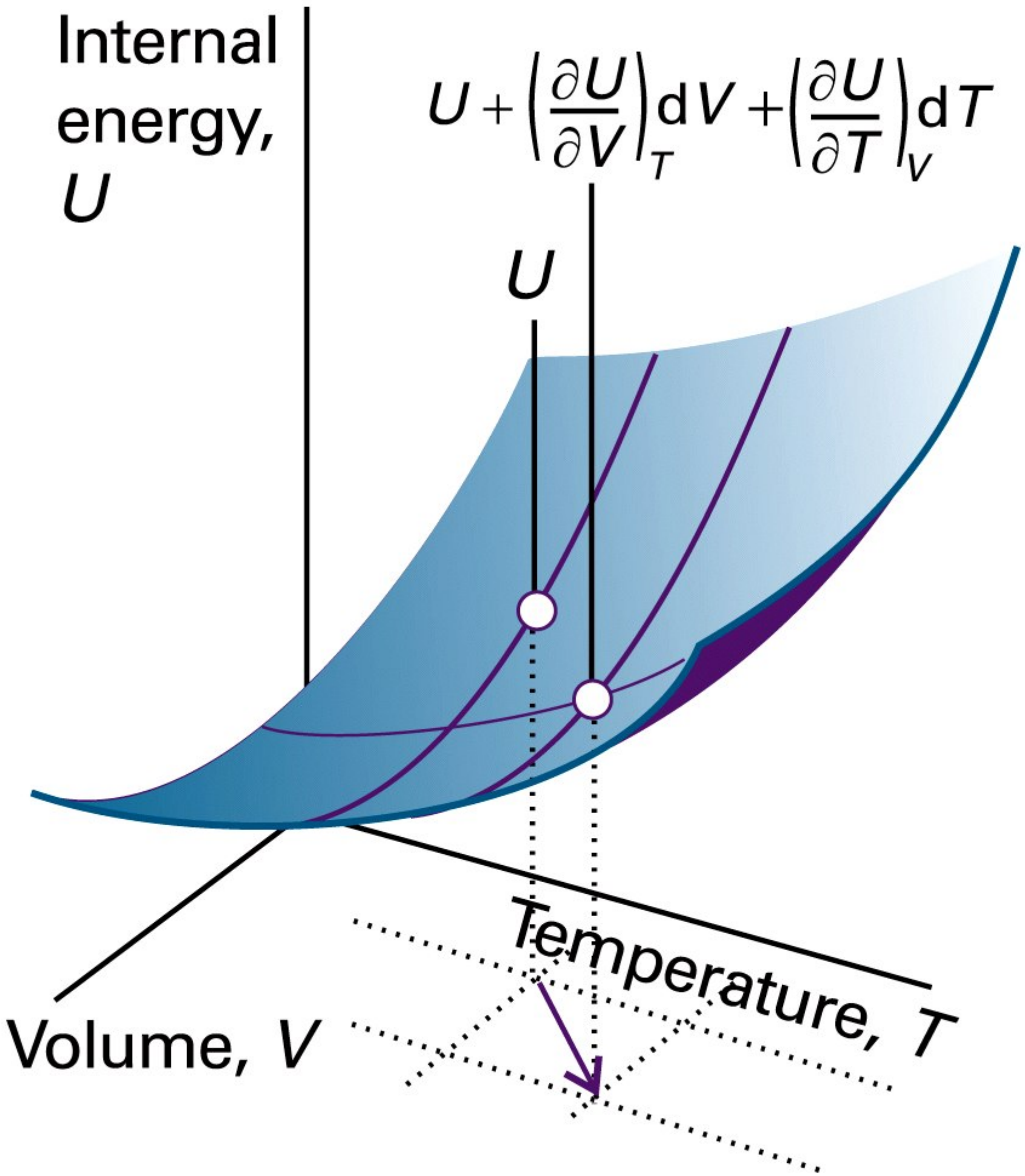


Figure 2-23
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

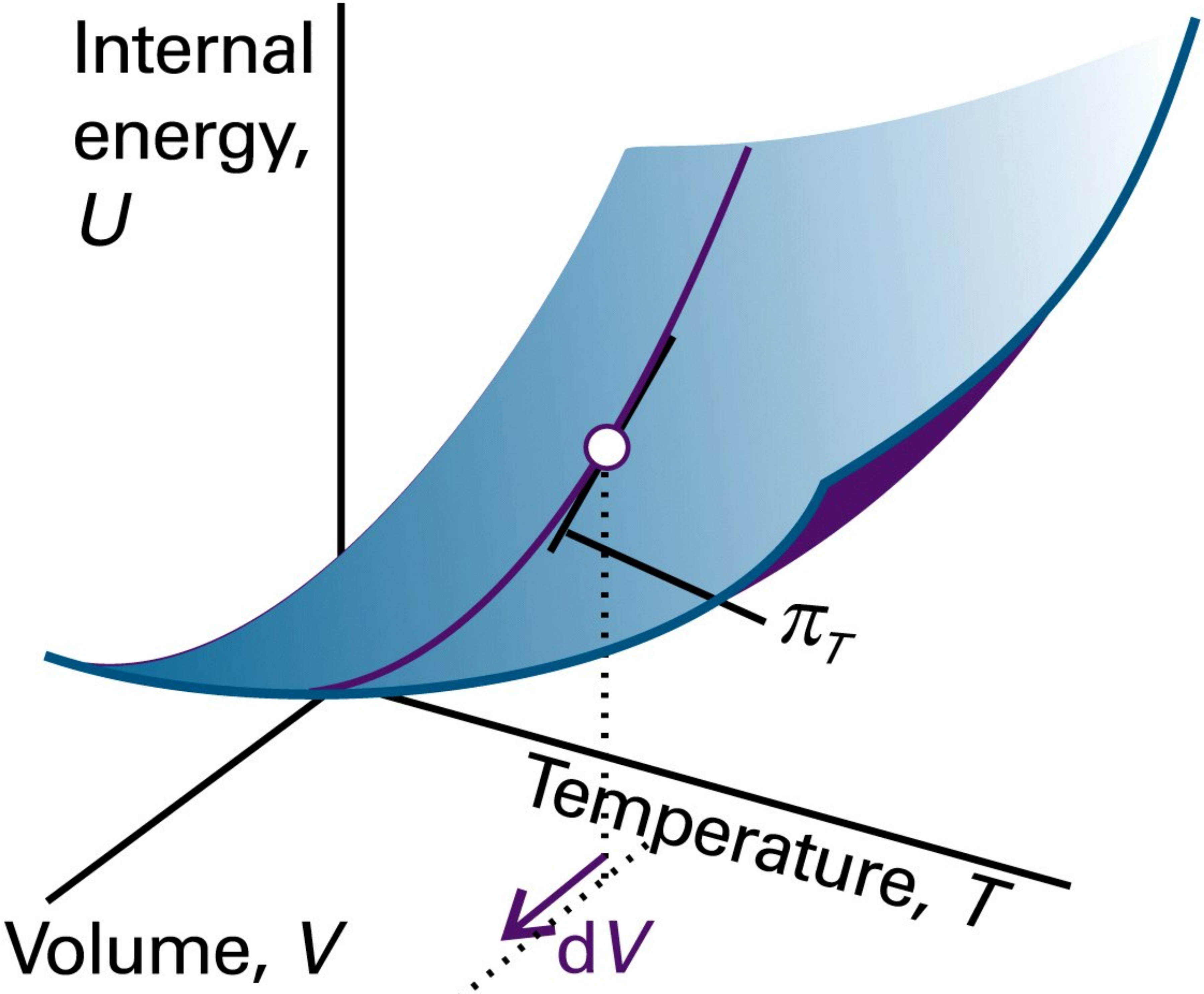


Figure 2-24
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

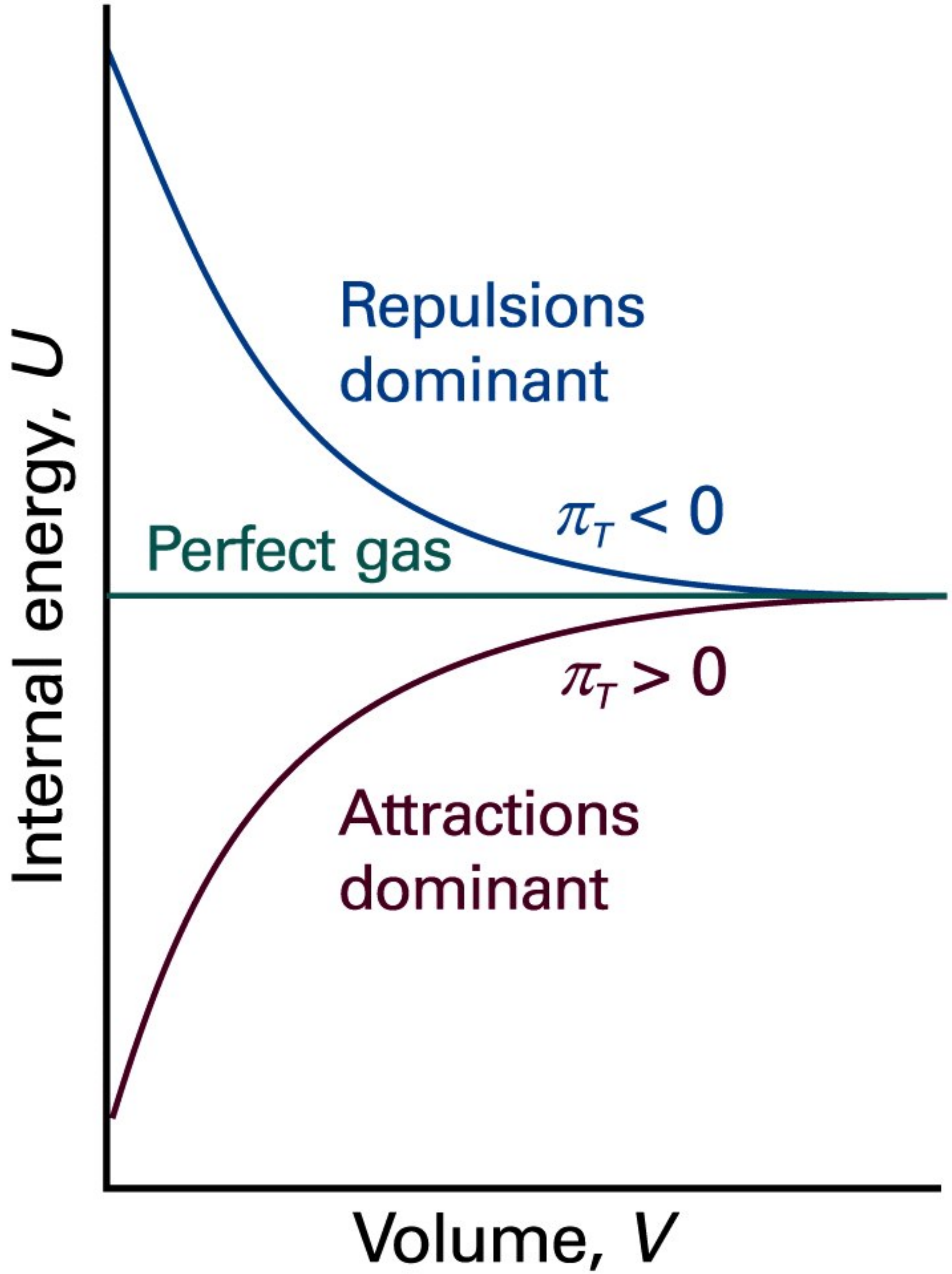


Figure 2-25
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

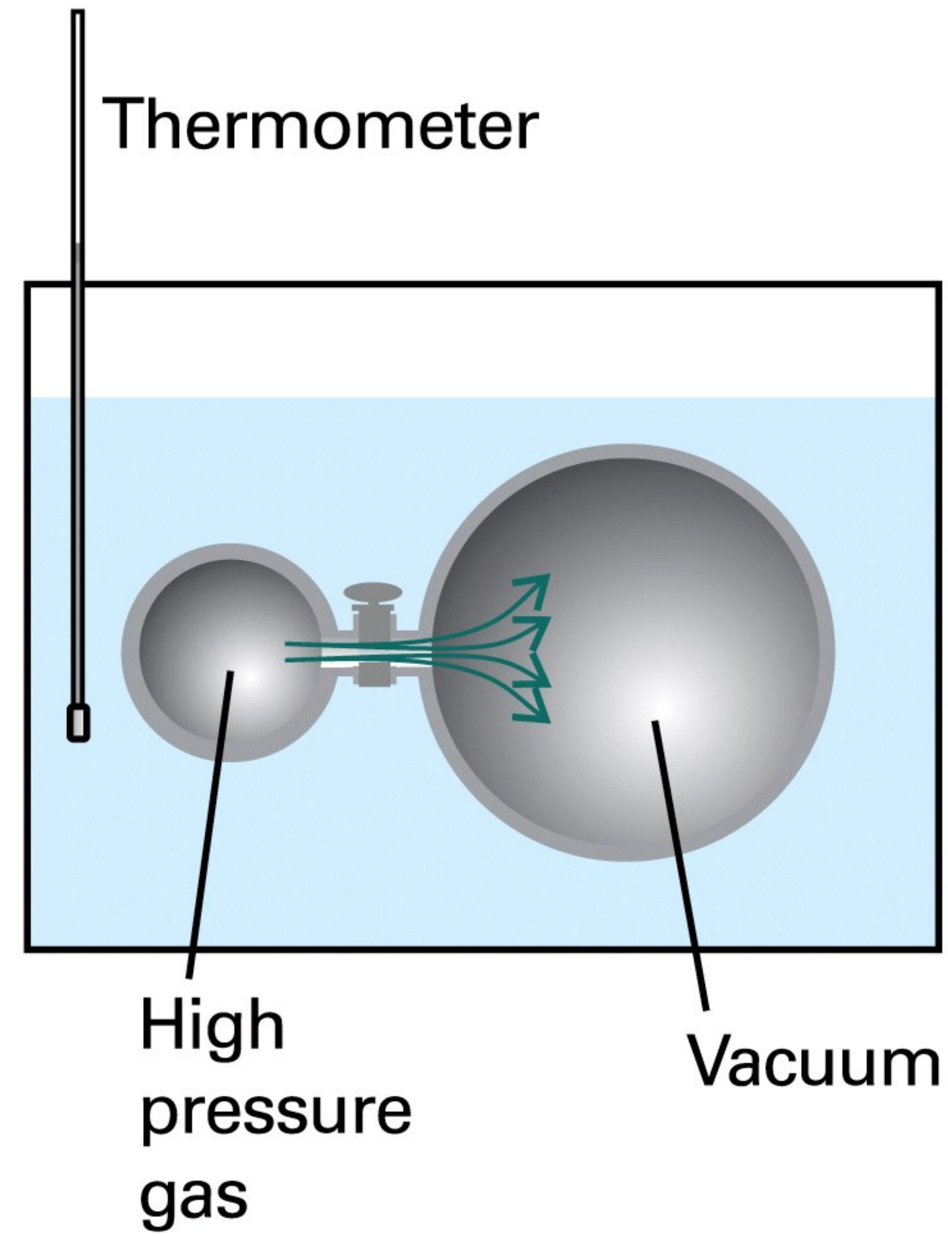


Figure 2-26
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

同次関数とは

同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　V, S, N

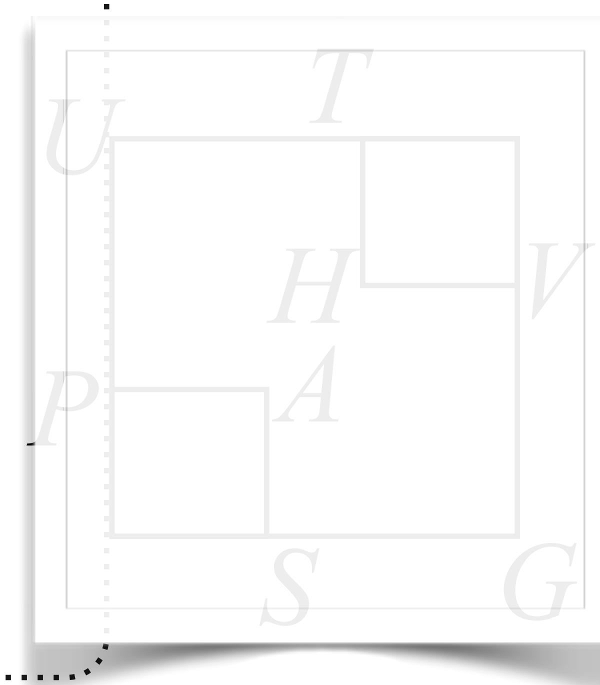
系を倍の大きさにしたら倍になるもの

示強変数　intensive　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P):\ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V):\ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　**extensive**　　V, S, N

系を倍の大きさにしたら倍になるもの

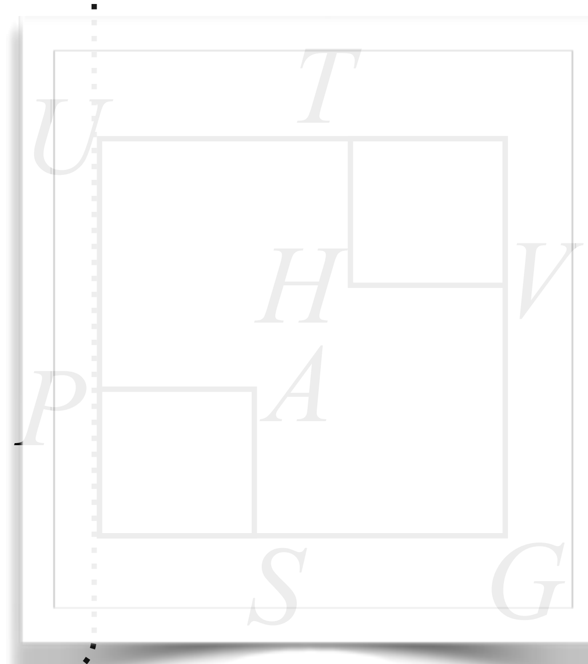
示強変数　**intensive**　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P):\ \ dG = -SdT + VdP$$

$$A(T,V):\ \ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　**extensive**　　V, S, N

系を倍の大きさにしたら倍になるもの

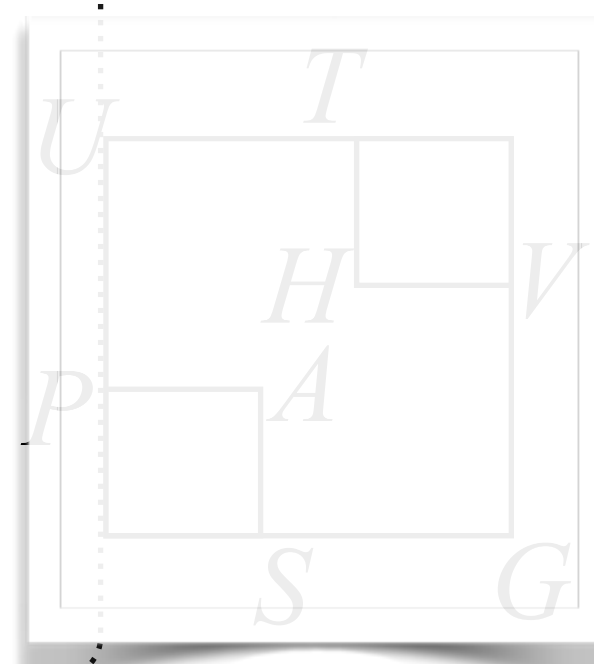
示強変数　**intensive**　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P): \ dG = -SdT + VdP$$

$$A(T,V): \ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　**extensive**　V, S, N

系を倍の大きさにしたら倍になるもの

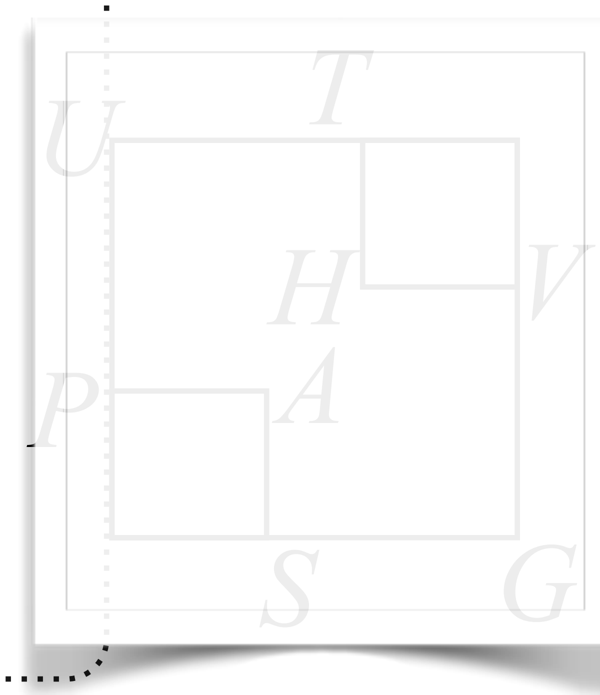
示強変数　**intensive**　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P):\ \ dG = -SdT + VdP$$

$$A(T,V):\ \ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　**extensive**　V, S, N

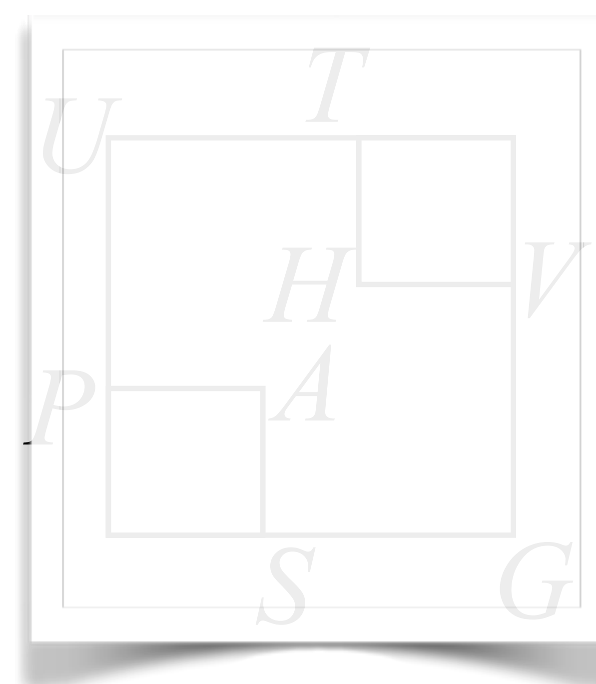
系を倍の大きさにしたら倍になるもの

示強変数　**intensive**　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P):\ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V):\ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　**extensive**　V, S, N

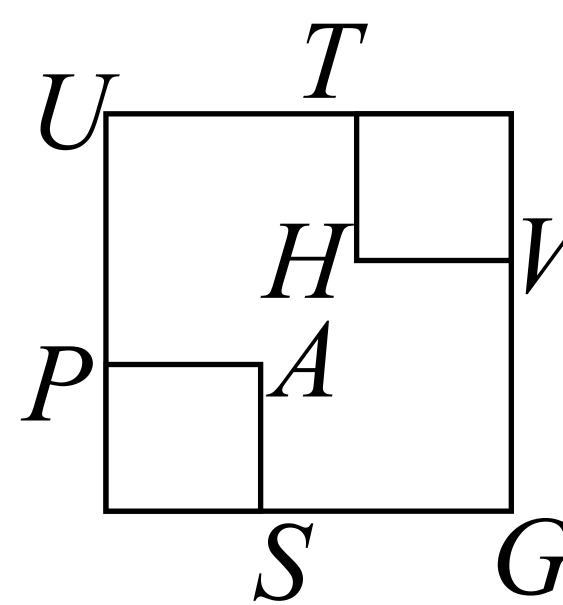
系を倍の大きさにしたら倍になるもの

示強変数　**intensive**　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P): \; dG = -SdT + VdP$$

$$A(T,V): \; dA = -SdT + PdV$$



示量変数と示強変数は対になる

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots) = \lambda f(x_1, x_2, \ldots)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots) = \lambda f(x_1, x_2, \ldots)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, \ldots) = \lambda f(x_1, x_2, \ldots)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, \ldots} = f(x_1, x_2, \ldots)$$

上式をλで微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, \ldots} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, \ldots)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, \ldots)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式をλで微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots) = \lambda f(x_1, x_2, \ldots)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots) = \lambda f(x_1, x_2, \ldots)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, \ldots) = \lambda f(x_1, x_2, \ldots)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, \ldots} = f(x_1, x_2, \ldots)$$

上式をλで微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, \ldots} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, \ldots)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, \ldots)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, \ldots)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式を λ で微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式をλで微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

分子数がλ倍だとギブズエネルギーはλ倍

$$G(T, P, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(T, P, n_A, n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T, P, n_A, n_B)$$

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

分子数がλ倍だとギブズエネルギーはλ倍

$$G(T, P, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(T, P, n_A, n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T, P, n_A, n_B)$$

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

分子数がλ倍だとギブズエネルギーはλ倍

$$G(T, P, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(T, P, n_A, n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T, P, n_A, n_B)$$

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(P, T, n_{\mathrm{A}}, n_{\mathrm{B}})$$

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_{\mathrm{A}}, n_{\mathrm{B}}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_{\mathrm{A}}, n_{\mathrm{B}}} dT \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}}\right)_{T, P, n_{\mathrm{B}}} dn_{\mathrm{A}} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T, P, n_{\mathrm{A}}} dn_{\mathrm{B}} \\ &= V\,dP - S\,dT + \mu_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{B}} \end{aligned}$$

$$(dG)_{T,P} = \mu_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{B}}$$

$$G = n_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}$$

$$dG = \mu_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{A}} d\mu_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{B}} d\mu_{\mathrm{A}}$$

$$(dG)_{T,P} = \mu_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{B}}$$

$$\boxed{0 = n_{\mathrm{A}} d\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}} d\mu_{\mathrm{A}}, \quad (T, P : \mathrm{constant})}$$

Gibbs-Duhem equation

今，x, y, z (例えば，p, V, T でもよい) は以下の関係を満たすとする。

$$f(x, y, z) = 0$$

この式を, 例えば z について解くことができ,

$$z = z(x, y)$$

なる。x, y についても同様である。今，x, y, z から無限小離れた $x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$ においても，

$$f(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z) = 0$$

が成立しているものとする。

$$\begin{aligned}
0 &= f(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z) = f(x, y, z) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \Delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} \Delta y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \Delta z \\
0 &= f_x \Delta x + f_y \Delta y + f_z \Delta z, \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \equiv f_x, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} \equiv f_y, \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \equiv f_z,
\end{aligned}$$

例：理想気体の状態方程式　$f(p,V,T)=0$

$$pV - nRT = 0$$

$$(p+\Delta p)(V+\Delta V) - nR(T+\Delta T) = 0$$

$$\underbrace{pV - nRT}_{=0} + V\Delta p + p\Delta V - nR\Delta T = 0$$

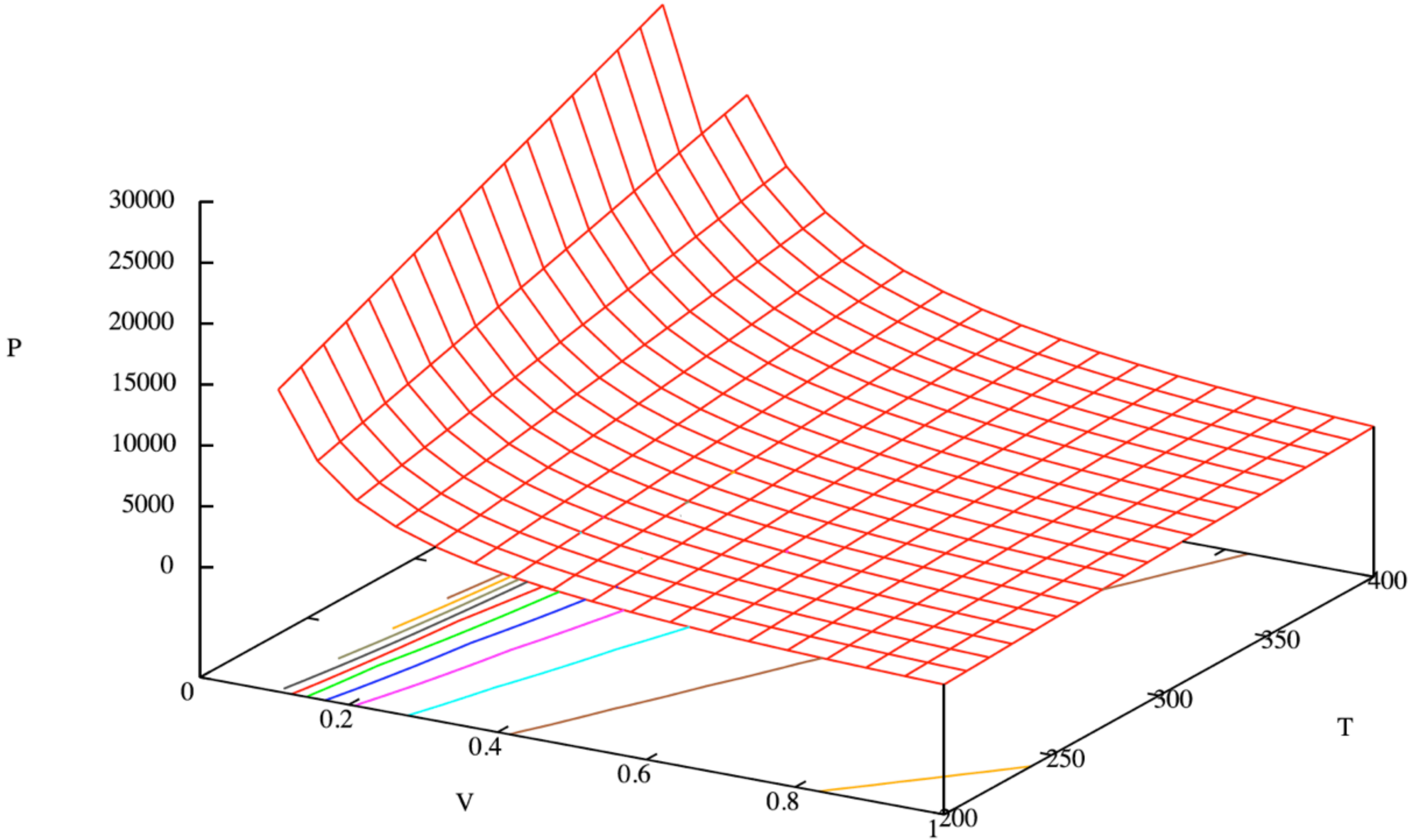
$$f_p = \left(\frac{\partial(pV-nRT)}{\partial p}\right)_{V,T} = V$$

$$f_V = \left(\frac{\partial(pV-nRT)}{\partial V}\right)_{T,p} = p$$

$$f_T = \left(\frac{\partial(pV-nRT)}{\partial T}\right)_{p,V} = -nR$$

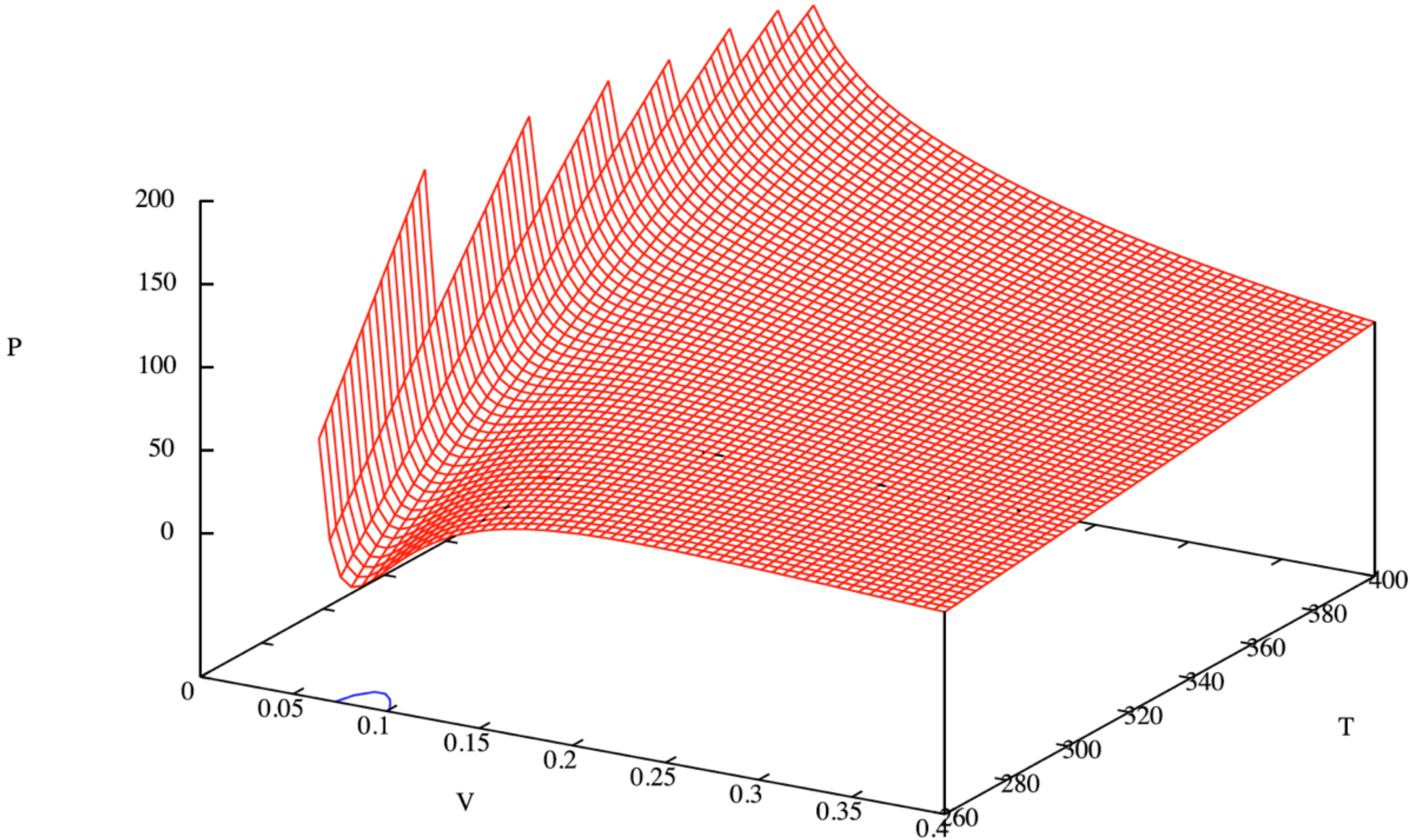
$$f_p\Delta p + f_V\Delta V + f_T\Delta T = 0$$

$$P = RT\ /\ V$$



30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
P
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
V
200
250
300
350
400
T

CO_2 van der Waals eq.



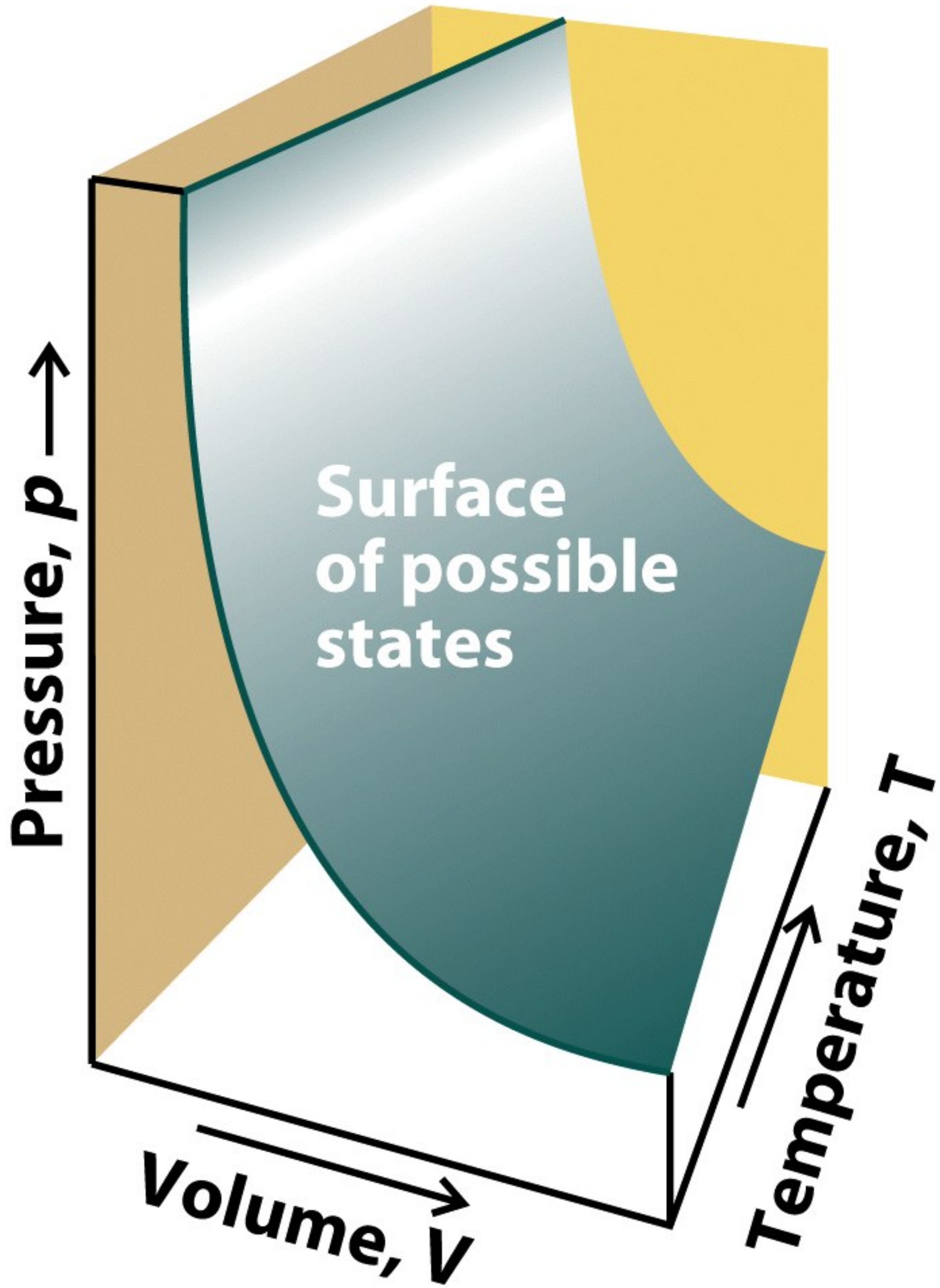


Figure 1-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

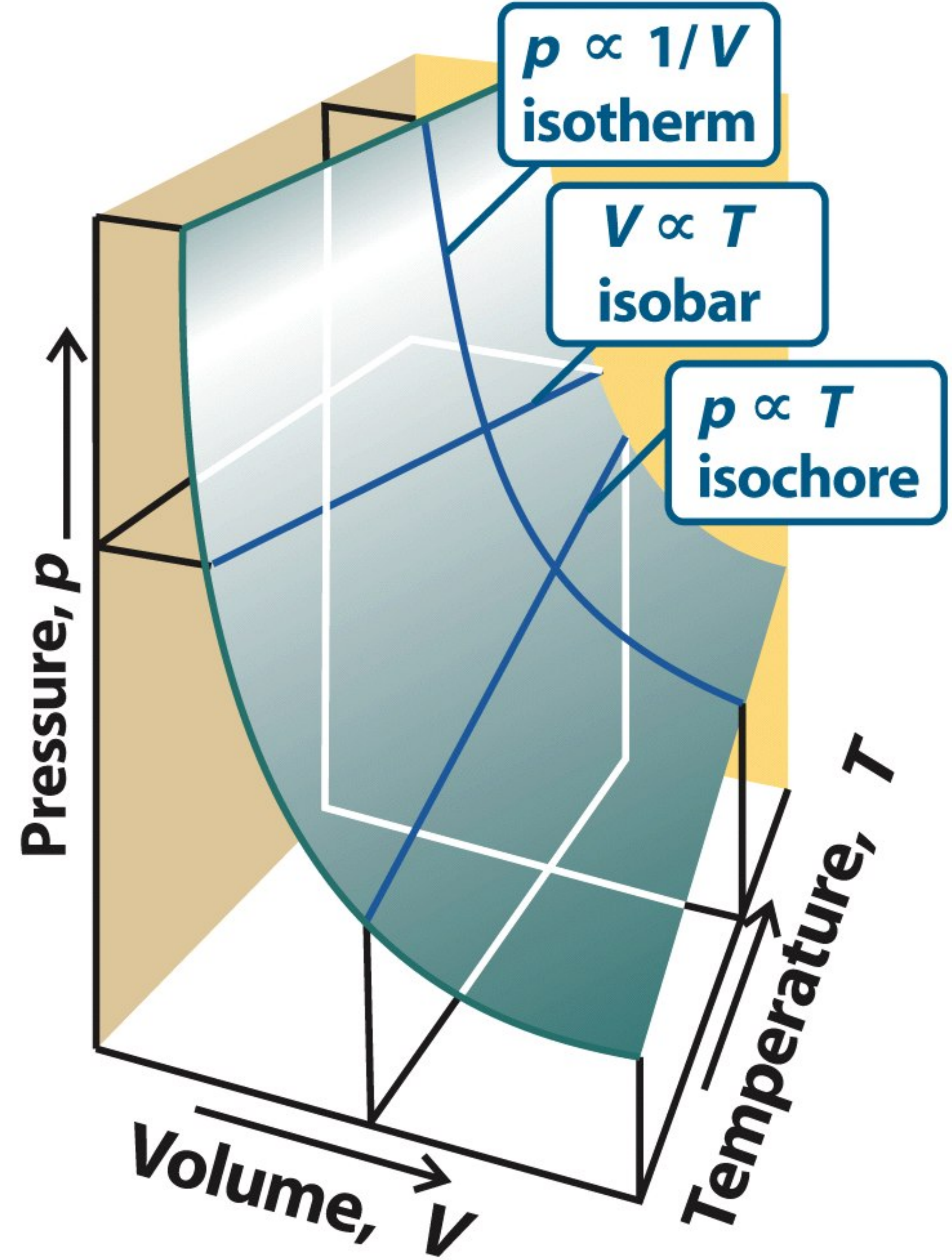


Figure 1-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

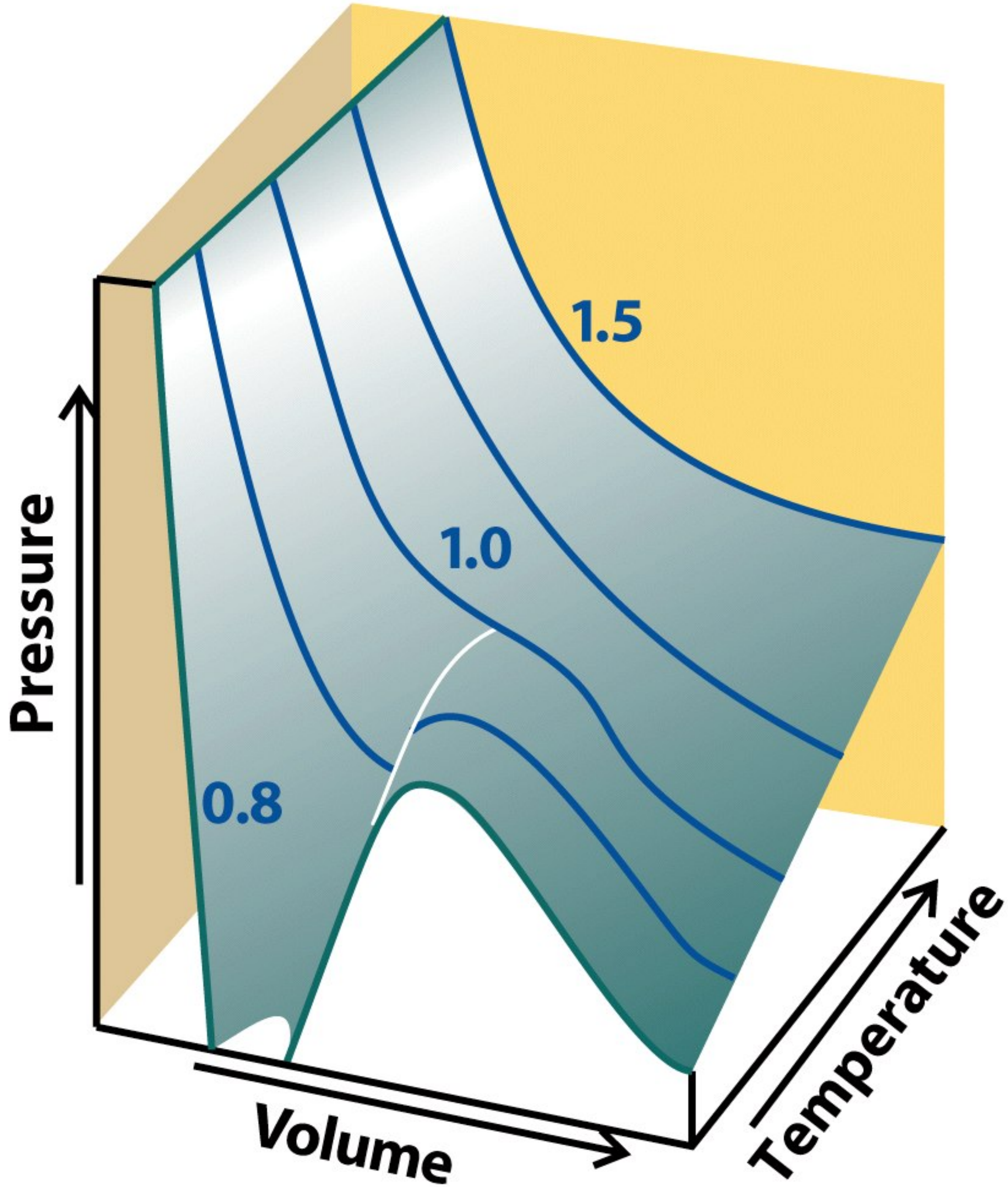


Figure 1-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

y が一定の場合すなわち $\Delta y = 0$ を考える。

$$
\begin{aligned}
0 &= f_x \Delta x + f_z \Delta z \\
\frac{\Delta z}{\Delta x} &= -\frac{f_x}{f_z} \\
\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta z}{\Delta x} = -\frac{f_x}{f_z} \\
\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_z &= \lim_{\Delta z \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta z} = -\frac{f_z}{f_x} \\
\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \qquad \textbf{(formula I)}
\end{aligned}
$$

同じように考えると,

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \lim_{\Delta y \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta y} \lim_{\Delta z \to 0} \frac{\Delta y}{\Delta z} \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta z}{\Delta x} = \left(-\frac{f_y}{f_x}\right)\left(-\frac{f_z}{f_y}\right)\left(-\frac{f_x}{f_z}\right) \\
&= -1 \qquad \textbf{(formula II)}
\end{aligned}
$$

formula 2は以下のようにも導ける。zの全微分を考え，$dz=0$のもとでxで偏微分する。

$$
\begin{aligned}
dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\
0 &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\
\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \\
\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \qquad (\textbf{formula II})
\end{aligned}
$$

$f = f(x, y)$ の全微分を

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

他の変数 z 一定のもとで x で偏微分すると

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad (\textbf{formula III})\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y &= \lim_{\Delta x \to 0}\left(\frac{\Delta f}{\Delta x}\right)_y = \left(\lim_{\Delta z \to 0}\frac{\Delta f}{\Delta z}\lim_{\Delta x \to 0}\frac{\Delta z}{\Delta x}\right)_y \\
&= \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \qquad (\textbf{formula IV})
\end{aligned}
$$

u はある変数 t のみの関数で，$u(t) = u(x(t), y(t))$ であるとする。

$$
\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial t}
$$

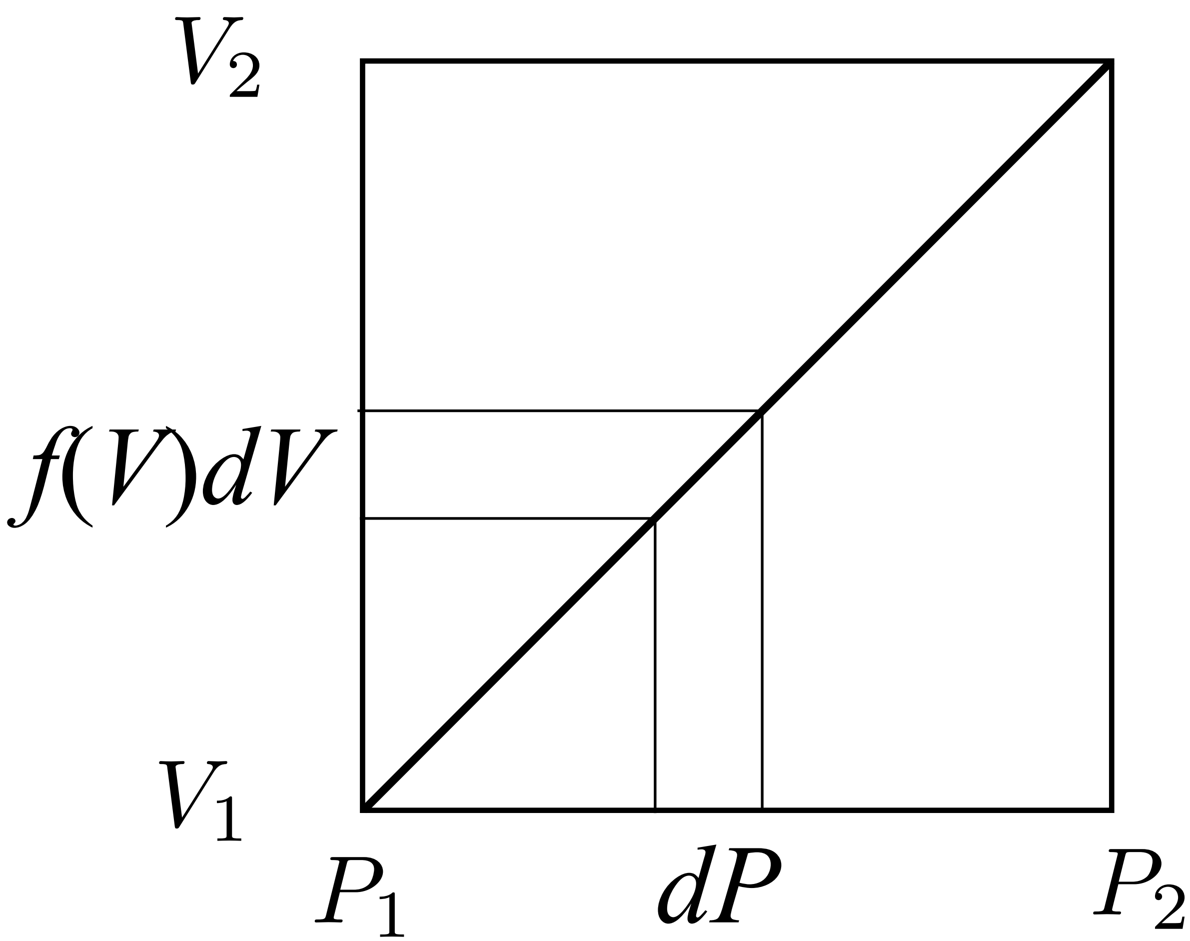
u はある変数 t と s の関数で，$u(t, s) = u(x(t, s), y(t, s))$ であるとする。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial t} \\
\frac{\partial u}{\partial s} &= \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial s}
\end{aligned}
$$

$$dP = f(V)dV + g(T)dT$$

T : constant, $\quad dT = 0$ の場合 $\qquad dP = f(V)dV$

左辺および右辺はある定数でAないといけない。



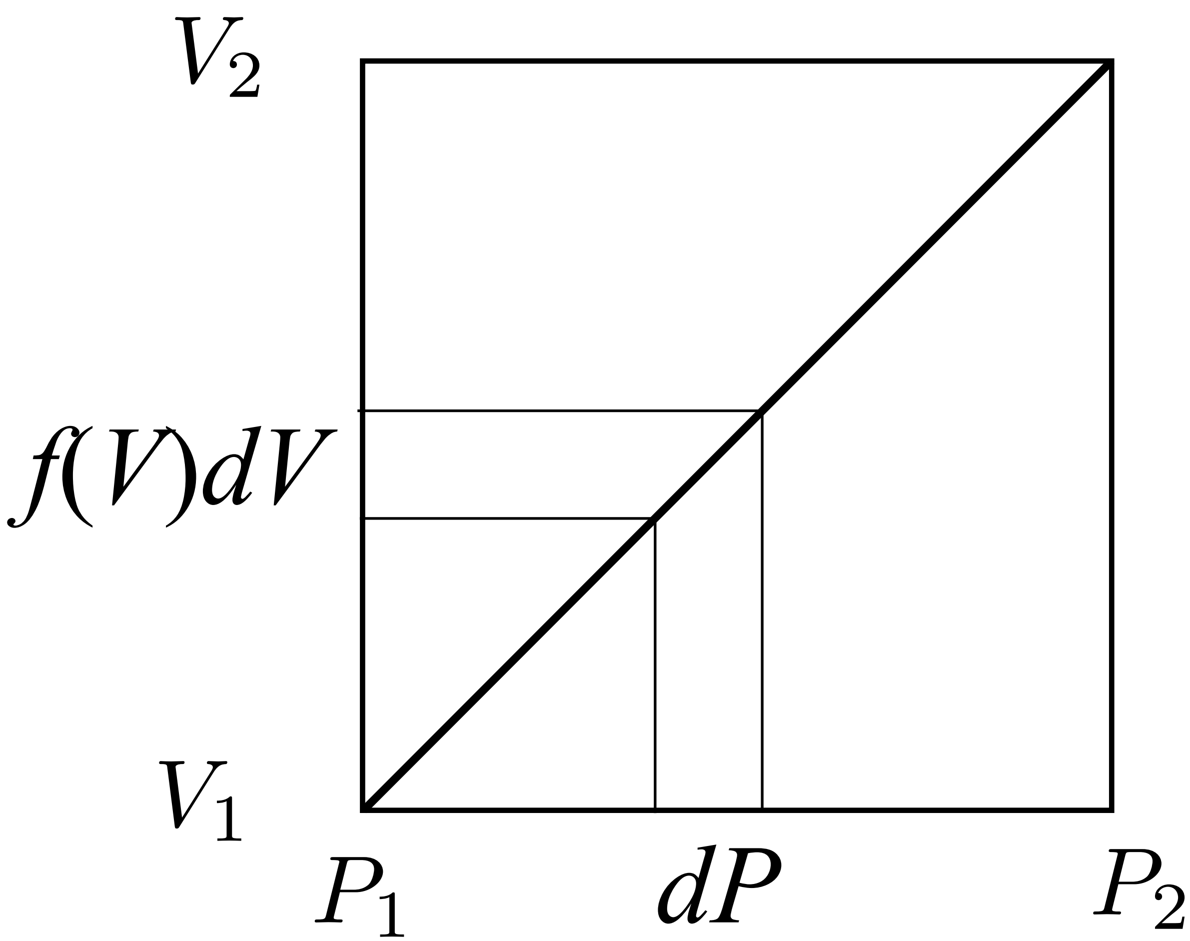
書き換えると

$$(P + dP) - P = f(V)[(V + dV) - V] \simeq \int_V^{V+dV} f(V)dV$$

$$P_2 - P_1 = \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV$$

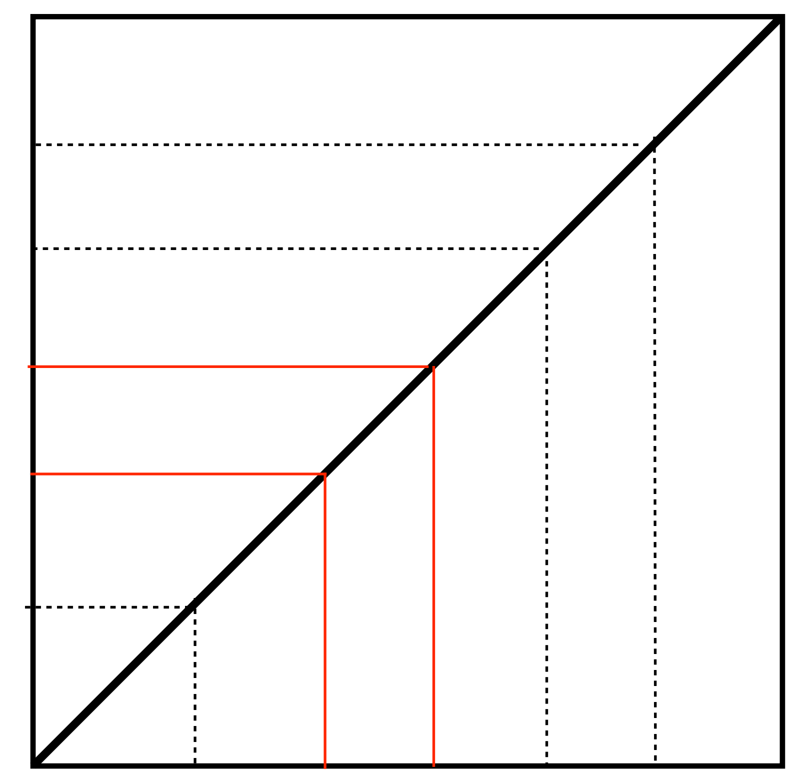
$$dP = f(V)dV + g(T)dT$$

T : constant, $\quad dT = 0$ の場合



$$dP = f(V)dV$$

左辺および右辺はある定数でAないといけない。

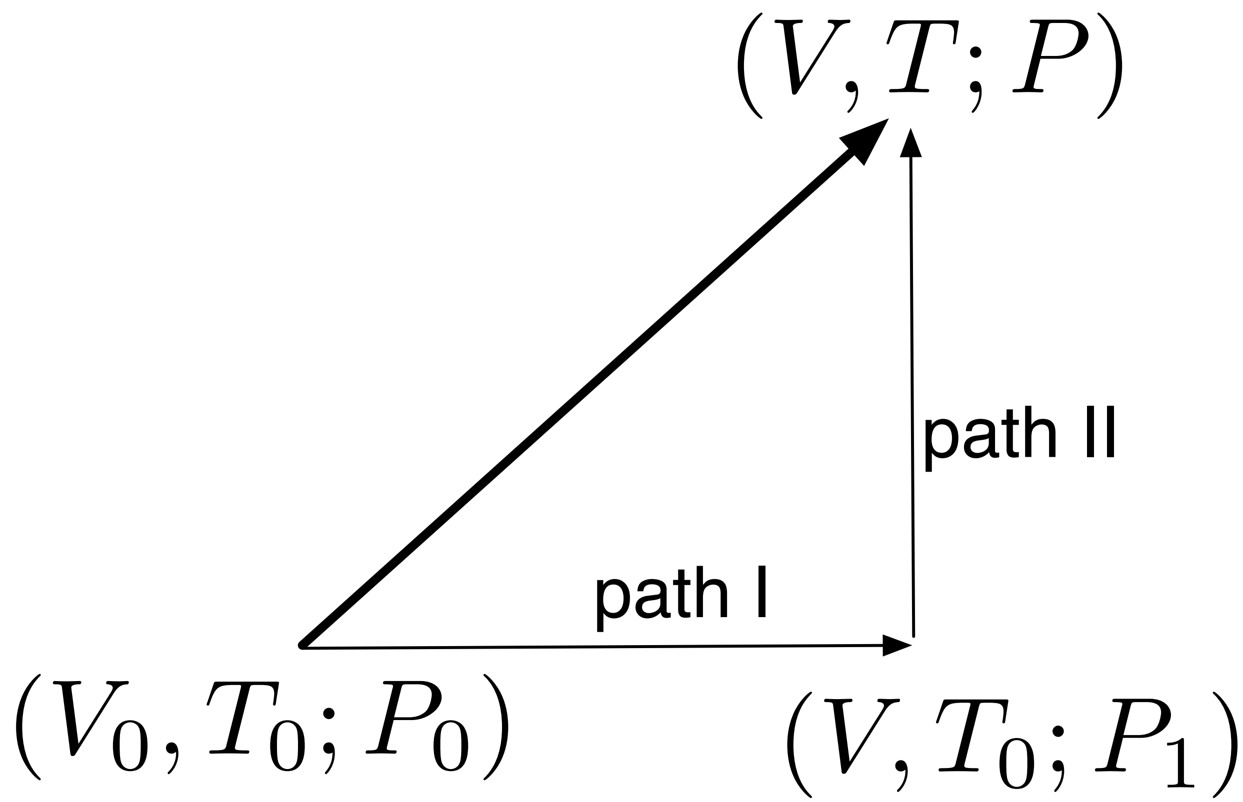


書き換えると

$$(P + dP) - P = f(V)[(V + dV) - V] \simeq \int_V^{V+dV} f(V)dV$$

$$P_2 - P_1 = \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV$$

$$dP = f(V)dV + g(T)dT$$



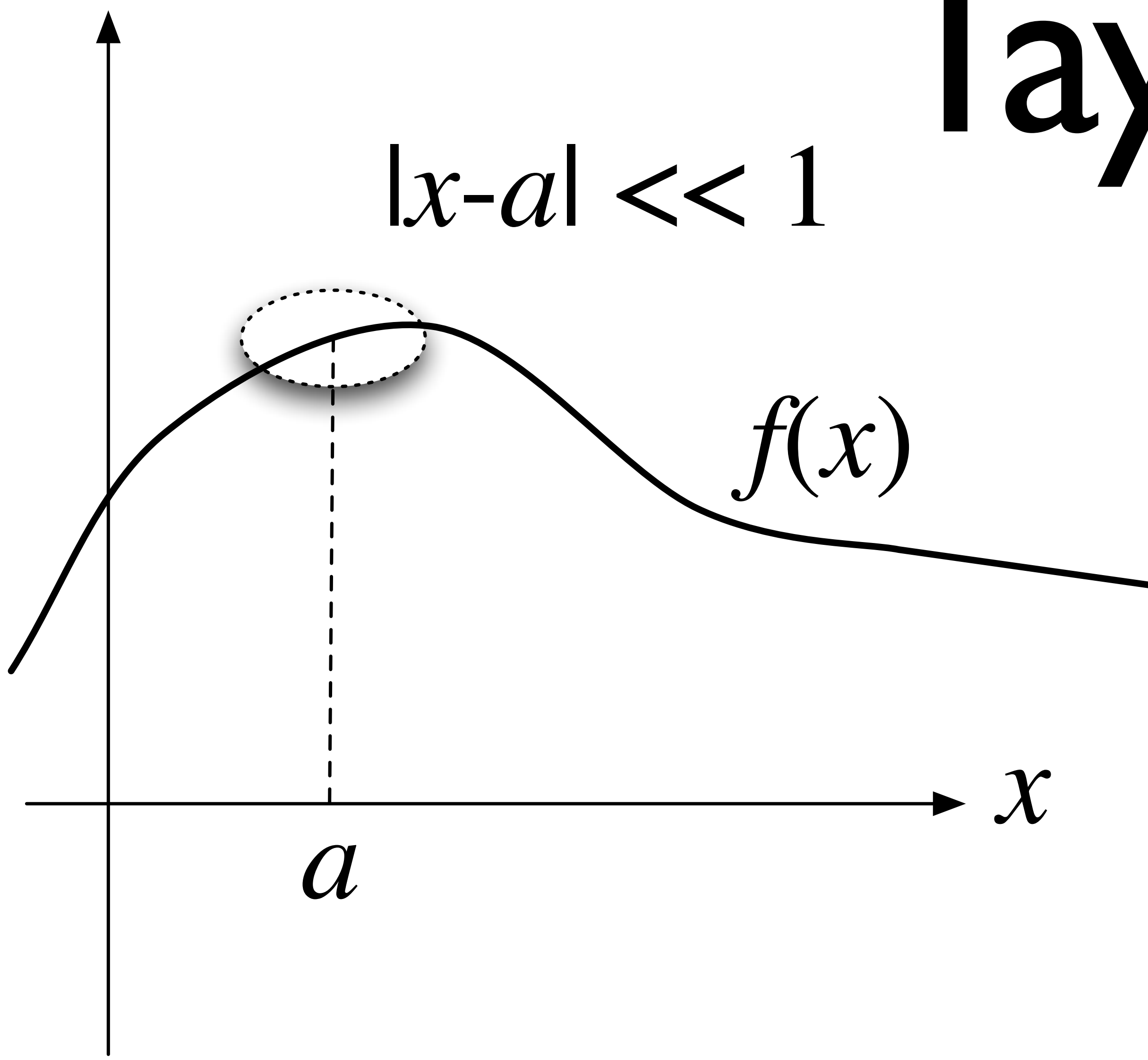
Path I: $dT = 0, \quad \int_{P_0}^{P_1} dP = \int_{V_0}^{V} f(V)dV, \;\; P_1 - P_0 = \int_{V_0}^{V} f(V)dV$

Path II: $dV = 0, \quad \int_{P_1}^{P} dP = \int_{T_0}^{T} g(T)dT, \;\; P - P_1 = \int_{T_0}^{T} g(T)dT$

Path I+II:

$$P - P_0 = \int_{V_0}^{V} f(V)dV + \int_{T_0}^{T} g(T)dT$$

Taylor展開



$$f(x) \simeq a_0 + a_1(x-a) + a_2(x-a)^2 + a_3(x-a)^3 + a_4(x-a)^4 + ... + a_n(x-a)^n$$

と書けるとする。何故？

$$|x-a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x-a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x-a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x-a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x-a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x-a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + ... + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + ... + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + ... + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4 \times 3 \times 2a_4 + ... + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x = a$を入れる

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + ... + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + ... + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + ... + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4 \times 3 \times 2a_4 + ... + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x = a$を入れる

$$
\begin{aligned}
a_1 &= f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a) \\
f(x) &\simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + ... + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
\end{aligned}
$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$\begin{aligned} e^x &= 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ... \\ e^{ix} &= 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ... \\ \cos(x) &= 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x \end{aligned}$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

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

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2 e^{ax}, ... \ (e^{ax})^{(n)} = a^n e^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

$$e^{ax} = e^0 + ae^0 x + \frac{1}{2!}a^2 e^0 x^2 + ... = 1 + ax + \frac{1}{2}a^2 x^2 + ...$$

$$\frac{1}{1+ax} = \frac{1}{1+0} + (-1)\frac{a}{(1+0)^2}x + \frac{1}{2!}(-1)(-2)\frac{a^2}{(1+0)^3}x^2 + ...$$

$$= 1 - ax + a^2 x^2 + ...$$

$$\ln(1+ax) = \ln(1+0) + \frac{a}{1+0}x + \frac{1}{2!}(-1)\frac{a^2}{(1+0)^2}x^2 + ...$$

$$= ax - \frac{a^2 x^2}{2} + ...$$

$$\ln(1 \pm x) \simeq \ln(1+0) + \frac{\pm x}{1 \pm 0} - \frac{1}{2!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^2} + \frac{2}{3!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^3} - \frac{2 \times 3}{4!}\frac{(\pm x)^4}{(1 \pm 0)^4}$$

$$= \pm x - \frac{1}{2}(\pm x)^2 + \frac{1}{3}(\pm x)^3 - \frac{1}{4}(\pm x)^4$$

上の e^{ix} の展開では，$x << 1$ のところで展開した。より一般に $x = x_0$ の回りでの展開ではどうなるのであろうか？$x_0 = x_1 + dx, \quad dx << 1$ とする。

$$e^{ix_0} = e^{i(x_1+dx)} = e^{ix_1}e^{idx} = e^{ix_1}[1 + idx - \frac{1}{2!}(dx)^2 - ...] = e^{ix_1}[\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

となる。同様に，$x_1 = x_2 + dx, x_2 = x_3 + dx, ..., \ x_{n-1} = x_n + dx, \ 0 = x_n = x_0 - ndx, \quad x_0 = ndx$

$$\begin{aligned} e^{ix_1} &= e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 \\ & ... \\ e^{ix_{n-1}} &= e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = [\cos(dx) + i\sin(dx)]^n \end{aligned}$$

ここは高度なのでskipしていい

$$
\begin{aligned}
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 &= \cos^2(dx) - \sin^2(dx) + 2i\cos(dx)\sin(dx) = \cos(2dx) + i\sin(2dx) \\
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^3 &= [\cos(2dx) + i\sin(2dx)][\cos(dx) + i\sin(dx)] \\
&= \cos(2dx)\cos(dx) - \sin(2dx)\sin(dx) + i[\sin(2dx)\cos(dx) + \sin(dx)\cos(2dx)] \\
&= \cos(3dx) + i\sin(3dx) \\
&\dots \\
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n &= \cos(ndx) + i\sin(ndx) = \cos(x_0) + i\sin(x_0) \\
e^{ix_0} &= \cos(x_0) + i\sin(x_0)
\end{aligned}
$$

ここは高度なのでskipしていい

$\ln x$の計算の方法:電卓内部でどう計算している？

x を e でn回割って，$y = \dfrac{x}{e^n}$

が以下のようになるようにする。

$$0.5 < y < 1.5$$

$$\ln y = \ln x - \ln e^n, \quad \ln x = n + \ln y$$

$$y = 1 \pm z \quad (z < 0.5)$$

ここは高度なのでskipしていい

$$\ln y = \ln(1 \pm z) \simeq (\pm z) - \frac{1}{2}(\pm z)^2 + \frac{1}{3}(\pm z)^3 - \frac{1}{4}(\pm z)^4 + \frac{1}{5}(\pm z)^5 - \frac{1}{6}(\pm z)^6 + \ldots$$

は，(ある桁まで)収束する。

スターリングの公式: Stirling's formula

Masahiro Yamamoto

4 : 50 pm June 11, 2011

スターリングの公式 $\ln N! \simeq N \ln N - N, (N >> 1)$ [1]を導く。

$$\ln N! \quad = \quad \ln[N(N-1)(N-2)...321] = \sum_{k=1}^{N} \ln k \tag{1}$$

図に示すように $\ln x$ は x の単調増加関数である。図中の 2 つの長方形の面積と積分の関係より，k を整数とし

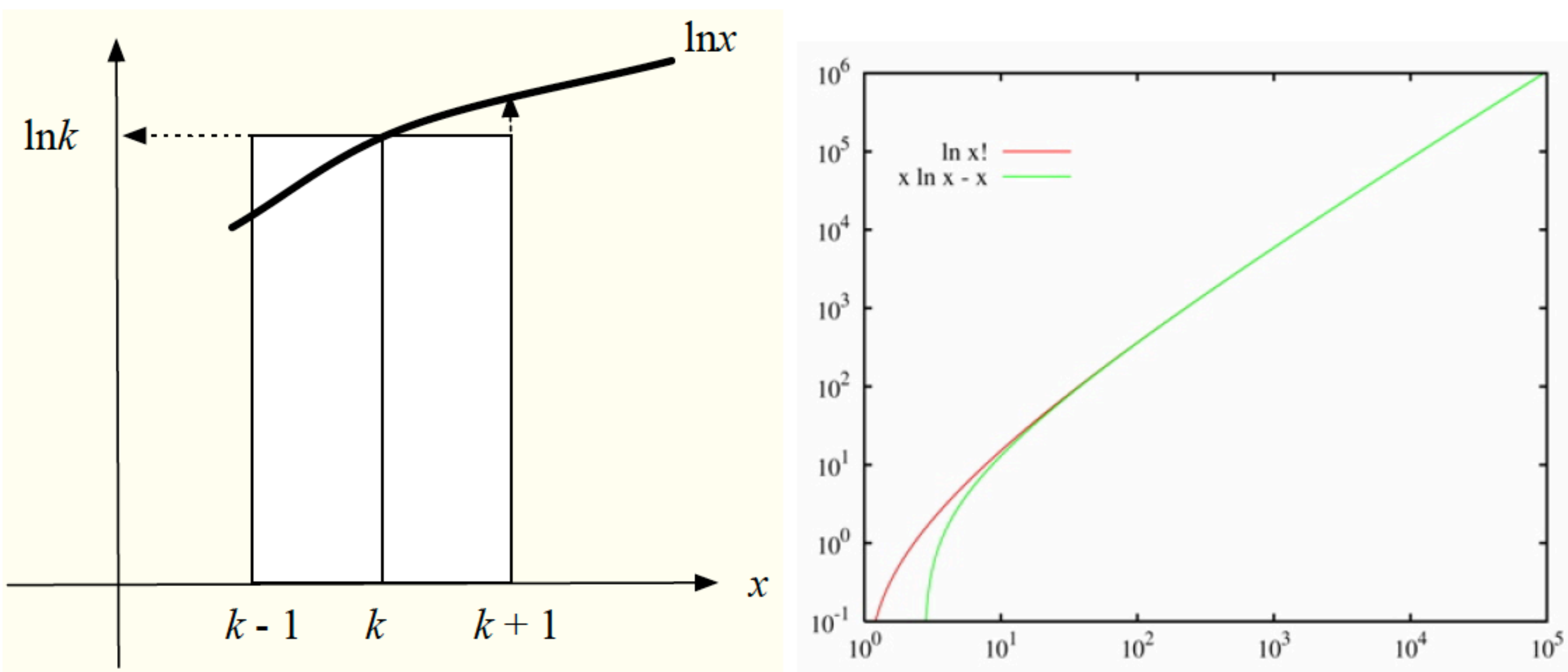


Figure 1: k vs $\ln k$(left), $\ln N!$ vs $N \ln N - N$(right)

て，以下の関係が成り立つことがわかる。

$$\begin{aligned}\int_{k-1}^{k} dx \ln x &\leq [k-(k-1)]\ln k, \quad [(k+1)-k]\ln k \leq \int_{k}^{k+1} dx \ln x \\ \int_{k-1}^{k} dx \ln x &\leq \ln k \leq \int_{k}^{k+1} dx \ln x\end{aligned}$$

$k=1$ から $k=N$ まで和をとると

$$\int_{0}^{N} dx \ln x \leq \sum_{k=1}^{N} \ln k \leq \int_{1}^{N+1} dx \ln x$$

部分積分をつかうと[2],

$$\begin{aligned}\int_{0}^{N} dx \ln x &= \int_{0}^{N} dx (x)' \ln x = [x \ln x]_0^N - \int_0^N x(1/x)dx = N \ln N - N \\ \int_{1}^{N+1} dx \ln x &= [x \ln x]_1^{N+1} - \int_1^{N+1} x(1/x)dx = (N+1)\ln(N+1) - N\end{aligned}$$

[1]ゆるい版の式。詳しくは田崎晴明「統計力学 1」の付録を参照のこと。

[2]$(fg)' = f'g + fg', fg = \int f'g + \int fg', \int f'g = fg - \int fg'$

故に，$N >> 1$ の時,

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

以下のようにもあらわすことができる。

$$\begin{aligned} e^{\ln N!} &= e^{\ln N^N} e^{-N} \\ N! &= N^N e^{-N} = \left(\frac{N}{e}\right)^N \end{aligned}$$

以上の近似式はより正確には,

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{10}$$

となるがこれを示そう。

$$N\ln N - N \leq \ln N! \leq (N+1)\ln(N+1) - N \tag{11}$$

今, $\ln N! \simeq (N+1/2)\ln N - N$ と「あたり」をつけ, そのずれを以下の様に定義する。

$$d_N \equiv \ln N! - [(N+1/2)\ln N - N] \tag{12}$$

$N+1$ の時との差をとると

$$\begin{aligned}
d_{N+1} - d_N &= \ln(N+1) - (N+3/2)\ln(N+1) + (N+1) + (N+1/2)\ln N - N && (13)\\
&= -(N+1/2)\ln\frac{N+1}{N} + 1 = -(N+1/2)\ln(1+\frac{1}{N}) + 1 && (14)\\
&= -(N+1/2)[1/N - 1/(2N^2) + 1/(3N^3) - 1/(4N^4)...] + 1 && (15)\\
&= -[1 + 1/(2N) - 1/(2N) - 1/(4N^2) + 1/(3N^2) + O(N^{-3})] + 1 && (16)\\
&= -\frac{1}{12N^2} + O(N^{-3}) && (17)\\
d_{N+1} &= d_N - \frac{1}{12N^2} + O(N^{-3}) && (18)
\end{aligned}$$

差 d_N はある値 C に収束する。従って,

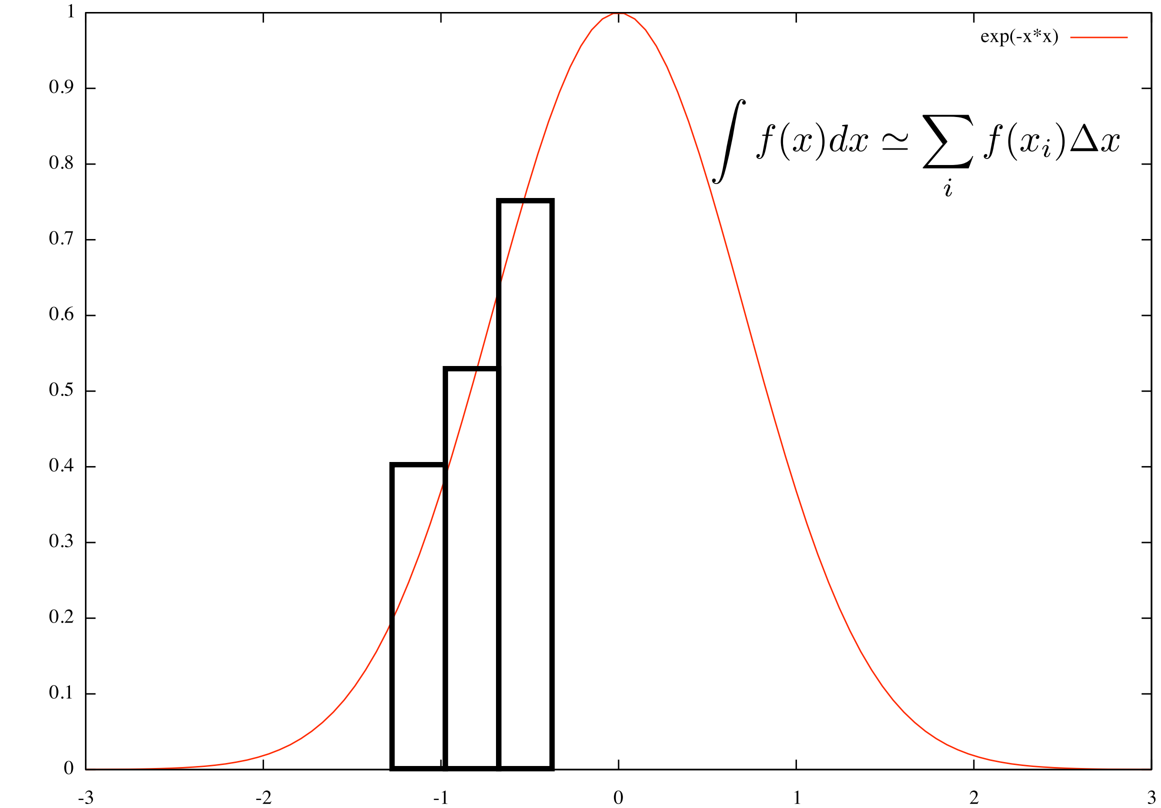
$$\begin{aligned}
\ln N! &= (N+1/2)\ln N - N + C && (19)\\
N! &= e^C\sqrt{N}\left(\frac{N}{e}\right)^N && (20)
\end{aligned}$$

$e^C = \sqrt{2\pi}$ となることが, 二項分布からガウス分布を求める中心極限定理のところで証明される。(小針, 確率・統計入門)

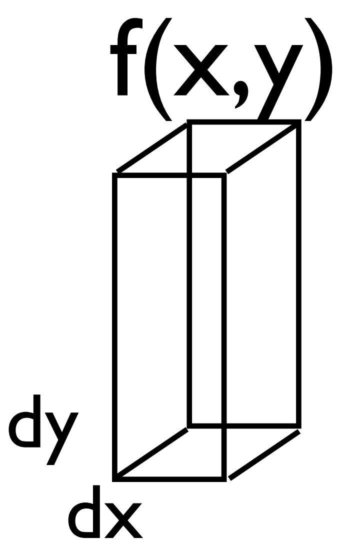
$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy$$

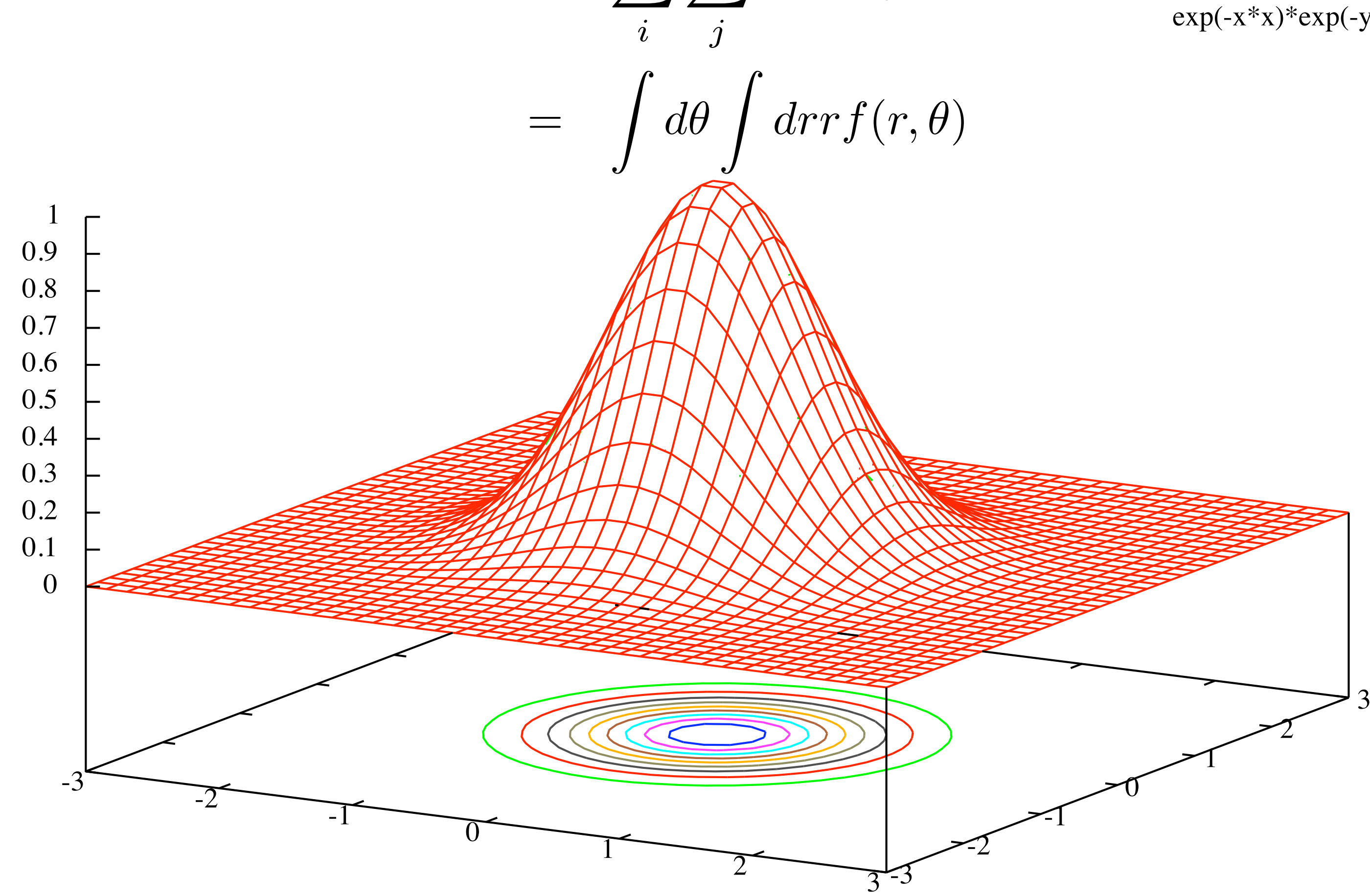
$$\begin{aligned}
I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2} \\
R &= r^2, \quad dR = 2r dr \\
I^2 &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \\
I &= \sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}$$

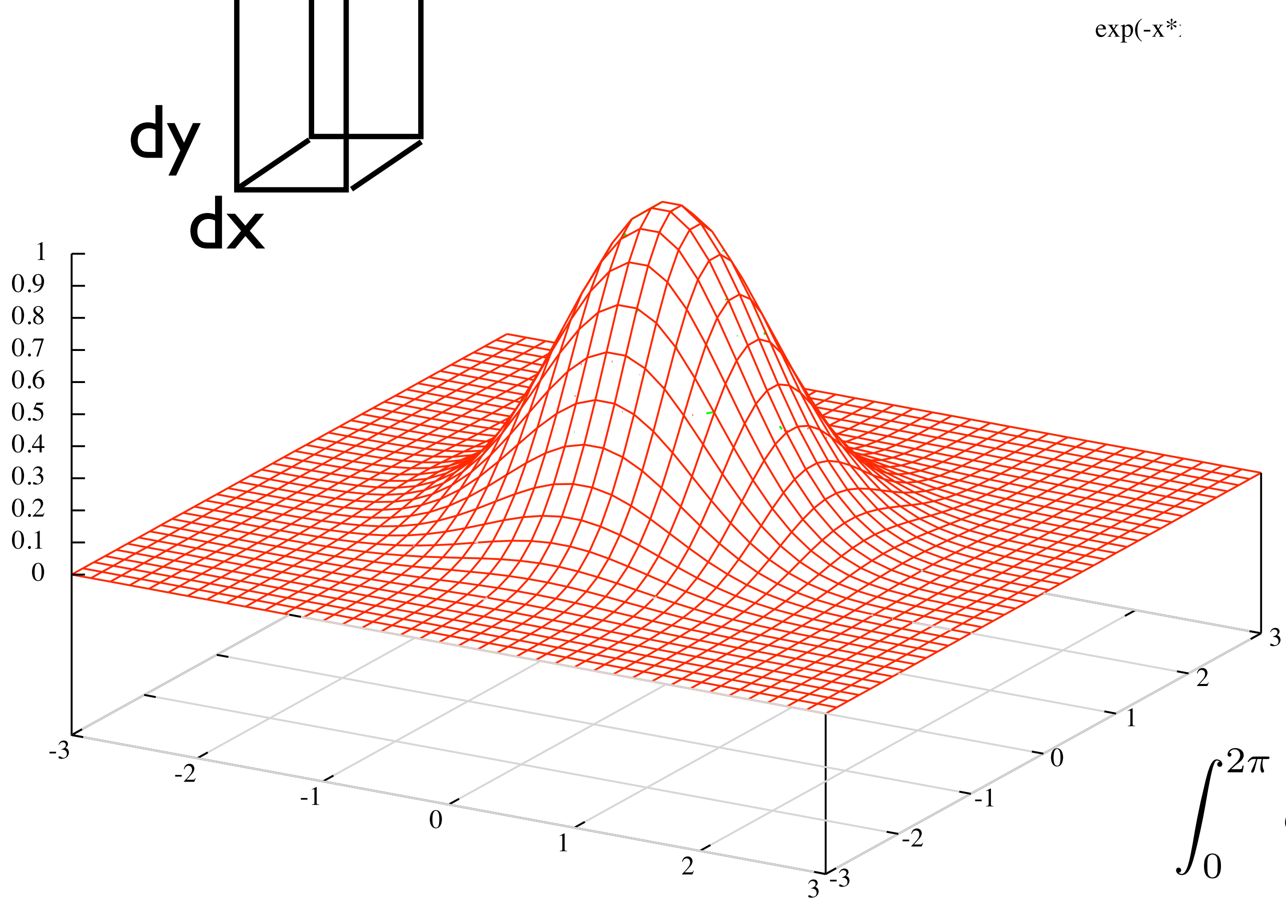
$$
\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \\
I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2} \\
R &= r^2, \quad dR = 2r dr \\
I^2 &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \\
I &= \sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

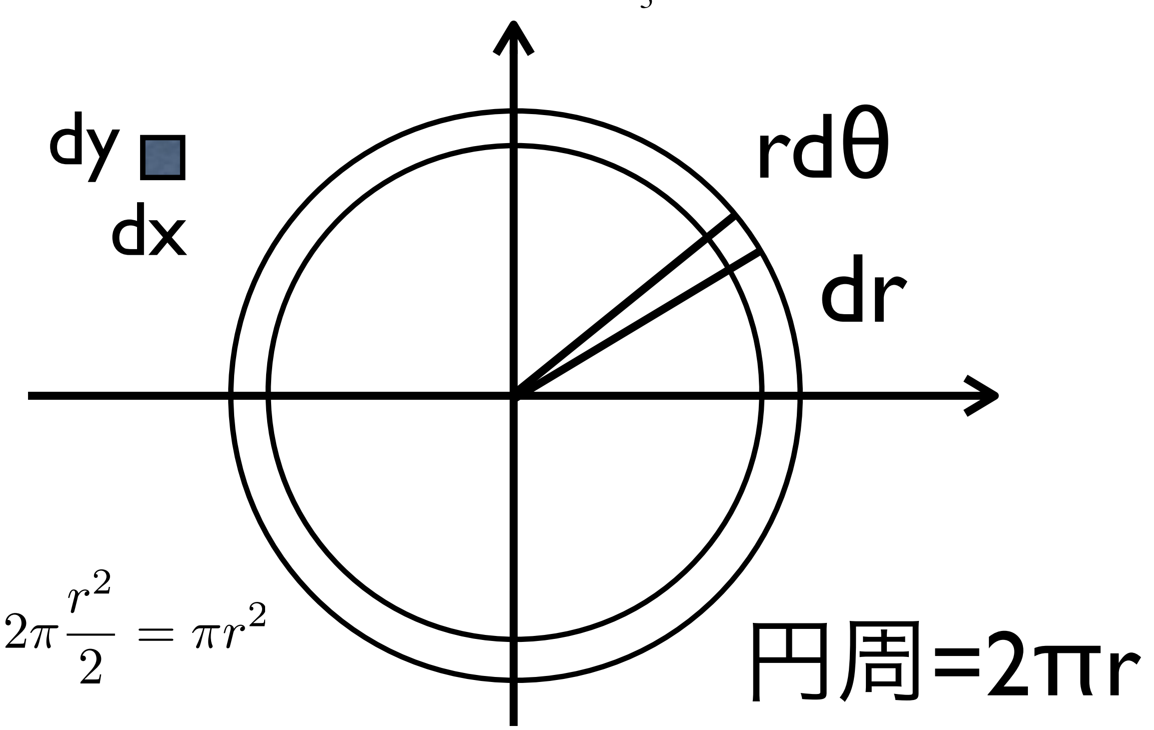


$$
\begin{aligned}
\int\int f(x,y)dxdy &\simeq \sum_i \sum_j f(x_i,y_j)\Delta x \Delta y \\
&= \sum_i \sum_j f(x_i,y_j)\Delta S \\
&= \sum_i \sum_j f(r_i,\theta_j)\Delta S \\
&= \int d\theta \int dr r f(r,\theta)
\end{aligned}
$$









$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^r r dr = 2\pi \frac{r^2}{2} = \pi r^2$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg'
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

$$
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} = 0
$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg' \\
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \mathrm{odd} \times \mathrm{even} = 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2} x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

$$
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} = 0
$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg' \\
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0 \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2} x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2} x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg' \\
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0 \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2} x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= \int_0^\infty dx x^2 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^2\right]_0^\infty + \frac{1}{2a}\int_0^\infty dx e^{-ax^2}(x^2)' = \frac{1}{a}\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{1}{2a^2}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x^3 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^3\right]_{-\infty}^\infty + \frac{3}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x^2 = \frac{3}{4a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= \int_0^\infty dx x^2 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^2\right]_0^\infty + \frac{1}{2a}\int_0^\infty dx e^{-ax^2}(x^2)' = \frac{1}{a}\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{1}{2a^2} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x^3 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^3\right]_{-\infty}^\infty + \frac{3}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x^2 = \frac{3}{4a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

速度論数学

微分方程式:計算機で数値解を求めるのが普通

28.3

１次反応の反応物濃度は時間とともに指数関数的に減少する

A→B

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$ 実験より１次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = -k\,dt$$

$$\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]}$$

$$d(\ln[\mathrm{A}]) = \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}$$

$$d(\ln[\mathrm{A}]) = -d(kt)$$

$$\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 = -(kt - kt_0)$$

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t - t_0)$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

A→B

$$
\begin{aligned}
\mathrm{A} &\rightarrow \mathrm{B} \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}] \qquad \text{実験より１次反応である} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} &= -k\,dt
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} &= \frac{1}{[\mathrm{A}]}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
d(\ln[\mathrm{A}]) &= \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
d(\ln[\mathrm{A}]) &= -d(kt) \\
\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 &= -(kt - kt_0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} &= -k(t - t_0) \\
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}
\end{aligned}
$$

A→B

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$ 実験より１次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = -kdt$$

$$\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]}$$

$$d(\ln[\mathrm{A}]) = \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}$$

$$d(\ln[\mathrm{A}]) = -d(kt)$$

$$\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 = -(kt - kt_0)$$

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t - t_0)$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

A→B

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$ 実験より１次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = -kdt$$

$$\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]}$$

$$d(\ln[\mathrm{A}]) = \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}$$

$$d(\ln[\mathrm{A}]) = -d(kt)$$

$$\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 = -(kt - kt_0)$$

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t - t_0)$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

A→B

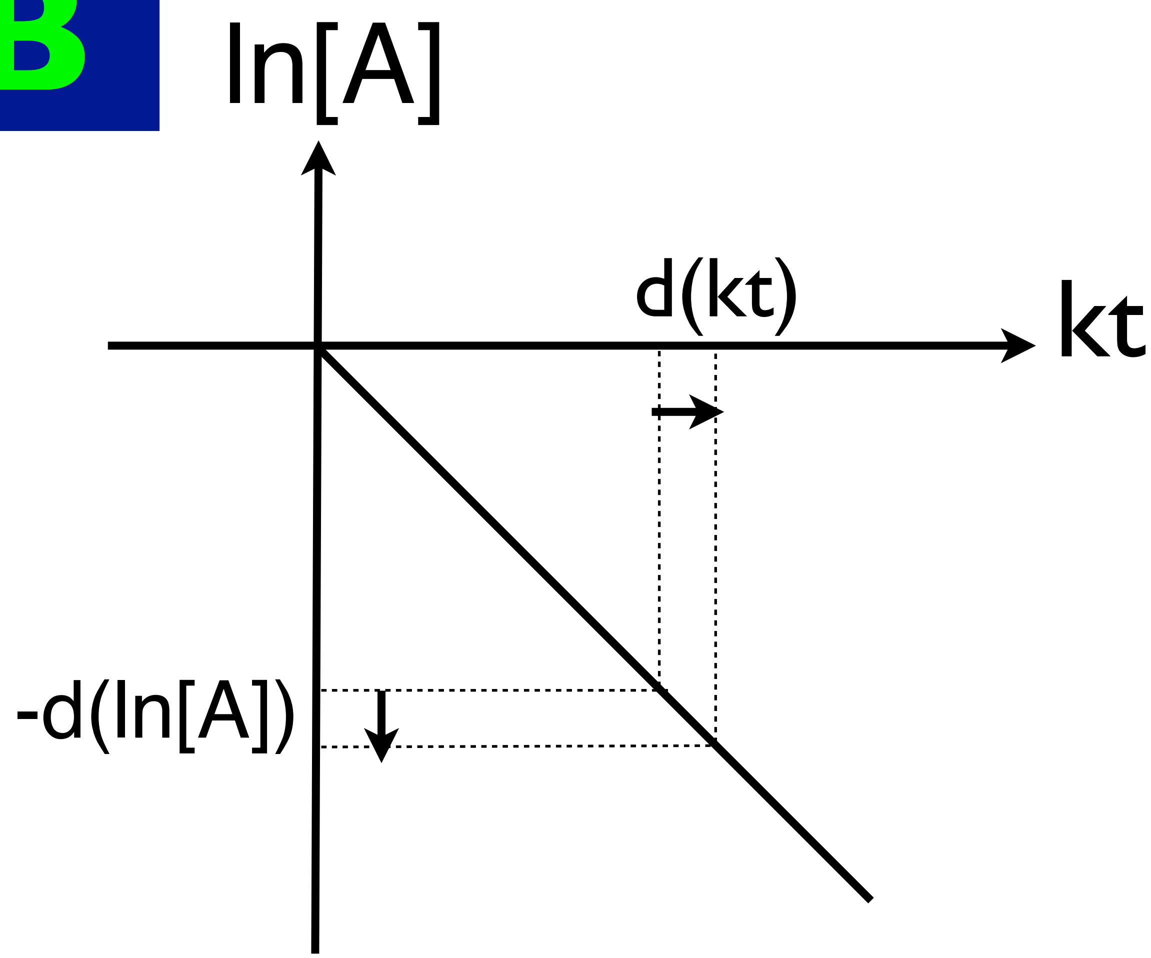
$$
\begin{aligned}
\mathrm{A} &\rightarrow \mathrm{B} \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}] \qquad \text{実験より１次反応である} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} &= -k\,dt \\
\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} &= \frac{1}{[\mathrm{A}]} \\
d(\ln[\mathrm{A}]) &= \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} \\
d(\ln[\mathrm{A}]) &= -d(kt) \\
\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 &= -(kt - kt_0) \\
\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} &= -k(t - t_0) \\
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}
\end{aligned}
$$

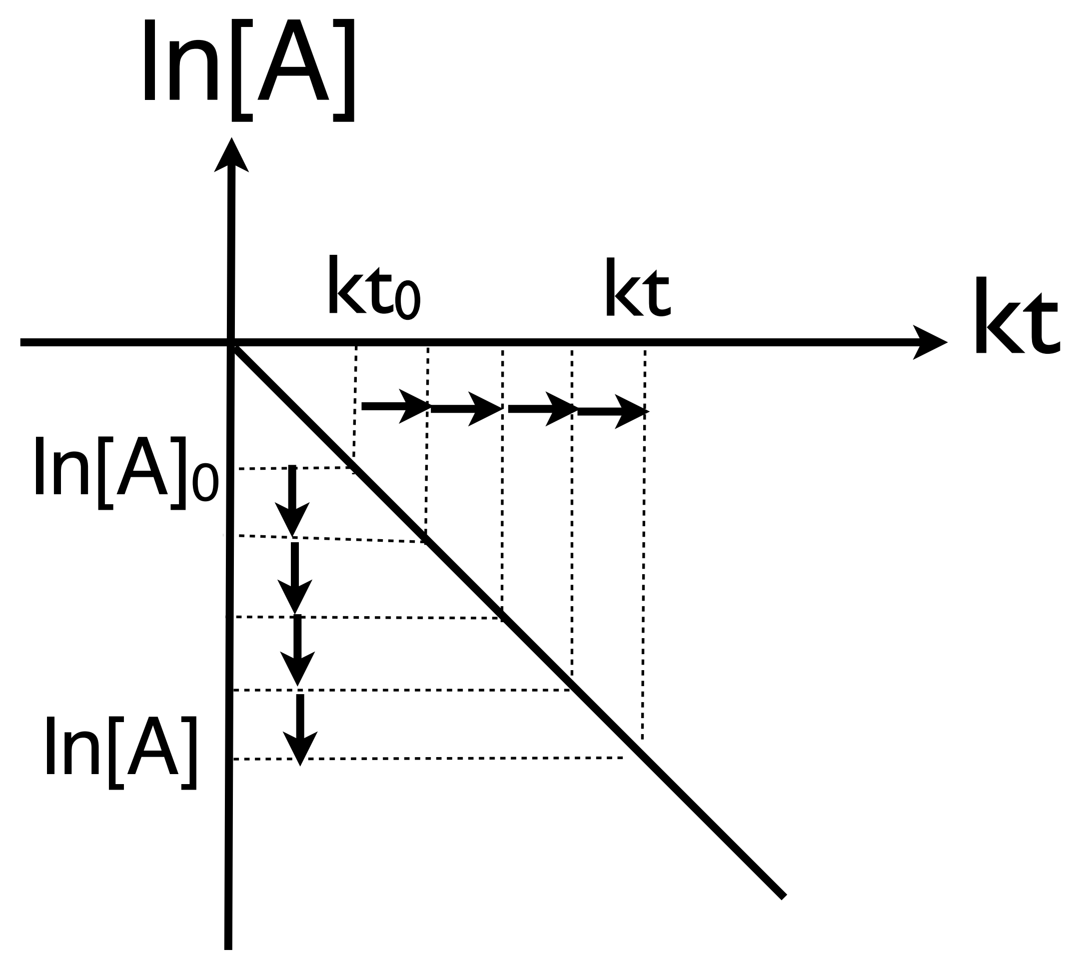
A→B

$$
\begin{aligned}
\mathrm{A} &\rightarrow \mathrm{B} \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}] \qquad \text{実験より１次反応である} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} &= -k\,dt \\
\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} &= \frac{1}{[\mathrm{A}]} \\
d(\ln[\mathrm{A}]) &= \frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} \\
d(\ln[\mathrm{A}]) &= -d(kt) \\
\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 &= -(kt - kt_0) \\
\ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} &= -k(t - t_0) \\
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}
\end{aligned}
$$

A→B

$$-d(\ln[A]) = d(kt)$$





別解：　微分しても元に戻る関数はexp(x)なので

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$

$$[\mathrm{A}] = \alpha e^{\beta t}$$ とおく

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\alpha\beta e^{\beta t} = k\alpha e^{\beta t}$$

$$\beta = -k$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0, \quad t = t_0$$ なので

$$[\mathrm{A}]_0 = \alpha e^{-kt_0}$$

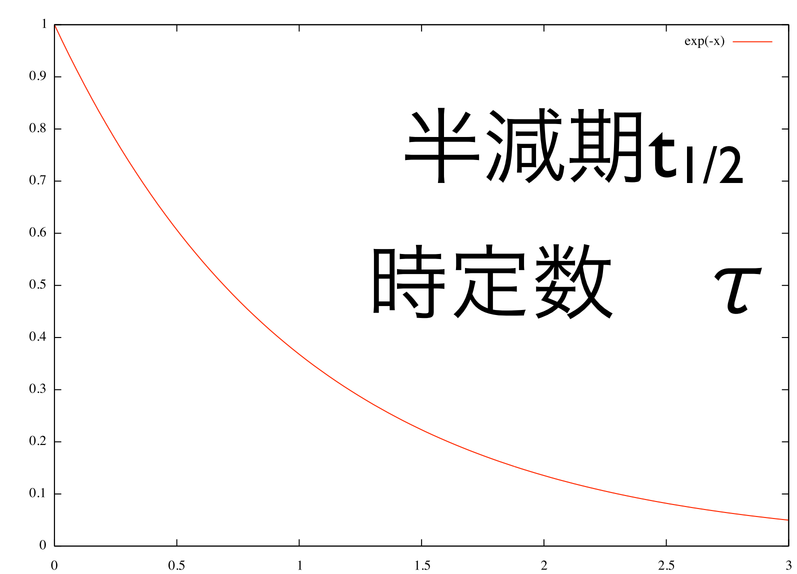
$$\alpha = [\mathrm{A}]_0 e^{kt_0}$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

別解：　微分しても元に戻る関数はexp(x)なので

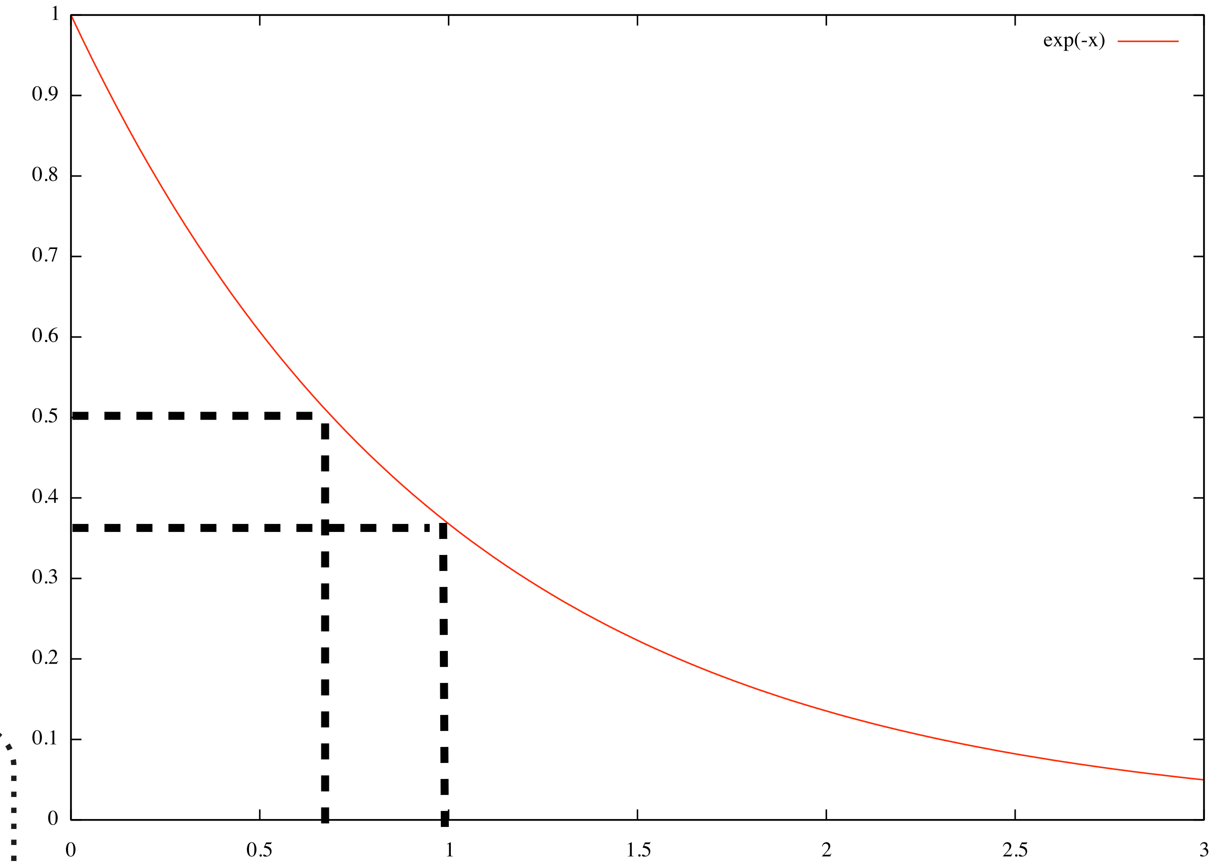
$$
\begin{aligned}
&\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{A}] &= \alpha e^{\beta t} \quad \text{とおく}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -\alpha\beta e^{\beta t} = k\alpha e^{\beta t} \\
\beta &= -k \\
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_0, \quad t = t_0 \quad \text{なので} \\
[\mathrm{A}]_0 &= \alpha e^{-kt_0} \\
\alpha &= [\mathrm{A}]_0 e^{kt_0} \\
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}
\end{aligned}
$$



$$[A]/[A]_0 = e^{-1} = 1 / 2.718281828$$
$$= 0.368$$

$$k\tau = 1, \quad \tau = k^{-1}$$



$$[A]/[A]_0 = 1 / 2$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

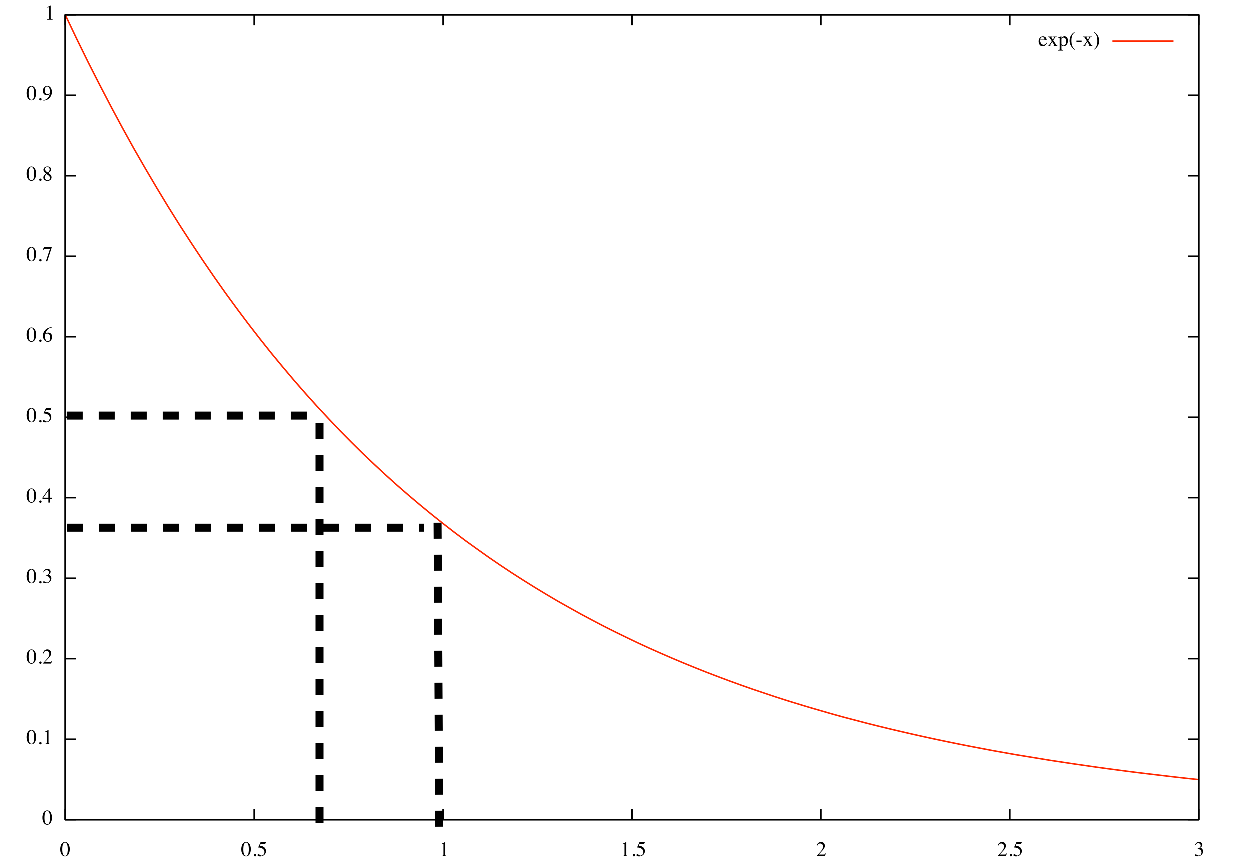
$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.6931/k$$

例 $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$

$$v(t) = -\,d[N_2O_5]/dt = k[N_2O_5]$$

$$[A]/[A]_0 = e^{-1} = 1 / 2.718281828$$
$$= 0.368$$

$$k\tau = 1, \qquad \tau = k^{-1}$$



$$[A]/[A]_0 = 1 / 2$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

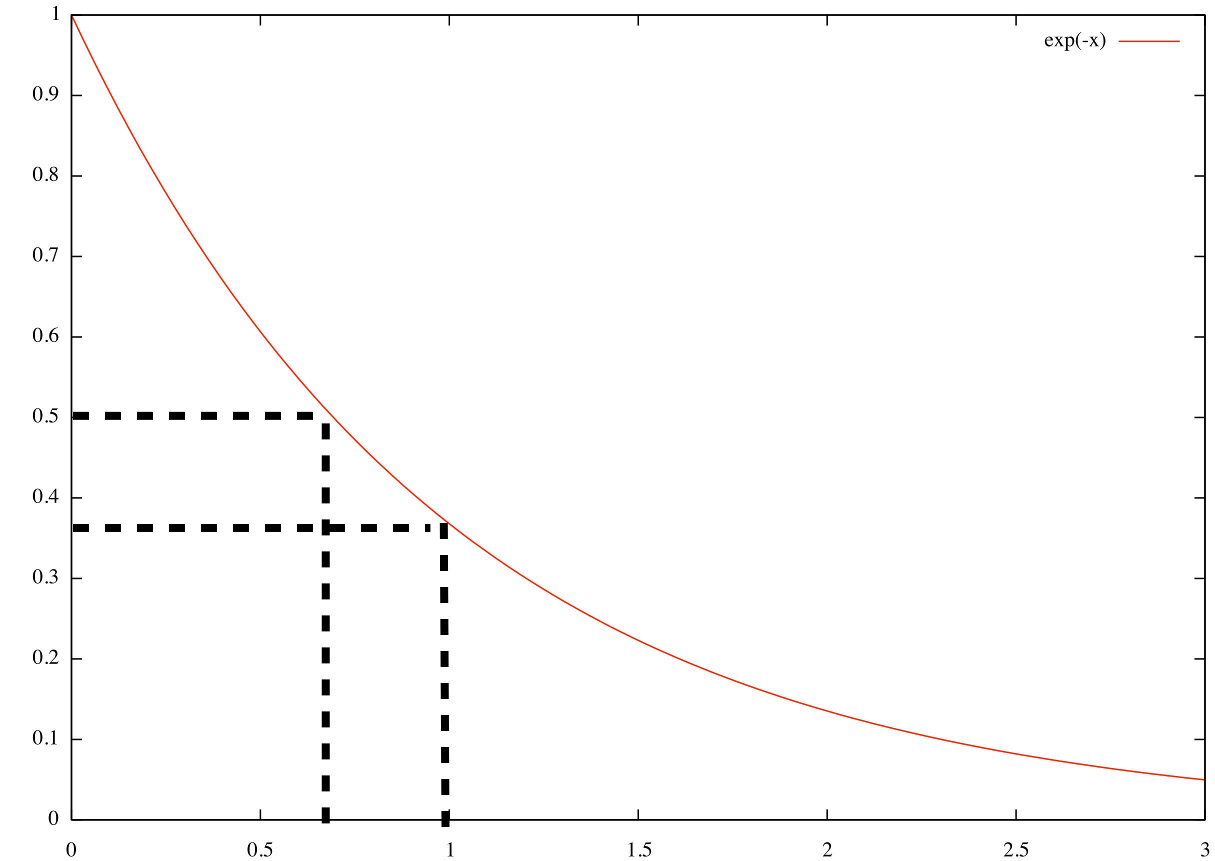
$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.6931/k$$

例 $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$

$$v(t) = -\ d[N_2O_5]/dt = k[N_2O_5]$$

$$[A]/[A]_0 = e^{-1} = 1 / 2.718281828$$
$$= 0.368$$

$$k\tau = 1, \qquad \tau = k^{-1}$$



$$[A]/[A]_0 = 1 / 2$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.6931/k$$

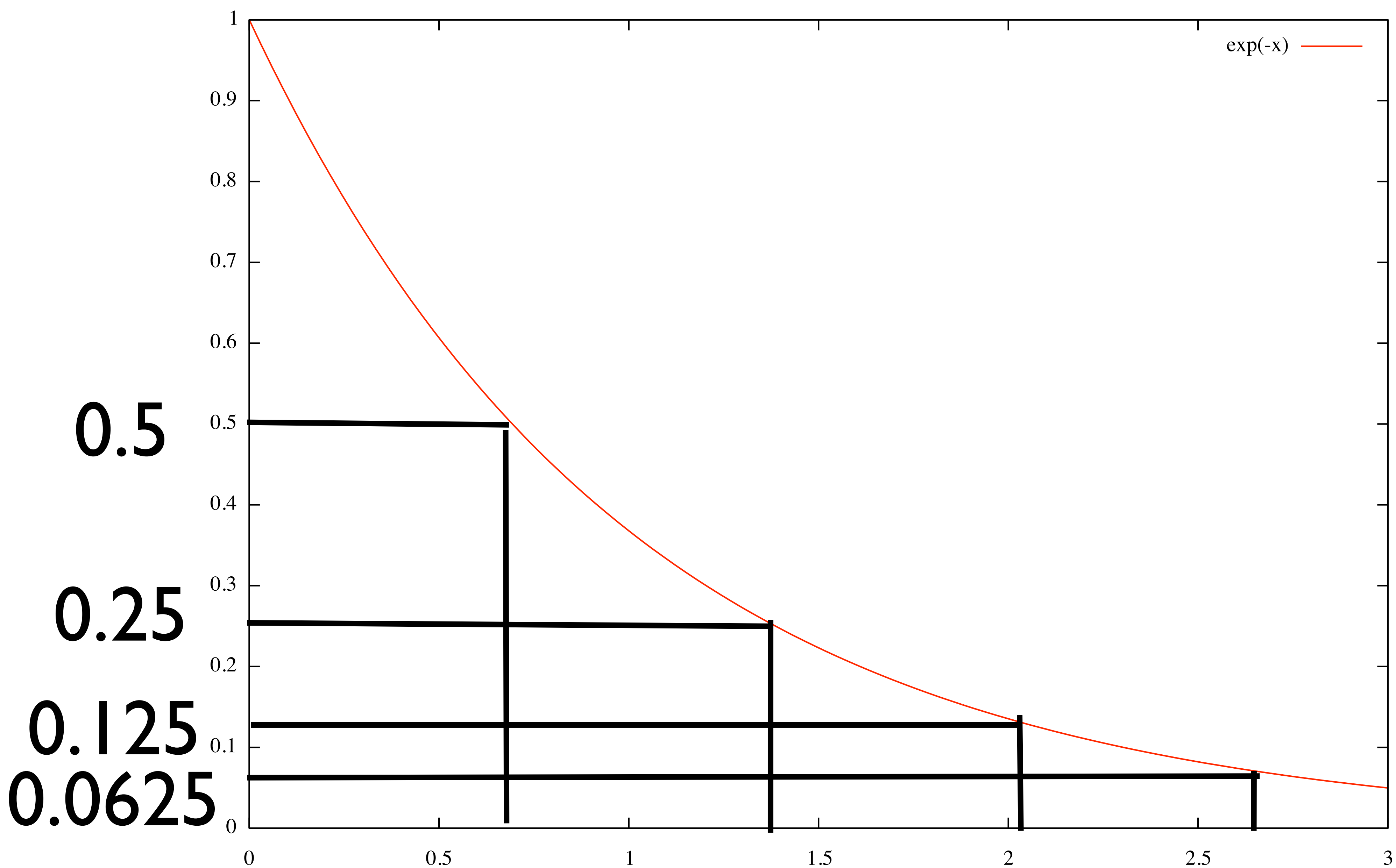
例　$N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$

$$v(t) = -\ d[N_2O_5]/dt = k[N_2O_5]$$

Cs 137 → Ba 137

$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 30.1 \text{ 年}$$

1/10にするのに99.99年



ヨウ素 131

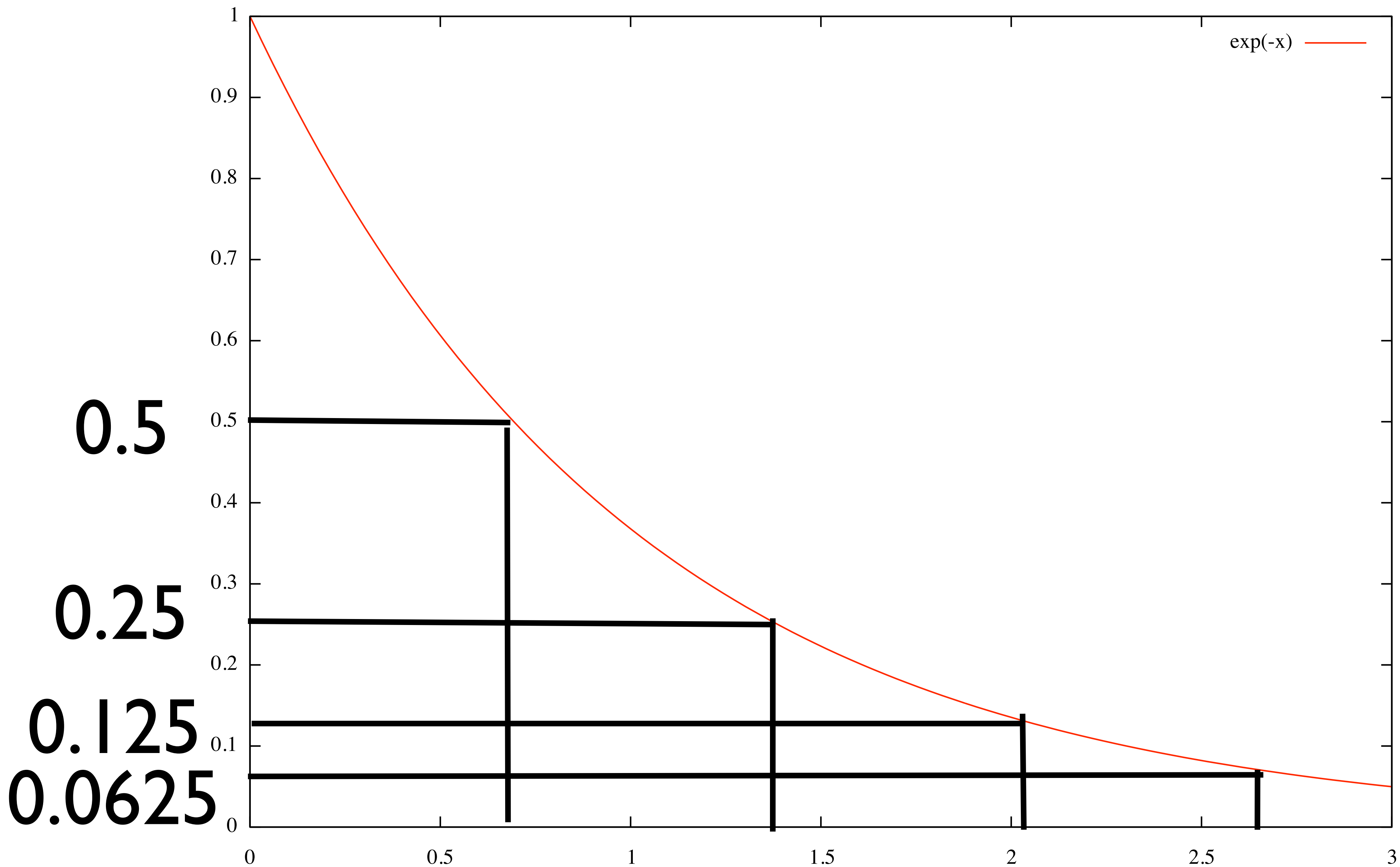
$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$

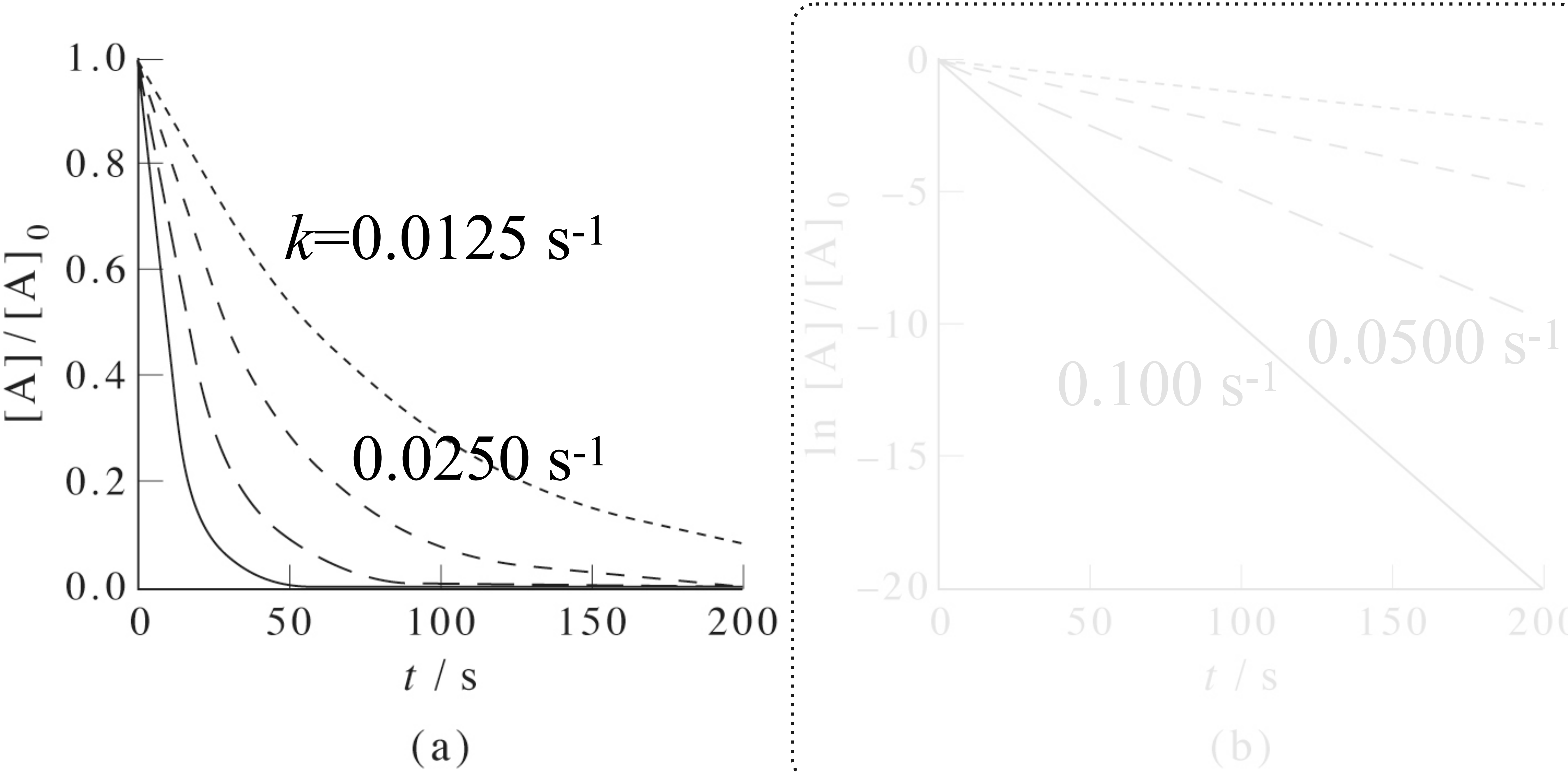
$$\mathrm{I}\ 131 \rightarrow \quad \mathrm{Xe}\ 131$$

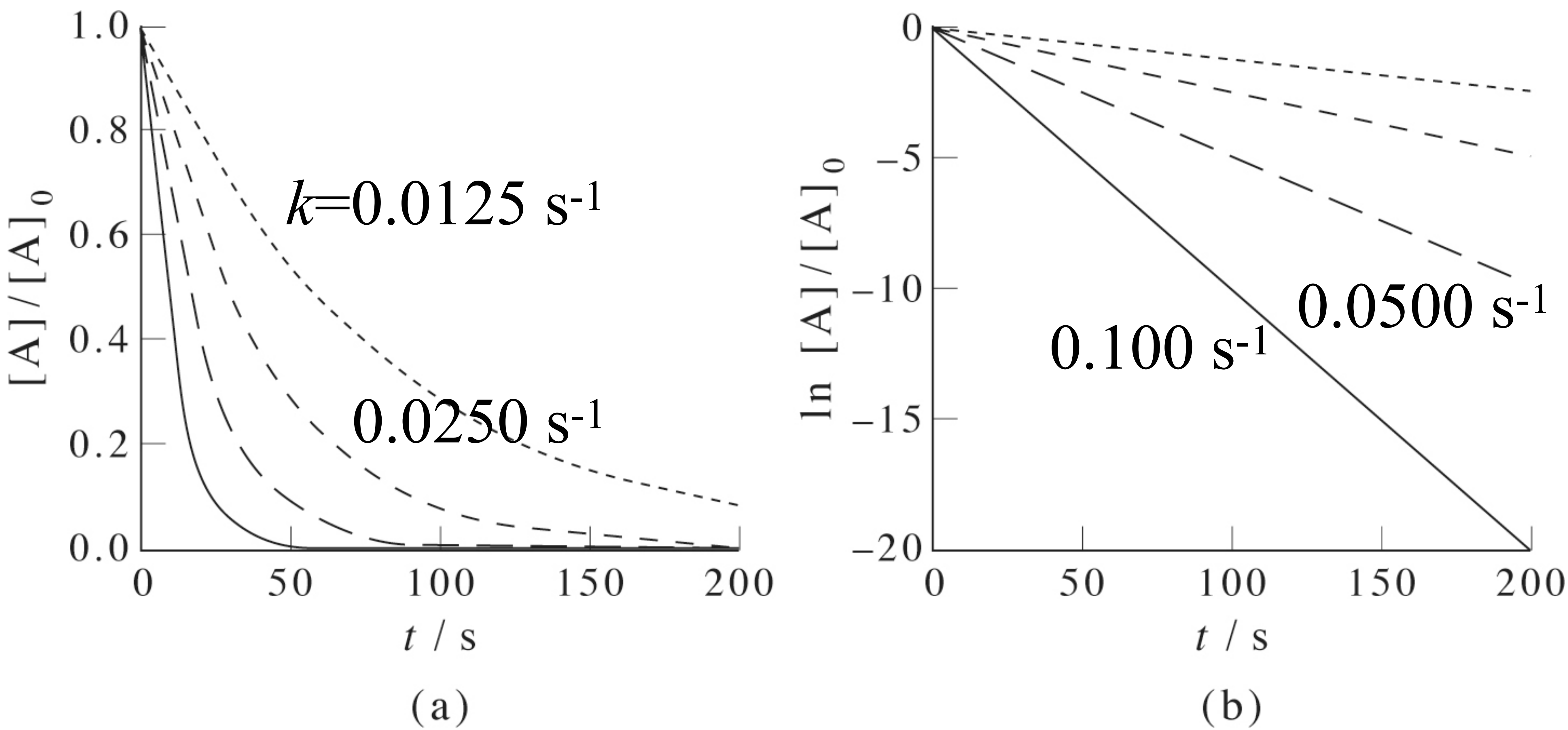
$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t\right)$$

$t_{1/2} = \ln(2)/k = 8.04$ 日

100日 1.80×10^{-4}




1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
[A]/[A]0
k=0.0125 s-1
0.0250 s-1
0
50
100
150
200
t / s
(a)
0
−5
−10
−15
−20
ln [A]/[A]0
0.0500 s-1
0.100 s-1
0
50
100
150
200
t / s
(b)


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
[A]/[A]$_0$
k=0.0125 s^{-1}
0.0250 s^{-1}
0 50 100 150 200
t / s
(a)
0
−5
−10
−15
−20
ln [A]/[A]$_0$
0.0500 s^{-1}
0.100 s^{-1}
0 50 100 150 200
t / s
(b)

28.4

反応次数の異なる反応速度式での
反応物濃度の時間依存性

A→B

$$\mathrm{A} \to \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2$$

実験よりn次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = -kdt$$

$$\frac{1}{-n+1}\frac{d[\mathrm{A}]^{-n+1}}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]^n} \qquad \frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right)$$

$$d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) = -d(kt)$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

A→B

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2$$

実験よりn次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = -kdt$$

$$\frac{1}{-n+1}\frac{d[\mathrm{A}]^{-n+1}}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]^n} \qquad \frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right)$$

$$d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) = -d(kt)$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

A→B

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2 \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} &= -k\,dt \\
\frac{1}{-n+1}\frac{d[\mathrm{A}]^{-n+1}}{d[\mathrm{A}]} &= \frac{1}{[\mathrm{A}]^n}
\end{aligned}
$$

実験よりn次反応である

$$\frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right)$$

$$d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) = -d(kt)$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

A→B

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2$$

実験よりn次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = -kdt$$

$$\frac{1}{-n+1}\frac{d[\mathrm{A}]^{-n+1}}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]^n}$$

$$\frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right)$$

$$d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) = -d(kt)$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

A→B

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2$$

実験よりn次反応である

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = -kdt$$

$$\frac{1}{-n+1}\frac{d[\mathrm{A}]^{-n+1}}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]^n}$$

$$\frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right)$$

$$d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) = -d(kt)$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

A→B

$$
\begin{aligned}
\mathrm{A} &\longrightarrow \mathrm{B} \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2
\end{aligned}
$$

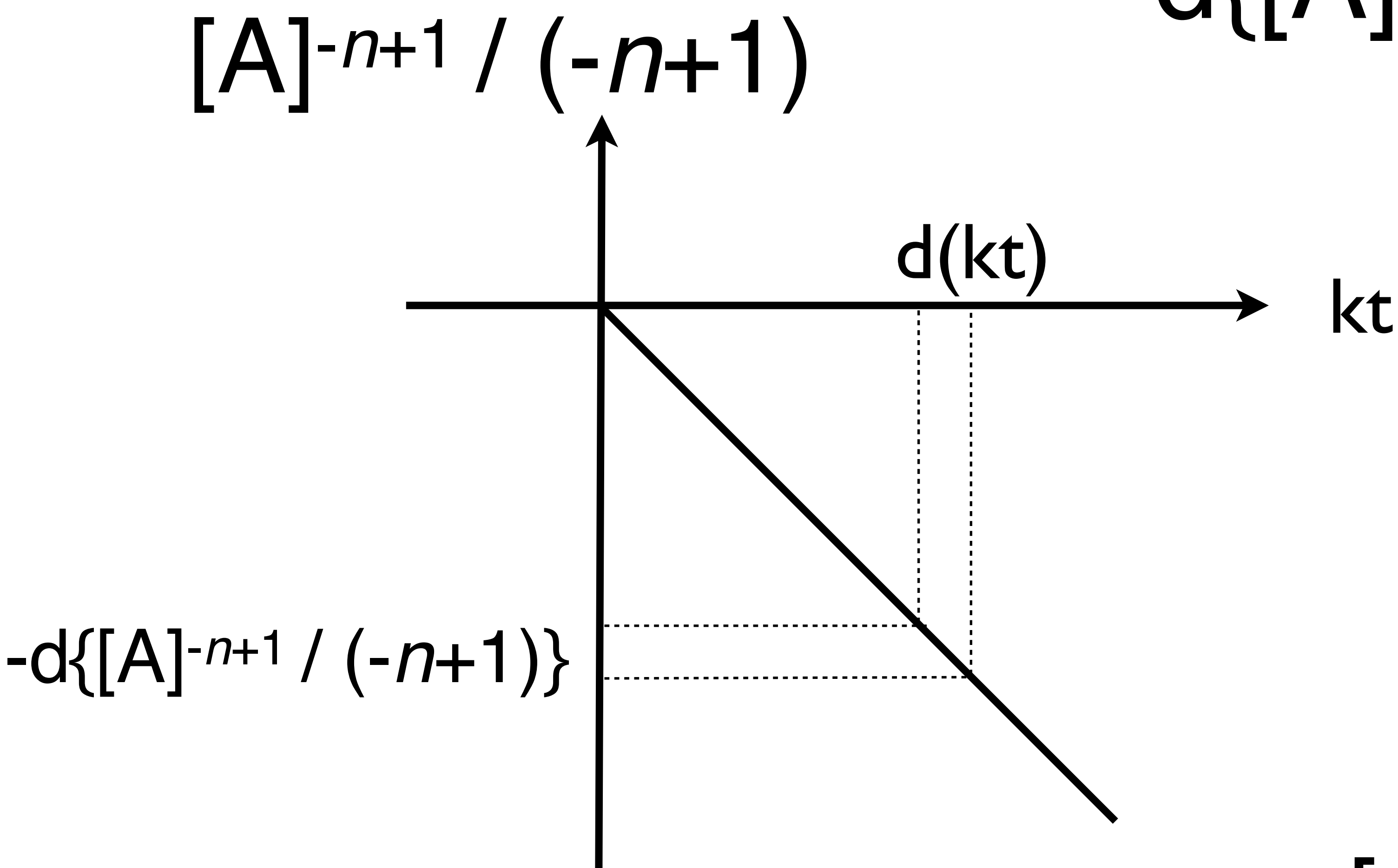
実験よりn次反応である

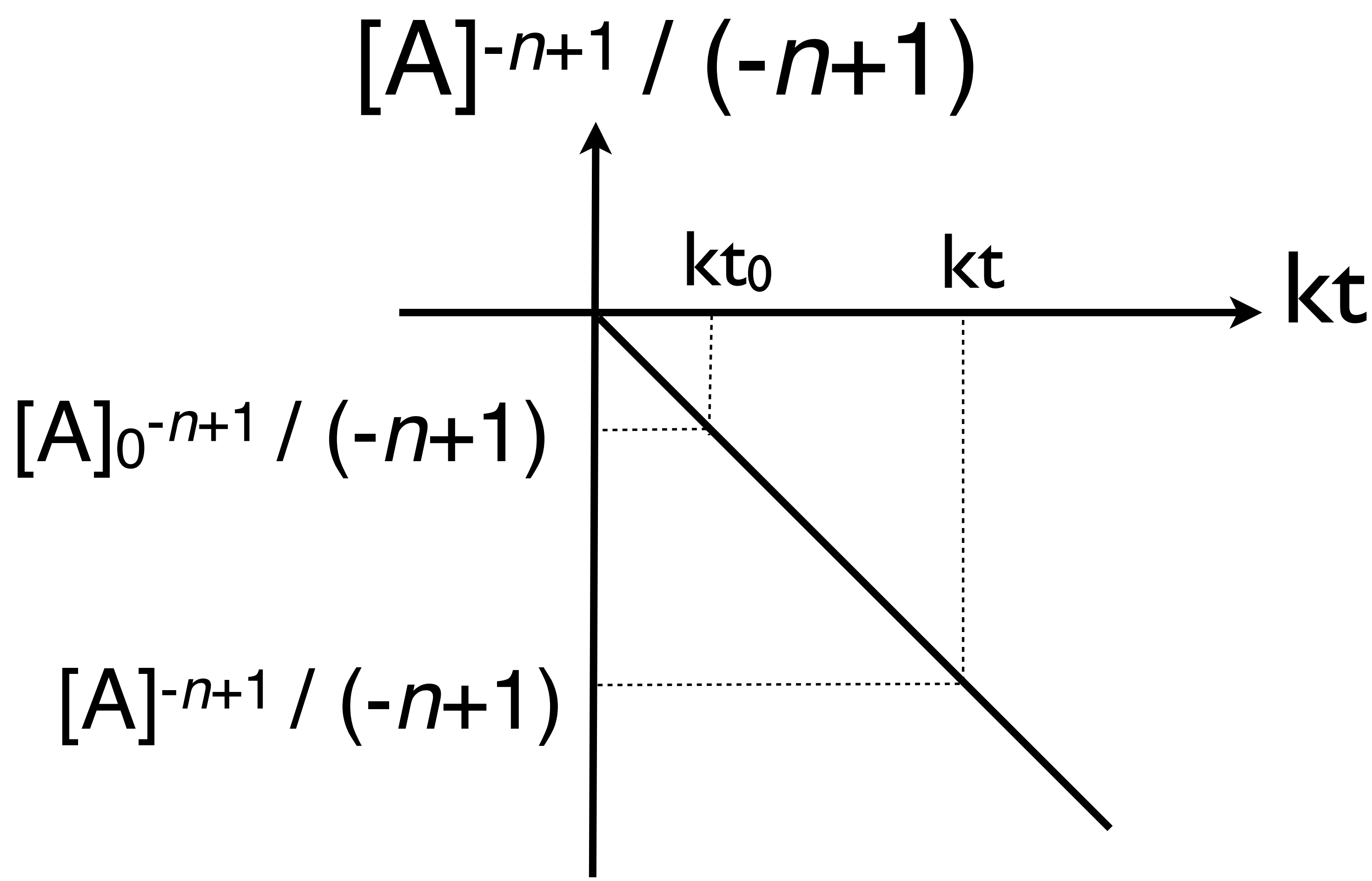
$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} &= -kdt \\
\frac{1}{-n+1}\frac{d[\mathrm{A}]^{-n+1}}{d[\mathrm{A}]} &= \frac{1}{[\mathrm{A}]^n}
\end{aligned}
$$

$$\frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

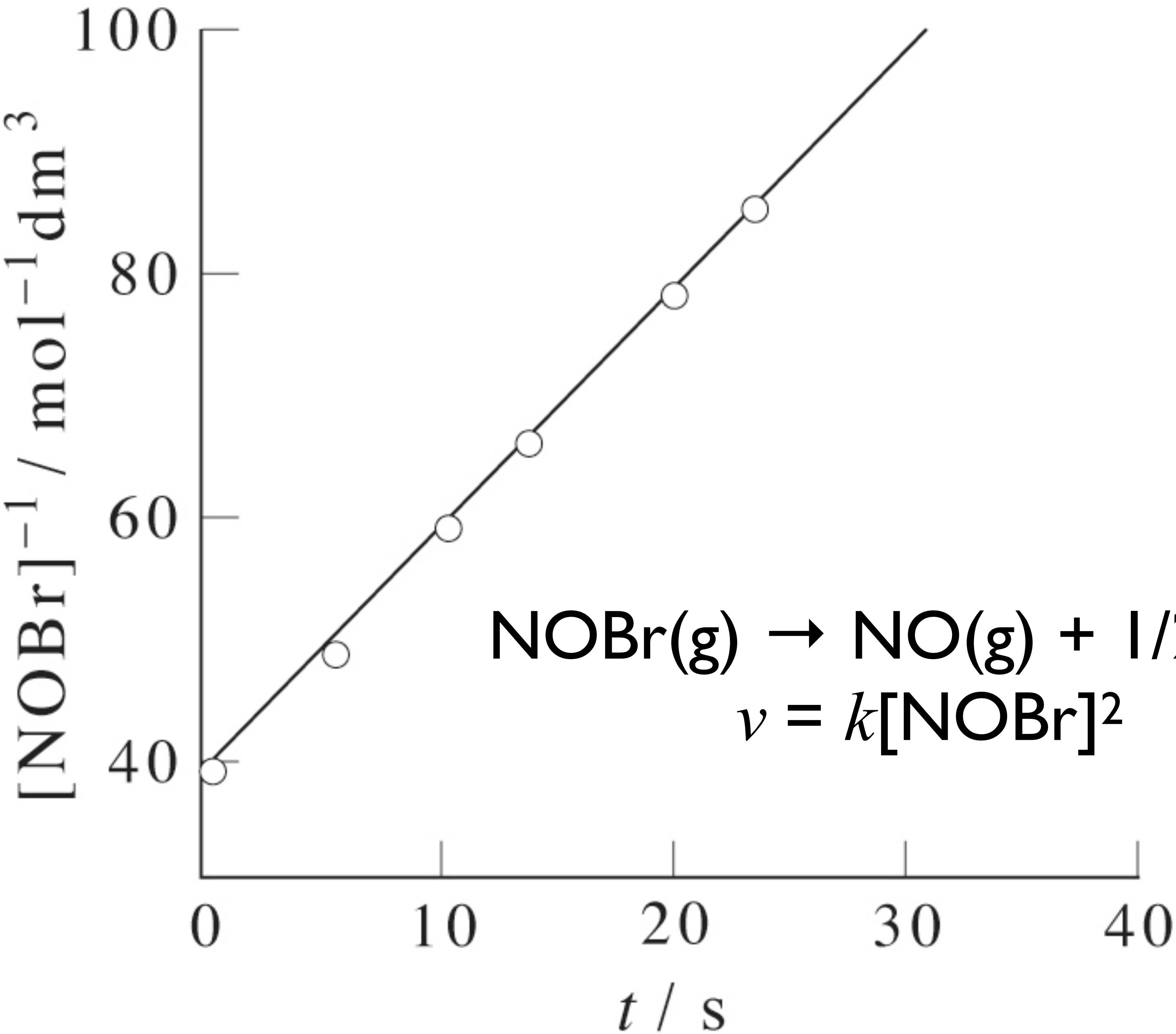
$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} &= d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) \\
d\left(\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1}\right) &= -d(kt) \\
\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} &= -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)
\end{aligned}
$$

$$-d\{[A]^{-n+1} / (-n+1)\} = d(kt)$$





2次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

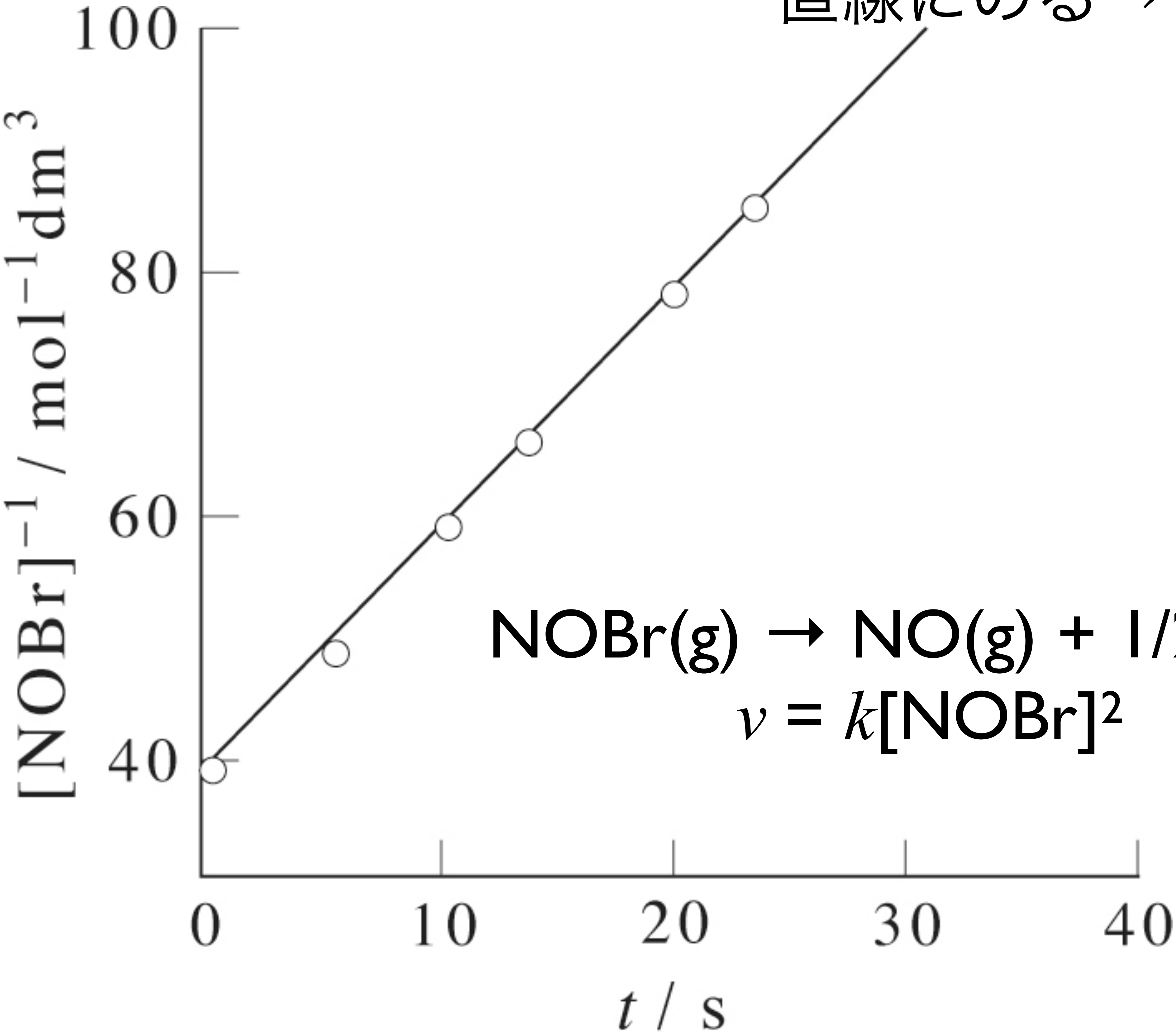


$NOBr(g) \rightarrow NO(g) + 1/2Br_2(g)$

$v = k[\mathrm{NOBr}]^2$

２次反応　$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

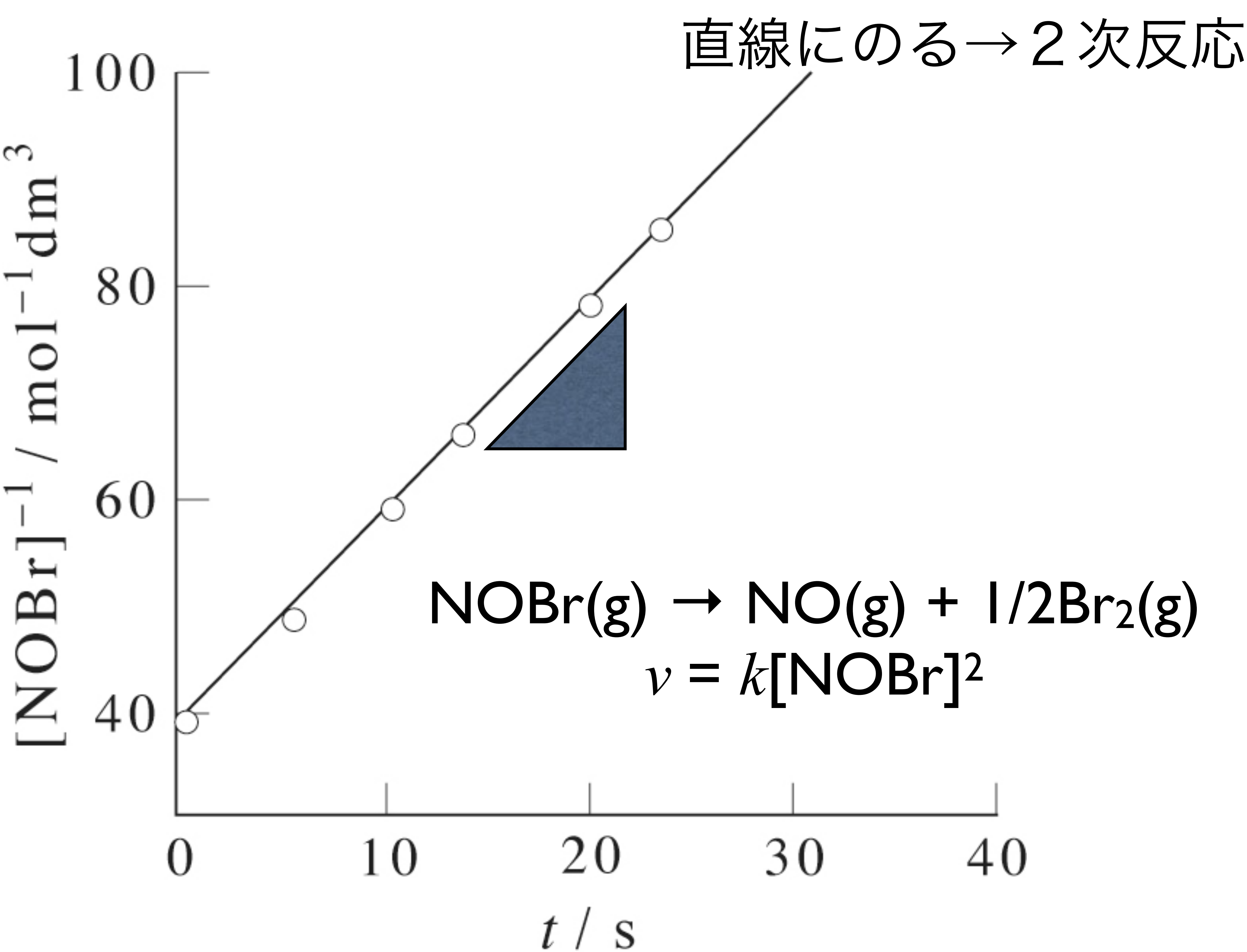
直線にのる→２次反応



$NOBr(g) \rightarrow NO(g) + 1/2Br_2(g)$

$v = k[NOBr]^2$

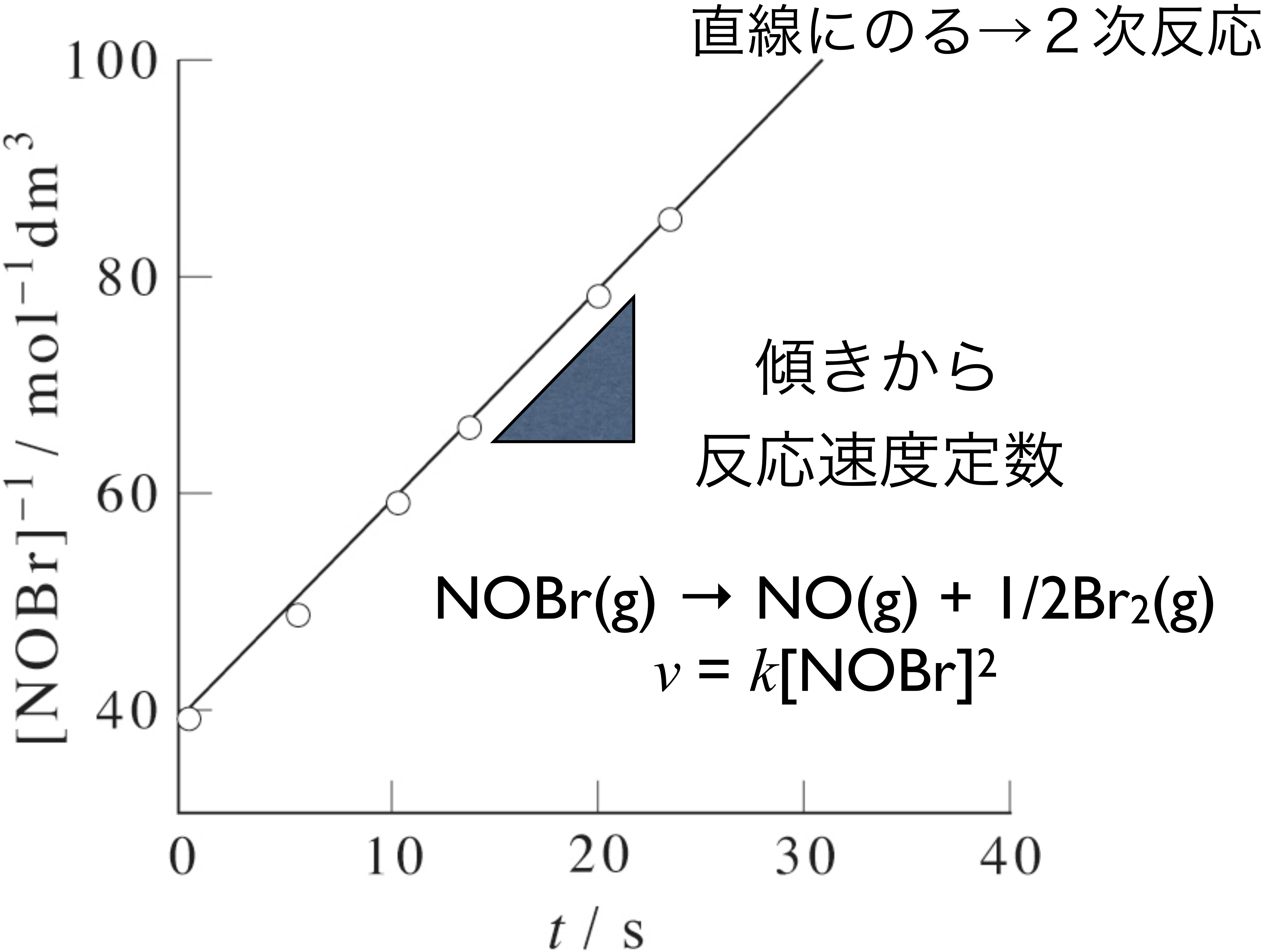
２次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$



$NOBr(g) \rightarrow NO(g) + 1/2Br_2(g)$

$v = k[NOBr]^2$

２次反応　$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$



$NOBr(g) \rightarrow NO(g) + 1/2Br_2(g)$

$v = k[NOBr]^2$

２次反応　$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

半減期　$1/([A]_0/2) = 1/[A]_0 + kt_{1/2}$

$t_{1/2} = 1/(\mathrm{k}\ [A]_0)$

ロピタルの定理　L'Hôpital's rule

$$\lim_{x\to c} f(x) = \lim_{x\to c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\text{and } \lim_{x\to c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exisits and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x\to c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x\to c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x-c) + (1/2)f''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x-c) + (1/2)g''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x-c)}{0 + g'(c)(x-c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

ロピタルの定理　L'Hôpital's rule

$$\lim_{x\to c} f(x) = \lim_{x\to c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\text{and } \lim_{x\to c}\frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exisits and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x\to c}\frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x\to c}\frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x-c) + (1/2)f''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x-c) + (1/2)g''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x-c)}{0 + g'(c)(x-c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

ロピタルの定理　L'Hôpital's rule

$$\lim_{x \to c} f(x) = \lim_{x \to c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\text{and } \lim_{x \to c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exisits and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x \to c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \to c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x-c) + (1/2)f''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x-c) + (1/2)g''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x-c)}{0 + g'(c)(x-c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

$$x = n - 1$$

$$\frac{\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x - 1}{x} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

$$n = 1 \to x = 0$$

$$\frac{da^x}{dx} = a^x \ln a$$

$$\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x \ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -kt$$

証明 $a^x = e^y,\ x \ln a = y \ln e = y, \quad a^x = e^{x \ln a}$

$$\frac{da^x}{dx} = \frac{de^{x \ln a}}{dx}, \quad X = x \ln a, \frac{dX}{dx} = \ln a$$

$$\frac{de^{x \ln a}}{dx} = \frac{de^X}{dX}\frac{dX}{dx} = e^X \ln a = a^x \ln a$$

$$x = n - 1$$

$$\frac{\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x - 1}{x} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

$$n = 1 \rightarrow x = 0$$

$$\frac{da^x}{dx} = a^x \ln a$$

$$\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x \ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -kt$$

証明 $a^x = e^y,\ x \ln a = y \ln e = y, \quad a^x = e^{x \ln a}$

$$\frac{da^x}{dx} = \frac{de^{x \ln a}}{dx}, \quad X = x \ln a, \frac{dX}{dx} = \ln a$$

$$\frac{de^{x \ln a}}{dx} = \frac{de^X}{dX}\frac{dX}{dx} = e^X \ln a = a^x \ln a$$

A + B → C

$$
\begin{aligned}
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = -\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} \\
[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{B}]
\end{aligned}
$$

↑反応式よりAの変化量とBの変化量は等しいので

$$
\begin{aligned}
\text{when } [\mathrm{A}]_0 &= [\mathrm{B}]_0, \quad [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}]^2
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
\text{when } [\mathrm{A}]_0 &\neq [\mathrm{B}]_0, \quad [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}] \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}]([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}])
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}])} &= -k\,dt \\
\Delta &\equiv [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 \\
\frac{1}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} &= \frac{\Delta^{-1}}{[\mathrm{A}]} - \frac{\Delta^{-1}}{(\Delta + [\mathrm{A}])} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} &= \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} - \frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right) \\
&= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}] - d\ln(\Delta + [\mathrm{A}])] \\
&= \Delta^{-1} d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\text{when } [\mathrm{A}]_0 &\neq [\mathrm{B}]_0, \quad [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}] \\
-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= k[\mathrm{A}]([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}]) \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}])} &= -kdt \\
\Delta &\equiv [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 \\
\frac{1}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} &= \frac{\Delta^{-1}}{[\mathrm{A}]} - \frac{\Delta^{-1}}{(\Delta + [\mathrm{A}])} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} &= \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} - \frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right) \\
&= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}] - d\ln(\Delta + [\mathrm{A}])] \\
&= \Delta^{-1} d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right)
\end{aligned}
$$

$$\frac{1}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} = \frac{\alpha}{[\mathrm{A}]} + \frac{\beta}{\Delta + [\mathrm{A}]}$$

$$= \frac{\alpha\Delta + (\alpha + \beta)[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])}$$

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\Delta}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} &= \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} - \frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right) \\
&= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}] - d\ln(\Delta + [\mathrm{A}])] \\
&= \Delta^{-1} d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right) \\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right) - \Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta + [\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t - t_0) \\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\frac{\Delta + [\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t - t_0) \\
\Delta + [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] \\
\Delta + [\mathrm{A}]_0 &= [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0 \\
\frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}]}\right) &= -k(t - t_0)
\end{aligned}
$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} = \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} - \frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right)$$

$$= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}] - d\ln(\Delta + [\mathrm{A}])]$$

$$= \Delta^{-1} d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right)$$

$$\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right) - \Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta + [\mathrm{A}]_0}\right) = -k(t - t_0)$$

$$\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\frac{\Delta + [\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) = -k(t - t_0)$$

$$\Delta + [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}]$$

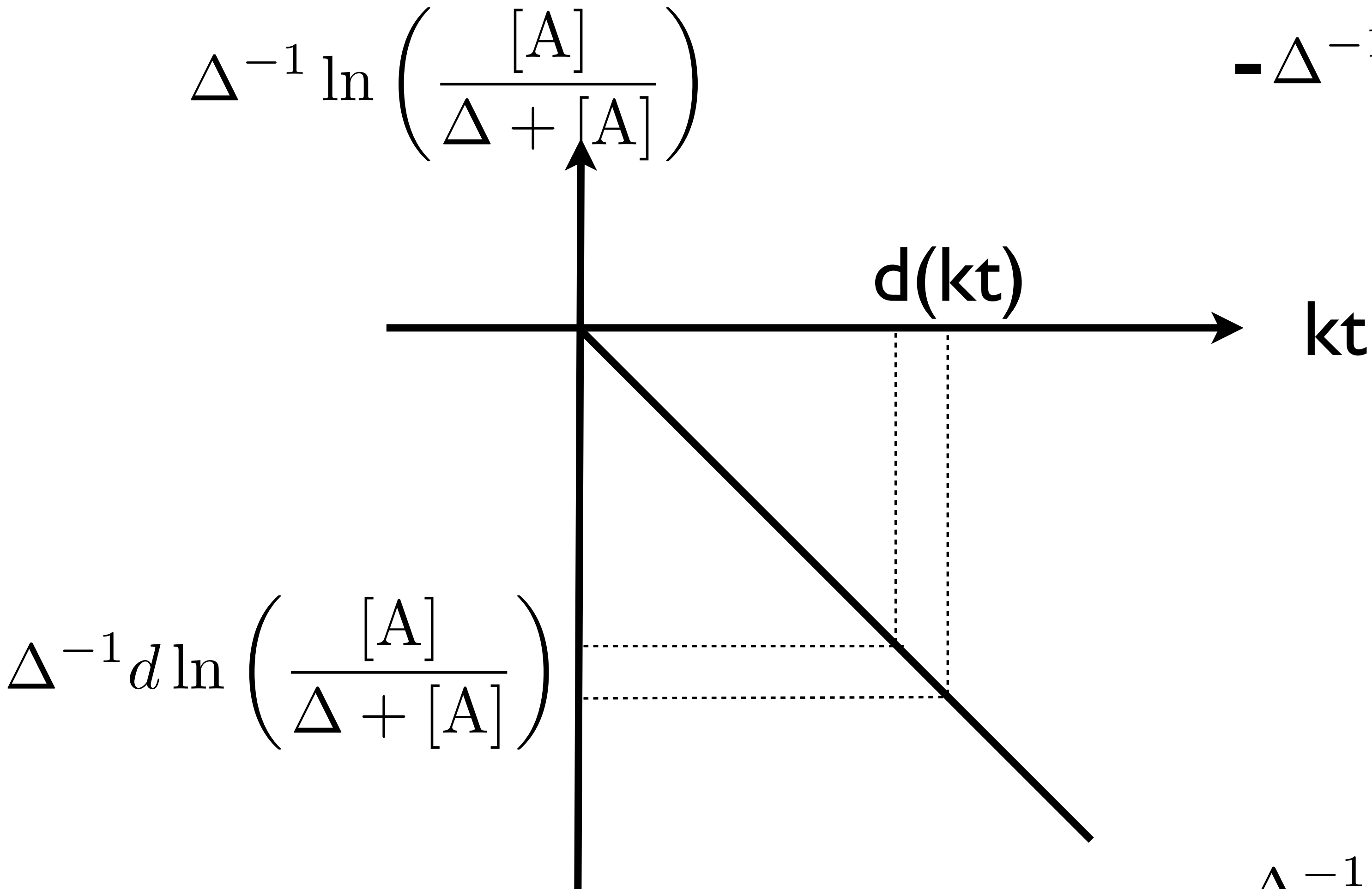
$$\Delta + [\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0$$

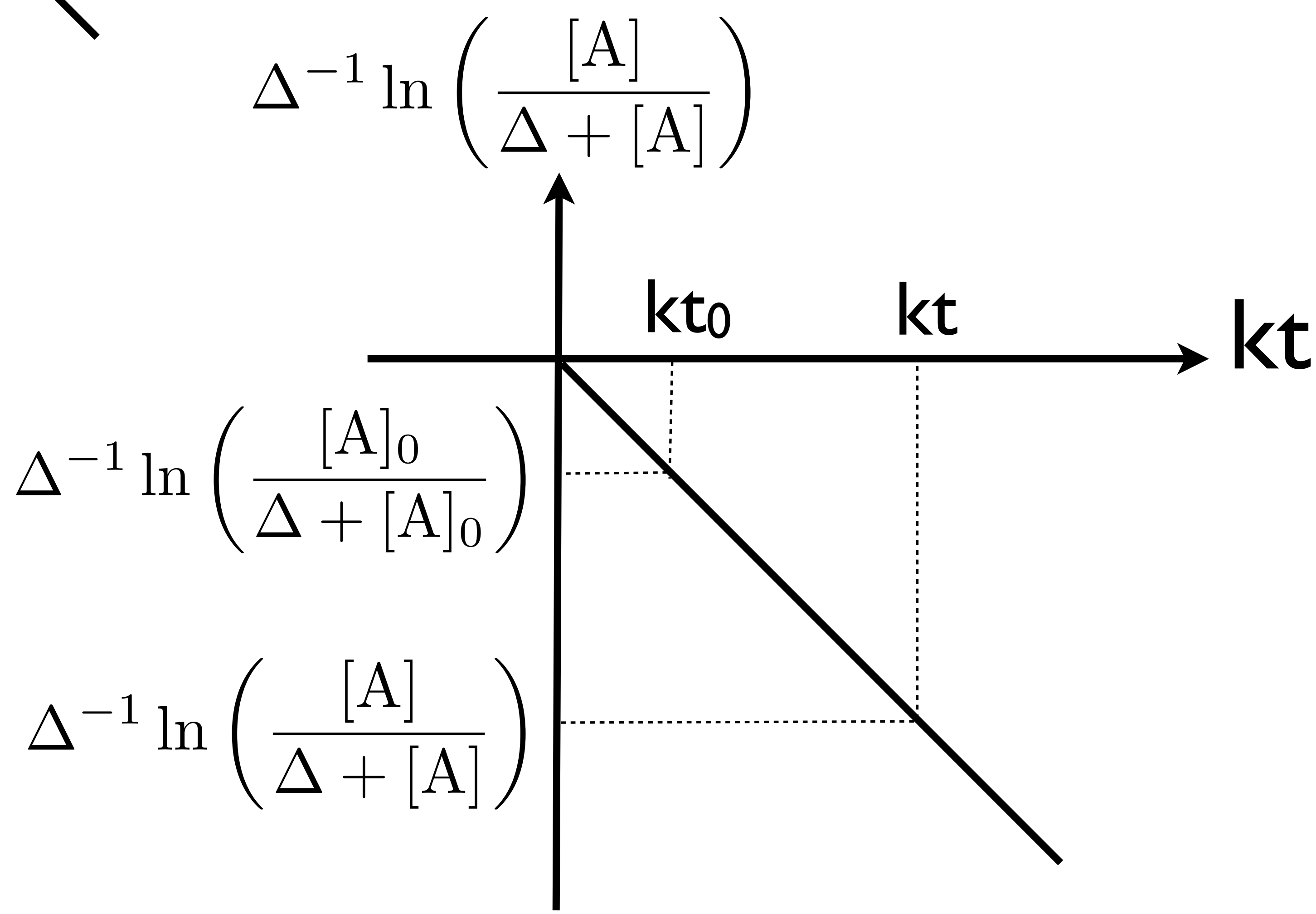
$$\frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}]}\right) = -k(t - t_0)$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta+[\mathrm{A}])} &= \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}-\frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right) \\
&= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}]-d\ln(\Delta+[\mathrm{A}])] \\
&= \Delta^{-1}d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right) \\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)-\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t-t_0) \\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t-t_0) \\
\Delta+[\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]=[\mathrm{B}] \\
\Delta+[\mathrm{A}]_0 &= [\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]_0=[\mathrm{B}]_0 \\
\frac{1}{[\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}]}\right) &= -k(t-t_0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta+[\mathrm{A}])} &= \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}-\frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)\\
&= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}]-d\ln(\Delta+[\mathrm{A}])]\\
&= \Delta^{-1}d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)\\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)-\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t-t_0)\\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t-t_0)\\
\Delta+[\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]=[\mathrm{B}]\\
\Delta+[\mathrm{A}]_0 &= [\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]_0=[\mathrm{B}]_0\\
\frac{1}{[\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}]}\right) &= -k(t-t_0)
\end{aligned}
$$

$$-\Delta^{-1} d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right) = k(kt)$$





ロピタルの定理　L'Hôpital's rule

$$\lim_{x \to c} f(x) = \lim_{x \to c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\text{and } \lim_{x \to c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exisits and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x \to c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \to c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x-c) + (1/2) f''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x-c) + (1/2) g''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x-c)}{0 + g'(c)(x-c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

$$\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) = -k(t-t_0)$$

$$\lim_{\Delta\to 0} \to \frac{0}{0}$$

ln(1)=0

$$\frac{d\ln(\ldots)}{d\Delta} = (\ldots)^{-1}d(\ldots)/d\Delta$$

$$= \frac{\Delta+[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\left(\frac{-[\mathrm{A}]}{(\Delta+[\mathrm{A}])^2}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}+\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right)$$

$$= -\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]}+\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}$$

Δ=0とすると

$$-\frac{1}{[\mathrm{A}]}+\frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t-t_0)$$

２次反応

$$\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) = -k(t-t_0)$$

$$\lim_{\Delta\to 0} \to \frac{0}{0}$$

$$\ln(1)=0$$

$$\begin{aligned}\frac{d\ln(...)}{d\Delta} &= (...)^{-1}d(...)/d\Delta \\ &= \frac{\Delta+[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\left(\frac{-[\mathrm{A}]}{(\Delta+[\mathrm{A}])^2}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}+\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right) \\ &= -\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]}+\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\end{aligned}$$

Δ=0とすると

$$-\frac{1}{[\mathrm{A}]}+\frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t-t_0)$$

２次反応

$$\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) \quad = \quad -k(t-t_0)$$

$$\lim_{\Delta\to 0} \to \frac{0}{0}$$

ln(1)=0

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln(...)}{d\Delta} &= (...)^{-1}d(...)/d\Delta \\
&= \frac{\Delta+[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\left(\frac{-[\mathrm{A}]}{(\Delta+[\mathrm{A}])^2}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}+\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right) \\
&= -\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]}+\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}
\end{aligned}$$

Δ=0とすると

$$-\frac{1}{[\mathrm{A}]}+\frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t-t_0)$$

２次反応

28.5

反応は可逆なこともある

平衡に近い系：逆反応も

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0 \\
[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] &= [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 \equiv \Sigma
\end{aligned}$$

←減少量＝増加量

←定数

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b(\Sigma - [\mathrm{A}]) \\
&= -(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma
\end{aligned}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma} = \frac{1}{-(k_f + k_b)} d\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] = dt$$

平衡に近い系：逆反応も

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0 \qquad \leftarrow \text{減少量＝増加量} \\
[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] &= [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 \equiv \Sigma \qquad \leftarrow \text{定数}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b(\Sigma - [\mathrm{A}]) \\
&= -(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma
\end{aligned}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma} = \frac{1}{-(k_f + k_b)} d\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] = dt$$

平衡に近い系：逆反応も

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0 \\
[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] &= [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 \equiv \Sigma \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b(\Sigma - [\mathrm{A}]) \\
&= -(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma
\end{aligned}$$

←減少量＝増加量

←定数

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma} = \frac{1}{-(k_f + k_b)} d\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] = dt$$

平衡に近い系：逆反応も

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0 & \leftarrow \text{減少量＝増加量} \\
[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] &= [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 \equiv \Sigma & \leftarrow \text{定数} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b(\Sigma - [\mathrm{A}]) \\
&= -(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma} &= \frac{1}{-(k_f + k_b)} d\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] = dt
\end{aligned}$$

$$t - t_0 = -\frac{1}{k_f + k_b}\left(\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] - \ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]\right)$$

$$-(k_f + k_b)(t - t_0) = \ln\left(\frac{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma}\right)$$

$$-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma = [-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)}$$

$$[\mathrm{A}] = \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)}$$

$$\text{when } \Sigma = [\mathrm{A}]_0,\ [\mathrm{B}]_0 = 0$$

$$[\mathrm{A}] = \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} + k_b}{(k_f + k_b)}[\mathrm{A}]_0$$

$$t - t_0 = -\frac{1}{k_f + k_b}\left(\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] - \ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]\right)$$

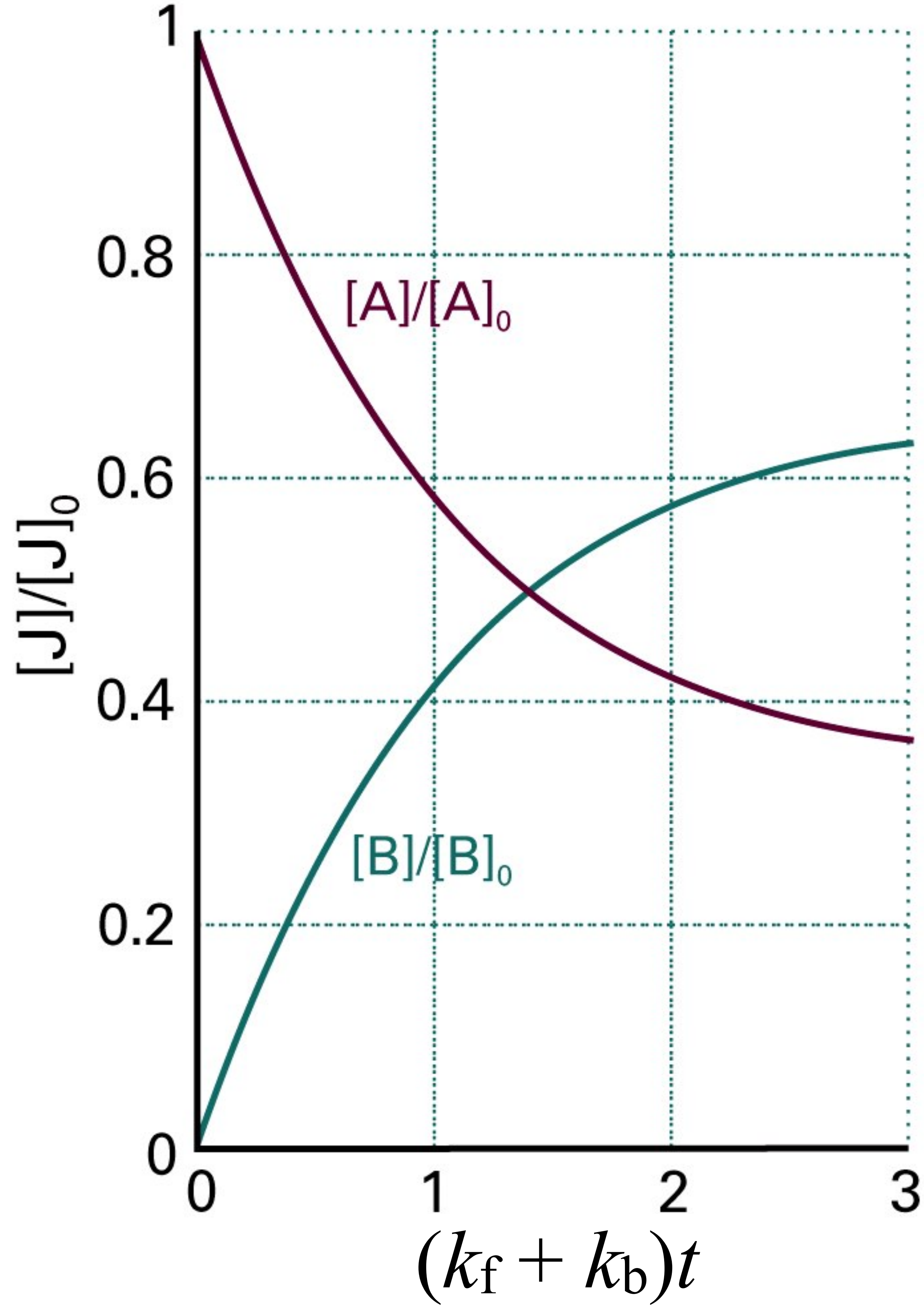
$$\begin{aligned}
-(k_f + k_b)(t - t_0) &= \ln\left(\frac{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma}\right) \\
-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma &=[\quad -(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{when } \Sigma &= [\mathrm{A}]_0,\ [\mathrm{B}]_0 = 0 \\
[\mathrm{A}] &= \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} + k_b}{(k_f + k_b)}[\mathrm{A}]_0
\end{aligned}$$

$$t - t_0 = -\frac{1}{k_f + k_b}\left(\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] - \ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]\right)$$

$$\begin{aligned}
-(k_f + k_b)(t - t_0) &= \ln\left(\frac{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma}\right) \\
-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma &= [\ -(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)} \\
\text{when } \Sigma &= [\mathrm{A}]_0,\ [\mathrm{B}]_0 = 0 \\
[\mathrm{A}] &= \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} + k_b}{(k_f + k_b)}[\mathrm{A}]_0
\end{aligned}$$

$$A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B$$



$\rightarrow$ 2/3

$\rightarrow$ 1/3

$$k_f = 2k_b$$

Figure 22-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

平衡に近い系：その２

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t &\to +\infty \\
[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_b}{k_f + k_b}\Sigma \\
[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_f}{k_f + k_b}\Sigma \\
K &= \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0 \\
\frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} &= \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

平衡に近い系：その２

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)} \\
\\
t &\rightarrow +\infty \\
[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_b}{k_f + k_b}\Sigma \\
[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_f}{k_f + k_b}\Sigma \\
K &= \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0 \\
\frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} &= \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

平衡に近い系：その２

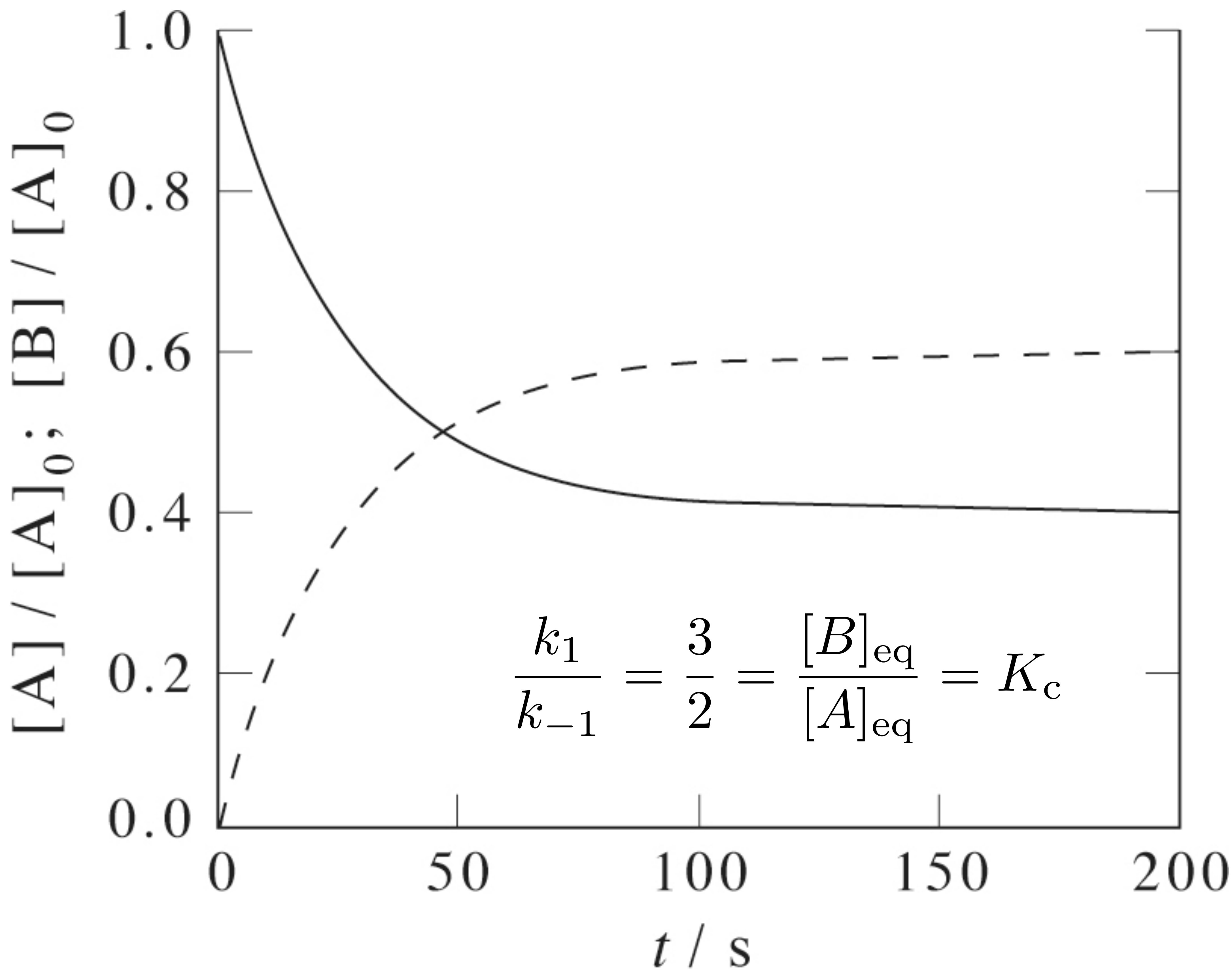
$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t &\to +\infty \\
[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_b}{k_f + k_b}\Sigma \\
[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_f}{k_f + k_b}\Sigma \\
K &= \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0 \\
\frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} &= \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

図28.5　$k_1 = 2.25 \times 10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}, k_{-1} = 1.50 \times 10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$



28.6

可逆反応の速度定数は緩和法を用いて決定できる

緩和法　温度ジャンプ

ジャンプ後の平衡:

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'}}{dt} = -k'_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + k'_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} = 0 \quad (*)$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + x,\ [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} - x$$

とおく。ここで，xの符号は問わない。

Figure 22-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

$$\lim_{t\to+\infty} x = 0$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k'_f[\mathrm{A}] + k'_b[\mathrm{B}]$$

$$= -k'_f([\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + x) + k'_b([\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} - x)$$

$$\frac{dx}{dt} \simeq -(k'_f + k'_b)x, \quad \cancel{(x^2 << 1)} \quad \leftarrow (*)より$$

$$x = x_0 e^{-(k'_f + k'_b)t}$$

$$\tau^{-1} = k'_f + k'_b$$

緩和法　温度ジャンプ

ジャンプ後の平衡: $$\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'}}{dt} = -k'_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + k'_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} = 0 \qquad (*)$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + x, \;\; [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} - x$$

とおく。ここで，xの符号は問わない。

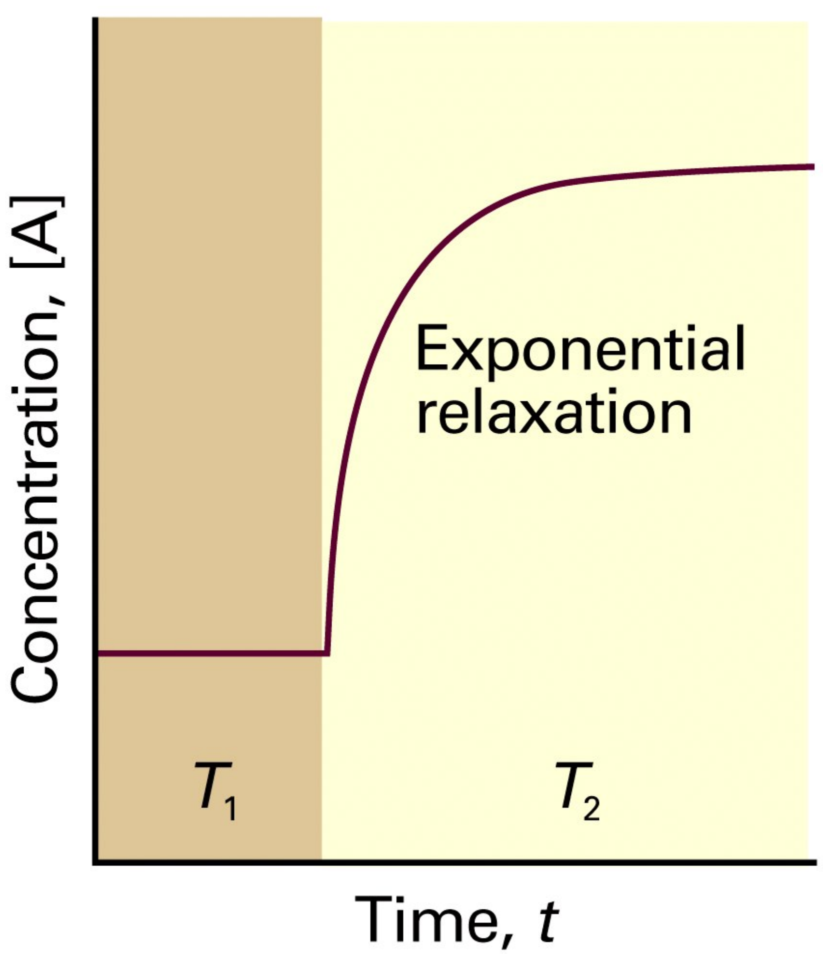


Figure 22-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

$$\begin{aligned}
\lim_{t\to+\infty} x &= 0 \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k'_f[\mathrm{A}] + k'_b[\mathrm{B}] \\
&= -k'_f([\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + x) + k'_b([\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} - x) \\
\frac{dx}{dt} &\simeq -(k'_f + k'_b)x, \quad \cancel{(x^2 << 1)} \quad \leftarrow (*)\text{より} \\
x &= x_0 e^{-(k'_f + k'_b)t} \\
\tau^{-1} &= k'_f + k'_b
\end{aligned}$$

$A + B \rightleftharpoons P$　　正反応も逆反応も反応物について１次

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{B}] &= [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}] \\
\Delta[\mathrm{A}] &= \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{\frac{d[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= \underbrace{k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}_{=0} - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] \\
&\quad + O(\Delta[\mathrm{P}]^2)
\end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{P}$$

正反応も逆反応も反応物について１次

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{B}] &= [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}] \\
\Delta[\mathrm{A}] &= \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\underbrace{\frac{d[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}])$$

$$\begin{aligned}
&= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= \underbrace{k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}_{=0} - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] \\
&\quad + O(\Delta[\mathrm{P}]^2)
\end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{P}$$

正反応も逆反応も反応物について１次

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{B}] &= [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}] \\
\Delta[\mathrm{A}] &= \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\underbrace{\frac{d[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}])$$

$$\begin{aligned}
&= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= \underbrace{k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}_{=0} - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] \\
&\quad + O(\Delta[\mathrm{P}]^2)
\end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{P}$$

正反応も逆反応も反応物について１次

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{B}] &= [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}] \\
\Delta[\mathrm{A}] &= \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{\frac{d[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= \underbrace{k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}_{=0} - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] \\
&\quad + O(\Delta[\mathrm{P}]^2)
\end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\mathrm{A} \ + \ \mathrm{B} \ \rightleftharpoons \ \mathrm{P}$$ 正反応も逆反応も反応物について１次

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{B}] &= [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}] \\
\Delta[\mathrm{A}] &= \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{\frac{d[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= \underbrace{k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}_{=0} - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] \\
&\quad + O(\Delta[\mathrm{P}]^2) \\
\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\Delta[\mathrm{P}] = \Delta[\mathrm{P}]_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}}$$

平衡では

$$v(t) = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$K = \frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

従って

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}} = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + K^{-1})}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\Delta[\mathrm{P}] = \Delta[\mathrm{P}]_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}}$$

平衡では

$$v(t) = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$K = \frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

従って

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}} = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + K^{-1})}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\Delta[\mathrm{P}] = \Delta[\mathrm{P}]_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}}$$

平衡では

$$v(t) = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$K = \frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

従って

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}} = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + K^{-1})}$$

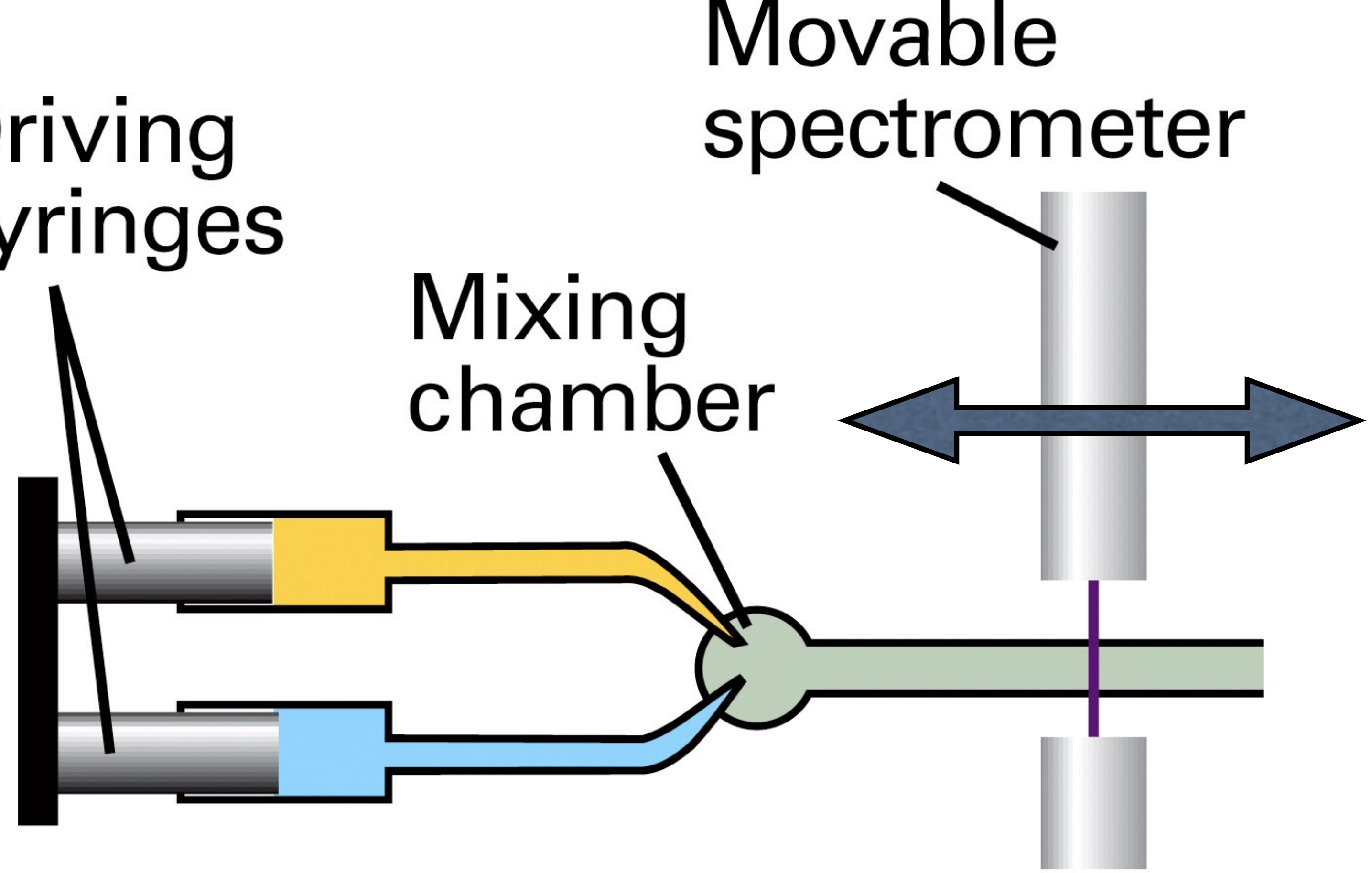
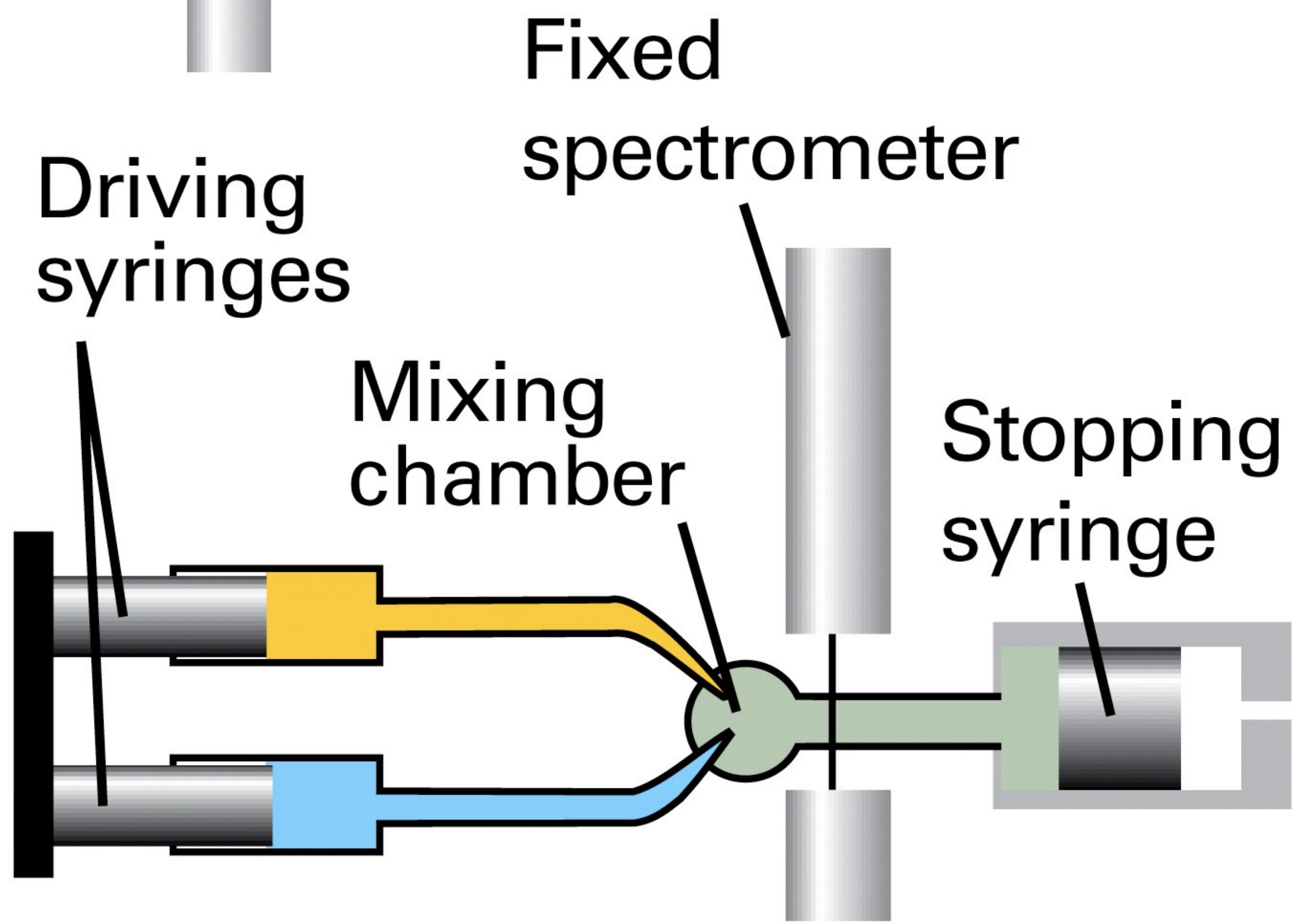


Figure 22-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



ms以上

水の解離平衡
非常に速い反応

1 μSで5 K上昇させ
(高電圧蓄電器からの放電）
伝導度測定で解離度の測定

$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$, $\tau = 3.7\times10^{-5}$ s

からk_1, k_{-1}を求めよう

298 K, $K = [H_2O] / K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-]$

$\rho = 0.997$ g cm^{-3} = 997 g dm^{-3}

$pK_w = 13.996$, $[H_2O] = 997 / 18 = 55.4$ mol dm^{-3}

$K = [H_2O] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49\times10^{15}$ mol^{-2} dm^3

$K = k_1 / k_{-1}$

$3.7\times10^{-5} = 1/\{k_1([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq} + 1/5.49\times10^{15})\}$

$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 10^{-13.996/2}$

$k_1 = 1.4\times10^{11}$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}

$k_{-1} = 2.5\times10^{-5}$ s^{-1}

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l),\ \tau = 3.7\times10^{-5}\ \mathrm{s}$$

からk_1, k_{-1}を求めよう

$$298\ \mathrm{K},\ K = [H_2O] / K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-]$$

$$\rho = 0.997\ \mathrm{g\ cm^{-3}} = 997\ \mathrm{g\ dm^{-3}}$$

$$\mathrm{p}K_w = 13.996,\ [H_2O] = 997 / 18 = 55.4\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$K = [H_2O] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49\times10^{15}\ \mathrm{mol^{-2}\ dm^3}$$

$$K = k_1 / k_{-1}$$

$$3.7\times10^{-5} = 1/\{k_1([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq} + 1/5.49\times10^{15})\}$$

$$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 10^{-13.996/2}$$

$$k_1 = 1.4\times10^{11}\ \mathrm{mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}}$$

$$k_{-1} = 2.5\times10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l),\ \ \tau = 3.7\times10^{-5}\ s$$

からk_1, k_{-1}を求めよう

$$298\ K,\ \ K = [H_2O] / K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-]$$

$$\rho = 0.997\ g\ cm^{-3} = 997\ g\ dm^{-3}$$

$$pK_w = 13.996,\ [H_2O] = 997 / 18 = 55.4\ mol\ dm^{-3}$$

$$K = [H_2O] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49\times10^{15}\ mol^{-2}\ dm^3$$

$$K = k_1 / k_{-1}$$

$$3.7\times10^{-5} = 1/\{k_1([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq} + 1/5.49\times10^{15})\}$$

$$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 10^{-13.996/2}$$

$$k_1 = 1.4\times10^{11}\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$$

$$k_{-1} = 2.5\times10^{-5}\ s^{-1}$$

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l),\ \ \tau = 3.7\times10^{-5}\ \mathrm{s}$$

からk_1, k_{-1}を求めよう

$$298\ \mathrm{K},\ \ K = [H_2O] / K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-]$$

$$\rho = 0.997\ \mathrm{g\ cm^{-3}} = 997\ \mathrm{g\ dm^{-3}}$$

$$\mathrm{p}K_w = 13.996,\ [H_2O] = 997 / 18 = 55.4\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$$

$$K = [H_2O] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49\times10^{15}\ \mathrm{mol^{-2}\ dm^3}$$

$$K = k_1 / k_{-1}$$

$$3.7\times10^{-5} = 1/\{k_1([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq} + 1/5.49\times10^{15})\}$$

$$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 10^{-13.996/2}$$

$$k_1 = 1.4\times10^{11}\ \mathrm{mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}}$$

$$k_{-1} = 2.5\times10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l),\ \ \tau = 3.7\times10^{-5}\ s$$

からk_1, k_{-1}を求めよう

$$298\ K,\ \ K = [H_2O] / K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-]$$

$$\rho = 0.997\ g\ cm^{-3} = 997\ g\ dm^{-3}$$

$$pK_w = 13.996,\ [H_2O] = 997 / 18 = 55.4\ mol\ dm^{-3}$$

$$K = [H_2O] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49\times10^{15}\ mol^{-2}\ dm^3$$

$$K = k_1 / k_{-1}$$

$$3.7\times10^{-5} = 1/\{k_1([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq} + 1/5.49\times10^{15})\}$$

$$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 10^{-13.996/2}$$

$$k_1 = 1.4\times10^{11}\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$$

$$k_{-1} = 2.5\times10^{-5}\ s^{-1}$$

表28.7 水溶液中の酸ー塩基反応の速度定数

298 K

表 28·7　水溶液中における可逆な酸–塩基反応の 298 K における速度定数

反　　応	$k_1/\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$	$k_{-1}/\mathrm{s^{-1}}$
$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$	1.4×10^{11}	2.5×10^{-5}
$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$	4.7×10^{10}	8×10^6
$H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$	4.5×10^{10}	7.8×10^5
$H^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COOH(aq)$	3.5×10^{10}	2.2×10^6
$H^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq)$	4.3×10^{10}	2.5×10^1
$H^+(aq) + Me_3N(aq) \rightleftharpoons Me_3NH^+(aq)$	2.5×10^{10}	4
$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_2(aq) + H_2O(l)$	5.6×10^4	4.3×10^{-2}

温度依存性

- Arrhenius plot

アレニウス

- Arrhenius式　$\ln k = \ln A - E_\mathrm{a} / (RT)$
- 活性化エネルギー，全指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論，遷移状態理論

温度依存性

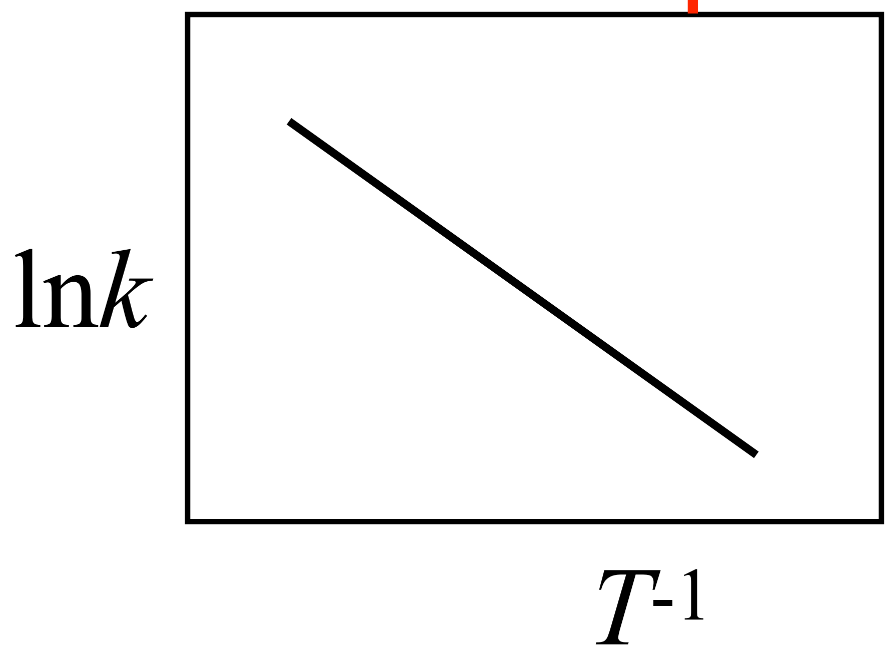
- Arrhenius plot

アレニウス

- Arrhenius式　　$\ln k = \ln A - E_\mathrm{a} / (RT)$
- 活性化エネルギー，全指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論，遷移状態理論

温度依存性

- Arrhenius plot



アレニウス

- Arrhenius式　$\ln k = \ln A - E_a / (RT)$
- 活性化エネルギー，全指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論，遷移状態理論

$$A = 1.1 \times 10^{12}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}}$$

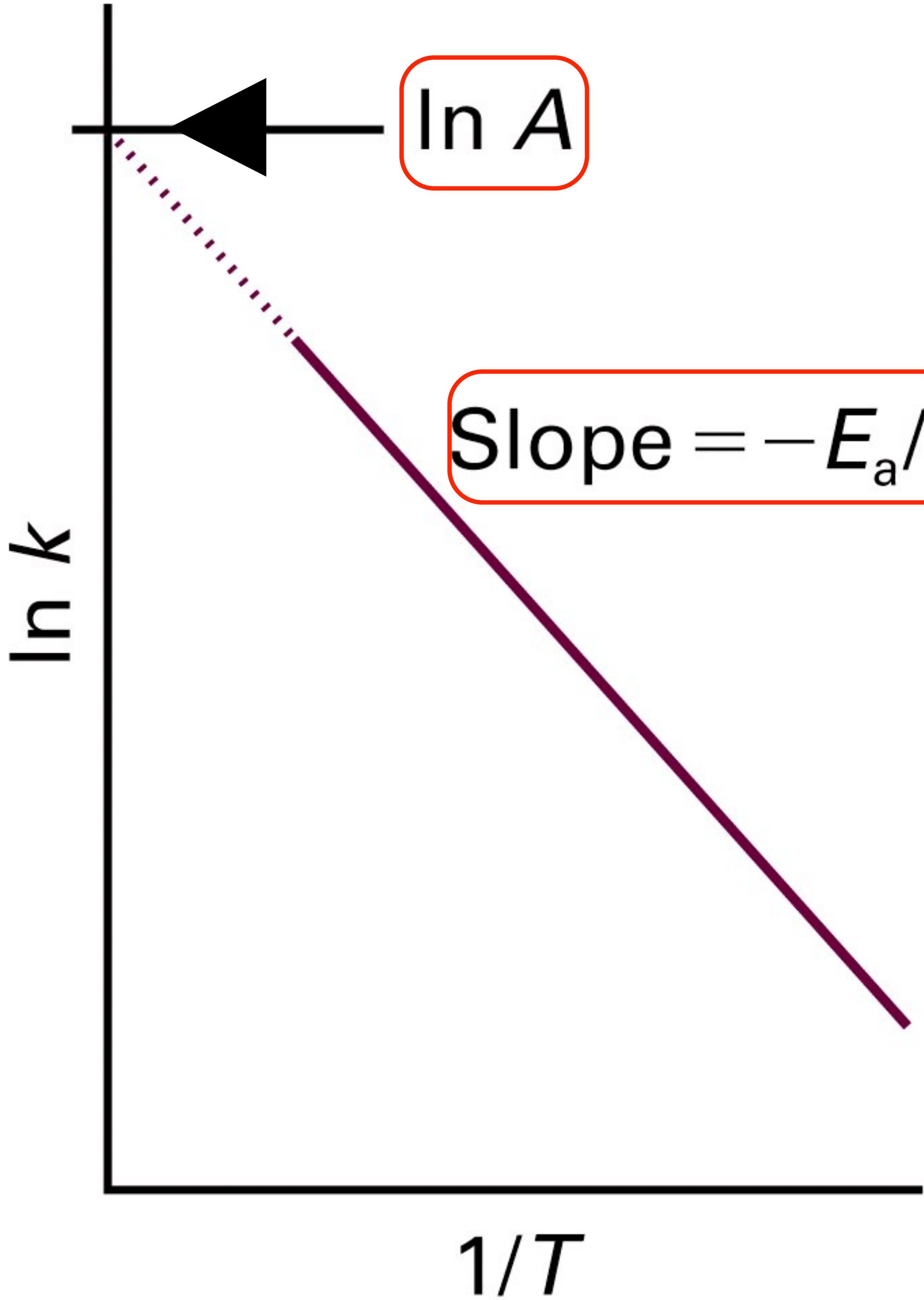


Figure 22-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

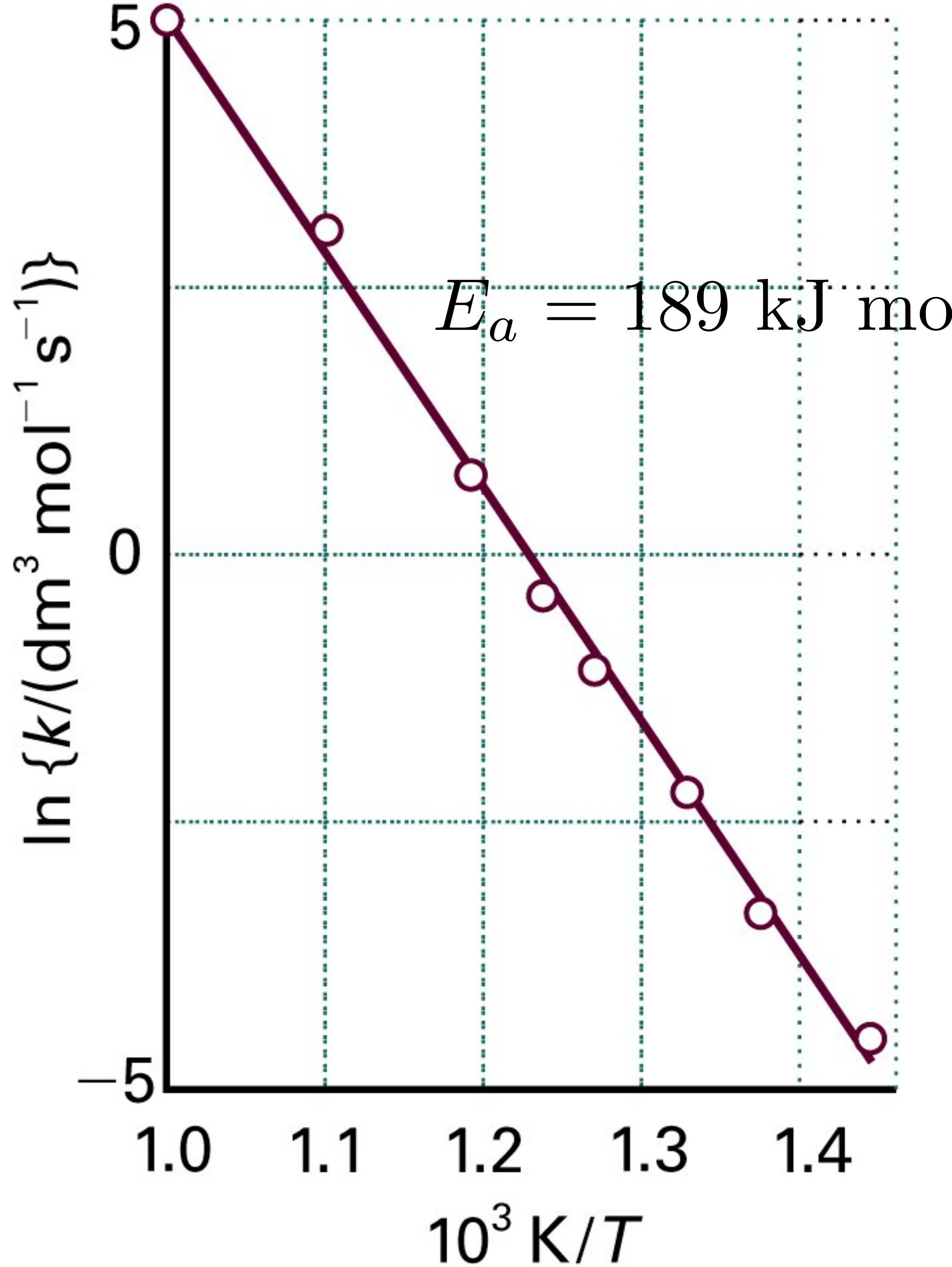


Figure 22-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

アセトアルデヒドの２次分解反応

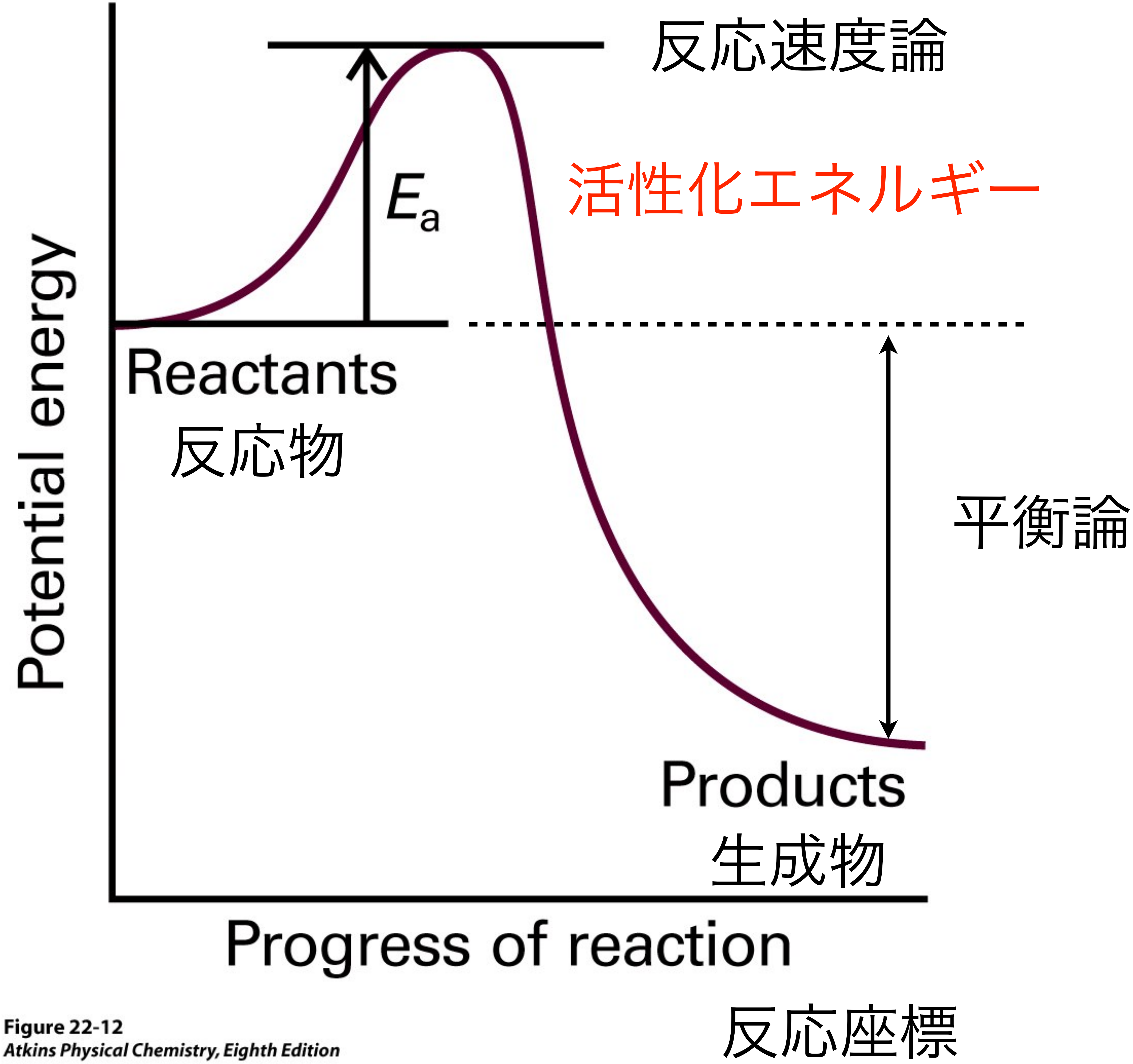
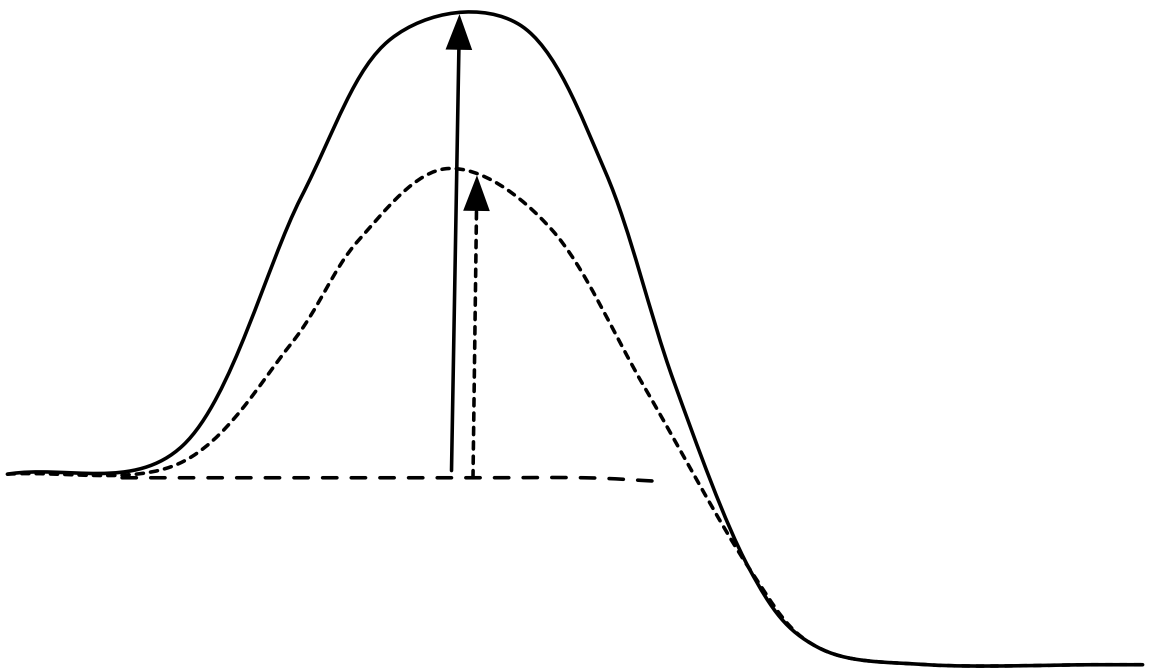


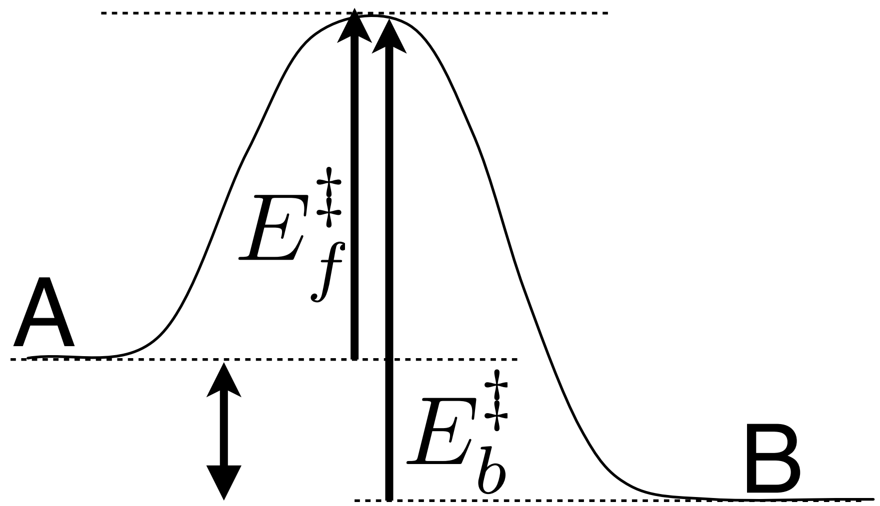
Figure 22-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{28.56}$$

- Arrhenius式　$\ln k = \ln A - E_\mathrm{a} / (RT)$
- 活性化エネルギー，全指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論，遷移状態理論

$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$$



$$v_f = k_f[\mathrm{A}], \quad v_b = k_b[\mathrm{B}]$$

$$k_f = k_f^0 \exp(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}), \quad k_b = k_b^0 \exp(-\frac{E_b^{\ddagger}}{RT})$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} = -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0$$

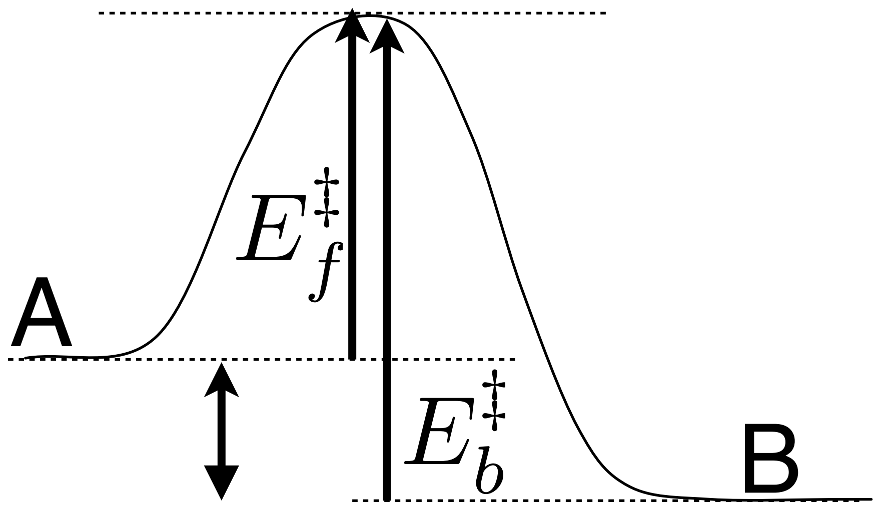
$$K = \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp[-\frac{E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger}}{RT}]$$

$$E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger} < 0$$

at higher temperature

$$k_{\mathrm{f}}\uparrow, \quad k_{\mathrm{b}}\uparrow$$

$$K\downarrow$$



$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$$

$$v_f = k_f[\mathrm{A}], \quad v_b = k_b[\mathrm{B}]$$

$$k_f = k_f^0 \exp(-\frac{E_f^\ddagger}{RT}), \quad k_b = k_b^0 \exp(-\frac{E_b^\ddagger}{RT})$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} = -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0$$

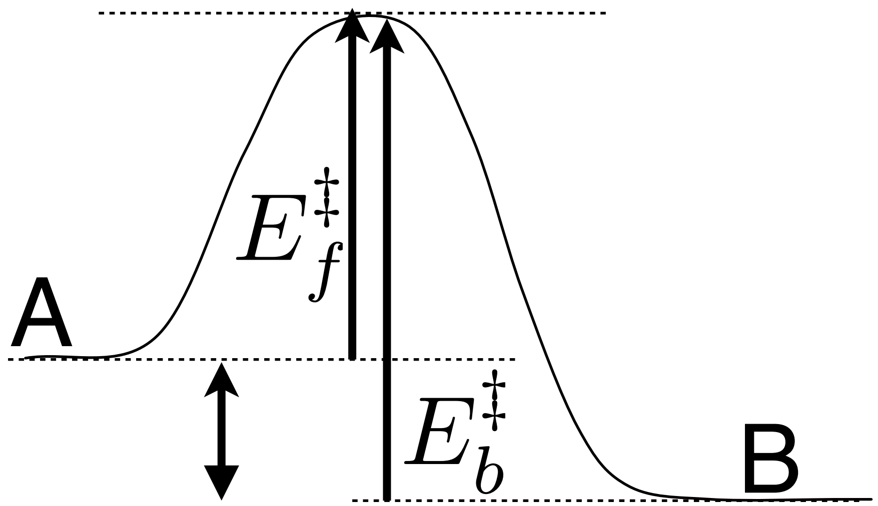
$$K = \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp[-\frac{E_f^\ddagger - E_b^\ddagger}{RT}]$$

at higher temperature

$k_\mathrm{f}\uparrow, \quad k_\mathrm{b}\uparrow$

$K\downarrow$

$$E_f^\ddagger - E_b^\ddagger < 0$$



$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
v_f &= k_f[\mathrm{A}], \quad v_b = k_b[\mathrm{B}] \\
k_f &= k_f^0 \exp(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}), \quad k_b = k_b^0 \exp(-\frac{E_b^{\ddagger}}{RT}) \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0 \\
K &= \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp[-\frac{E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger}}{RT}]
\end{aligned}$$

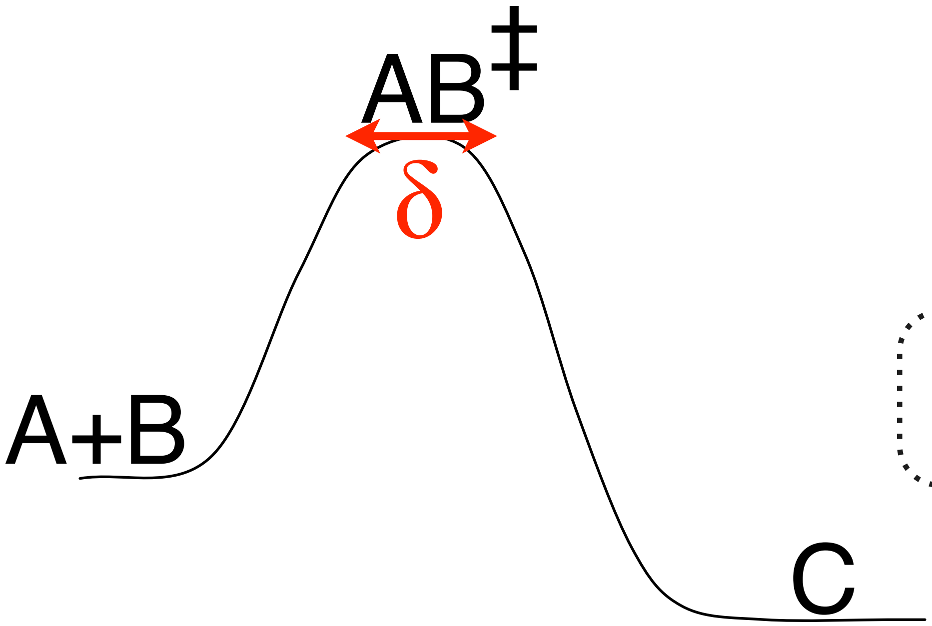
at higher temperature

$$k_{\mathrm{f}}\uparrow, \quad k_{\mathrm{b}}\uparrow$$

$$K\downarrow$$

$$E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger} < 0$$

絶対反応速度論



$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \quad \rightarrow \quad \mathrm{C}$$

$$v_f \quad = \quad k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \quad \rightleftharpoons \quad \mathrm{AB}^{\ddagger} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$K^{\ddagger} \quad = \quad \frac{a_{\mathrm{AB}}^{\ddagger}}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([\mathrm{A}]/c^{\ominus})([\mathrm{B}]/c^{\ominus})} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger} c^{\ominus}}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

$$= \quad \frac{(q_{\mathrm{AB}}^{\ddagger}/V)c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \qquad (28.61,62)$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

q:　分子分配関数

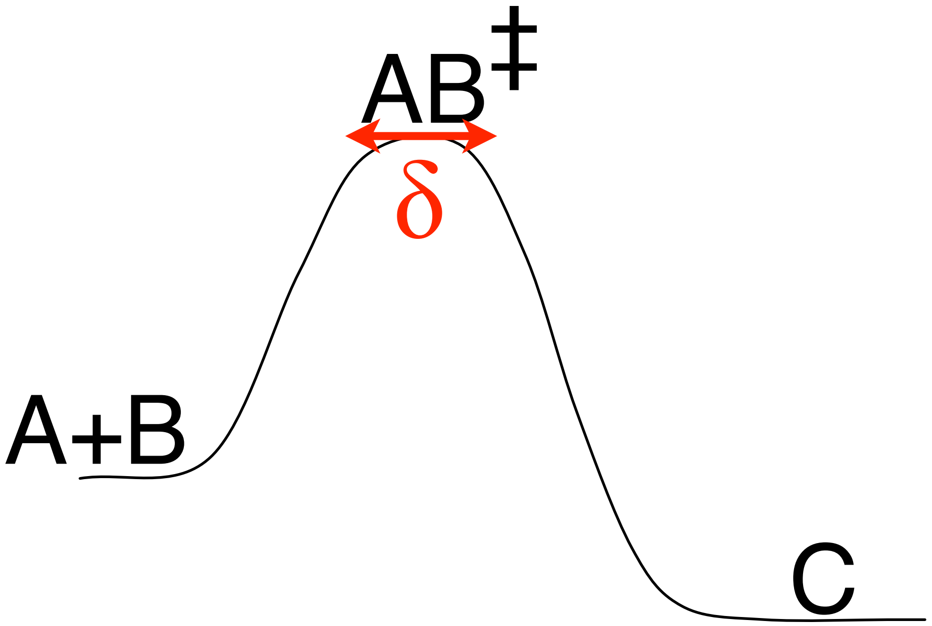
↓頻度因子

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} \quad = \quad \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] \qquad (28.63)$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} \quad = \quad k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

$$k_f \quad = \quad \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}} \qquad (28.64)$$

絶対反応速度論



$$\mathrm{A+B} \quad \rightarrow \quad \mathrm{C}$$

$$v_f \quad = \quad k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$$

$$\mathrm{A+B} \quad \rightleftharpoons \quad \mathrm{AB}^\ddagger \rightarrow \mathrm{C}$$

$$K^\ddagger \quad = \quad \frac{a^\ddagger_{\mathrm{AB}}}{a_{\mathrm{A}}a_{\mathrm{B}}} = \frac{[\mathrm{AB}]^\ddagger/c^\ominus}{([\mathrm{A}]/c^\ominus)([\mathrm{B}]/c^\ominus)} = \frac{[\mathrm{AB}]^\ddagger c^\ominus}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

$$= \quad \frac{(q^\ddagger_{\mathrm{AB}}/V)c^\ominus}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \qquad (28.61,62)$$

↓頻度因子

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} \quad = \quad \nu[\mathrm{AB}^\ddagger] \qquad (28.63)$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} \quad = \quad k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^\ddagger] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^\ddagger}{c^\ominus}$$

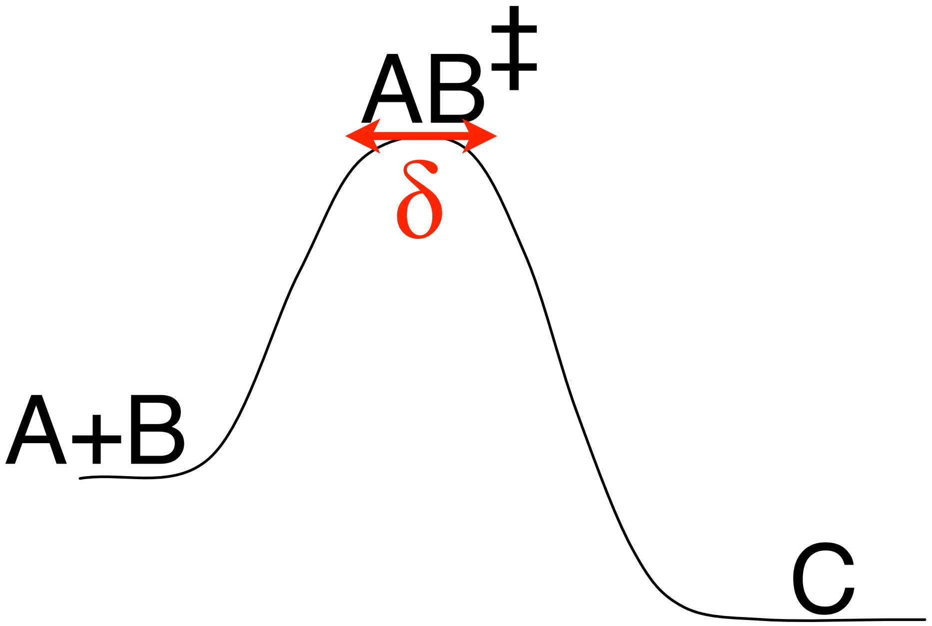
$$k_f \quad = \quad \nu\frac{K^\ddagger}{c^\ominus} \qquad (28.64)$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

q: 分子分配関数

絶対反応速度論



$$A + B \rightarrow C$$
$$v_f = k_f[A][B] = \frac{d[C]}{dt}$$

$$A + B \rightleftharpoons AB^{\ddagger} \rightarrow C$$
$$K^{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}_{AB}}{a_A a_B} = \frac{[AB]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([A]/c^{\ominus})([B]/c^{\ominus})} = \frac{[AB]^{\ddagger}c^{\ominus}}{[A][B]}$$
$$= \frac{(q^{\ddagger}_{AB}/V)c^{\ominus}}{(q_A/V)(q_B/V)} \qquad \textbf{(28.61,62)}$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

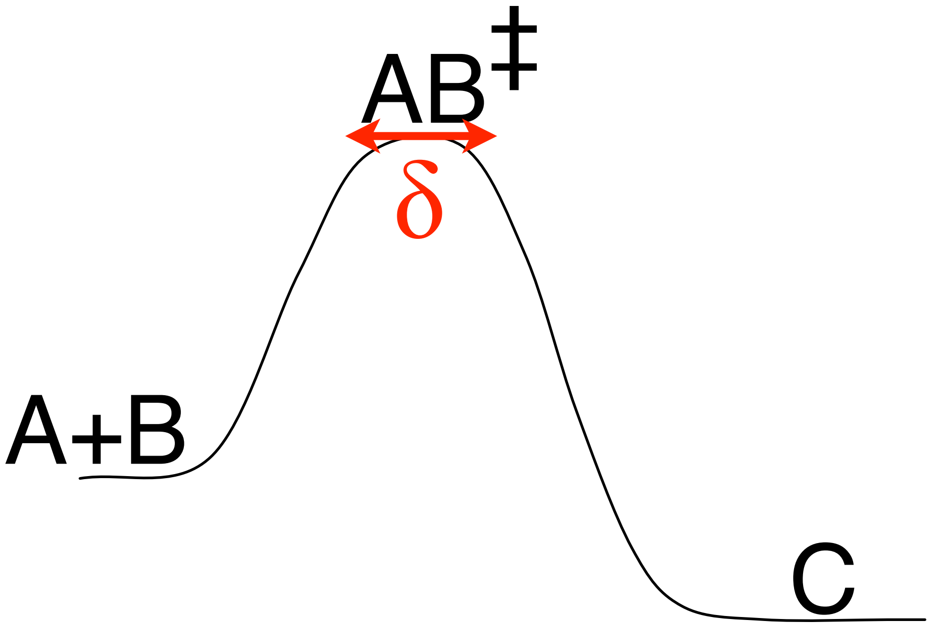
q:　分子分配関数

↓頻度因子

$$\frac{d[C]}{dt} = \nu[AB^{\ddagger}] \qquad (28.63)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_f[A][B] = \nu[AB^{\ddagger}] = \nu\frac{[A][B]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$
$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}} \qquad (28.64)$$

絶対反応速度論



$$\mathrm{A+B} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$v_f = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$$

$$\mathrm{A+B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$K^{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}_{\mathrm{AB}}}{a_{\mathrm{A}}a_{\mathrm{B}}} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([\mathrm{A}]/c^{\ominus})([\mathrm{B}]/c^{\ominus})} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger}c^{\ominus}}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

$$= \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{AB}}/V)c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \qquad \textbf{(28.61,62)}$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

q:　分子分配関数

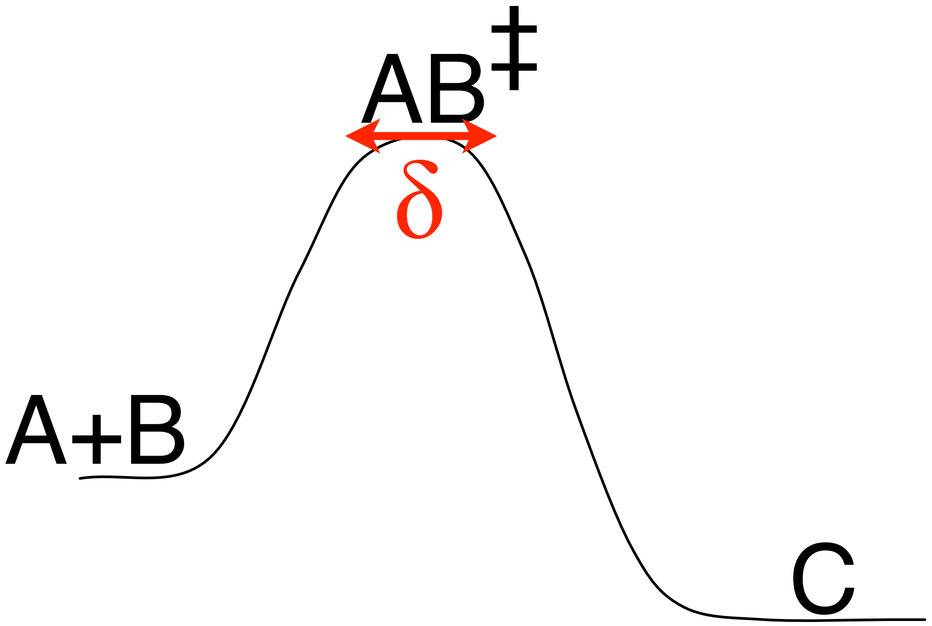
↓頻度因子

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] \qquad \textbf{(28.63)}$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}} \qquad \textbf{(28.64)}$$

絶対反応速度論



$$A + B \rightarrow C$$
$$v_f = k_f[A][B] = \frac{d[C]}{dt}$$

$$A + B \rightleftharpoons AB^{\ddagger} \rightarrow C$$
$$K^{\ddagger} = \frac{a_{AB}^{\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[AB]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([A]/c^{\ominus})([B]/c^{\ominus})} = \frac{[AB]^{\ddagger}c^{\ominus}}{[A][B]}$$
$$= \frac{(q_{AB}^{\ddagger}/V)c^{\ominus}}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad \textbf{(28.61,62)}$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

q:　分子分配関数

↓頻度因子

$$\frac{d[C]}{dt} = \nu[AB^{\ddagger}] \quad \textbf{(28.63)}$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k_f[A][B] = \nu[AB^{\ddagger}] = \nu\frac{[A][B]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$
$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}} \quad \textbf{(28.64)}$$

頻度因子→振動数

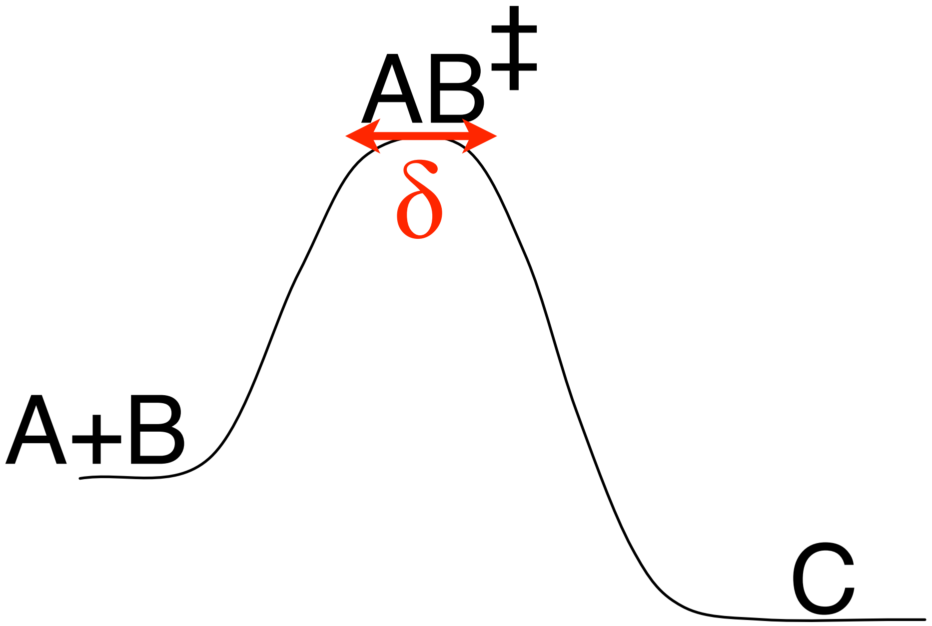
振動エネルギー = 熱エネルギー

$$h\nu = k_{\mathrm{B}}T$$

プランク定数×振動数 = ボルツマン定数×絶対温度

$$k_f = \nu \frac{K^{\ddagger}}{c^0} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^0}K^{\ddagger} \qquad (28.69)$$

絶対反応速度論



$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \nu[\mathrm{AB}^\ddagger]$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^\ddagger] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^\ddagger}{c^\ominus}$$

$$\boxed{k_f = \nu\frac{K^\ddagger}{c^\ominus}}$$

平衡定数はKcである

（統計力学的導入より）

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

q:　分子分配関数

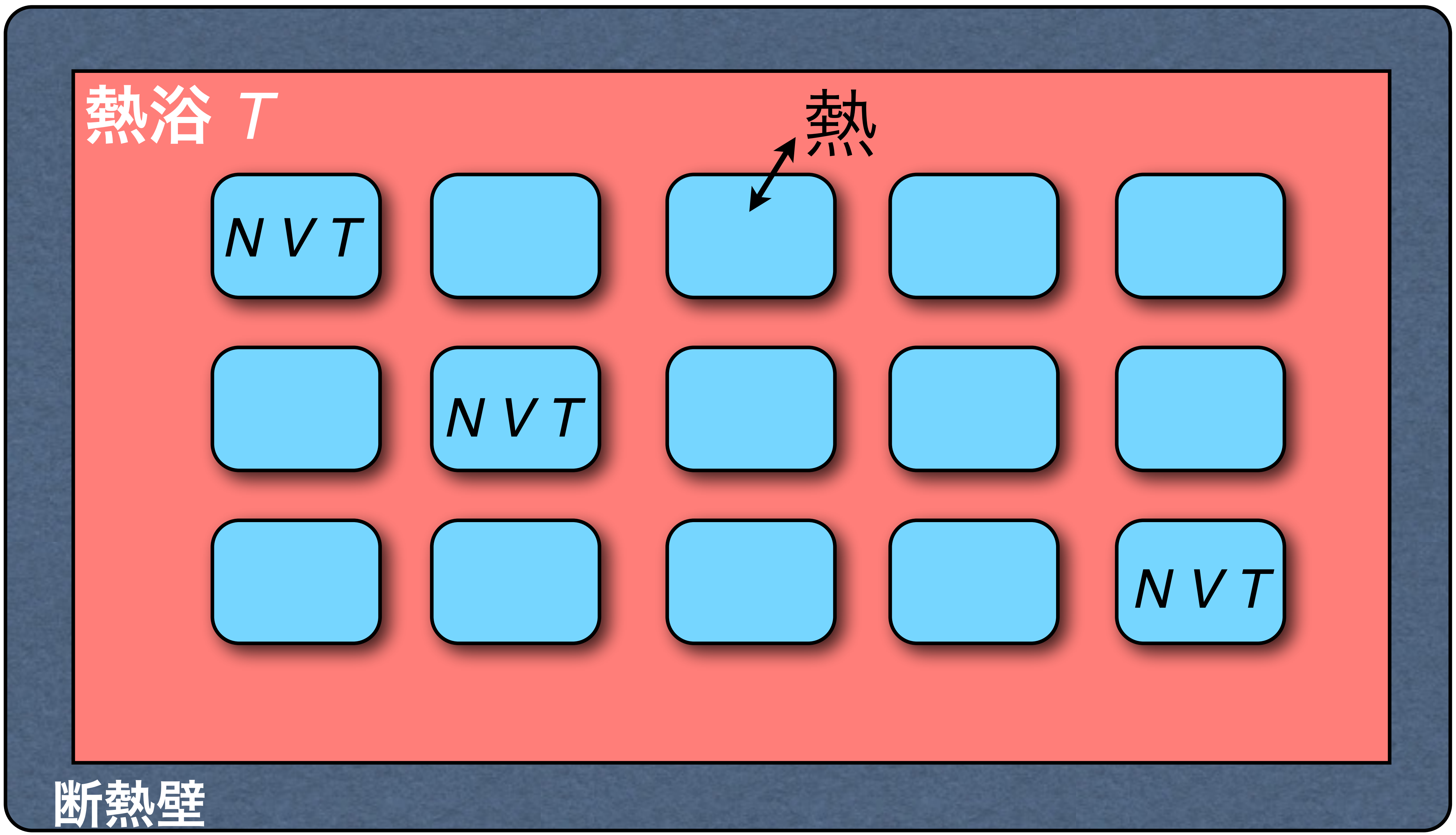
$$q^\ddagger_{\mathrm{AB}} = q^{\mathrm{1D}}_{\mathrm{trans,AB}}\, q^\ddagger_{\mathrm{int,AB}}$$

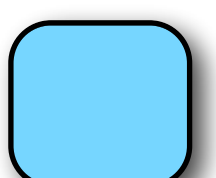
$$q^{\mathrm{1D}}_{\mathrm{trans,AB}} = \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_\mathrm{B}T}}{h}\delta \qquad \textbf{(28.65)}$$

$$K^\ddagger = \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_\mathrm{B}T}}{h}\delta\frac{(q^\ddagger_{\mathrm{int,AB}}/V)c^\ominus}{(q_\mathrm{A}/V)(q_\mathrm{B}/V)}$$

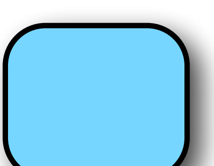
$$k_f = \nu\frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_\mathrm{B}T}}{hc^\ominus}\delta\frac{(q^\ddagger_{\mathrm{int,AB}}/V)c^\ominus}{(q_\mathrm{A}/V)(q_\mathrm{B}/V)}$$

(28.67)



それぞれのでは，エネルギーEは揺らいでいる。

<E>は温度に比例するが，エネルギーはそれぞれゆらでいる。

が集まったものを**アンサンブル**(Ensemble :集団，合奏団）という。

$$
\begin{aligned}
n_{\mathrm{tot}} &= \sum_i n_i = C \sum_i e^{-\beta E_i} \\
C &= \frac{n_{\mathrm{tot}}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}
\end{aligned}
$$

状態iにある確率は

$$
\begin{aligned}
p_i &= \frac{n_i}{n_{\mathrm{tot}}} = \frac{C e^{-\beta E_i}}{C \sum_i e^{-\beta E_i}} \\
&= \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}
\end{aligned}
$$

Boltzmann分布

分配関数

$$
\boxed{
\begin{aligned}
Q(N, V, \beta) &\equiv \sum_i e^{-\beta E_i} \\
p_i &= \frac{e^{-\beta E_i}}{Q(N, V, \beta)}
\end{aligned}
}
$$

分配関数Q vs 分子分配関数q

分子が区別できる場合（結晶の場合位置で同種の分子が区別可能）

$$E_i = \epsilon_j^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_k^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_l^{\mathrm{mol3}} + \ldots$$

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-\beta E_i} = \left(\sum_j^{\mathrm{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j}\right)\left(\sum_k^{\mathrm{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k}\right)\left(\sum_l^{\mathrm{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l}\right) \\ &= q^N \end{aligned}$$

証明は次頁

$$q = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

分子が区別できない場合（気体では同種の分子が区別不可能）

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$
\begin{aligned}
\sum_i e^{-\beta E_i} &= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + ... \\
&= e^{-\beta(\epsilon_j^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_k^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_l^{\mathrm{mol3}} + \dots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_m^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_n^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_o^{\mathrm{mol3}} + \dots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_p^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_q^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_r^{\mathrm{mol3}} + \dots)} + ... \\
&= (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol1}}} + ...) \\
&\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol2}}} + ...) \\
&\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol3}}} + ...) \\
&\quad \times ... \\
&= \left(\sum_j^{\mathrm{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j}\right) \left(\sum_k^{\mathrm{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k}\right) \left(\sum_l^{\mathrm{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l}\right) = q^N \\
q &= \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}
\end{aligned}
$$

混合系

$$Q = \frac{q_1^{N_1}}{N_1!}\frac{q_2^{N_2}}{N_2!}\frac{q_3^{N_3}}{N_3!}\cdots$$

$$\begin{aligned}
\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \\
&= -k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \\
&= -k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial(N_i \ln q_i - \ln N_i!)}{\partial N_i} \\
&= -k_{\mathrm{B}}T[\ln q_i - \frac{\partial(N_i \ln N_i - N_i)}{\partial N_i}] \\
&= -k_{\mathrm{B}}T[\ln q_i - \ln N_i - 1 + 1] \\
&= -k_{\mathrm{B}}T \ln \frac{q_i(V,T)}{N_i}
\end{aligned}$$

化学反応：定容

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{C}}\mathrm{C} + \nu_{\mathrm{D}}\mathrm{D}$$

$$\nu_{\mathrm{C}}\mu_{\mathrm{C}} + \nu_{\mathrm{D}}\mu_{\mathrm{D}} - \nu_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}} - \nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}} = 0$$

$$\ln(q_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}}/N_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}}) + \ln(q_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}/N_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}) - \ln(q_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}/N_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}) - \ln(q_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}/N_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}) = 0$$

$$\frac{N_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}} N_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}}{N_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} N_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}} = \frac{q_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}} q_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}}{q_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} q_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}}$$

$$K_c(T) = \frac{[\mathrm{C}]^{\nu_{\mathrm{C}}}[\mathrm{D}]^{\nu_{\mathrm{D}}}}{[\mathrm{A}]^{\nu_{\mathrm{A}}}[\mathrm{B}]^{\nu_{\mathrm{B}}}} = \frac{(q_{\mathrm{C}}/V)^{\nu_{\mathrm{C}}}(q_{\mathrm{D}}/V)^{\nu_{\mathrm{D}}}}{(q_{\mathrm{A}}/V)^{\nu_{\mathrm{A}}}(q_{\mathrm{B}}/V)^{\nu_{\mathrm{B}}}}$$

$$\frac{N_{\mathrm{A}}}{V} = [\mathrm{A}], \frac{N_{\mathrm{B}}}{V} = [\mathrm{B}], ..$$

1 次元の自由粒子 $V(x)=0$ の問題から始める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{1}$$

$$\Rightarrow \psi''(x)=-k^2\psi(x) \tag{2}$$

ただし、$k=\sqrt{2mE}/\hbar$ とおいた。これを「波数」という。上式の一般解は

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{3}$$

と書ける。ここで、A と B は境界条件（以下参照）と規格化条件によって決まる定数である[1]。

さて、この粒子を長さ L の 1 次元の箱の中に閉じ込めてみよう。すなわち、箱の内側 $0<x<L$ では $V(x)=0$、箱の端と外側では $V(x)=+\infty$ とする。このとき、ポテンシャルが発散する端点 $x=0$ と $x=L$ には粒子は存在できないという条件より、

$$\psi(0)=\psi(L)=0 \tag{4}$$

まず、$\psi(0)=0$ より $A+B=0$。よって $\psi(x)=2iA\sin(kx)$ と書ける。次に $\psi(L)=0$ より、$\sin(kL)=0$。これを満たすためには

$$kL=n\pi \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots) \tag{5}$$

よって、波動関数は

$$\psi_n(x)=A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad (n=1,2,3,\cdots) \tag{6}$$

となる。ただし、定数 $2iA$ を改めて A と書いた。また、$n=0$ は $\psi=0$ を与えるので落とし、$\sin(-y)=-\sin y$ から分かるように $n<0$ の解は $n>0$ の解の符号を変えるだけなので落とした。この波動関数の二乗を 0 から L まで x で積分したものを 1 とおく（規格化）と、$A=\sqrt{2/L}$ であることは容易に分かる。

実は、上で得られた解は、要するに波長の半分の整数倍を箱の長さ L にぴったり収めるという考え方で、上のような計算はしなくても直ちに書き下せる。

エネルギーは、上で得られた波動関数 ψ_n を式 (1) に代入して、

$$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2=\frac{h^2}{8mL^2}n^2 \qquad (n=1,2,3,\cdots) \tag{7}$$

となる。これは、$n=1,2,3,\cdots$ により離散的な値をとる。すなわち、$\epsilon=h^2/8mL^2$ とすると、エネルギーは ϵ、4ϵ、9ϵ、16ϵ、$\cdots$ のように飛び飛びの値をとる。これをエネルギーの量子化といい、n をエネルギー量子数という。

この例のように、粒子を有限の領域に閉じ込めると、エネルギーは離散化される。式 (7) の m と L への依存性から、より軽い粒子をより狭い領域に閉じ込めると、エネルギー間隔が大きくなることも分かる。

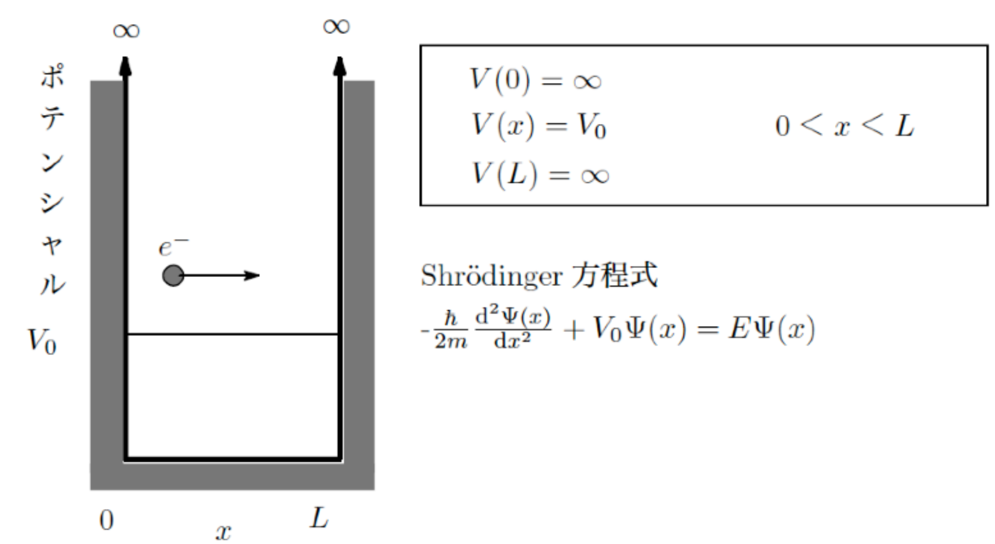


図 1: 一次元箱型ポテンシャル

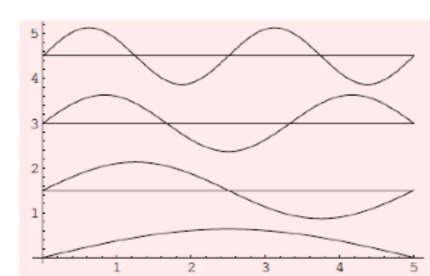


図 6: 波動関数：$\psi=\sqrt{\frac{2}{L}}sin(\frac{j\pi x}{L})$

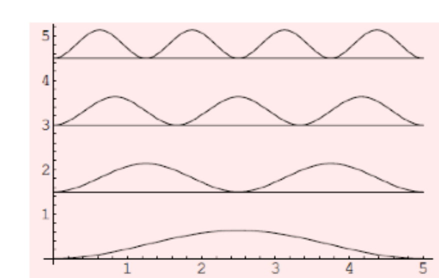


図 7: 存在確率：$\psi^2[x]$

$$
\begin{aligned}
E_n &= \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2, \quad (n = 1, 2, 3, 4, ...) \\
q &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} = \frac{1}{\Delta n}\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2}\Delta n, \quad (\Delta n = 1) \\
&\simeq \int_1^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} dn = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} dn
\end{aligned}
$$

$$
\boxed{
\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \\
I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdye^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} rdr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2} \\
R &= r^2, \quad dR = 2rdr \\
I^2 &= \frac{1}{2}\int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi\left[-\frac{1}{a}e^{-aR}\right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \\
I &= \sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
}
$$

$$
q = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi mL_x^2}{\beta h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\frac{L_x}{h} = \frac{\sqrt{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}}{h}L_x \qquad : q_{\text{trans,1D}}
$$

$$q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}} = \sum_{i,\mathrm{int}} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

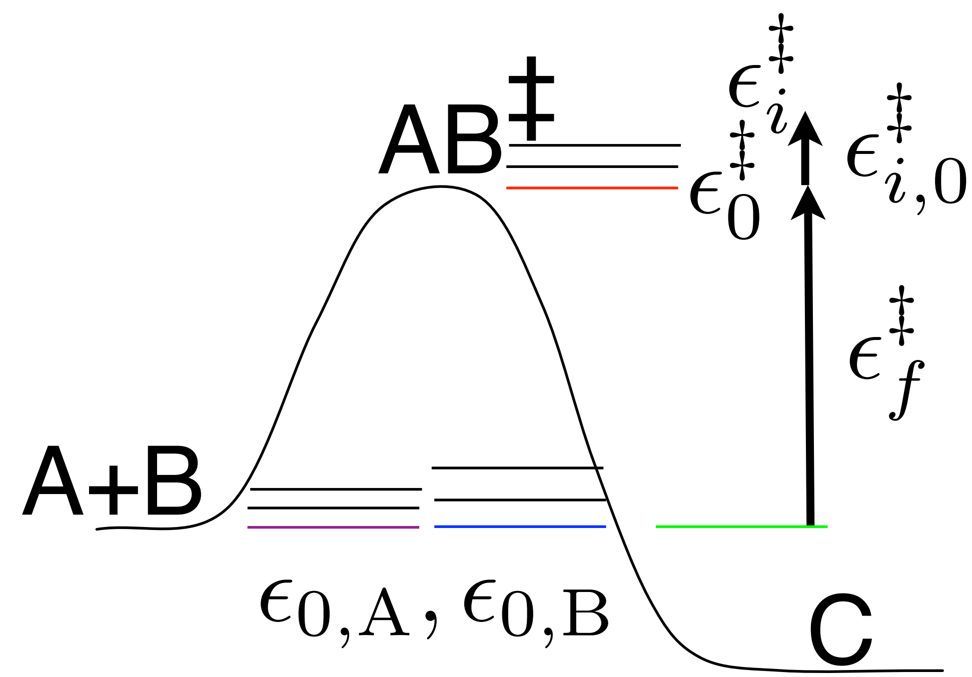
$$q_{\mathrm{A}} = \sum_{i} \exp\left(-\frac{\epsilon_{i,A}}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \quad q_{\mathrm{B}} = \sum_{i} \exp\left(-\frac{\epsilon_{i,B}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

$$\epsilon^{\ddagger}_i = \epsilon^{\ddagger}_{i,0} + \epsilon^{\ddagger}_f$$

→エネルギーゼロ点の差

$$\epsilon^{\ddagger}_0 = \epsilon_{0,A} + \epsilon^{\ddagger}_f = \epsilon_{0,B} + \epsilon^{\ddagger}_f$$

$$q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}} = \sum_{i,\mathrm{int}} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_{i,0}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_f}{k_{\mathrm{B}}T}\right) = q^{\ddagger}_{\mathrm{int,0,AB}} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_f}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$



$$\nu\delta = < v_{\rightarrow} >$$

$$< v_{\rightarrow} > = \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \qquad \textbf{(28.68)}$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \exp\left(-\frac{m^{\ddagger}v_x^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right), \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

$$< v_{\rightarrow} > = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m^{\ddagger}v_x^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) dv_x = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \frac{2k_{\mathrm{B}}T}{2m^{\ddagger}} = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2\pi m^{\ddagger}}}$$

$$
\begin{aligned}
k_f &= \nu \frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger} k_{\mathrm{B}} T}}{h c^{\ominus}} \delta \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \\
&= \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}} T}{2\pi m^{\ddagger}}} \frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger} k_{\mathrm{B}} T}}{h c^{\ominus}} \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \\
&= \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h c^{\ominus}} \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \\
&= \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h} \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,0,AB}}/V)}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_f}{k_{\mathrm{B}} T}\right)
\end{aligned}
$$

$$
K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \equiv \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)}
$$

$$
\boxed{k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}
$$

$$
k_f = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h c^{\ominus}} K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \qquad \textbf{(28.69)}
$$

K_c and K_P

$$
\begin{aligned}
\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B} &\rightleftharpoons \nu_{\mathrm{C}}\mathrm{C} + \nu_{\mathrm{E}}\mathrm{E} \\
K_P &= \frac{(P_{\mathrm{D}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{D}}}(P_{\mathrm{E}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{E}}}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{A}}}(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{B}}}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
P_{\mathrm{A}}V &= n_{\mathrm{A}}RT, \quad P_{\mathrm{A}} = \frac{n_{\mathrm{A}}}{V}RT, \quad c_{\mathrm{A}} = \frac{n_{\mathrm{A}}}{V} \\
K_c &= \frac{(c_{\mathrm{D}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{D}}}(c_{\mathrm{E}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{E}}}}{(c_{\mathrm{A}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{A}}}(c_{\mathrm{B}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{B}}}} \\
&= \frac{[P_{\mathrm{D}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{D}}}[P_{\mathrm{E}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{E}}}}{[P_{\mathrm{A}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{A}}}[P_{\mathrm{B}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{B}}}}\left(\frac{1}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}} \\
&= \frac{[P_{\mathrm{D}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{D}}}[P_{\mathrm{E}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{E}}}}{[P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{A}}}[P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{B}}}}\left(\frac{P^{\ominus}}{c^{\ominus}RT}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}} \\
&= K_P\left(\frac{P^{\ominus}}{c^{\ominus}RT}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}} \\
K_P &= K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{P^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}}
\end{aligned}
$$

K_c and K_P

$$
\begin{aligned}
\nu_\mathrm{A}\mathrm{A}+\nu_\mathrm{B}\mathrm{B} &\rightleftharpoons \nu_\mathrm{C}\mathrm{C}+\nu_\mathrm{E}\mathrm{E}\\
K_P &= \frac{(P_\mathrm{D}/P^\ominus)^{\nu_\mathrm{D}}(P_\mathrm{E}/P^\ominus)^{\nu_\mathrm{E}}}{(P_\mathrm{A}/P^\ominus)^{\nu_\mathrm{A}}(P_\mathrm{B}/P^\ominus)^{\nu_\mathrm{B}}}\\
P_\mathrm{A}V &= n_\mathrm{A}RT, \quad P_\mathrm{A}=\frac{n_\mathrm{A}}{V}RT, \quad c_\mathrm{A}=\frac{n_\mathrm{A}}{V}\\
\\
K_c &= \frac{(c_\mathrm{D}/c^\ominus)^{\nu_\mathrm{D}}(c_\mathrm{E}/c^\ominus)^{\nu_\mathrm{E}}}{(c_\mathrm{A}/c^\ominus)^{\nu_\mathrm{A}}(c_\mathrm{B}/c^\ominus)^{\nu_\mathrm{B}}}\\
&= \frac{[P_\mathrm{D}/(RT)]^{\nu_\mathrm{D}}[P_\mathrm{E}/(RT)]^{\nu_\mathrm{E}}}{[P_\mathrm{A}/(RT)]^{\nu_\mathrm{A}}[P_\mathrm{B}/(RT)]^{\nu_\mathrm{B}}}(\frac{1}{c^\ominus})^{\nu_\mathrm{D}+\nu_\mathrm{E}-\nu_\mathrm{A}-\nu_\mathrm{B}}\\
&= \frac{[P_\mathrm{D}/P^\ominus]^{\nu_\mathrm{D}}[P_\mathrm{E}/P^\ominus]^{\nu_\mathrm{E}}}{[P_\mathrm{A}/P^\ominus]^{\nu_\mathrm{A}}[P_\mathrm{B}/P^\ominus]^{\nu_\mathrm{B}}}(\frac{P^\ominus}{c^\ominus RT})^{\nu_\mathrm{D}+\nu_\mathrm{E}-\nu_\mathrm{A}-\nu_\mathrm{B}}\\
&= K_P(\frac{P^\ominus}{c^\ominus RT})^{\nu_\mathrm{D}+\nu_\mathrm{E}-\nu_\mathrm{A}-\nu_\mathrm{B}}\\
K_P &= K_c(\frac{c^\ominus RT}{P^\ominus})^{\nu_\mathrm{D}+\nu_\mathrm{E}-\nu_\mathrm{A}-\nu_\mathrm{B}}
\end{aligned}
$$

$$K_P = K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{P^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}}$$

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{d\ln K_c}{dT} + \frac{\Delta\nu}{T}$$

dlnT/dT

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} - \frac{\Delta\nu}{T} = \frac{\Delta H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2}$$

$\Delta G^0 = -RT\ln K_P$ 理想気体

$\mathrm{d}(\Delta G^0/T)/\mathrm{d}T = -\Delta H^0/T^2$

$\mathrm{d}\ln K_P/\mathrm{d}T = -(1/R)\ \mathrm{d}(\Delta G^0/T)/\mathrm{d}T = \Delta H^0/T^2$

$$K_P = K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{P^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}}$$

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{d\ln K_c}{dT} + \frac{\Delta\nu}{T}$$

dlnT/dT

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} - \frac{\Delta\nu}{T} = \frac{\Delta H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2}$$

$\Delta G^0 = -RT\ln K_P$ 理想気体

$$\mathrm{d}(\Delta G^0/T)/\mathrm{d}T = -\Delta H^0/T^2$$

$$\mathrm{d}\ln K_P/\mathrm{d}T = -(1/R)\ \mathrm{d}(\Delta G^0/T)/\mathrm{d}T = \Delta H^0/T^2$$

$$
\begin{aligned}
dG &= V dp - S dT \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G-H}{T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right|_P &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}\right] \\
&= \frac{1}{T}\left[\frac{G-H}{T} - \frac{G}{T}\right] = -\frac{H}{T^2}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T^{-1}} &= \frac{\partial T}{\partial T^{-1}}\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial (T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}}\frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2}\frac{\partial}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T^{-1}}\frac{G}{T}\right|_P &= -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right|_P = H
\end{aligned}
$$

$$K_P = K_c \left(\frac{c^\ominus RT}{P^\ominus}\right)^{\Delta\nu}$$

$$\Delta_{\mathrm{r}} G^\ominus = -RT\ln K_P = -RT\ln K_c + \Delta\nu RT \ln \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_{\mathrm{r}} G^\ominus}{RT} + \Delta\nu \ln \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus}$$

$$\Delta\nu \ln \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus} = \Delta\nu \ln \frac{c^\ominus PV}{nP^\ominus} = \Delta\nu \ln \left(\frac{P}{P^\ominus}\frac{c^\ominus}{n/V}\right)$$

$$P \simeq P^\ominus,\ \ c \simeq c^\ominus, \ln(1) = 0$$

$$\ln(1000) = 6.9, \ln(1/1000) = -6.9,$$

$$300\mathrm{K} \to 2.49\ \mathrm{kJ\ mol}^{-1}, \Delta^\ddagger G^\ominus = 200 - 300\ \mathrm{kJ\ mol}^{-1}$$

$$\boxed{\Delta^\ddagger G^\ominus \simeq -RT\ln K_c^\ddagger}$$

$$
\begin{aligned}
\Delta^{\ddagger} G^{\ominus} &= -RT \ln K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \\
k_f &= \frac{k_{\mathrm{B}} T}{hc^{\ominus}} \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} G^{\ominus}}{RT}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{hc^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus}}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

(28.73)

$$
\ln k_f = \ln k_f^0 - \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}} T}, \quad \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}} T^2}
$$

→実験式より

$$
\begin{aligned}
\ln k_f &= \ln \frac{k_B}{hc^{\ominus}} + \ln T + \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}} \\
\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} &= \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu) RT}{RT^2} \\
E_f^{\ddagger} &= \Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu) RT
\end{aligned}
$$

$$
k_f(T) = \frac{k_{\mathrm{B}} T e^{1-\Delta\nu}}{hc^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}\right)
$$

$k_{\mathrm{B}} \longrightarrow R$

per particle $\longrightarrow$

per mol に注意

$\Delta\nu = -1, (\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger})$ 教科書と一致 (28.78)

$$
\begin{aligned}
\Delta^{\ddagger} G^{\ominus} &= -RT \ln K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \\
k_f &= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}} \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} G^{\ominus}}{RT}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus}}{RT}\right)
\end{aligned}
\quad (28.73)
$$

$$
\ln k_f = \ln k_f^0 - \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}}T}, \quad \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}}T^2}
$$
→実験式より

$$
\begin{aligned}
\ln k_f &= \ln \frac{k_B}{hc^{\ominus}} + \ln T + \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}} \\
\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} &= \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu)RT}{RT^2} \\
E_f^{\ddagger} &= \Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu)RT
\end{aligned}
$$

$$
k_f(T) = \frac{k_{\mathrm{B}}Te^{1-\Delta\nu}}{hc^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}\right)
$$

$k_{\mathrm{B}} \longrightarrow R$
per particle $\longrightarrow$
per mol に注意

$\Delta\nu = -1, (\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger})$ 教科書と一致 (28.78)

$$\Delta^{\ddagger} G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ddagger}_{\text{int}}$$

$$k_f = \frac{k_{\text{B}} T}{hc^{\ominus}} \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} G^{\ominus}}{RT}\right) = \frac{k_{\text{B}} T}{hc^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus}}{RT}\right)$$

(28.73)

$$\ln k_f = \ln k_f^0 - \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\text{B}} T}, \quad \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\text{B}} T^2}$$ →実験式より

$$\ln k_f = \ln \frac{k_B}{hc^{\ominus}} + \ln T + \ln K^{\ddagger}_{c,\text{int}}$$

$$\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\ddagger}_{c,\text{int}}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu) RT}{RT^2}$$

$$E_f^{\ddagger} = \Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu) RT$$

$$k_f(T) = \frac{k_{\text{B}} T e^{1-\Delta\nu}}{hc^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}\right)$$

$k_{\text{B}} \rightarrow R$

per particle →
per mol に注意

$\Delta\nu = -1, (\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}^{\ddagger})$ 教科書と一致 (28.78)

$$
\begin{aligned}
\Delta^{\ddagger} G^{\ominus} &= -RT \ln K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \\
k_f &= \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h c^{\ominus}} \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} G^{\ominus}}{RT}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h c^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus}}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

(28.73)

$$
\ln k_f = \ln k_f^0 - \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}} T}, \quad \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}} T^2}
$$

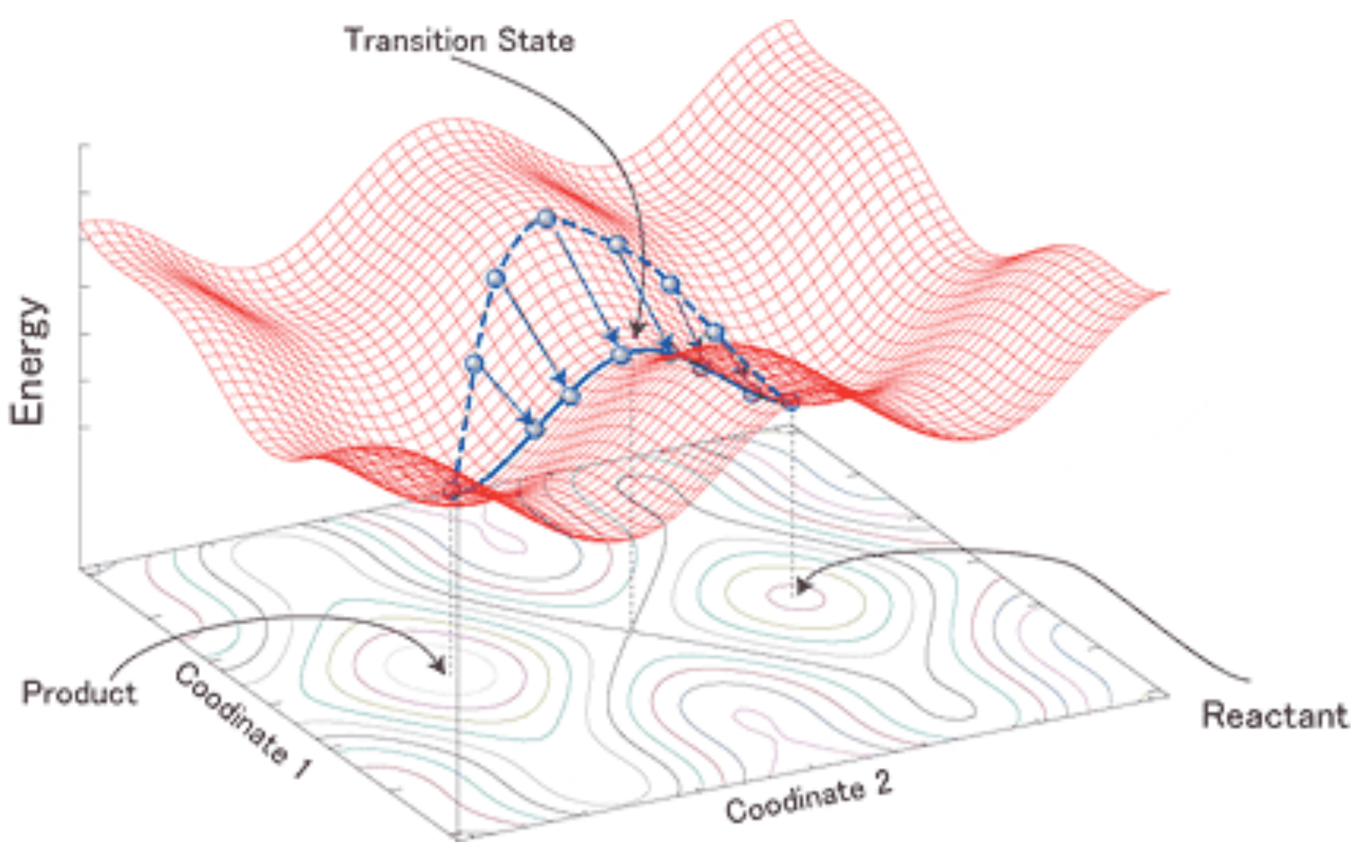
→実験式より

$$
\begin{aligned}
\ln k_f &= \ln \frac{k_B}{h c^{\ominus}} + \ln T + \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}} \\
\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} &= \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu) RT}{RT^2} \\
E_f^{\ddagger} &= \Delta^{\ddagger} H^{\ominus} + (1-\Delta\nu) RT \\
k_f(T) &= \frac{k_{\mathrm{B}} T e^{1-\Delta\nu}}{h c^{\ominus}} \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger} S^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

$k_{\mathrm{B}} \rightarrow R$
per particle →
per mol に注意

$\Delta\nu = -1, (\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger})$ 教科書と一致 **(28.78)**

Nudged Elastic Band法による、Au表面へのメタンチオール吸着反応経路解析



NEB法は化学反応における遷移状態を探し出すための手法です[1-2]。本手法では、化学反応の原系（Reactant）と生成系（Product）を 入力することにより、原系と生成系の間の反応経路を探索し、遷移状態と活性化エネルギーを求めることができます。NEB法の概念図を図1に示します。

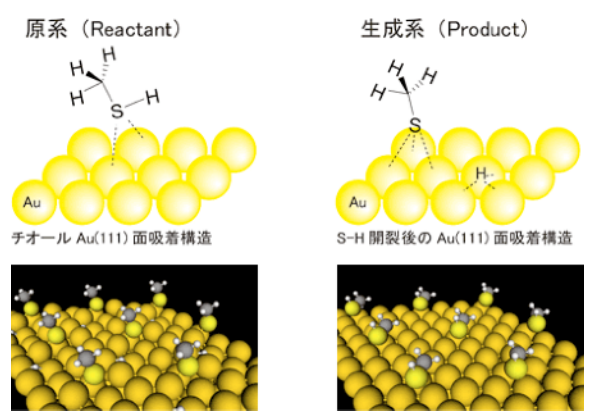
NEB法では想定している反応の原系と生成系の構造を入力します。入力された２つの構造より数値的な平均構造を発生させエネルギー表面上に等間隔に配置し ます（図1の点線）。生成した各点をElasticに結合させ、Elastic Bandを形成します。このElastic Bandはエネルギー表面上に沿って最適化され、反応経路であるPotential Energy Surface上へ落ち込んでいきます（図1の実線）。最適化後の遷移状態近傍のエネルギーと、原系のエネルギー差を求めることにより想定している反応の 活性化エネルギーを求めることができます。

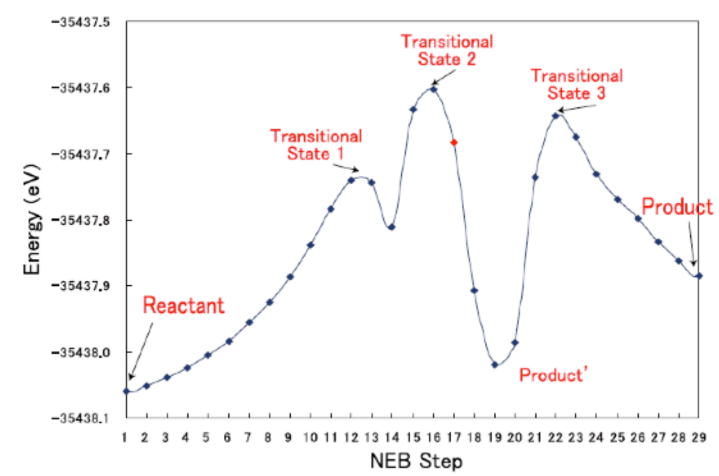
原系（Reactant）と生成系（Product）の構造発生

Au表面へのメタンチオール吸着反応経路を計算するための原系と生成系の構造を以下の用な手法で作成しました。

- **原系**
  まずAu(111)面3層からなるSlabモデルを用意しAu表面上にメタンチオール（CH3SH）を配置し構造最適化を行いました。構造最適化時には、Au層の第2、3層には拘束をかけ、CH3SHとCH3SHの吸着面となるAu第1層の原子位置を最適化しました。
- **生成系**
  生成系は–SHが開裂した構造を容易し、原系と同様に構造最適化を行いました。

原系、及び生成系のモデル図と実際の構造を図2に示します。





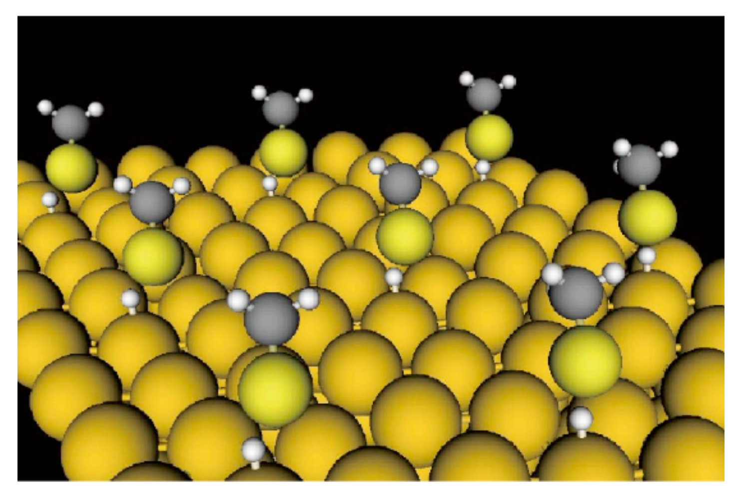


図2にNEB法により得られたメタンチオール吸着反応経路におけるエネルギー変化及び構造変化を示します。NEBの結果は想定した反応経路内に複数の遷移 状態があることを示しました。この遷移状態はメタンチオールが金表面に吸着する過程で、金表面の第一層が複雑に構造変化することにより、現れたものであることが、アニメーションから推定できます。このようにNEB法を用いることにより、原系と生成系の二つの構造のみを入力することにより複雑な反応の解析を行うことができます。

http://www.cybernet.co.jp/quantumwise/example/neb/neb-01.html

$\longrightarrow$ $\longleftarrow$ 複合反応

$\Longrightarrow$ $\Longleftarrow$ 素反応

A ⇒ 生成物 : 単分子反応

$v = k[A]$

A + B ⇒ 生成物 : 二分子反応

$v = k[A][B]$

A + B + C ⇒ 生成物 : 三分子反応

$v = k[A][B][C]$

$$\mathrm{OClO(g)} \rightleftharpoons \mathrm{Cl(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

$$\mathrm{OClO(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ClOO(g)}$$

$$\mathrm{ClOO(g)} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Cl(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

$$k_1 >> k_{-1},\ k_2 >> k_{-2}$$

逐次反応　A $\overset{k_1}{\Rightarrow}$ I $\overset{k_2}{\Rightarrow}$ P

$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_1[\mathrm{A}], \quad [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \\
\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} &= k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{I}], \quad \frac{d[\mathrm{I}]}{dt} + k_2[\mathrm{I}] = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \\
\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} &= k_2[\mathrm{I}]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
e^{k_2 t}[\mathrm{I}] &= \int e^{k_2 t} k_1 [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} dt \\
&= \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}[e^{(k_2-k_1)t}]_0^t = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}[e^{(k_2-k_1)t} - 1] \\
[\mathrm{I}] &= \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})
\end{aligned}
$$

数学は次頁で

線形1次常微分方程式の解法

$$\frac{df(x)}{dx} + p(x)f(x) = q(x)$$

(1) 変数分離できない

$$\alpha(x)\frac{df(x)}{dx} + \alpha(x)p(x)f(x) = \alpha(x)q(x)$$

(2) :×(カケル） α(x)

$$\frac{d\alpha(x)}{dx} = \alpha(x)p(x)$$

(3): α(x)がこれを満たせば

$$\frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)] = \alpha(x)q(x)$$

(4): (2)式はこの様に書ける

$$\frac{d\alpha(x)}{\alpha(x)} = p(x)dx$$

(5): (3)式は変数分離できる

$$\ln\alpha(x) = \int p(x)dx, \quad \alpha(x) = \exp[\int p(x)dx]$$

(6): α(x)は解ける

$$\int \frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)]dx = \int \alpha(x)q(x)dx$$

(7): (4)式の積分

$$\alpha(x)f(x) = \int \alpha(x)q(x)dx + C$$

(8): Cは積分定数

逐次反応　$A \overset{k_1}{\Rightarrow} I \overset{k_2}{\Rightarrow} P$

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{P}] &= \int k_2[\mathrm{I}]dt = \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\int (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})dt \\
&= \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\left[\frac{-1}{k_1}(e^{-k_1 t} - 1) - \frac{-1}{k_2}(e^{-k_2 t} - 1)\right] \\
&= \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\frac{1}{k_1 k_2}[k_2 - k_2 e^{-k_1 t} - k_1 + k_1 e^{-k_2 t}] \\
&= [\mathrm{A}]_0\left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1}(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})\right]
\end{aligned}$$

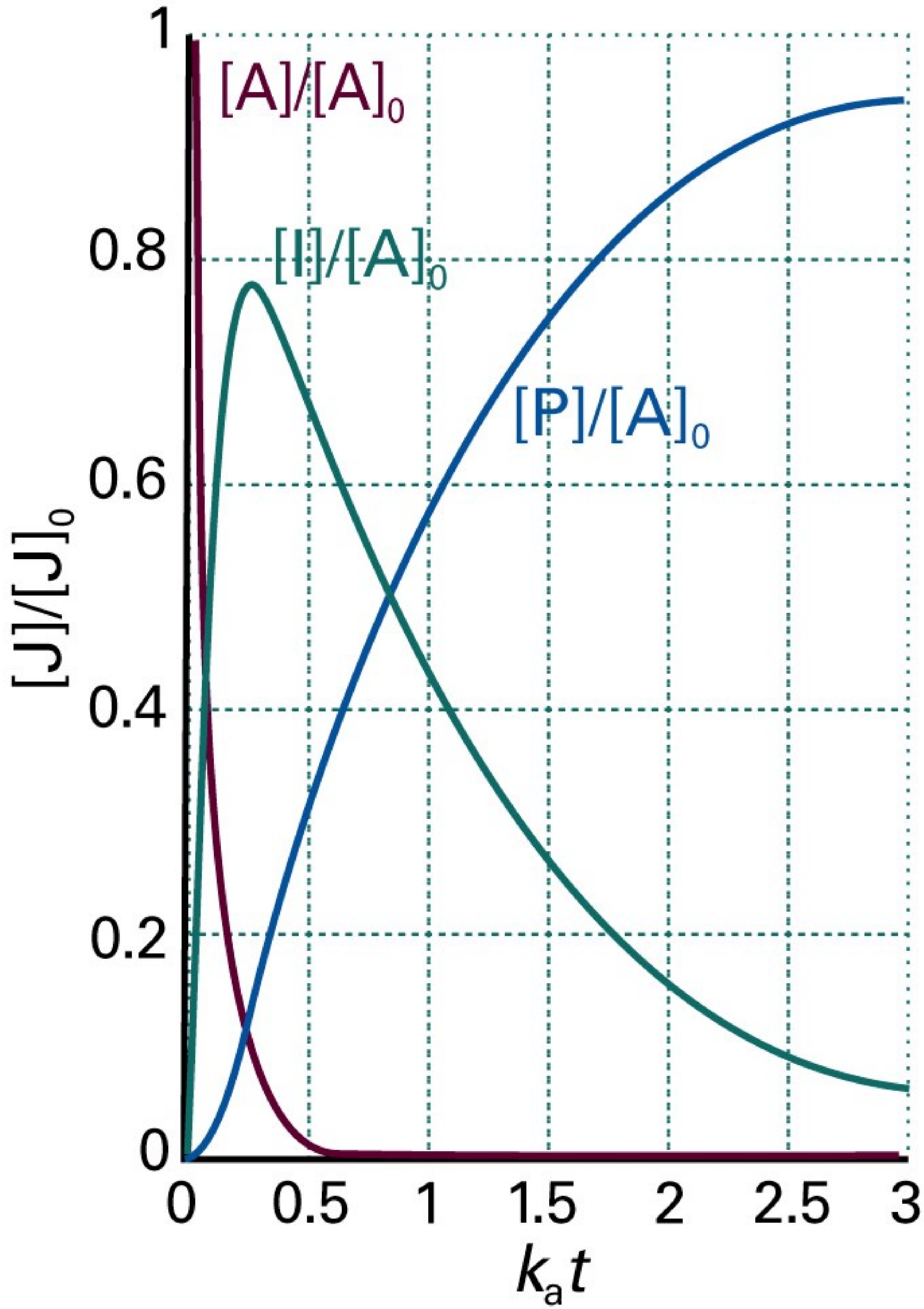


Figure 22-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

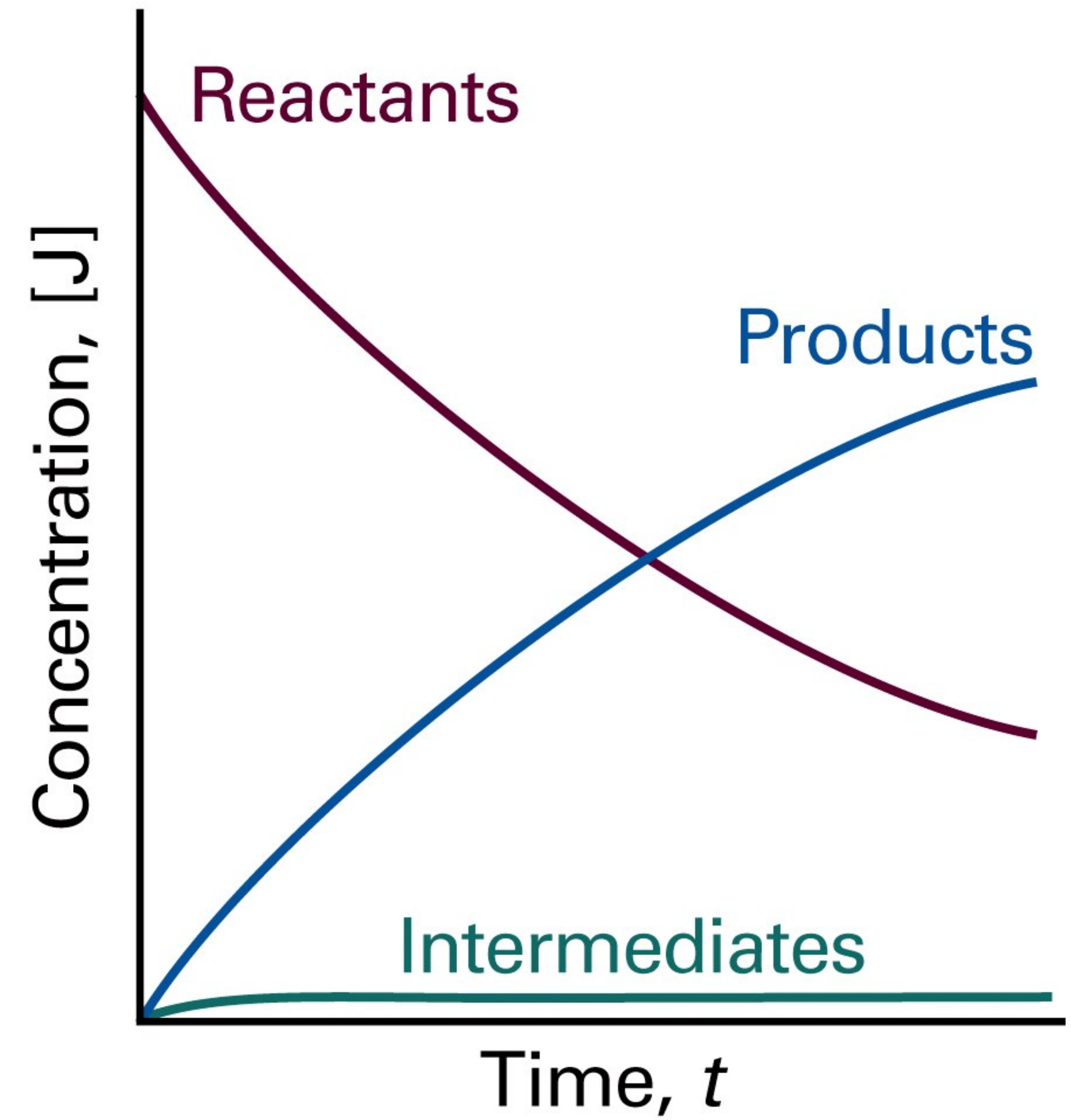


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

全反応を素反応に

$$\mathrm{A} \Rightarrow \mathrm{I} \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \mathrm{P}$$

$k_2 >> k_1$　(29.26)より　$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\,[1 - \exp(-k_1 t)]$

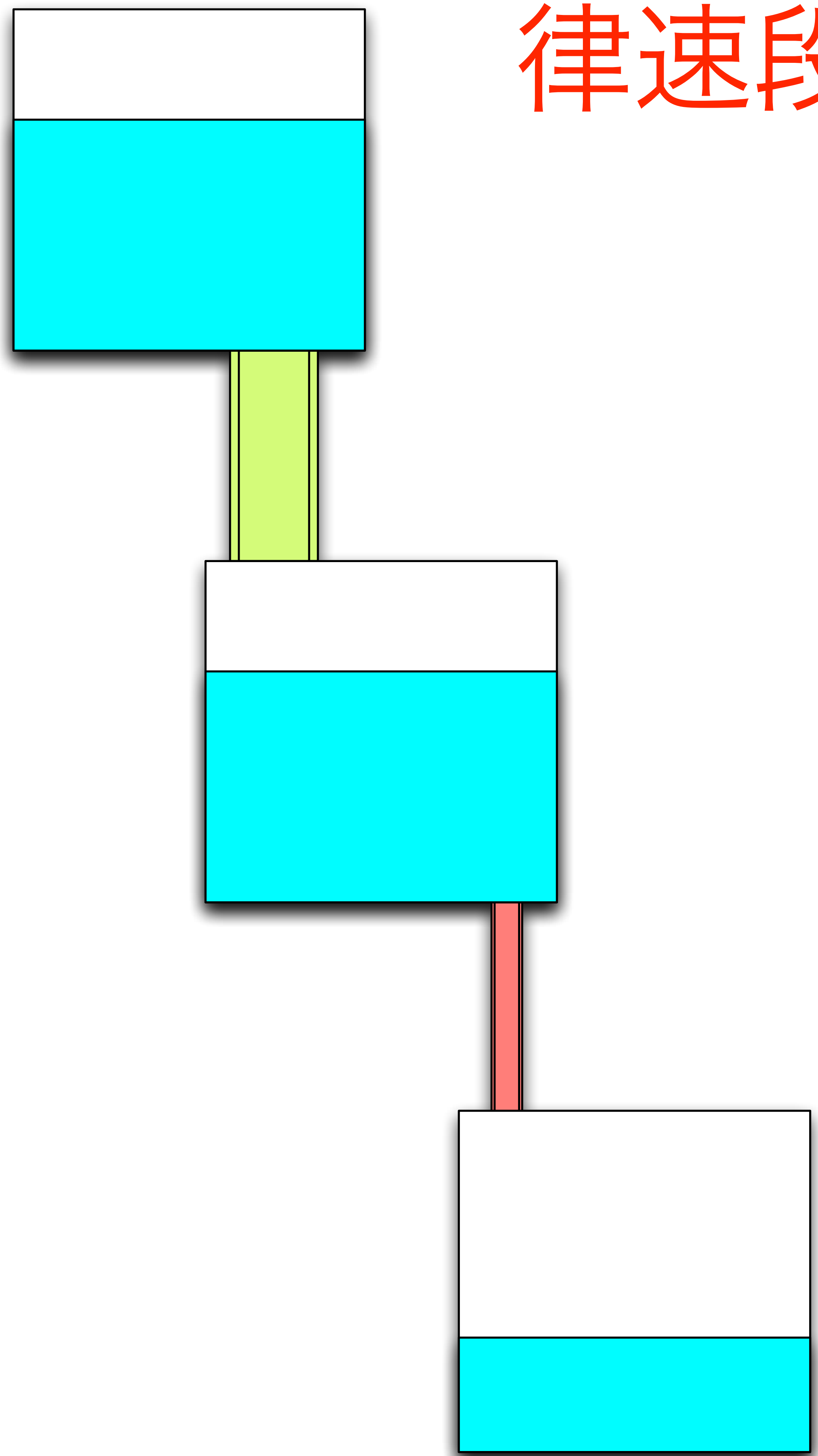
$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{I}$　で全反応の反応速度が決まる。

律速段階

$\mathrm{A} \Rightarrow \mathrm{P}$　$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\,[1 - \exp(-k_1 t)]$

と区別がつかない。

律速段階 rate-deremining step



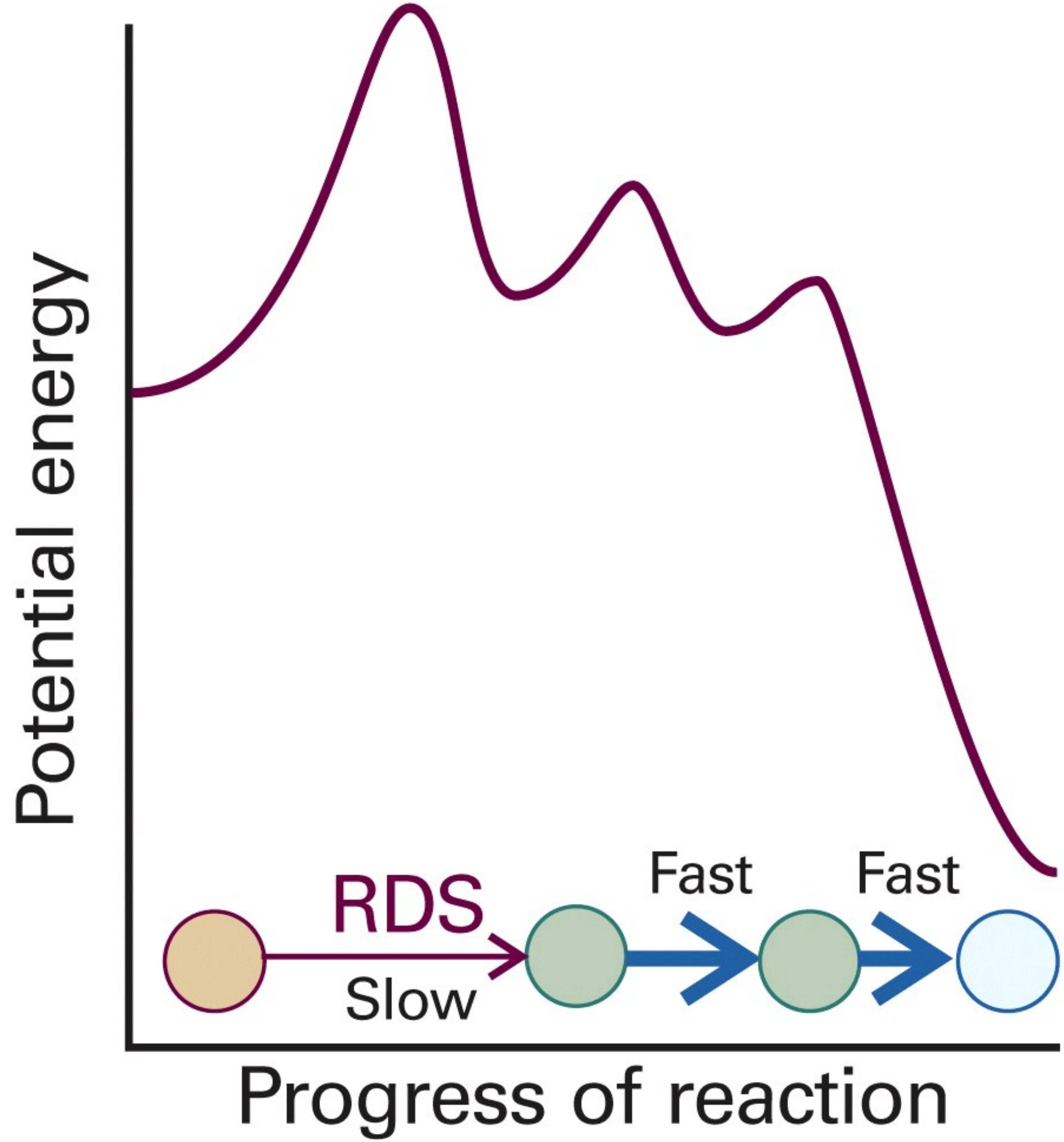


Figure 22-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

定常状態近似　：　逐次反応　A → I → P

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} \simeq 0$$

$$k_1[\mathrm{A}] = k_2[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}}$$

$$[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}} = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}] = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}} = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[\mathrm{P}] = -[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} + C,\ C = [\mathrm{A}]_0$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}}}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \simeq 0$$

$$k_2 >> k_1^2[\mathrm{A}]_0$$

$k_2 >> k_1$　　$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\ [1- \exp(-k_1 t)]$

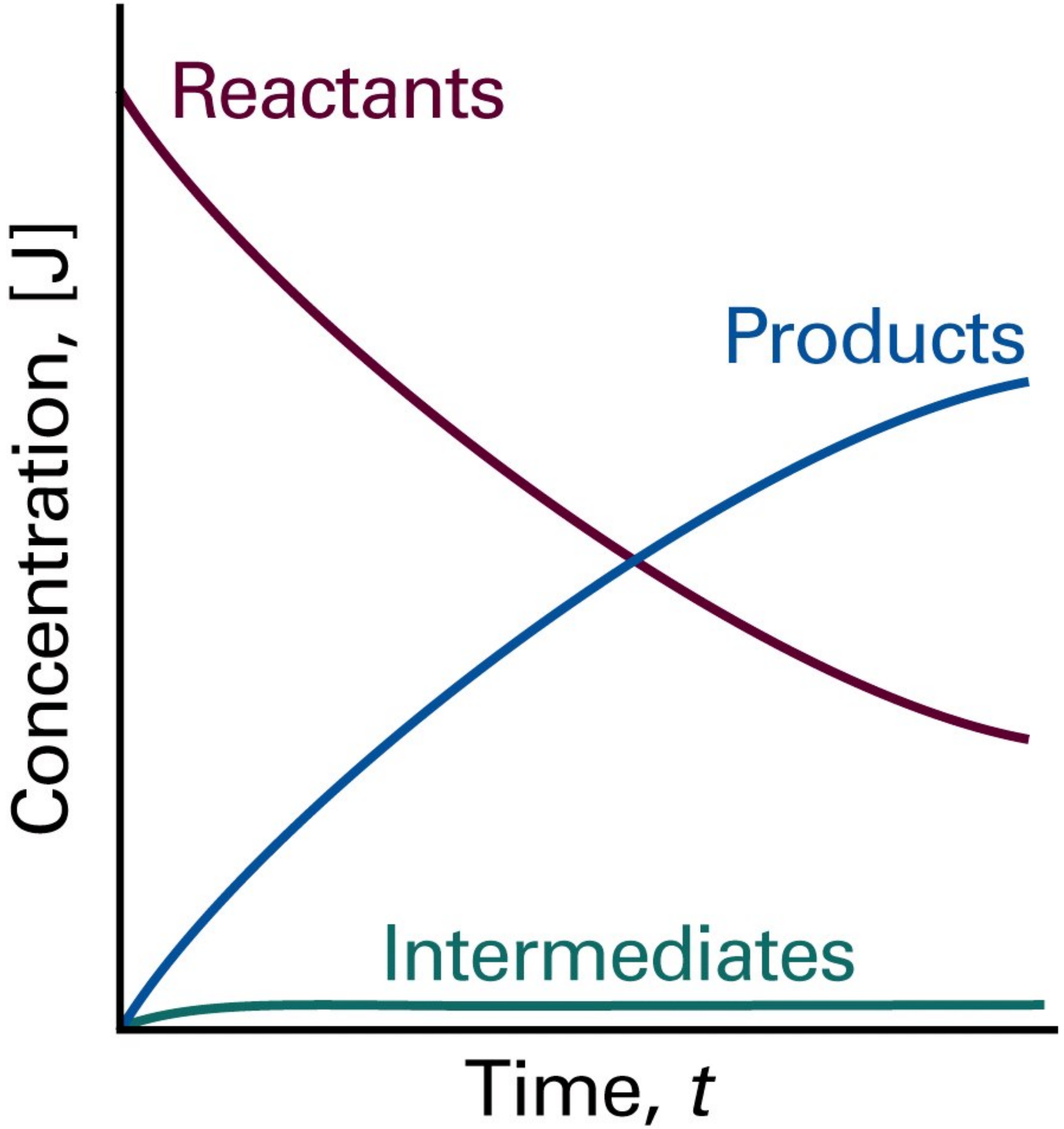


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

前駆平衡反応(pre-equilibrium)

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{I}] - k_2[\mathrm{I}] \simeq 0$$

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}] = \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}}_{=k_{\mathrm{app}}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

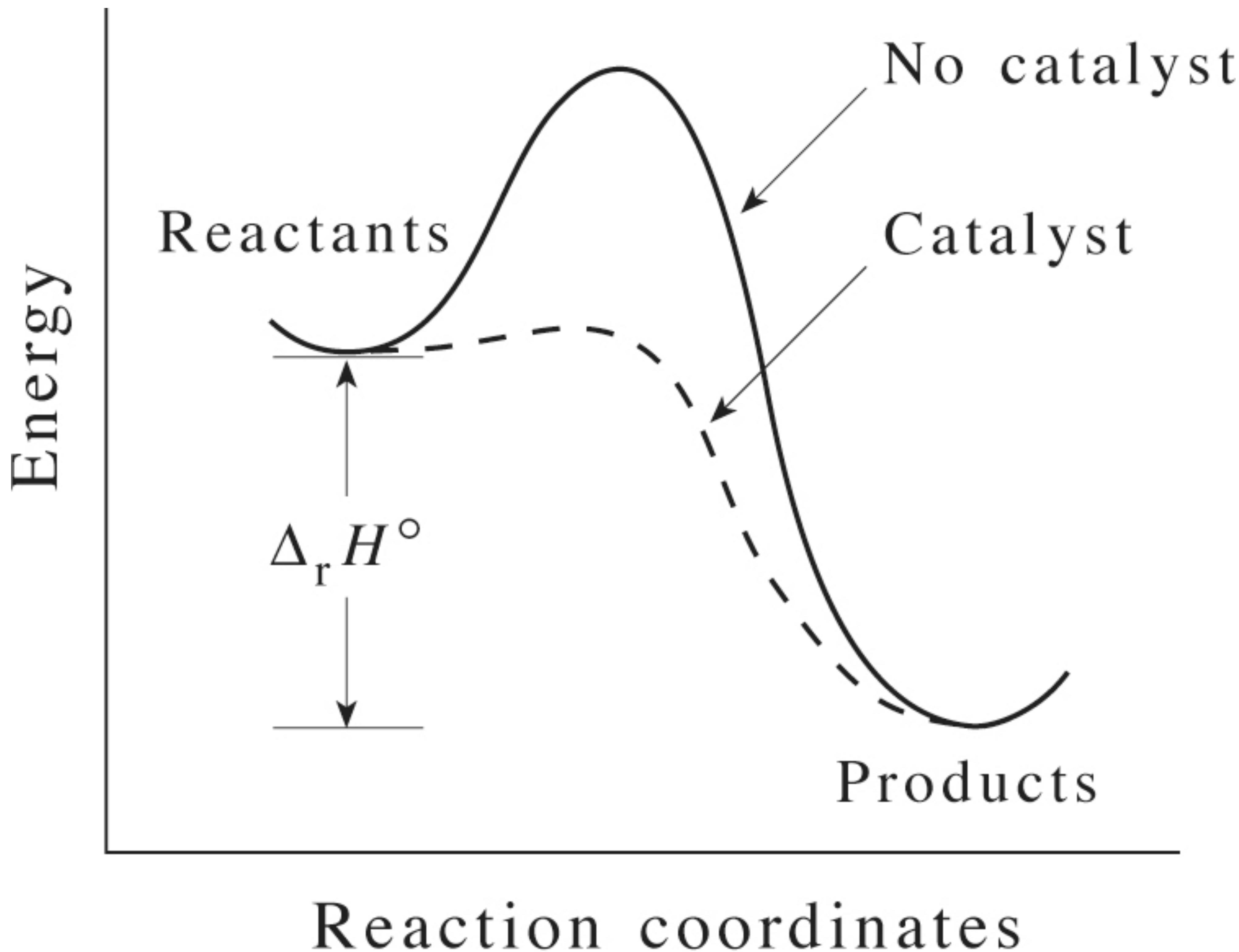
$$k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{I}]$$

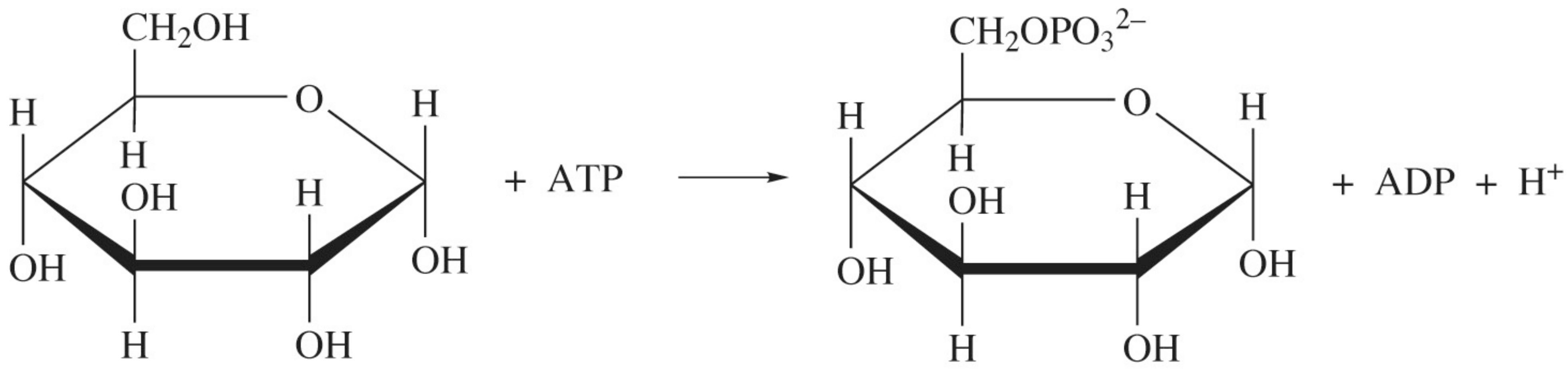
$$K = \frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}] = k_2 K[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

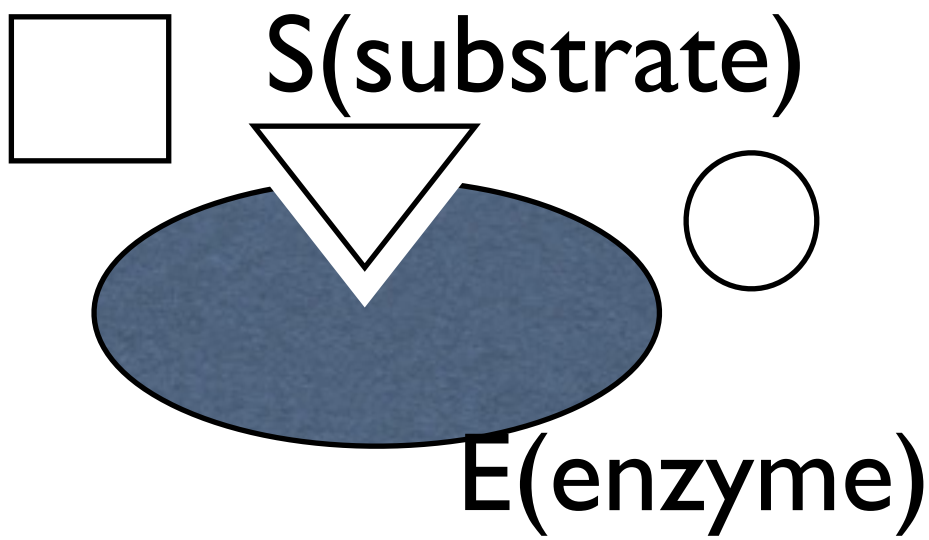
$$\left(\ k_{-1} >> k_2 : \frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]\ \right)$$

Catalysis 触媒





Glucose　　　Glucose 6-phosphate



$$v = -\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = \frac{k[\mathrm{S}]}{K + [\mathrm{S}]}$$

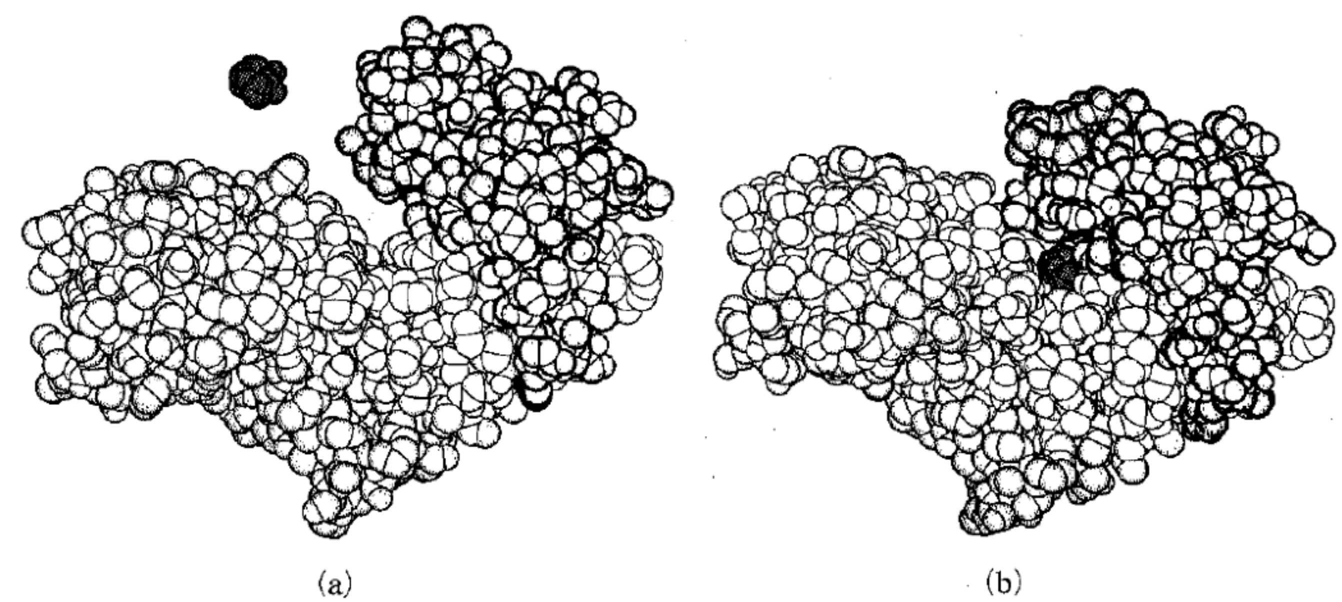


図 29·5　ヘキソキナーゼの二つの配座の空間充塡モデル．(a)活性部位は空である．酵素の構造には裂け目があり，これを通って基質分子(グルコース)は活性部位に到達できる．(b)活性部位は満たされている．酵素は基質を囲んで閉じている．

ミカエリスーメンテン機構
Michaelis-Menten mechanism

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{E} + \mathrm{P} \tag{29.70}$$

$$-\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] \tag{29.71}$$

$$-\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[\mathrm{ES}] - k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-2}[\mathrm{E}][\mathrm{P}] \tag{29.72}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] - k_{-2}[\mathrm{E}][\mathrm{P}] \tag{29.73}$$

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{ES}] + [\mathrm{E}] \tag{29.74}$$

$$-\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = [\mathrm{ES}](k_1[\mathrm{S}] + k_{-1} + k_2 + k_{-2}[\mathrm{P}]) - k_1[\mathrm{S}][\mathrm{E}]_0 - k_{-2}[\mathrm{P}][\mathrm{E}]_0$$

定常状態近似

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{S}] + k_{-2}[\mathrm{P}]}{k_1[\mathrm{S}] + k_{-2}[\mathrm{P}] + k_{-1} + k_2}[\mathrm{E}]_0$$

$$v = -\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{S}] - k_{-1}k_{-2}[\mathrm{P}]}{k_1[\mathrm{S}] + k_{-2}[\mathrm{P}] + k_{-1} + k_2}[\mathrm{E}]_0$$

$$[\mathrm{P}] \simeq 0, [\mathrm{S}] \simeq [\mathrm{S}]_0$$

$$v = -\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{S}]_0[\mathrm{E}]_0}{k_1[\mathrm{S}]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[\mathrm{S}]_0[\mathrm{E}]_0}{K_m + [\mathrm{S}]_0}$$

$$K_\mathrm{m} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$-\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = k_2[\mathrm{E}]_0 \qquad K_\mathrm{m} << [\mathrm{S}]_0$$

ミカエリスーメンテン機構：別解問題29.34
Michaelis-Menten mechanism

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \quad \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \quad \mathrm{ES} \quad \overset{k_2}{\longrightarrow} \quad \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

$$v = k_2[\mathrm{ES}]$$

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = 0$$

$$= k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}]$$

$$[\mathrm{ES}] = \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}], \quad K_\mathrm{m} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] = [\mathrm{E}] + \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = \frac{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}]$$

$$[\mathrm{E}] = \frac{K_\mathrm{m}}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}[\mathrm{E}]_0$$

$$v = k_2[\mathrm{ES}] = k_2 \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = k_2 \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{S}]\frac{K_\mathrm{m}}{K_\mathrm{m}+[\mathrm{S}]}[\mathrm{E}]_0$$

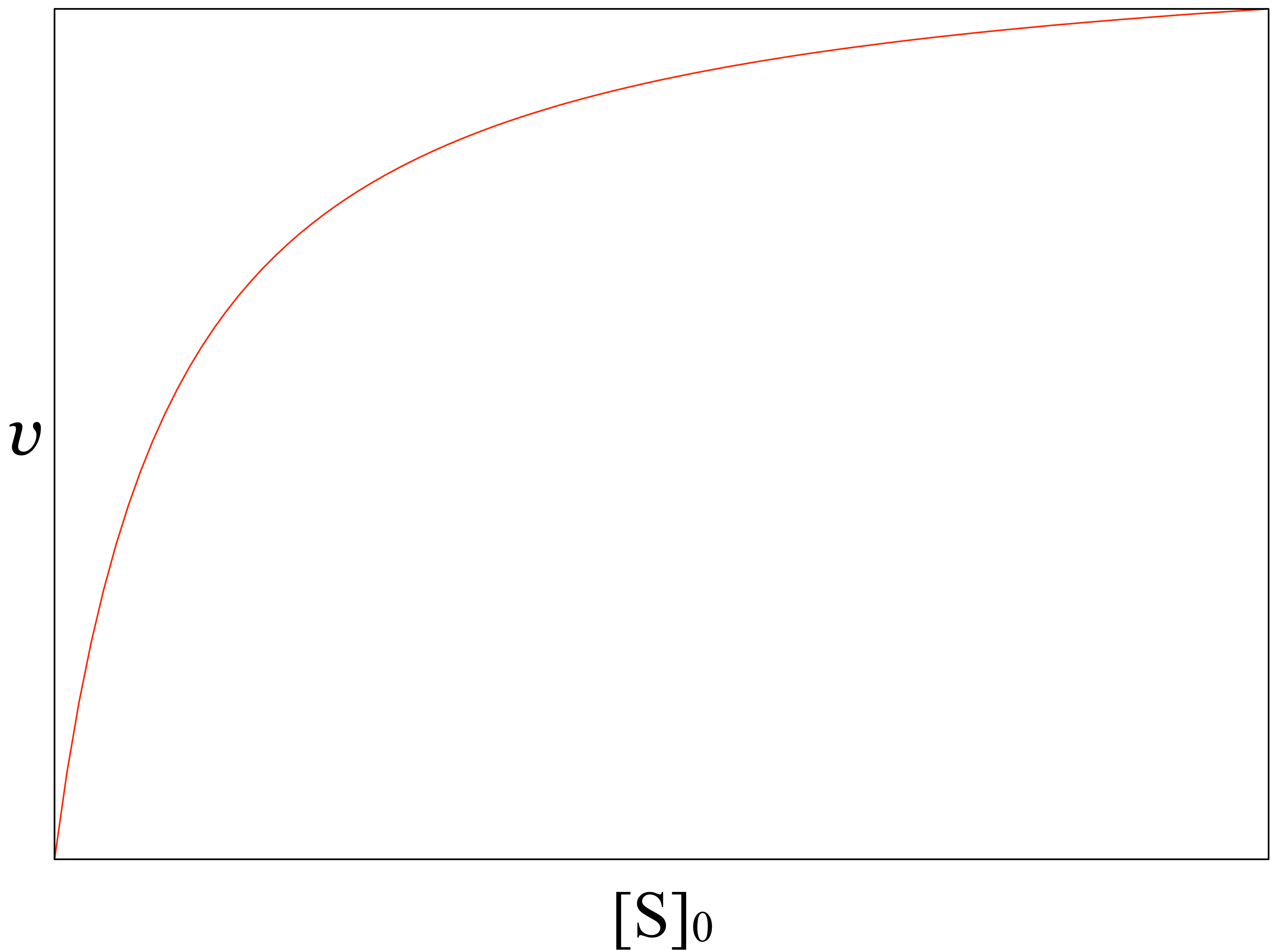
$$= \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m}+[\mathrm{S}]}$$

$$[\mathrm{S}] \simeq [\mathrm{S}]_0$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_\mathrm{m}+[\mathrm{S}]_0}{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]_0} = \frac{1}{k_2[\mathrm{E}]_0}\frac{[\mathrm{S}]_0+K_\mathrm{m}}{[\mathrm{S}]_0}$$

$$= \frac{1}{v_\mathrm{max}} + \frac{K_\mathrm{m}}{v_\mathrm{max}}\frac{1}{[\mathrm{S}]_0}$$

Lineweaver-Burk equation



v
$[S]_0$

turnover number:

最大速度を酵素の活性部位の濃度で割った数

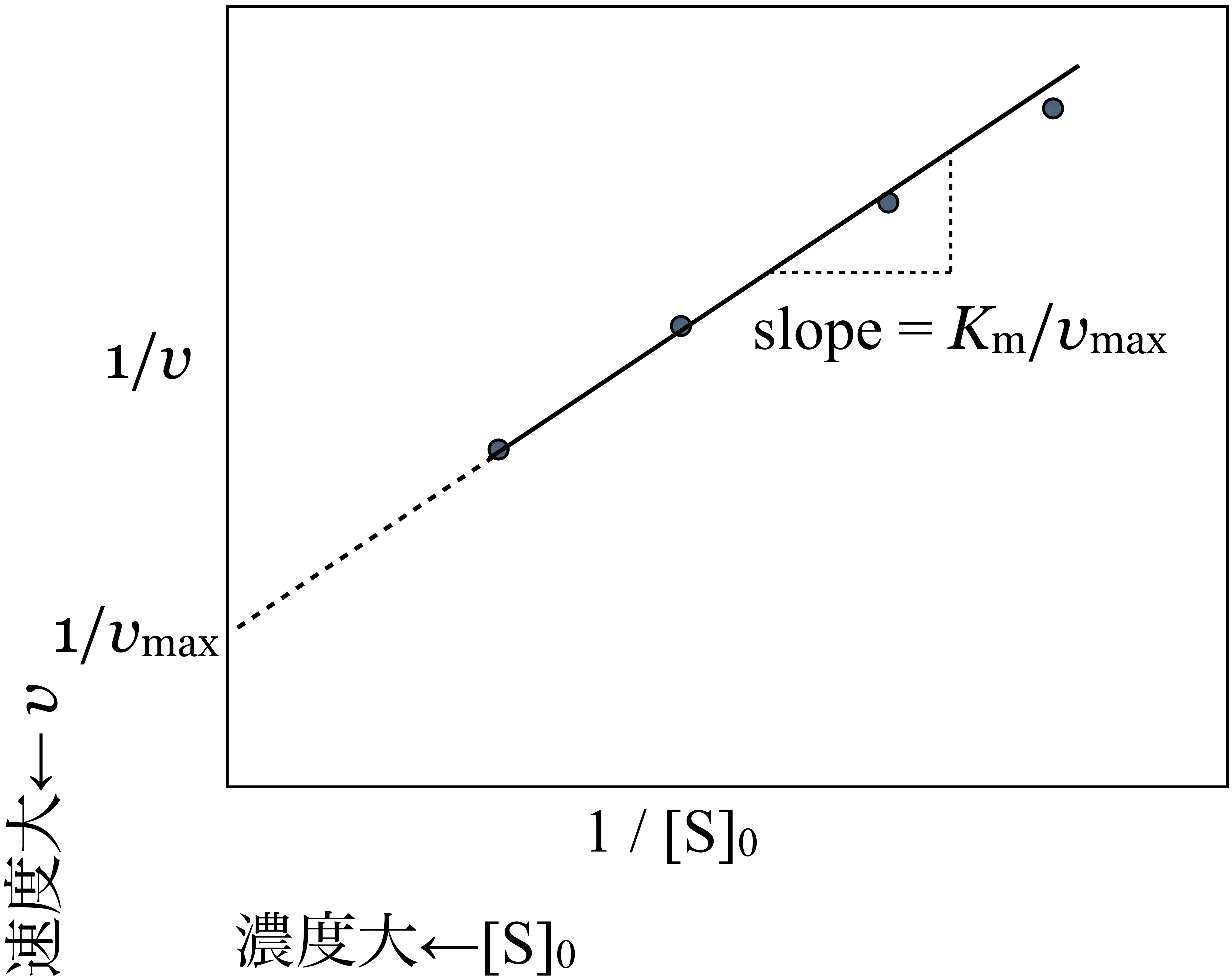
活性部位が基質を単位時間に生成物に変換しうる数

$$v_{\mathrm{max}} = k_2[\mathrm{E}]_0$$

酵素が一つの活性部位を持つとすると

$$\frac{v_{\mathrm{max}}}{[\mathrm{E}]_0} = k_2$$

Lineweaver-Burk plot



Lindemann mechanism

$$\mathrm{CH_3NC(g)} \xRightarrow{k_{\mathrm{obs}}} \mathrm{CH_3CN(g)} \tag{29.47}$$

高濃度 $$\frac{d[\mathrm{CH_3NC}]}{dt} = -k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{CH_3NC}] \tag{29.48}$$

低濃度 $$\frac{d[\mathrm{CH_3NC}]}{dt} = -k'_{\mathrm{obs}}[\mathrm{CH_3NC}]^2 \tag{29.49}$$

$$\mathrm{A(g)} + \mathrm{M(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A(g)}^* + \mathrm{M(g)} \tag{29.50}$$

$$\mathrm{A(g)}^* \xRightarrow{k_2} \mathrm{B(g)} \tag{29.51}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_2[\mathrm{A}^*] \tag{29.52}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}^*]}{dt} = 0 = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{M}] - k_{-1}[\mathrm{A}^*][\mathrm{M}] - k_2[\mathrm{A}^*] \tag{29.53}$$

$$[\mathrm{A}^*] = \frac{k_1[\mathrm{M}][\mathrm{A}]}{k_2 + k_{-1}[\mathrm{M}]} \tag{29.54}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}][\mathrm{A}]}{k_2 + k_{-1}[\mathrm{M}]} = k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{A}] \tag{29.55}$$

$$k_{\mathrm{obs}} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}]}{k_2 + k_{-1}[\mathrm{M}]} \tag{29.56}$$

$k_2 << k_{-1}[\mathrm{M}]$

$$k_{\mathrm{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \tag{29.57}$$

$k_2 >> k_{-1}[\mathrm{M}]$

$$k_{\mathrm{obs}} = k_1[\mathrm{M}] \tag{29.58}$$

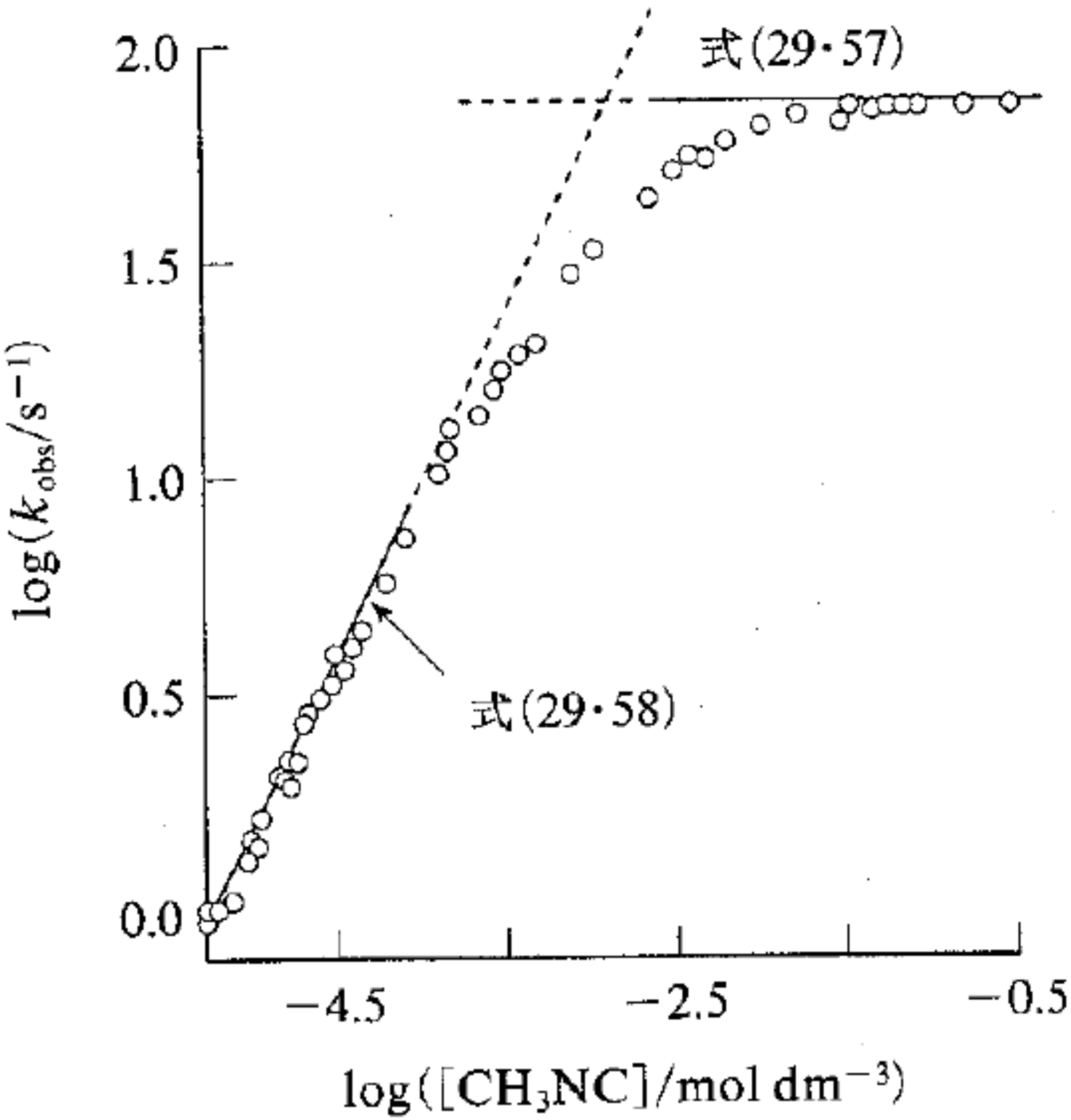
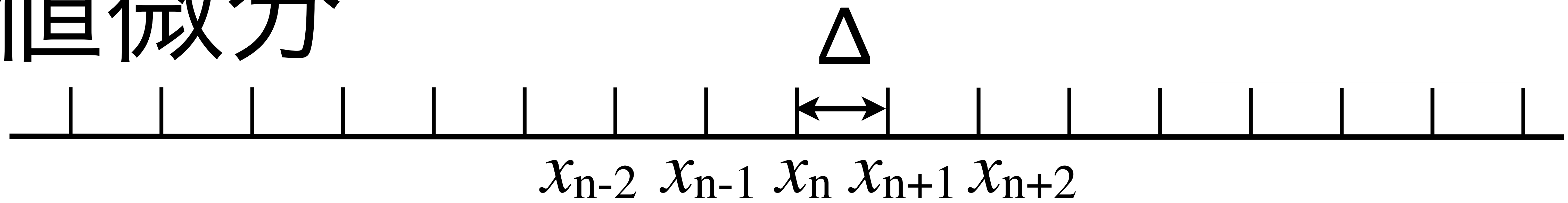


図 29・3 472.5 K におけるメチルイソシアニドの異性化反応の単分子反応速度定数の濃度依存性. 低濃度では, 速度定数は式(29・58)で予想されるように, 濃度に対して 1 次の依存性をもつ. 高濃度では, 速度定数は濃度に無関係で, 式(29・57)と合う.

数値計算

数字で物を語るときに必要不可欠な技！

数値微分



$$x_{n+1} = x_n + \Delta$$

$$f(x_{n+1}) = f(x_n + \Delta) \simeq f(x_n) + f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2} f''(x_n)\Delta^2 + ...$$
$$f(x_{n-1}) = f(x_n - \Delta) \simeq f(x_n) - f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2} f''(x_n)\Delta^2 - ...$$

$$f(x_{n+1}) - f(x_{n-1}) \simeq 2f'(x_n)\Delta + O(f'''\Delta^3)$$
$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_{n+1}) - f(x_{n-1})}{2\Delta} + O(f'''\Delta^2)$$

$$f(x_{n+2}) = f(x_n + 2\Delta) \simeq f(x_n) + 2f'(x_n)\Delta + 2f''(x_n)\Delta^2 + \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$
$$f(x_{n+1}) = f(x_n + \Delta) \simeq f(x_n) + f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2}f''(x_n)\Delta^2 + \frac{1}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$
$$f(x_{n-1}) = f(x_n - \Delta) \simeq f(x_n) - f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2}f''(x_n)\Delta^2 - \frac{1}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$
$$f(x_{n-2}) = f(x_n - 2\Delta) \simeq f(x_n) - 2f'(x_n)\Delta + 2f''(x_n)\Delta^2 - \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$

$$f(x_{n+1}) - f(x_{n-1}) \simeq 2f'(x_n)\Delta + \frac{1}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + O(f'''''\Delta^5)$$
$$f(x_{n+2}) - f(x_{n-2}) \simeq 4f'(x_n)\Delta + \frac{8}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + O(f'''''\Delta^5)$$

$$8f(x_{n+1}) - 8f(x_{n-1}) - f(x_{n+2}) + f(x_{n-2}) \simeq 12f'(x_n)\Delta + O(f'''''\Delta^5)$$
$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_{n-2}) - 8f(x_{n-1}) + 8f(x_{n+1}) - f(x_{n+2})}{12\Delta} + O(f'''''\Delta^4)$$

$$-f(x_{n+2}) \simeq -f(x_n) - 2f'(x_n)\Delta - 2f''(x_n)\Delta^2 - \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 - \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) - \frac{(2\Delta)^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)...$$

$$16f(x_{n+1}) \simeq 16f(x_n) + 16f'(x_n)\Delta + 8f''(x_n)\Delta^2 + \frac{16}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + 16\frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) + 16\frac{\Delta^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)...$$

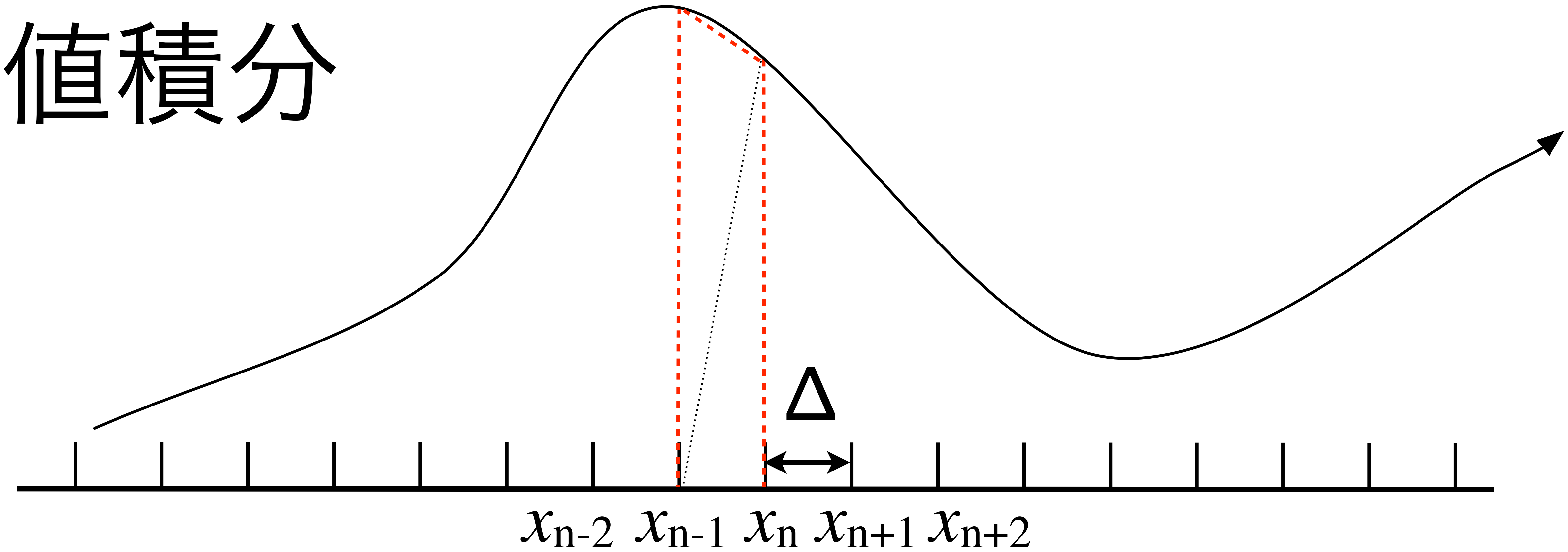
$$16f(x_{n-1}) \simeq 16f(x_n) - 16f'(x_n)\Delta + 8f''(x_n)\Delta^2 - \frac{16}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + 16\frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) - 16\frac{\Delta^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)...$$

$$-f(x_{n-2}) \simeq -f(x_n) + 2f'(x_n)\Delta - 2f''(x_n)\Delta^2 + \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 - \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) + \frac{(2\Delta)^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)...$$

$$\begin{aligned}
&- f(x_{n+2}) + 16f(x_{n+1}) + 16f(x_{n-1}) - f(x_{n-2}) \\
&= 30f(x_n) + 12f''(x_n)\Delta^2 + O(f^{(\mathrm{VI})}\Delta^6)
\end{aligned}$$

$$f''(x_n) \simeq \frac{-f(x_{n-2}) + 16f(x_{n-1}) - 30f(x_n) + 16f(x_{n+1}) - f(x_{n+2})}{12\Delta^2} + O(f^{(\mathrm{VI})}\Delta^4)$$

数値積分

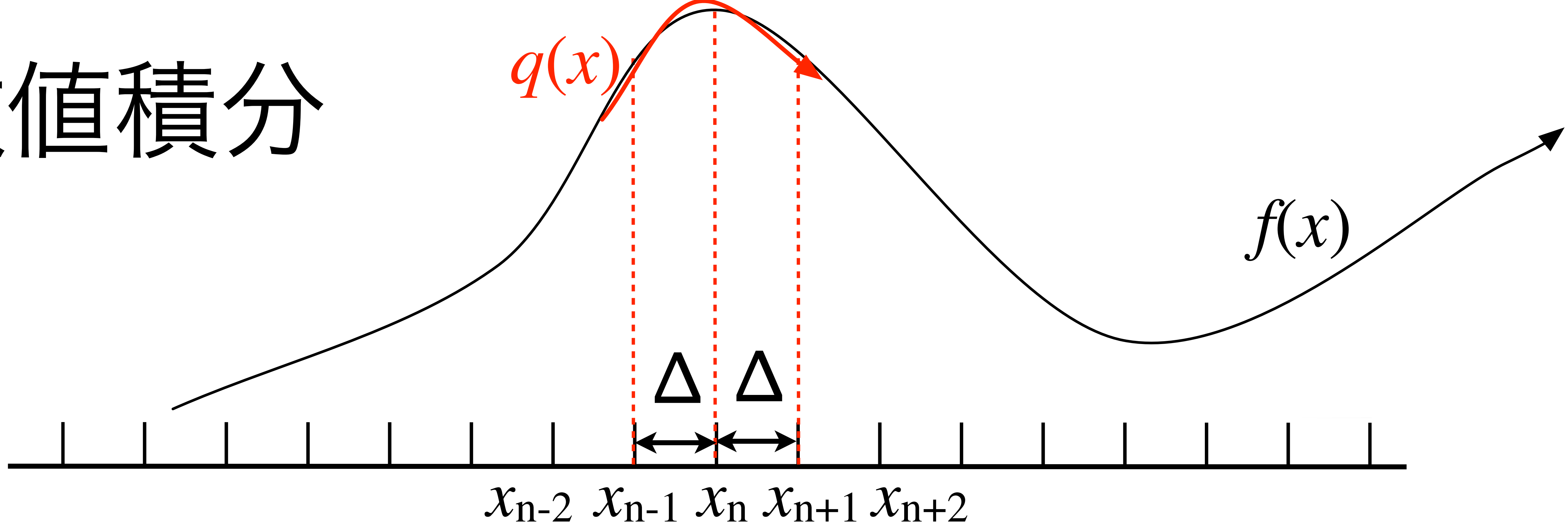


台形公式 $$\frac{f(x_{n-1})\Delta}{2}+\frac{f(x_n)\Delta}{2}=\frac{\Delta}{2}[f(x_{n-1})+f(x_n)]$$

誤差O(Δ³*f*’’)

$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx=\frac{\Delta}{2}[f(x_0)+f(x_1)+f(x_1)+f(x_2)+...+f(x_{N-2})+f(x_{N-1})+f(x_{N-1})+f(x_N)]$$
$$=\Delta[\frac{f(x_0)}{2}+f(x_1)+f(x_2)+...+f(x_i)+...+f(x_{N-1})+\frac{f(x_N)}{2}]$$

数値積分



シンプソン公式　2Δの区間で２次関数$q(x)$にfitする

$$q(x) = ax^2 + bx + c$$

パラメーターは3つあるので，fittingするにに3点(2Δ)必要である。

$q(x)$は,3点$(x_{n-1}, f(x_{n-1}))$ $(x_n, f(x_n))$ $(x_{n+1}, f(x_{n+1}))$を通過する。

$$
\begin{aligned}
S = \int_{x_{n-1}}^{x_{n+1}} q(x)dx &= \left[\frac{1}{3}ax^3 + \frac{1}{2}bx^2 + cx\right]_{x_{n-1}}^{x_{n+1}} \\
&= \frac{1}{3}ax_{n+1}^3 + \frac{1}{2}bx_{n+1}^2 + cx_{n+1} \\
&- (\frac{1}{3}ax_{n-1}^3 + \frac{1}{2}bx_{n-1}^2 + cx_{n-1}) \\
&= \frac{1}{3}a(x_n + \Delta)^3 + \frac{1}{2}b(x_n + \Delta)^2 + c(x_n + \Delta) \\
&- (\frac{1}{3}a(x_n - \Delta)^3 + \frac{1}{2}b(x_n - \Delta)^2 + c(x_n - \Delta)) \\
&= \frac{\Delta}{3}(6ax_n^2 + 6bx_n + 2a\Delta^2 + 6c)
\end{aligned}
$$

$$q(x_{n-1}) = ax_{n-1}^2 + bx_{n-1} + c = f(x_{n-1})$$
$$q(x_n) = ax_n^2 + bx_n + c = f(x_n)$$
$$q(x_{n+1}) = ax_{n+1}^2 + bx_{n+1} + c = f(x_{n+1})$$

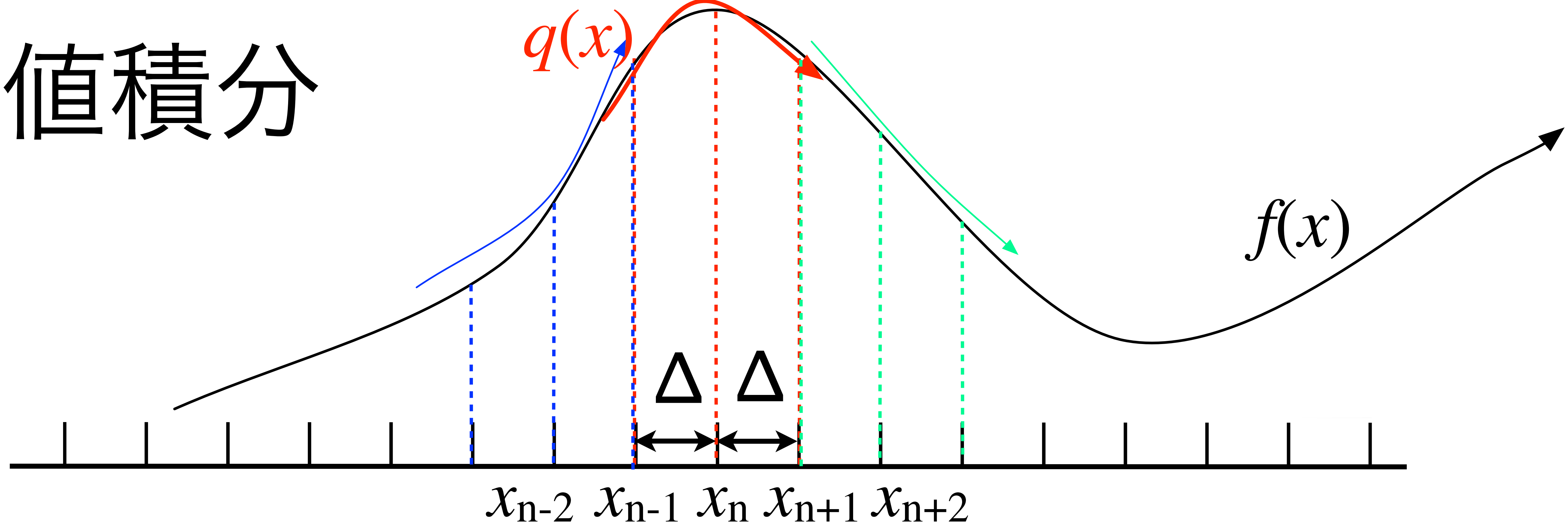
$$a(x_n - \Delta)^2 + b(x_n - \Delta) + c = f(x_{n-1})$$
$$4ax_n^2 + 4bx_n + 4c = 4f(x_n)$$
$$a(x_n + \Delta)^2 + b(x_n + \Delta) + c = f(x_{n+1})$$

$$6ax_n^2 + 2a\Delta^2 + 6bx_n + 6c = f(x_{n-1}) + 4f(x_n) + f(x_{n+1})$$

シンプソン公式　$S = \dfrac{\Delta}{3}[f(x_{n-1}) + 4f(x_n) + f(x_{n+1})]$

誤差O($\Delta^5 f''''$)

数値積分



シンプソン公式　2Δの区間で２次関数$q(x)$にfitする

Nが偶数の場合

$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx = \frac{\Delta}{3}[f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2) + f(x_2) + 4f(x_3) + f(x_4) + ...f(x_{N-2}) + 4f(x_{N-1}) + f(x_N)]$$

$$= \frac{\Delta}{3}[f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + ...2f(x_{N-2}) + 4f(x_{N-1}) + f(x_N)]$$

$$= \frac{\Delta}{3}\left[f(x_0) + 4\sum_{i=0}^{N/2-1} f(x_{2i+1}) + 2\sum_{j=1}^{N/2-1} f(x_{2j}) + f(x_N)\right]$$

Nが奇数の場合は，N-1までシンプソン公式を使い，最後の区間だけを台形公式を使う

方程式の数値解を求める方法

分析化学のためのニュートン－ラフソン法
Newton-Raphson method for Analytical Chemistry

Masahiro Yamamoto

分析化学で同時平衡の問題（例えば，弱酸の強塩基による滴定やポリプロトン酸の解離平衡）を考えるとき，高次の代数方程式を解かなくてはならない場合が多い。

$$f(x) = a_n x^n + a_{n-1}x^{n-1} + ... + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0 \tag{1}$$

あくまで、厳密な解を求める場合は４次方程式までは解の公式がある[1]。解析解を求める方法として数式処理ソフト（Maple，Mathematica）を使う方法もある。　また，数値解を求める方法として，Excel のスプレッドシート（教科書ではこの方法を用いている。）や，C, C++, Fortran 等のプログラミングを行う方法がある。

---

[1] ５次方程式の解の公式はない。http://mathworld.wolfram.com/QuinticEquation.html 参照のこと。３次方程式の解の公式は http://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html，４次方程式の解の公式は http://mathworld.wolfram.com/QuarticEquation.html を参照のこと。

しかし，通常は、式 (1) に定数の値と x の推定値（化学的なセンスが必要 !?）を入れ，各項の大小関係から近似をすることによって 2 次方程式以下の次数の方程式にして解く。問題はその近似解が果たして本当に妥当かどうかである。ここでは，近似解の妥当性を簡単に検証できる方法を紹介する。今, 式 (1) およびその微分を

$$f(x) = \sum_{i=0}^{n} a_n x^n = 0, \quad f'(x) = \sum_{i=1}^{n} n a_n x^{n-1} \tag{2}$$

とする。得られた近似解を x_0 としし，真の解 x と x_0 の差を δx_0 とすれば，$x = x_0 + \delta x_0$ となり

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0 + \delta x_0) = f(x_0) + f'(x_0)\delta x_0 + ... = 0 & (3) \\ \delta x_0 &\simeq -\frac{f(x_0)}{f'(x_0)} & (4) \end{aligned}$$

が得られる。Fig.1 に示すように，$x_1 = x_0 + \delta x_0$ とおく。$i+1$ 回目の繰り返しでは，

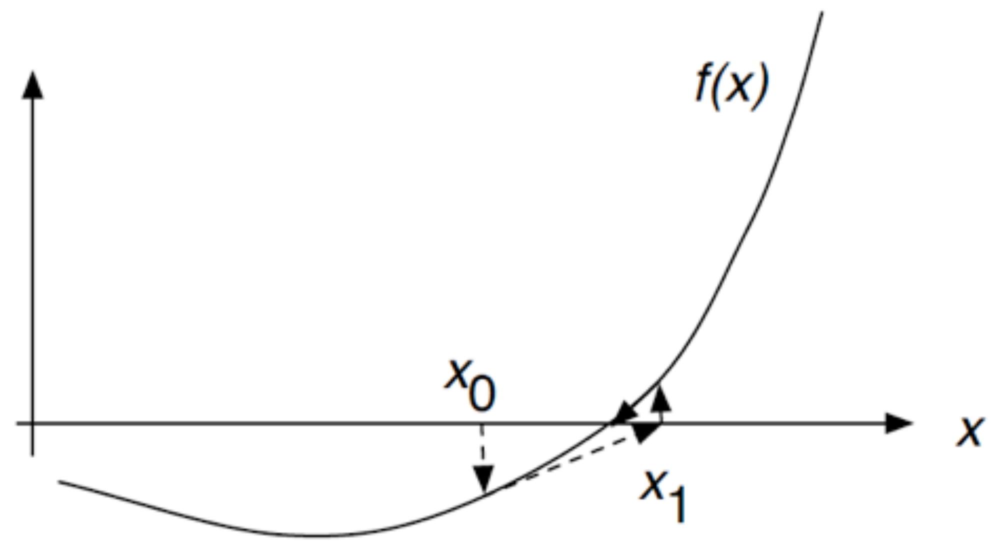


Figure 1: Newton-Raphson 法

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{5}$$

となる[2]。この方法をニュートンーラフソン（Newton-Raphson: NR) 法という。

$|\delta x_0/x_0| << 1$ であれば，NR 法を使う必要はなく x_0 を求めた近似が正しいことを意味する。無視できない場合も NR 法を数回も使えば，$|\delta x_i/x_i| << 1$ となり解の値は収束する。

・真の解からのズレの二乗の速度で収束する。