1 見た目より恐ろしい問題です。

(a)

普通にガウス積分を計算します。

$$Z_c = \frac{1}{2\pi\hbar}^2 \int dp_1 \int dp_2 \int dx_1 \int dx_2 exp(-\beta \frac{1}{2m}(p_1^2+p_2^2) + \frac{m\Omega^2}{2}[x_1^2+(x_1-x_2)^2]$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}\frac{2m\pi}{\beta}\frac{2\pi}{m\Omega^2}\frac{2\pi}{m\Omega^2}}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\frac{2m\pi}{\beta}\frac{2\pi}{m\Omega^2}$$

(b) ハミルトニアンのポテンシャルの箇所を対角化します。

$$x_1^2 + (x_1-x_2)^2$$

$$= \mathbf{x}^\dagger \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix} \mathbf{x}$$

対角化すると

$$\mathbf{x}^\dagger \begin{bmatrix} \frac{2}{5+\sqrt{5}} & -\frac{1}{\sqrt{5}} \\ \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{2}{5+\sqrt{5}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{3+\sqrt{5}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{3-\sqrt{5}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{2}{5+\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} \\ -\frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{2}{5+\sqrt{5}} \end{bmatrix} \mathbf{x}$$

ここでもとめた固有値は角振動数の 2 乗なので、これらのルートをとればよく、というわけで、固有角振動数は

$$\omega_1 = \frac{\sqrt{5}+1}{2}\Omega$$

$$\omega_2 = \frac{\sqrt{5}-1}{2}\Omega$$

(c) 量子力学の調和振動子と照らしあわせます。量子力学では $H(x,p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\Omega^2 x^2$ のハミルトニアンのエネル ギー固有値は $E_n = \hbar\Omega(n+\frac{1}{2})$ で与えられますで、このハミルトニアンは (b) で求めた 2 つの固有角振動数をもつ独立な 2 つの調和振動子のものとみなせるため、

$$Z_q = \sum_{i,j=1} exp(-\beta\hbar(\omega_1 i + \omega_2 j + \frac{\omega}{2} + \frac{\omega_2}{2}))$$

$$= \sum_{i,j=1} exp(-\beta\hbar\frac{\sqrt{5}-1}{2}\Omega(i+\frac{1}{2})) \sum_{i,j=1} exp(-\beta\hbar\frac{\sqrt{5}+1}{2}\Omega(i+\frac{1}{2}))$$

$$= \frac{exp(-\beta\hbar\frac{\Omega}{2})}{1-\exp(\beta\hbar\frac{\sqrt{5}-1}{2}\Omega)}\frac{exp(-\beta\hbar\frac{\Omega}{2})}{1-\exp(\beta\hbar\frac{\sqrt{5}+1}{2}\Omega)}$$

(d) $\beta\hbar\Omega << 1$ において $\exp(\beta\hbar\Omega) \simeq 1$ で $1-\exp(\beta\hbar\Omega) \simeq \beta\hbar\Omega$ これを、(c) の答えに入れると (a) と一致する。

2, 基本は教科書 p85 から p89。希薄溶液はグランドカノニカルをつくるときに溶質に化学ポテンシャルの $exp(\beta\mu_A)$ が十分小さいとするのがポイント！

(a) 熱力学におけるギブスデュエムの式 N_i を粒子数として

$$\sum_i N_i d\mu_i$$

より

$$N_A\frac{\partial\mu_A}{\partial x}+N_B\frac{\partial\mu_B}{\partial x}$$

となり、これと、

$$\mu_A=k_bT\ln x+\mu_{A_0}$$

から $x\simeq\frac{N_A}{N_B}$ を使い、

$$\mu_B=\mu_{B_0}-xk_bT$$

となる。

(b) 教科書 p90 参照左の容器に純粋な溶媒、右に溶液が入っていてその２つが半透膜てつながっている普通の浸透圧の問題を考える B がついてるのは溶媒についての量、A は溶質についての量ですあと、$x\simeq\frac{N_A}{N_B}$ を使います。あと、ここの議論では N は全部粒子数です。

$$\mu_B(T,P,0)=\mu_B(T,P+\Pi,x)$$

$\mu_B=\mu_{B_0}-xk_bT$ を代入する。

$$\mu_B(T,P+\Pi)-\mu_B(T,P)=xk_bT$$

浸透圧 Π がそれほど大きくないと仮定。

$$\frac{\partial\Pi}{\partial P,\mu_{B_0}}=xk_bT$$

熱力学のギブス自由エネルギーの式 $dG_B=-S_BdT+V_bdP+\mu_{B_0}dN_B$ と $G_B=N_B\mu_{B_0}$ から

$$d\mu_B=-\frac{S_B}{N_B}dT+\frac{V_B}{N_B}dP \tag{0.1}$$

より $\dfrac{\partial\mu_{B_0}}{\partial P}=\dfrac{V_B}{N_B}$ となるため

$$\Pi=\frac{xk_bT}{\frac{V_B}{N_B}}$$

で、$V_B=V$,$k_bxN_B=k_bN_A=hnR$

$$\Pi=\frac{nRT}{V}$$

(c) 溶液の高さの差の分の圧力と浸透圧がつりあうようにするだけです。$\Pi_1\cdots$ 1 の浸透圧 $\Pi_2\cdots$ ２側からの浸透圧

$$(h_2-h_1)g\rho=\Pi_1-\Pi_2$$

$$(h_2 - h_1)g\rho = \frac{n_1RT}{V_1} - \frac{n_2RT}{V_2}$$

$$(2h_0 - 2h_1)g\rho = \frac{n_1RT}{h_1S} - \frac{n_2RT}{(2h_0 - h_1)S}$$

$$\frac{g(2h_0 - 2h_1)(2h_0 - h_1)S\rho h_1}{RT} = (2h_0 - h_1)n_1 - n_2h_1$$

で、$\dfrac{\rho g S h_0^2}{RT} << 1$ では左辺¡¡1 より

$$h_1 = \frac{2h_0n_2}{n_1 + n_2}$$

$$h_2 = \frac{2h_0n_1}{n_1 + n_2}$$

$\dfrac{\rho g S h_0^2}{RT} >> 1$ では右辺が無視できるので

$$h_0 = h_1 = h_2$$

参考文献