

6.06 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 一名

三回生 女子 一名

計 二名

質問内容

一回生

1. 基礎化学 B のプリントの問題で、理想気体の状態変化 (P, V, T の変化) に伴う仕事エネルギー W および熱エネルギー Q の変化量を種々の過程について答えるよう求められているが、どのようにすればよいかわからない。

三回生

1. 関数の微分積分、極限值、中間値の定理に関する質問
微分積分の授業で使用しているテキストの章末問題のうち何題か解けない問題があるが、それらの解き方を教えて欲しい。

回答内容

一回生

以下の点を理解した上で考えれば問題に答えられる。

- (1) $P-V$ 図を描いたとき、 P が V のどのような関数で与えられていても、(曲線) P と V -軸の間の面積が仕事エネルギーを表わすこと。
- (2) 理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であること。
- (3) 熱力学の第一法則を用いること。
- (4) 内部エネルギーは状態量なので、その変化量は始状態と終状態によってのみ決まり、途中の過程には拠らない。

これらのことを説明した後、本人に問題を解かせた。一応理解できたようであった。

三回生

- (1) 微分に関しては 6 月 1 日に学習相談にきた学生に答えたと同様の内容で説明した。
- (2) 極限值については何題か問題を解きながらよく用いる方法について説明した。具体的には

(a) 適切な関数 $f(x)$ を見つけ、分母分子に $\frac{f(x)}{f(x)} = 1$ を乗ずる

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sqrt{2+x} - \sqrt{2-x}}{x} &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sqrt{2+x} - \sqrt{2-x}}{x} \times \left(\frac{\sqrt{2+x} + \sqrt{2-x}}{\sqrt{2+x} + \sqrt{2-x}} \right) \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x+2 - (2-x)}{x(\sqrt{2+x} + \sqrt{2-x})} \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2x}{2\sqrt{2+xx}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

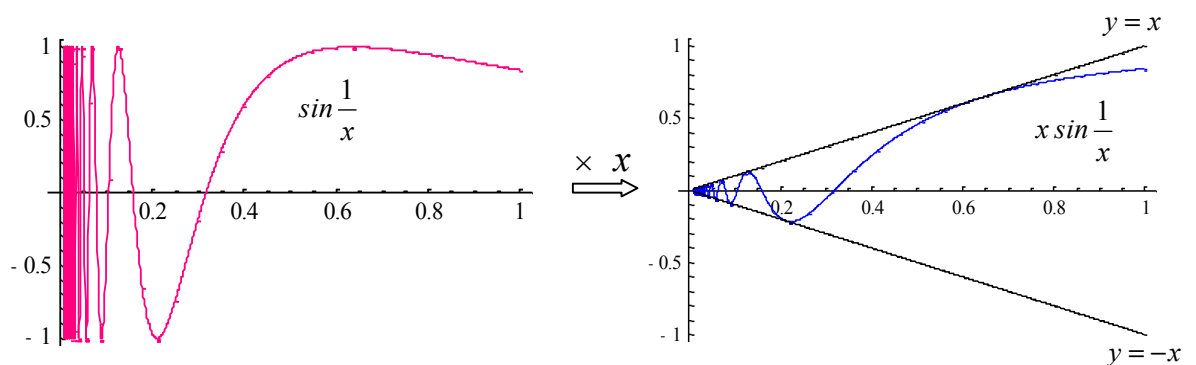
$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \sin^2 x}{1 - \cos x} &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \sin^2 x}{1 - \cos x} \times \left(\frac{1 + \cos x}{1 + \cos x} \right) \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \sin^2 x (1 + \cos x)}{1 - \cos^2 x} \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \sin^2 x (1 + \cos x)}{\sin^2 x} = 4 \end{aligned}$$

等々。

(b) 関数のとりうる値の範囲を考える。

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} x \sin \frac{1}{x} &= 0 \\ -1 \leq \sin \frac{1}{x} \leq 1 \quad \text{なので、} \quad x \sin \frac{1}{x} \quad &\text{はゼロに近づく} \end{aligned}$$

図を描いて説明。



(3) 中間値の定理を用いた証明問題。(問題6?) 解答の説明文と一緒に読みながら一応の説明はしたが、学生にも私にも説得力のある説明にはならなかった。

以上

6.08 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 一名

二回生 男子 二名、女子 三名

三回生 女子 一名

計 七名

質問内容

一回生

1. 基礎化学 B のプリントの問題で、理想気体の状態変化 (P, V, T の変化) に伴う仕事エネルギー W および熱エネルギー Q の変化量を種々の過程について答えるよう求められているが、どのようにすればよいかわからない。

二回生

1. 微分可能ないくつかの関数について $x=0$ で極値をとるかどうかを判断し、とる場合には極値を求める問題がわからない。またランダウの記号 $O(x^n)$ の意味がよくわからない。
2. 物理化学の問題で、反応進行度 ξ と自由エネルギーとの関係式を導くところが理解できない。具体的にはテキストに書かれている気体分子反応 $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ について教えてほしい。
3. 熱力学ででてくる *Maxwell* の関係式の誘導が難しい。
4. 物理化学のテキストの章末の問題 (22-11) で $C_p - C_V$ を P, T, V の偏導関数で表わす問題が解けない。
5. 物理数学ででてくる2階の常微分方程式の解として得られた関数をどうしたら図で表わすことができるのか教えてほしい。

三回生

1. 関数の極限值に関する質問
微分積分の授業で使用しているテキストの章末問題のうち極限值を求める問題4題が解けない。それらの解き方を教えて欲しい。

回答内容

一回生

6月1日に受けた相談と同じ内容だったので、ほぼ同じように回答した。この日は学習相談のために来室した他の学生が多くいたのと、第一法則のところをある程度理解できている学生だったので

で、要点だけを説明し自分で解くようにいった。プリントの全問に解答できたようであった。

二回生

1. 与えられた関数 $f(x)$ をマクローリン展開し、

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

上の式で係数がゼロでない最初に現れる x の冪乗 x^n の項について調べ、

(1) n が偶数のとき極値をとる。 係数 $f^{(n)}(0)$ が負であれば極大値を、正であれば極小値をとる。

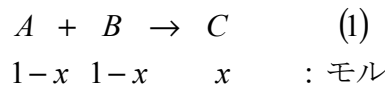
(2) n が奇数のときは極値をとらない。

展開式であらわされた関数は $x=0$ 近傍の $f(x)$ の挙動を表わしているのので、上記(1)、(2)は自明。ただし極値は $f(0)$ の値としなければならない。この点を学生は誤解していて、極値はゼロと思いついでいた。

ランダウの記号 $O(x^n)$ に関して。私の理解ではランダウの記号 $O(x^n)$ で表わされる項は order of magnitude (～程度の大きさ) を表わしていて、 x^n より小さい項をまとめて表わしている。したがって、テキストの定義とは異なるが、 $O(x^{n+1})$ のように表わした方が展開式と形式上整合性があり誤解が少ない。実際、展開式の剰余項の表現では R_n は x^n の項を表している。これと一致する表記の方がわかり易いのではないかと説明した。(間違っていればご指摘下さい。)

学生は $x^m O(x^n) = O(x^{n+m})$ や $O(x^m) O(x^n) = O(x^{n+m})$, $O(x^m) + O(x^n) = O(x^m)$, $n > m$ などの意味が理解できていなかった。記号に惑わされて難しいものと決め込んでいる所がある。

2. 気体分子の化学反応による反応の進行は、自由エネルギーで見ると、反応物 + 生成物の混合比の変化に基づく自由エネルギーの変化と同じになる。簡単のため式(1)の反応で考える。



P, T における気体分子 A の化学ポテンシャル μ_A は式(2)で表される。

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A \quad (2)$$

ここで μ_A° は気体分子 A の基準気圧 (1 気圧) におけるモル自由エネルギー、 P_A は A の分圧である。(この式は $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = \frac{RT}{P}$ から容易に導かれる。)

したがって $(1-x)$ モルの気体分子 A の自由エネルギー G_A は式(3)で与えられる。

$$G_A = (1-x)\mu_A^\circ + (1-x)RT \ln P_A \quad (3)$$

同様に B, C についてそれぞれ式(4)、(5)が得られる。

$$G_B = (1-x)\mu_B^\circ + (1-x)RT \ln P_B \quad (4)$$

$$G_C = x\mu_C^\circ + xRT \ln P_C \quad (5)$$

A、Bが x モル反応した時点での混合気体の自由エネルギーはそれぞれの気体がもつ自由エネルギーの和で与えられるので、式(3)–(5)から式(6)が得られる。

$$\begin{aligned} G &= G_A + G_B + G_C \\ &= x(\mu_C^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ) + (\mu_A^\circ + \mu_A^\circ) + xRT \ln x + 2(1-x)RT \ln(1-x) + xRT \ln \frac{P_0}{2} + 2(1-x)RT \ln \frac{P_0}{2} \\ &= x(\mu_C^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ) - xRT \ln \frac{P_0}{2} - (\mu_A^\circ + \mu_A^\circ) + 2RT \ln \frac{P_0}{2} + xRT \ln x + 2(1-x)RT \ln(1-x) \\ &= \alpha x - \beta + xRT \ln x + 2(1-x)RT \ln(1-x) \quad (6) \end{aligned}$$

ここで、 $\alpha \equiv \left(\mu_C^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ - RT \ln \frac{P_0}{2} \right)$ 、 $\beta \equiv 2RT \ln \frac{P_0}{2} - (\mu_A^\circ + \mu_A^\circ)$ とおいている。

式(6)の形から G はある x の値で極小値を取ることが予想される(符号は逆だが混合エントロピーによく似た式になっている)。 x と反応の進行度は関係付けられる。

具体的にテキストに書かれている気体分子反応 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ に適用して説明するのは次の機会にした。

3. 熱力学関数 U, H, A, G の全微分を S, V, T, P およびその微分を用いて表わすことはルジャンドル変化を用いれば容易にできる(一回生のときの学習相談で説明)。その後は偏微分に関する定理で微分の順序は入れ替えてもよいことを用いれば直ちに *Maxwell* の4つの関係式が導かれる。

4. 問題には誘導の仕方が書かれているので、それに基づいて与えられた関係式が成立することをやって見せた。簡単にはオイラーの連鎖式を用いればよいことも付け加えておいた。

5. 微分方程式の解き方に関する質問ではなく、解として得られた関数をどのようにしたら描くことができるか、であった。

利用できる描き方には(1)エクセルを用いる、(2)数学ソフト *mathematica* を用いる、がある。エクセルを用いて指数関数を描く方法をやって見せた。複雑な関数も描くことができるので、エクセルの使い方に習熟するのもよい。しかし大学には *mathematica* の ver8 がインストールされているので是非それを使えるようになることを勧めた。使い方は後日教える、と答えておいた。

三回生

極限値を求める問題4題のうち 3 題には即答できなかったので、考えて後日回答すると答えた。それらの問題と答えは以下の通りである。

$$(a) \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x - \sin^{-1} x}{x - x \cos x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}}{1 - \cos x + x \sin x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{-(1-x^2)^{-\frac{1}{2}}}{1 - \cos x + x \sin x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{2}(1-x^2)^{-\frac{3}{2}} \times -2x}{\sin x + \sin x - x \cos x}$$

$$= \lim_{x \rightarrow 0} -\frac{1}{\frac{2 \sin x}{x} - \cos x} = -1$$

$$(b) \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{(\log x)^3}{x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{(\log x)^3}{e^{\log x}} \quad \text{ここ } \log x = y \quad \text{とおくと、}$$

$$= \lim_{y \rightarrow \infty} \frac{y^3}{e^y} = 0 \quad \because e^y = 1 + y + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!} + \frac{y^4}{4!} + \dots$$

$$(c) \lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{a}{x^2 + x}\right)^{x^2} = \left(1 + \frac{a}{x^2 + x}\right)^{x^2} = A \quad \text{とおくとき } \log A \quad \text{の極限值を調べる。}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \log \left(1 + \frac{a}{x^2 + x}\right)^{x^2} = \lim_{x \rightarrow \infty} x^2 \log \left(1 + \frac{a}{x^2 + x}\right) \quad \text{ここ } \log \left(1 + \frac{a}{x^2 + x}\right) \approx \left(\frac{a}{x^2 + x}\right) \quad \text{を使う } \log(1+x) \approx x$$

$$= \lim_{x \rightarrow \infty} x^2 \times \left(\frac{a}{x^2 + x}\right) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{ax^2}{x^2 + x} = a$$

$\log A$ の極限值は a になるので A の極限值は e^a となる。

$$\text{ヒン } \lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x = e \quad \text{に気付くこと。}$$

以上