6月20日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

三回生　　男子　一名

四回生　　男子　一名

計二名

質問内容

三回生

1. 学生実験でエステル(酢酸メチルおよび酢酸エチル)の加水分解反応の速度定数を測定し、結果を実験レポートとして提出したが、(i)データーから速度定数を求める解析法、および(ii)レポートの結論が、実験の目的に沿って論じられていない、という指摘があり再提出しないといけないのでみてほしい。

四回生

1. 卒業研究で分散試料の調製に苦労している。 目的物質の濃度と塩濃度を定めて水を分散媒とする分散溶液を調製しようとしているが、研究室の先生から示された式は複雑で、何故このように複雑な式が必要か、自分でしっかり理解したい。

回答内容

三回生

1. (i) [A]•{B}型2次反応の速度式の線形プロットから速度定数を求めていたが、得られた速度定数(勾配)と切片に含まれる誤差が求められていなかったので、ExcelのLINSTを用いて、フィッティングパラメーターに随伴する誤差の求め方を、手持ちのデーターを用いて、学生がLINSTの使い方に慣れるまで、教えた。 速度定数の温度依存性から求められる活性化エネルギーと頻度因子についても、同じようにLINSTを用いて誤差を求めるように言った(ただし速度定数の重みは無視している)。

   (ii) 酢酸メチルおよび酢酸エチルの加水分解速度を、速度定数と活性化エネルギーを比較して、学生は加水分解反応が「活性化エネルギー支配」であると結論していたが、頻度因子にも両者で大きな違いがあり、学生のデーター解析の結果に基づけば、反応が「活性化エネルギー支配」であると結論することはできないのではないか。 両化合物の大きさや立体構造が著しく異なるわけではないので、両者で頻度因子が大きく異なることは説明しにくい。 頻度因子、活性化エネルギーに含まれる誤差を求め、それらを十分吟味してから結論を導けばよいと思う、と回答。

四回生

1. 混合する前の複数の試料溶液の濃度は、wt%又は重量モル濃度で一貫して表しおくと、混合による体積変化を考慮する必要が無くなるので、最終的に調製すべき試料溶液の濃度が計算できる(比重がわかれば体積モル濃度に換算することも容易)。 人の書いた式を闇雲に理解しようとすると、戸惑うことも多いので、まず自分で必要な項目を自分の言葉で整理し、そこからどのような結論(式)が得られる

か、自分の式を立てるのが先決。 自分の調製方法が明らかになれば、その目で先生の式を検討すると、式の意味がよりよくわかるようになるのではないか、と回答。

6 月 22 日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

一回生　　女子　一名

二回生　　男子　一名

計二名

質問内容

一回生

1． 数学教科書の問題の一つで、関数 $sin\, x^{cos\, x}$ の導関数を求めよ、がわからない。

2． 関数の近似(テーラー展開)で、微小量を表わす記号として、例えば $o(x^2)$ が使われているが、意味がよくわからない。

二回生

1．渡してもらったプリントの内容は一応理解できた。 ただ、下式がどのようにして導かれるのか、説明してほしい。

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

2． 平衡定数の定義では、物質量(圧力、濃度、分子数など)を基準値で除した値を用いなければならないが、その理由がいまひとつはっきりと飲み込めていない。

回答内容

一回生

1． 基本的な関数の微分に一通り慣れれば、工夫すれば微分が簡単にできる関数グループに出会う。質問の関数は「対数をとってから微分」すれば、簡単に微分できる関数の一つである。

$$y = sin\, x^{cos\, x} \quad \Rightarrow \quad ln\, y = cos\, x \cdot ln\, sin\, x \qquad (1)$$

式(1)の両辺を $x$ で微分すると、式(2)が得られる。

$$\frac{d\, ln\, y}{dy} = \frac{1}{y}\cdot\frac{dy}{dx} = -sin\, x \cdot ln\, sin\, x + cos\, x \qquad (2)$$

ここまで話した時、学生は分かりました、と言ったので、式(2)以降の誘導は学生に任せた。

もちろん、微分可能などんな関数でも、微分の定義に基づき、導関数を求めることができるので、少し意地悪な設問であれば、問題の関数の一次導関数を、「微分の定義に基づき求めよ」、とすることになる。 それには式(3)の計算結果を求めなければならないが、

$$f(x) = sin\, x^{cos\, x} \quad \Rightarrow \quad \frac{df(x)}{dx} = \lim_{h \to 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \qquad (3)$$

この計算は、微分が本当によくわかっているかを試すもので、微分の良い演習になる、と補足した。

2. 数年前にも同様の質問があった。 私の理解(物理化学分野)では、o は order of magnitude、つまり大きさのオーダー(次数)の意味で使われている。 従って、$\mathrm{o}(x^2)$は、微小量$x$について$x^2$のオーダーの項を表す。

ところが数学では、$\mathrm{o}(x^2)$は$x^3$以下の微小量を表すことになっている(後述)。 このような違いから、テーラー展開を$x$の何次の項まで求めるかでは、答えが異なる。

実際学生の疑問は、数学の教科書の問題で、与えられた関数の近似式を$\mathrm{o}(x^3)$を用いて表せ、という一連の問題の解答が、1題だけ$\mathrm{o}(x^4)$を用いて解答してあったことが原因で、$\mathrm{o}(x^3)$の意味がわからなくなったようだ。 このような説明の後、少なくとも設問と解答には整合性はなく、教科書のミスプリではないか、と回答した。

学生への回答はそこまでだが、以下に考えたことと、後で記号について少し調べてみたことを参考のために記しておく。

少なくとも関数のべき乗展開に関する限り、数学の定義は使い勝手が悪い。

数学では、例えば三角関数の近似式を式(4)、(4′)のように表わさなければならないが、

$$\begin{aligned} sin\, x &= x - \frac{1}{3}x^3 + \mathrm{o}(x^3) \\ cos\, x &= 1 - \frac{1}{2}x^2 + \mathrm{o}(x^2) \end{aligned} \qquad (4) \qquad\qquad \begin{aligned} sin\, x &= x + \mathrm{o}(x^1) \\ cos\, x &= 1 + \mathrm{o}(x^0) \end{aligned} \qquad (4')$$

order of magnitude の考えでは、式(5)、(5′)のように書き、無視した項が何次の項かがわかる形になっていて、合理的で、誤解を招くこともない。

$$\begin{aligned} sin\, x &= x - \frac{1}{3}x^3 + \mathrm{o}(x^5) \\ cos\, x &= 1 - \frac{1}{2}x^2 + \mathrm{o}(x^4) \end{aligned} \qquad (5) \qquad\qquad \begin{aligned} sin\, x &= x + \mathrm{o}(x^3) \\ cos\, x &= 1 + \mathrm{o}(x^2) \end{aligned} \qquad (5')$$

そこで、これ等の記号について少し調べてみた。

まず、日本の解析学の原典とも言われる、高木貞治の「解析概論」を見た。記号には o と O があり、それぞれの用い方について説明があるが、o については、数学の教科書の一部で用いられているものと全く同じであった。

ある数学の教科書では、o は「ランダウ」の記号で、「スモールオー」と読み、その意味と演算について説明があるが、数学では何故そのように定義するか、またそれがどのように便利に用いられるのか、それらの説明を見つけることは出来なかった。

そこで、かの天才物理学者ランダウがどのような観点から、微小量を表す記号oを用いたのか、不思議に思い、手持ちの著書、統計物理学上・下、および Quantum Mechanics－Non-relativistic Theory を隅々まで調べたが、前者で1か所、デバイ函数の近似式で

$$D(x)=\frac{\pi^4}{5x^3}-3e^{-x}\left\{1+O\left(\frac{1}{x}\right)\right\}$$

として使われているのを見出せただけだった。 記号は$O$であるが、意味するところは order of magnitude で、直感的に極めて受け入れやすい定義になっていた。 天才の意図は未だ見えない。

二回生

1．質問の式を式に沿って説明し、大切な点は、(i)ある熱力学量（質問では $H$)を、何と何の熱力学変数の関数として表わすか、このとき、共役な熱力学量はお互いに入れ替えて変数にできることに留意する：(ii)経路の指定（何を一定にする偏微分か）を間違えない： (iii)何についての偏導関数か（(質問では $T$)。 大切なのは、対象の熱力学量の独立変数（質問では $S$、$P$)とは無関係に変数を選ぶことができる、で、後は慣れるためにはある程度数をこなすことではないか、と回答。

2．平衡定数$K$は、熱力学量との対応を考えると、$ln\,K$ で現れることが通常で、$K$ に次元を付すと、その対数は計算できないので、$ln\,K$ を含む式は破綻してしまう。 したがって対数や指数の引数は無次元量になる、またはなるように工夫しなければならない。 そのため、圧力、濃度、粒子数等々、平衡定数に用いられる量は、すべて対応する単位1の基準量で除すことになっている。 すべて単位は1であるから数値が変わるわけではない。 今はそこまでの理解で十分だが、実際には基準のとり方、基準量の定め方は極めて重要な問題である、と回答。