<준-정적 과정(Quasi-static process)- 에너지의 fluctuation으로부터 계가 한 일 구하기> → 교과서 3-2번 문제! 이 문제를 풀기전에 다음 주제들을 알면 해답지를 이해하기가 그나마 쉬움

- 준-정적 과정이란? fluctuation을 주는 주기가 equilibrium으로 돌아가는 시간에 비해 길 때 •

system의 크기변수가 $x_1, \cdots, x_n$의 값을 가질 때, 유한한 양자 상태 r에서 system의 에너지는 다음과 같은 값을 갖는다.

$$E_r = E_r(x_1, \cdots, x_n)$$

크기변수가 각각의 a에 대하여 $x_a \to x_a + dx_a$ 만큼씩 변하면 총 에너지의 변화는 다음과 같다.(total differential)

$$dE_r = \sum_{a=1}^{n} \frac{\partial E_r}{\partial x_a} dx_a$$

열역학 제 1법칙

$$dE = đQ - đW$$

에서 $đQ = 0$ 이므로, 계가 한 일은 다음과 같다.

$$đW_r = -dE_r = \sum_{a=1}^{n} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x_a} \right) dx_a = \sum_{a=1}^{n} X_{a,r} dx_a, \quad \text{where } X_{a,r} \equiv -\frac{\partial E_r}{\partial x_a}$$

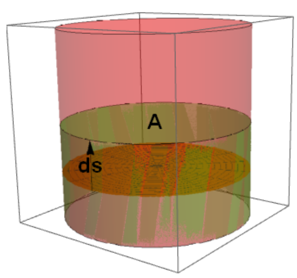
note that

$$\int F(x)dx = E(x), \quad F(x) = \frac{dE}{dx}$$

위의 note에서 만약 x_a가 거리를 나타내는 크기변수라면 X_a 는 힘을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 계의 크기변수가 quasi-static하게 변하면 일반화한 힘 $X_{a,r}$ 은 언제나 well define 된 평균값을 가진다. 일반화한 힘에 대해서 모든 가능한 양자 상태 r에 대한 평균값을 $< X_a >$ 로 적는다면, 계가 평균적으로 한 일은 다음과 같다.

$$đW = \sum_{a=1}^{n} < X_a > dx_a, \quad \text{where } < X_a > \equiv \left\langle -\frac{\partial E_r}{\partial x_a} \right\rangle$$

간단한 예로, 다음의 실린더를 보자. 피스톤이 움직이기 전, 이 실린더는 원래 V의 부피를 가지고 있었다. 지금 이 실린더 계는 어떤 양자 상태 r에 있고, 넓이 A 인 피스톤에 압력 p_r 을 작용하고 있다.



계가 피스톤에 작용하는 힘은 $p_r A$이고 실린더 바닥에서 피스톤까지의 거리는 s, 즉, 계의 현재 부피는

$V = As$이다. 계가 팽창해서 거리 s가 ds 만큼 변하면 계는 이 양자 상태 r에 그대로 남아있고,

$$đW_r = (p_r A)ds = p_r(Ads) = p_r dV$$

의 일을 한다. $đW_r = -dE_r$ 에서

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V}$$

앞에서의 논의에 따라 p_r (압력) 은 크기변수 V (부피)에 대응하는 '일반화 된 힘'이다.

• 크기변수에 대한 상대밀도의 의존성 •

한 개 이상의 크기변수가 변할 때 역학적인 상호작용에 대해서 알아보자($đQ = 0$). 간단하게 하기 위해 단 하나의 크기변수 x 만 자유롭게 변할 수 있다고 가정하자. 일반적으로 에너지가 E 에서 $E + \delta E$ 사이에 놓여있는 총 상태의 수 Ω 는 x와 E에 대한 함수로 나타낼 수 있다. 이렇게 $\longrightarrow \Omega(E, x)$

x가 dx 만큼 변할 때 특정 양자 상태 r 의 에너지 $E_r(x)$는 다음과 같이 변한다. (어디선가 보았을 것이다.)

$$\left(\frac{\partial E_r}{\partial x}\right) dx$$

이제 새로운 상태 수를 정의하자. x가 dx만큼 변하는 동안 에너지가 E보다 작은 상태에서 E보다 큰 상태로 넘어간 경우의 총 수를 $\sigma(E, x)$라고 할 것이다.(이 부분은 Reif책 3.8절의 내용임)

이러한 상태들의 수는 단위 에너지당 상태 수 $(\Omega/\delta E)$ 에 에너지 범위 $((\partial E_r/\partial x)dx)$ 의 평균을 곱한 값

$$\sigma(E, x) = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial x} \right\rangle dx$$

으로 주어진다. (더 자세한 설명은 Reif책 3.8절 112쪽에 있음) 또는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sigma(E, x) = -\frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \langle X \rangle dx$$

Consider the total number of microstates between E and $E + \delta E$. When the external parameter changes from x to $x + dx$, the number of states in this energy range changes by $(\partial \Omega/\partial x)dx$. This change is due to the difference between the number of states which 'enter' the range bacause their energy is changed from a value less than E to one greater than E and the number which 'leave' because their energt is changed from a value less than $E + \delta E$ to one greater than $E + \delta E$. In symbols,

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx = \sigma(E) - \sigma(E + \delta E) \simeq -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \delta E$$

$$= (-\frac{\partial}{\partial E})(-\frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \langle X \rangle dx) \delta E$$

따라서,

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = \frac{\partial(\Omega\langle X\rangle)}{\partial E}$$
$$= \langle X\rangle\frac{\partial\Omega}{\partial E} + \Omega\frac{\partial\langle X\rangle}{\partial E}$$

Ω로 양변을 나누면,

$$\frac{1}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial x} = \frac{\langle X\rangle}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial E} + \frac{\partial\langle X\rangle}{\partial E}$$

is equivalent to

$$\frac{\partial ln\Omega}{\partial x} = \frac{\partial ln\Omega}{\partial E}\langle X\rangle + \frac{\partial\langle X\rangle}{\partial E}$$

오른쪽 첫번째 항이 두번째 항에 비해서 아주 크기 때문에 ($\Omega \propto E^f$) 다음과 같이 어림할 수 있다.

$$\frac{\partial ln\Omega}{\partial x} \simeq \frac{\partial ln\Omega}{\partial E}\langle X\rangle = \beta\langle X\rangle$$

즉, 임의의 크기변수 x_a에 대해서

$$\langle X_a\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial ln\Omega}{\partial x_a}$$

• 열역학적 양의 통계적인 계산 •

드디어 절대온도와 일반화한 힘의 평균 사이의 관계를 정의할 수 있게 되었다. 일반화한 힘과 크기변수 절대온도를 연결하는 관계식을 '상태방정식'이라고 부른다. 크기변수 중 하나인 부피 (V)를 예로 들면,

$$\langle p\rangle = k_BT\,\frac{\partial ln\Omega}{\partial V}$$

은 평균 압력을 나타낸다.

이제 3-2번 문제를 보자.

• N_A개의 입자와 N_B개의 다른 입자들이 부피가 V인 그릇 속에 상호작용 없이 갇혀있다.($N = N_A + N_B$)

(가) $\Omega(E, \delta E)$를 구하는 것을 어렵지 않다.

$$\Omega = \left\{\left(\frac{1}{h^3}\right)^{N_A}\int d^3x_A^1 d^3x_A^2\cdots d^3x_A^{N_A} d^3p_A^1 d^3p_A^2\cdots d^3p_A^{N_A}\right\}\left\{\left(\frac{1}{h^3}\right)^{N_B}\int d^3x_B^1 d^3x_B^2\cdots d^3x_B^{N_B} d^3p_B^1 d^3p_B^2\cdots d^3p_B^{N_B}\right\}$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right)^{(N_A+N_B)}\int d^3p_A^1 d^3p_A^2\cdots d^3p_A^{N_A}\int d^3p_B^1 d^3p_B^2\cdots d^3p_B^{N_B}$$

운동량 적분 한 조각의 크기는

$$\int_E^{E+\delta E} d^3p = \int_{\phi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{2\pi}\int_E^{E+\delta E} p^2\sin\theta dpd\theta d\phi = 4\pi\int_E^{E+\delta E} p^2dp$$

p를 $\sqrt{2mE}$로 치환하면

$$= 4\pi \int_E^{E+\delta E} (2mE)^{1/2} m dE = 2\pi(2m)^{3/2} \left[\frac{2}{3}E^{3/2}\right]_E^{E+\delta E}$$

Taylor series에 의하면

$$(E+\delta E)^{3/2} \simeq E^{3/2} + \frac{3}{2}E^{1/2}\delta E$$

따라서, 적분값은 다음과 같다.

$$\int_E^{E+\delta E} d^3p = \frac{2\pi}{E}(2mE)^{3/2}\delta E$$

즉,

$$\left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int d^3p_A^1 d^3p_A^2 \cdots d^3p_A^{N_A} \int d^3p_B^1 d^3p_B^2 \cdots d^3p_B^{N_B} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \left(\frac{2\pi}{E}(2m_A E)^{3/2}\delta E\right)^{N_A} \left(\frac{2\pi}{E}(2m_B E)^{3/2}\delta E\right)^{N_B}$$

$$= \left(\frac{4\pi V}{h^3}(2E)^{1/2}\delta E\right)^N ({m_A}^{N_A})({m_B}^{N_B})$$

$$\text{therefore, } \Omega(E,\delta E) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}(2E)^{1/2}\delta E\right)^N ({m_A}^{N_A})({m_B}^{N_B})$$

(나) 계의 평균 압력은 부피에 대응되는 일반화한 힘이다.

$$\langle p \rangle = k_B T \frac{\partial ln\Omega}{\partial V} = k_B T \frac{N}{V}$$

따라서 상태방정식은

$$\langle p \rangle V = N k_B T$$

이고, 이때

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} = \frac{N}{2E}$$

에서

$$E = \frac{N}{2} k_B T$$