1장 문제 풀이

(1-1) 두 개의 주사위를 하나씩 던지는 놀이를 할 때,

(가) 나온 값들이 서로 다를 확률을 구하여라.

(나) 나온 값들의 합이 10이 될 확률을 구하여라.

풀이)

주사위의 눈이 6개이므로 두 개의 주사위를 던져서 나오는 총 경우의 수는 $6 \times 6 = 36$이다.

(가) 그 중에서 서로 다른 눈이 나오는 경우의 수는

$$5 \times 6 = 30$$

이므로, 서로 다른 눈이 나올 확률은 다음과 같다.

$$\frac{30}{36} = \frac{5}{6}$$

(나) 나온 눈의 값들의 합이 10이 되는 경우는

$$(4,6),(5,5),(6,4)$$

뿐이므로, 그 확률은 다음과 같다.

$$\frac{3}{36} = \frac{1}{12}$$

(1-2) 조커가 없는 카드놀이에서 "번호순(straights)"와 "같은 그림(flushes)"이 나올 확률을 다음의 각 경우에 대해서 구하여라.

(가) 각 놀이꾼들이 3 장의 카드를 받을 때.

(나) 각 놀이꾼들이 4 장의 카드를 받을 때.

(다) 각 놀이꾼들이 5 장의 카드를 받을 때.

풀이) 52개의 카드에서 3장, 4장, 5장을 뽑는 경우의 수는 각각 다음과 같다.

$$_{52}C_3 = \frac{52!}{3!49!} = 22100, \quad _{52}C_4 = \frac{52!}{4!48!} = 270725, \quad _{52}C_5 = \frac{52!}{5!47!} = 2598960$$

(가) 3장이 번호순대로 나오는 경우는 $(A,2,3),(2,3,4),\cdots(J,Q,K),(Q,K,A)$등 12가지이며, 각각의 번호에 해당하는 카드가 4개씩 있으므로 결국 번호순대로 나오는 총 경우의 수는 $4^3 \times 12 = 768$이다. 따라서 번호순대로 나올 확률은

$$\frac{768}{22100} = 0.03475\cdots$$

이다.

한편 같은 그림의 카드 13개 중에서 3장을 뽑는 경우의 수는

$$_{13}C_3 = \frac{13!}{3!10!} = 286$$

이며, 4 종류의 그림이 있으므로 같은 그림이 나오는 경우의 수는 $4 \times 286 = 1144$이다. 따라서 그 확률은 다음과 같다.

$$\frac{1144}{22100} = 0.05176\cdots$$

(나) 4장이 번호순대로 나오는 경우는 $(A,2,3,4),(2,3,4,5),\cdots(J,Q,K,A)$ 등 11가지이며, 각각의 번호에 해당하는 카드가 4개씩 있으므로 결국 번호순대로 나오는 총 경우의 수는 $4^4 \times 11 = 2816$이다. 따라서 번호순대로 나올 확률은 다음과 같다.

$$\frac{2816}{270725} = 0.01040\cdots$$

한편 같은 그림의 카드 13개 중에서 4장을 뽑는 경우의 수는

$$_{13}C_4 = \frac{13!}{4!9!} = 715$$

이며, 4 종류의 그림이 있으므로 같은 그림이 나오는 경우의 수는 $4 \times 715 = 2860$이다. 따라서 그 확률은 다음과 같다.

$$\frac{2860}{270725} = 0.01056\cdots$$

(나) 5장이 번호순대로 나오는 경우는 $(A,2,3,4,5),(2,3,4,5,6),\cdots(10,J,Q,K,A)$ 등 10가지이며, 각각의 번호에 해당하는 카드가 4개씩 있으므로 결국 번호순대로 나오는 총 경우의 수는 $4^5 \times 10 = 10240$이다. 따라서 번호순대로 나올 확률은 다음과 같다.

$$\frac{10240}{2598960} = 0.003546\cdots$$

한편 같은 그림의 카드 13개 중에서 5장을 뽑는 경우의 수는

$$_{13}C_5 = \frac{13!}{5!8!} = 1287$$

이며, 4 종류의 그림이 있으므로 같은 그림이 나오는 경우의 수는 $4 \times 1287 = 5148$이다. 따라서 그 확률은 다음과 같다.

$$\frac{5148}{2598960} = 0.001980\cdots$$

(1-3) 5개의 분자로 구성된 계가 있다. 몇 개 분자가 들뜨는 경우가 가장 가능한 상태이며, 그 확률은 얼마인가?

(가) 각 분자가 들뜬상태에 있을 확률이 10^{-1}**일 때**

(나) 각 분자가 들뜬상태에 있을 확률이 10^{-10}**일 때**

풀이)

분자가 들뜰 확률을 p, 들뜨지 않을 확률을 q라면 $p+q=1$이며, N개의 분자중 n개가 들뜰 확률은 이항분포

$$P(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\ p^n q^{N-n}$$

로 주어진다.

(가) $p=10^{-1}$이므로 모든 상태의 확률은 다음과 같다.

$$P(0,5)=\frac{5!}{0!5!}\ \left(\frac{1}{10}\right)^0\left(\frac{9}{10}\right)^5=1\times1\times\left(\frac{9}{10}\right)^5=0.59049$$

$$P(1,4)=\frac{5!}{1!4!}\ \left(\frac{1}{10}\right)^1\left(\frac{9}{10}\right)^4=5\times\left(\frac{1}{10}\right)^1\times\left(\frac{9}{10}\right)^4=0.32805$$

$$P(2,3)=\frac{5!}{2!3!}\ \left(\frac{1}{10}\right)^2\left(\frac{9}{10}\right)^3=10\times\left(\frac{1}{10}\right)^2\times\left(\frac{9}{10}\right)^3=0.0729$$

$$P(3,1)=\frac{5!}{3!2!}\ \left(\frac{1}{10}\right)^3\left(\frac{9}{10}\right)^2=10\times\left(\frac{1}{10}\right)^3\times\left(\frac{9}{10}\right)^2=0.0081$$

$$P(4,1)=\frac{5!}{4!1!}\ \left(\frac{1}{10}\right)^4\left(\frac{9}{10}\right)^1=5\times\left(\frac{1}{10}\right)^4\times\left(\frac{9}{10}\right)^1=0.00045$$

$$P(5,0)=\frac{5!}{5!0!}\ \left(\frac{1}{10}\right)^5\left(\frac{9}{10}\right)^0=1\times\left(\frac{1}{10}\right)^5\times\left(\frac{9}{10}\right)^0=0.00001$$

따라서 모든 분자들이 들뜨지 않는 경우가 가장 가능한 상태이며, 그 확률은 0.59049이다.

(가) $p=10^{-10}$이므로 모든 상태의 확률은 다음과 같다.

$$P(0,5)=\frac{5!}{0!5!}\ (10^{-10})^0\,(1-10^{-10})^5=1\times1\times\left(\frac{1}{10^{50}}\right)(10^{10}-1)^5\approx1$$

$$P(1,4)=\frac{5!}{1!4!}\ (10^{-10})^1\,(1-10^{-10})^4=5\times\left(\frac{1}{10}\right)\times\left(\frac{1}{10^{40}}\right)(10^{10}-1)^4\approx5\times10^{-10}$$

$$P(2,3)=\frac{5!}{2!3!}\ (10^{-10})^2\,(1-10^{-10})^3=10\times\left(\frac{1}{10^{20}}\right)\times\left(\frac{1}{10^{30}}\right)(10^{10}-1)^3\approx1\times10^{-19}$$

$$P(3,2)=\frac{5!}{3!2!}\ (10^{-10})^3\,(1-10^{-10})^2=10\times\left(\frac{1}{10^{30}}\right)\times\left(\frac{1}{10^{20}}\right)(10^{10}-1)^2\approx1\times10^{-29}$$

$$P(4,1)=\frac{5!}{4!1!}\ (10^{-10})^4\,(1-10^{-10})^1=5\times\left(\frac{1}{10^{40}}\right)\times\left(\frac{1}{10^{10}}\right)(10^{10}-1)^1\approx 5\times 10^{-40}$$

$$P(5,0)=\frac{5!}{5!0!}\ (10^{-10})^5\,(1-10^{-10})^0=1\times\left(\frac{1}{10^{50}}\right)\times(10^{10}-1)^0\approx 1\times 10^{-50}$$

따라서 (가)의 경우와 마찬가지로 모든 분자들이 들뜨지 않는 경우가 가장 가능한 상태이지만 그 확률은 사실상 1이다.

(1-4) 2차원 공간에서 움직이는 사람이, 오른 쪽으로 움직일 확률은 p, 위쪽으로 움직일 확률은 q이다. 두 방향을 제외한 왼쪽이나 아래쪽으로 움직일 확률이 0이라면 이 사람은 한번 지나간 길을 다시 지나가지 않는 "제길 비켜걷기"를 하는 셈이다.

(a) $p=1/2$일 때, 5 걸음 후에 있을 곳의 위치 좌표들과 각 곳의 확률을 구하여라.

(b) $p=1/4$일 때, 5 걸음 후에 있을 곳의 위치 좌표들과 각 곳의 확률을 구하고, 확률분포를 그림으로 나타내어라.

풀이)

위와 같은 제길 비켜걷기에서 $p+q=1$이므로, 비록 2차원 공간이지만 결국 1차원 막걷기와 마찬가지이다. 따라서 제길 비켜걷기로 5걸음 걸은 후에 도달할 수 있는 곳은 $(5,0),(4,1),(3,2),(2,3),(1,4),(5,0)$ 등 6 곳뿐이며, 그 확률은 다음과 같다.

$$P(5,0)=\binom{5}{5}p^5q^0 \qquad P(4,1)=\binom{5}{4}p^4q^1 \qquad P(3,2)=\binom{5}{3}p^3q^2$$

$$P(2,3)=\binom{5}{2}p^2q^3 \qquad P(1,4)=\binom{5}{1}p^1q^4 \qquad P(0,5)=\binom{5}{0}p^0q^5$$

(가) $p=1/2$이면, 5걸음 후에 가능한 6 곳에 도달할 확률은 다음과 같다.

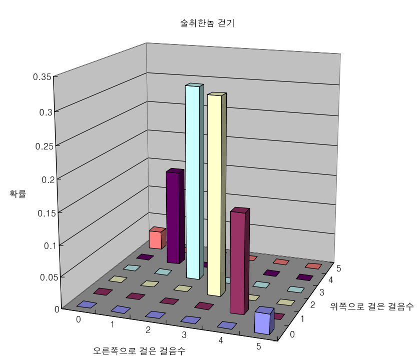
$$P(5,0)=\binom{5}{5}p^5q^0=(\frac{1}{2})^5=\frac{1}{32}$$

$$P(4,1)=\binom{5}{4}p^4q^1=5(\frac{1}{2})^5=\frac{5}{32}$$

$$P(3,2)=\binom{5}{3}p^3q^2=10(\frac{1}{2})^5=\frac{10}{32}$$

$$P(2,3)=\binom{5}{2}p^2q^3=10(\frac{1}{2})^5=\frac{10}{32}$$

$$P(1,4)=\binom{5}{1}p^1q^4=5(\frac{1}{2})^5=\frac{5}{32}$$



$$P(0,5)=\binom{5}{0}p^0q^5=(\frac{1}{2})^5=\frac{1}{32}$$

따라서 $(3,2)$와 $(2,3)$에 있을 확률이 가장 크며, 확률분포의 그림은 위와 같다.

(나) $p=1/4$이면, 5걸음 후에 가능한 6 곳에 도달할 확률은 다음과 같다.

$$P(5,0)=\binom{5}{5}p^5q^0=(\frac{1}{4})^5=\frac{1}{1024}$$

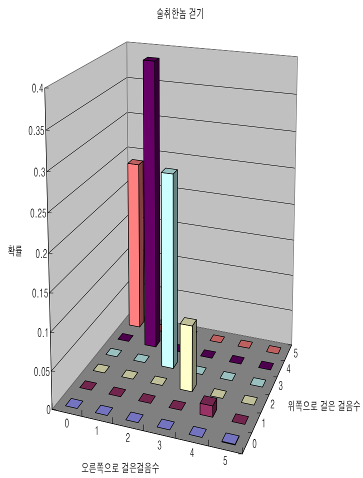
$$P(4,1)=\binom{5}{4}p^4q^1=5(\frac{1}{4})^4(\frac{3}{4})=\frac{15}{1024}$$

$$P(3,2)=\binom{5}{3}p^3q^2=10(\frac{1}{4})^3(\frac{3}{4})^2=\frac{90}{1024}$$

$$P(2,3)=\binom{5}{2}p^2q^3=10(\frac{1}{4})^2(\frac{3}{4})^3=\frac{270}{1024}$$

$$P(1,4)=\binom{5}{1}p^1q^4=5(\frac{1}{4})(\frac{3}{4})^4=\frac{405}{1024}$$

$$P(0,5)=\binom{5}{0}p^0q^5=(\frac{3}{4})=\frac{243}{1024}$$



따라서 $(2,3)$에 있을 확률이 가장 크며, 확률분포의 그림은 위와 같다.

(1-5) 1차원 막걷기 모형에서, 오른 쪽 걸음 수를 n_1, 왼쪽 걸음 수를 n_2라 할 때 알짜 걸음 수 $m=n_1-n_2$의 평균들 ; $\langle m\rangle$, $\langle m^2\rangle$, $\langle m^3\rangle$, $\langle m^4\rangle$을 각각 구하고, $p=q=1$일 때 $\langle m^{2n+1}\rangle$, $\langle m^{2n}\rangle$의 특성을 설명하여라. 단 n은 정수이다.

풀이)

$$\langle n_1^k\rangle=\left(p\frac{d}{dp}\right)^k(p+q)^N \ , \qquad \langle n_2^k\rangle=\left(q\frac{d}{dq}\right)^k(p+q)^N$$

에서, 오른 쪽 걸음수의 평균들은

$$\begin{aligned}
\langle n_1\rangle &= pN \\
\langle n_1^2\rangle &= p^2N(N-1)+pN \\
\langle n_1^3\rangle &= p^3N(N-1)(N-2)+3p^2N(N-1)+pN \\
\langle n_1^4\rangle &= p^4N(N-1)(N-2)(N-3)+6p^3N(N-1)(N-2)+7p^2N(N-1)+pN
\end{aligned}$$

이며, 왼쪽 걸음수의 평균들은 위 식에서 p를 q로 놓으면 된다.

따라서 위의 결과들을 넣어서 정리하면, 알짜 걸음수의 평균들을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\langle m\rangle=\langle n_1-n_2\rangle=\langle n_1\rangle-\langle n_2\rangle=(p-q)N$$

$$\begin{aligned}\langle m^2\rangle &= \langle(n_1-n_2)^2\rangle=\langle n_1^2\rangle-2\langle n_1\rangle\langle n_2\rangle+\langle n_2^2\rangle \qquad \because \langle n_1 n_2\rangle=\langle n_1\rangle\langle n_2\rangle \\ &= (p^2+q^2)N(N-1)+(p+q)N-2pqN^2 \\ &= (p-q)^2N^2+2pqN \\ &\approx (p-q)^2N^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle m^3\rangle &= \langle(n_1-n_2)^3\rangle=\langle n_1^3\rangle-3\langle n_1^2\rangle\langle n_2\rangle+3\langle n_1\rangle\langle n_2^2\rangle-\langle n\rangle \\ &= p^3N(N-1)(N-2)+3p^2N(N-1)+pN \\ &\quad - q^3N(N-1)(N-2)-3q^2N(N-1)-qN \\ &\quad - 3[p^2N(N-1)+pN]qN+3[q^2N(N-1)+qN]pN \\ &= (p-q)N[(p-q)^2N^2-2pq] \\ &\approx (p-q)^3N^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle m^4\rangle &= \langle(n_1-n_2)^4\rangle=\langle n_1^4\rangle-4\langle n_1^3\rangle\langle n_2\rangle+6\langle n_1^2\rangle\langle n_2^2\rangle-4\langle n_1\rangle\langle n_2^3\rangle+\langle n_2^4\rangle \\ &= (p-q)^4N^4+(10pq-16p^2q^2)N^3+O(N^2) \\ &\approx (p-q)^4N^4\end{aligned}$$

여기서 더 이상 계산할 필요도 없이 매우 큰 N에 대해서 $\langle m^k\rangle\approx(p-q)^kN^k$ 이지만, 홀수 모먼트인 경우에는 $\langle m^{2k+1}\rangle=(p-q)Nf(p,q,N)$이 되어 항상 $\langle m^{2k+1}\rangle=0$이 되고, 짝수 모먼트인 경우에는 $\langle m^{2k}\rangle\approx O(N^{2k-1})$이 됨을 추측할 수 있다.

(1-6) 1차원에서 막 걷는 두 사람이 있다. 원점에서 동시에 출발한 두 사람이 N 걸음 후에 다시 만날 확률을 구하여라.

풀이)

총 걸음 수(N)중 오른 쪽 걸음 수가 n이면 막걷는 사람의 알짜 걸음 수는 $m=2n-N$ 이며, 오른 쪽으로 n 걸음 걸었을 때 알짜 걸음 수가 m일 확률은 식 (1-8) 에서 다음과 같다.

$$P(m) = \frac{N!}{n!(2n-N)!} p^n q^{2N-n}$$

각 자가 오른 쪽으로 걸을 확률을 각각 $p_1(=1-q_1)$, $p_2(=1-q_2)$라면, 각 자의 알짜 걸음수가 각각 m_1, m_2일 확률은 다음과 같다.

$$P(m_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p_1^{n_1} q_1^{N-n_1}$$
$$P(m_2) = \frac{N!}{n_2!(N-n_2)!} p_2^{n_2} q_2^{N-n_2}$$

한편 각자의 걸음과는 상관없이 한 사람의 알짜 걸음수가 m_1이고 동시에 다른 사람의 알짜 걸음 수가 m_2일 결합확률은

$$P(m_1, m_2) = P(m_1)P(m_2) = \left[\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p_1^{n_1} q_1^{N-n_1}\right]\left[\frac{N!}{n_2!(N-n_2)!} p_2^{n_2} q_2^{N-n_2}\right]$$

이다. 따라서 각자가 N 걸음 걸은 후에 다시 만날 수 있는 확률은 모든 오른 쪽 걸음수에 대한 합으로서 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} P_J &= \sum_{n_1=0}^{N} \sum_{n_2=0}^{N} P(m_1, m_2) \\ &= \sum_{n_1=0}^{N}\left[\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p_1^{n_1} q_1^{N-n_1}\right] \sum_{n_2=0}^{N}\left[\frac{N!}{n_2!(N-n_2)!} p_2^{n_2} q_2^{N-n_2}\right] \end{aligned}$$

만약 두 사람의 막걸음 확률이 같으면, 즉 $p_1 = p_2 = p$, $q_1 = q_2 = q$ 이면,

$$P_J = \sum_{n=0}^{N} \left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2 p^{2n} q^{2(N-n)}$$

로 표현할 수 있고, 특히 $p = q = 1/2$이면 다음과 같이 된다.

$$P_J = \left(\frac{1}{2}\right)^{2N} \sum_{n=0}^{N} \left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2$$

예컨대, $N = 3$일 때 두 사람이 만날 수 있는 경우는

$$m = +3 : \rightarrow\rightarrow\rightarrow \quad : \quad \frac{1}{8} \times \frac{1}{8} = \frac{1}{64}$$

$$m = +1 : \rightarrow\rightarrow\leftarrow \quad : \quad \frac{3}{8} \times \frac{3}{8} = \frac{9}{64}$$

$$m = -1 : \rightarrow\leftarrow\leftarrow \quad : \quad \frac{3}{8} \times \frac{3}{8} = \frac{9}{64}$$

$$m = -3 : \leftarrow\leftarrow\leftarrow \quad : \quad \frac{1}{8} \times \frac{1}{8} = \frac{1}{64}$$

로서, 그 확률은 $20/64$이다. 이 결과는

$$P_J = \left(\frac{1}{2}\right)^6 \sum_{n=0}^{3} \left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2 = \left(\frac{1}{64}\right)[1^2 + 3^2 + 3^2 + 1^2] = \frac{20}{64}$$

로 확인할 수 있다.

다른 풀이)

두 사람이 다시 만날려면 한 사람의 알짜 걸음 수 m 만큼 다른 사람도 알짜 걸음을 거으면 된다. 이것을 한 사람에 입장에서 상대적으로 생각한다면, $2N$ 걸음에서 처음의 N 걸음에서 알짜 걸음 m을 걷고, 다음의 N 걸음에서는 반대로 알짜 걸음 $-m$을 걸으면 된다. 다시 말하면, 한 사람이 $2N$ 걸은 후에 원점으로 되돌아오는 확률을 구하면 된다.

$2N$=총 걸음 수 , $n_1=$오른 쪽 걸음 수, $n_2=$ 왼쪽 걸음 수에서, 알짜 걸음 수가 m일 확률은 식 (1-8)에서 다음과 같다.

$$P(m)=\frac{N!}{n!(2n-N)!}p^n q^{2N-n}$$

여기서 $2N=n_1+n_2$, $m=n_1-n_2$이므로,

$$P(m)=\frac{N!}{\left(\frac{2N+m}{2}\right)!\left(\frac{2N-m}{2}\right)!}p^{\frac{2N+m}{2}}q^{\frac{2N-m}{2}}$$

이 된다. 따라서 원점으로 되돌아 올 확률은 다음과 같이 된다.

$$P(0)=\frac{2N!}{(N)!(N)!}p^N q^N$$

(1-7) 추계변수 X의 모먼트가 $\langle X^n\rangle=(1/A)^n$;$A=$상수로 주어질 때, X의 확률분포를 구하여라.

풀이) 다음과 같은 특성함수를 생각해보자.

$$G(k)\equiv\langle e^{ikX}\rangle=\int e^{ikX}p(X)dX$$

피적분함수를 테일러 전개하여 적분하면,

$$
\begin{aligned}
G(k) &= \int e^{ikX} p(X)\,dX \\
&= \int \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} X^m p(X)\,dX \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \left\{ \int X^m p(X)\,dX \right\} \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \langle X^m \rangle \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \left(\frac{1}{A} \right)^m \\
&= \langle e^{ik/A} \rangle = e^{ik/A}
\end{aligned}
$$

이므로,

$$e^{ikA} = \int e^{ikX} p(X)\,dX = \int e^{ikX} \delta\left(X - \frac{1}{A} \right) dX$$

에서,

$$p(X) = \delta\left(X - \frac{1}{A} \right)$$

이 된다.

(1-8) 이항분포에서 $p \ll 1$, $n \ll N$ 이라고 가정한다.

(가) $\ln(1-p) \approx -p$를 이용하여 $(1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$임을 보여라.

(나) $\dfrac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$임을 보여라.

(다) 위 결과들로부터 $P(n) = \dfrac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$임을 보여라. 여기서 $\lambda \equiv pN$이며, 이런 분포를 포아송(Poisson)의 분포라고 부른다.

풀이)

(가) $(1-p)^{N-n}$의 값을 K로 놓고, 이 값에 $\ln n$를 취하면

$$K = (1-p)^{N-n}$$

$$\ln K = (N-n)\ln(1-p)$$

이 되고, $\ln(1-p) \approx -p$, $n \ll N$ 이기 때문에 위 식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln K \approx -pN$$

$$K \approx e^{-pN}$$

따라서 다음과 같이 된다.

$$(1-p)^{N-n} \approx e^{-pN}$$

(나) $\dfrac{N!}{(N-n)!}$ 을 다음과 같이 어림잡을 수 있다.

$$\frac{N!}{(N-n)!} = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+2)(N-n+1)(N-n)!}{(N-n)!}$$

$$= N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+2)(N-n+1)$$

$$\approx N^n$$

위 전개에서 $n \ll N$ 이므로 각 부분은 N으로 근사시킬 수 있어서 결과적으로 이 값은 결국 N^n으로 근사되어진다.

(다) 이항분포는 다음과 같이 주어진다.

$$P(n, N-n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

여기에 (가)와 (나)에서 얻은 결과를 대입하여 정리하고, $\lambda \equiv pN$ 로 치환하면,

$$P(n, N-n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-pN}$$

즉, 다음과 같이 된다.

$$P(n, \lambda) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

이 식을 포아송 분포(Poisson Distribution)라고 하며, 이러한 분포는 가능한 모든 사건의 수 N에 비해 어떤 사건이 일어나는 수 n과 사건이 일어날 확률 p가 매우 작은 경우에 이항분포의 근사로서 사용되어진다.

이때 포아송 분포의 평균 $\langle n \rangle$과 표준편차 σ 를 구하여 보자.

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}\right)$$

$$= \lambda e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} = \lambda e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = \lambda$$

이므로,

$$\sigma^2 = \langle (n-\lambda)^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[(n-\lambda)^2 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \right] = \lambda$$

즉, $\sigma = \sqrt{\lambda}$ 가 된다. 또한 λ는 이항분포에서 말하는 평균 $\langle n \rangle = pN$ 과 같기 때문에 실제로 이 분포는 평균 λ으로 정해지고, 표준편차 σ는 평균 λ에 의해서 직접적으로 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 포아송의 분포 그림은 아래와 같다.

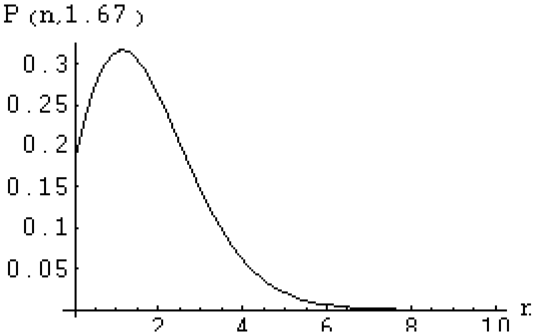


그림 3. 포아송 분포함수 $P(n,\lambda)$
$\lambda = 1.67 \quad \sigma = 1.29$

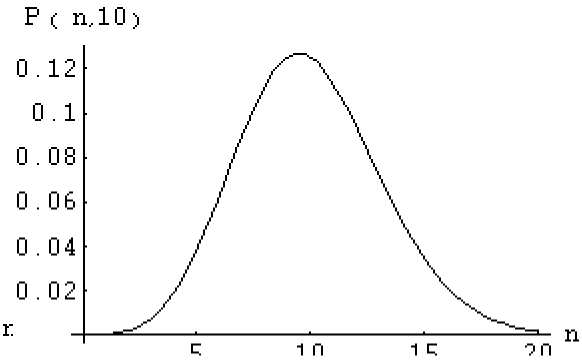


그림 4. 포아송 분포함수 $P(n,\lambda)$
$\lambda = 10 \quad \sigma = 3.16$

(1-9) 타이피스트가 600쪽을 타이핑하면서 600자의 오타가 생겼다. 그녀의 오타가 마구잡이로 생긴다고 가정하고, 포아송의 분포를 이용하여 다음의 확률을 구하여라.

(가) 한 쪽에서 한자도 틀리지 않을 확률

(나) 한 쪽에 세자이상의 오타가 생길 확률

풀이)

(가) 1쪽에 평균적으로 N개의 글자가 들어간다면, 오타가 생길 확률은

$$p = \frac{600}{600N} = N^{-1}$$

이다. 따라서 포아송분포

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

에서, $\lambda = pN = N^{-1}N = 1$ 이므로, 한 쪽에서 오타가 하나도 생기지 않을 확률은

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

이 된다.

(나) 세자 이상의 오타가 날 확률 = 1- 두자 이하의 오타가 날 확률이므로,

$$
\begin{aligned}
P(n \geq 3) &= 1 - P(n \leq 2) \\
&= 1 - P(0) - P(1) - P(2) \\
&= 1 - \frac{1}{e} - \frac{1}{1!}e^{-1} - \frac{1}{2!}e^{-1} = 1 - \frac{5}{2e}
\end{aligned}
$$

이 된다.

2장 문제풀이

(2-1). 6×10^{23}개의 분자들이 방안의 앞쪽 반과 뒤쪽 반에 50:50으로 분포되어 있다가, 49:51로 바뀌었다. 두 분포 상태의 확률의 비를 구하여라.

풀이)

$N=6\times10^{23}$이고.각 방에 들어갈 확률이. $1/2$이라면, 각각의 확률은 다음과 같다.

$$P(50:50) = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N$$
$$P(49:51) = \frac{N!}{\left(\frac{49}{100}N\right)!\left(\frac{51}{100}N\right)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N$$

여기서. 구하고자 하는 확률비는

$$R=\frac{P(50:50)}{P(49:51)} = \frac{\left(\frac{49}{100}N\right)!\left(\frac{51}{100}N\right)!}{(N/2)!(N/2)!}$$

이며, 양변에 로그를 취하고 스터링 공식을 이용하면 .다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\ln R &= \ln\left(\frac{49}{100}N\right)! + \ln\left(\frac{51}{100}N\right)! - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! \\ &\approx \frac{49N}{100}\ln\frac{49}{100} + \frac{51N}{100}\ln\frac{51}{100} + N\ln 2 \\ &\approx 2\times10^{-4}N \\ &= 1.2\times10^{20}\end{aligned}$$

결국 $50:50$의 확률이 $.49:51$의 확률보다 약 $e^{1.2\times10^{20}}\approx(2.3)^{120000000000000000000}$ 배 크다. 따라서 계가 49:51로 분포되더라도 50:50의 분포로 곧바로 바뀔 것이다.

(2-2). 세 부분계 A_1, A_2, A_3로 이루어진 결합계 A_0가 있다. 각 부분계의 자유도의 수는 각각 $f_1 = 2$, $f_2 = 4$, $f_3 = 8$이고, 에너지는 각각 E_1, E_2, E_3 이다. 결합계의 총 에너지가 $E_0 = 4$일 때, 결합계의 모든 에너지분포에 대한 상태 수를 구하고, 가장 가능한 에너지분포의 상태 수가 차지하는 비율을 구하여라.

풀이)

세 부분계의 자유도가 각각 $f_1 = 2$, $f_2 = 4$, $f_3 = 8$이고 $E_1 + E_2 + E_3 = E_0 = 4$이므로, 에너지를 분배하는 방법은 모두 15가지이며, 각 경우에 대한 상태 수는 표와 같다. 이 때 사용된 기본 가정은 $\Omega(E) = E^{f/2}$이다.

E_1	E_2	E_3	$\Omega_1 = E_1^1$	$\Omega_2 = E_2^2$	$\Omega_3 = E_3^4$	$\Omega_0 = \Omega_1\Omega_2\Omega_3$	%
0	0	4	0	0	256	0	0
0	1	3	0	1	81	0	0
0	2	2	0	4	16	0	0
0	3	1	0	9	1	0	0
0	4	0	0	16	0	0	0
1	0	3	1	0	81	0	0
1	1	2	1	1	16	16	72.7
1	2	1	1	4	1	4	18.2
1	3	0	1	9	0	0	0
2	0	2	2	0	16	0	0
2	1	1	2	1	1	2	9.1
2	2	0	2	4	0	0	0
3	0	1	3	0	1	0	0
3	1	0	3	1	0	0	0
4	0	0	4	0	0	0	0

따라서 가장 가능한 에너지상태는 $E_1 = 1$, $E_2 = 1$, $E_3 = 2$인 상태로서 전체 중 72.7%를 차지한다. 즉, 이 상태로 결합될 확률이 0.727이다.

(2-3). 문제 (2-2)에서 각 부분계의 자유도의 수가 각각 $f_1 = 2\times10^{24}$, $f_2 = 4\times10^{24}$, $f_3 = 8\times10^{24}$일 때, 결합계의 모든 에너지분포의 상태 수와 가장 가능한 에너지분포의 상태 수와의 비를 구하여라.

풀이)

2번 풀이와 마찬가지로 모든 에너지 분포에 대한 상태 수는 다음 표와 같다.

E_1	E_2	E_3	$\Omega_1 = E_1^{10^{24}}$	$\Omega_2 = E_2^{2\times10^{24}}$	$\Omega_3 = E_3^{4\times10^{24}}$	$\Omega_0 = \Omega_1\Omega_2\Omega_3$	%
0	0	4	0	0	$4^{4\times10^{24}}$	0	0
0	1	3	0	1	$3^{4\times10^{24}}$	0	0
0	2	2	0	$2^{2\times10^{24}}$	$2^{4\times10^{24}}$	0	0
0	3	1	0	$3^{2\times10^{24}}$	1	0	0
0	4	0	0	$4^{2\times10^{24}}$	0	0	0
1	0	3	1	0	$3^{4\times10^{24}}$	0	0
1	1	2	1	1	$2^{4\times10^{24}}$	$2^{4\times10^{24}}$	1
1	2	1	1	$2^{2\times10^{24}}$	1	$2^{2\times10^{24}}$	0
1	3	0	1	$3^{2\times10^{24}}$	0	0	0
2	0	2	$2^{1\times10^{24}}$	0	$2^{4\times10^{24}}$	0	0
2	1	1	$2^{1\times10^{24}}$	1	1	$2^{1\times10^{24}}$	0
2	2	0	$2^{1\times10^{24}}$	$2^{2\times10^{24}}$	0	0	0
3	0	1	$3^{1\times10^{24}}$	0	1	0	0
3	1	0	$3^{1\times10^{24}}$	1	0	0	0
4	0	0	$4^{1\times10^{24}}$	0	0	0	0

$2^{4\times10^{24}} \gg 2^{2\times10^{24}} \gg 2^{1\times10^{24}}$ 이므로 거의 100% $E_1 = 1$, $E_2 = 1$, $E_3 = 2$인 에너지상태에 있게 된다.

(2-4). 질량이 m인 한 자유입자가 길이가 L인 1차원 상자에 갇혀 있을 때, 계의 가능한 에너지가 다음과 같이 주어진다.

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \ , \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

ㄱ) 에너지가 E보다 작은 계의 상태 수를 구하여라.

ㄴ) 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 사이에 있는 계의 상태 수를 구하여라.

ㄷ) 이 입자가 각 변의 길이가 $L_x = L_y = L_z = L$인 3차원 상자 속에 있을 때, 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 사이에 있는 계의 상태 수를 구하여라.

풀이)

(ㄱ) 주어진 조건에서 $n = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}E} = \frac{2L}{h}\sqrt{2mE}$ 이며, $n = 1, 2, 3, \cdots$에서 양자상태의 수는 1씩 증가하므로, 에너지가 E보다 작은 상태수 $\Sigma(E)$는 다음과 같다.

$$\Sigma(E) = n = \frac{2L}{h}\sqrt{2mE}$$

ㄴ) 계의 상태 밀도는 정의에 따라 $g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \frac{L}{h}\sqrt{2m}E^{-\frac{1}{2}}$ 이므로, 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 사이에 있는 계의 상태수는 다음과 같이 된다.

$$\Omega(E, \delta E) = g(E)\delta E = \frac{L}{h}\sqrt{2m}E^{-1/2}\delta E$$

ㄷ) 하나의 자유입자가 각 변의 길이가 $L_x = L_y = L_z = L$인 3차원 상자 속에 있을 때, 에너지는 $E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ $\qquad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \ \cdots$로 주어진다. 여기서

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = E_0 n^2$$

로 표현하면, 결국 에너지가 E보다 작은 상태의 수는 반지름이 n인 3차원 공의 $1/8$ 내부에 있는 격자점의 개수와 같다. 즉

$$\Sigma(E) = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi n^3\right) = \frac{\pi}{6}\frac{L^3}{h^3}(8mE)^{\frac{3}{2}}$$

이다. 따라서 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 사이에 있는 계의 상태수는 다음과 같이 된다.

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}\delta E = \frac{\pi}{4}\frac{L^3}{h^3}(8m)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}\delta E$$

(2-5). 연습문제 (2-4)와 같은 자유입자가 3개 있다. 가능한 몇가지 에너지상태의 에너지 값과 상태 수를 구하여라. 단 에너지 값은 $8mL^2/h^2$를 단위로 하여 차원 없는 숫자로 표시하여라.

풀이) 4번 문제에서 3차원의 결과를 보면, 1차원 자유입자 3개가 있는 것과 마찬가지로서,

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = E_0 \sum_{i=1}^{3} n_i^2$$

로 표현하면, 결국 1차원 자유입자 3개로 이루어진 계의 양자상태는 3개의 양자수 n_1, n_2, n_3 ; $n_1 = n_2 = n_3 = 1,2,3,\cdots$로 기술할 수 있다. 따라서 3개의 자유입자 계는 1개의 자유입자가 3차원에 분포된 것과 마찬가지로 분포한다. 이때 가능한 처음 몇가지 양자상태, 에너지 값과 상태수는 다음 표와 같다.

상태 (n_1, n_2, n_3)	에너지 값	상태수
$(1)^3$	$3\times1^2=3$	$\binom{3}{0}=1$
$(1)^2(2)$	$2\times1^2+1\times2^2=6$	$\binom{3}{1}=3$
$(1)(2)^2$	$1\times1^2+2\times2^2=9$	$\binom{3}{1}=3$
$(1)^2(3)$	$2\times1^2+1\times3^2=11$	$\binom{3}{1}=3$
$(2)^3$	$3\times2^2=12$	$\binom{3}{0}=1$

만약 3차원 자유입자가 3개인 계라면,

$$\frac{E}{E_0} = \sum_{i=1}^{3\times3} n_i^2$$

로서 9개의 양자수 $n_1, n_2, \cdots n_9$; $n_1 = \cdots = n_9 = 1,2,3,\cdots$로 기술할 수 있다. 이때 가능한 처음 몇가지 양자상태, 에너지 값과 상태수는 다음 표와 같다.

(2-6). 자기모먼트가 ±μ인 스핀($s=1/2$)이 있다. 부분계 A_1에는 하나가, 다른 부분계 A_2에는 세 개가 들어있다. 두 부분계가 외부자기장 $\vec{B}$속에서 상호작용하여 고립된 결합계 A_0를 이룰 때, 부분계 A_1의 스핀값이 $+$이면 다른 부분계 A_2의 스핀값이 $+$가 된다. 결합계에서 부분계 A_1의 스핀이 $+(\uparrow)$일 확률과 부분계 A_1의 스핀이 $-(\downarrow)$일 확률의 비를 구하여라.

풀이)

부분계 A_1의 스핀값이 +일 때, 부분계 A_2의 스핀값이 +이기 위해서는, 부분계 A_2에 들어있는 3개의 스핀이 (↑↑↓, ↑↓↑, ↓↑↑)등 세 상태가 되어야 한다. 부분계 A_2에 서 3개의 스핀들이 만들 수 있는 총 상태수는 $2\times2\times2=8$가지이므로, 이러한 상태에 있을 확률은

$$P_+ = \frac{1}{2}\times\frac{3}{8} = \frac{3}{16}$$

이 된다. 따라서 부분계 A_1의 스핀값의 −일 확률은

$$P_- = 1 - P_+ = 1 - \frac{3}{16} = \frac{13}{16}$$

이 되어, 그 비율은 다음과 같이 된다.

$$\frac{P_+}{P_-} = \frac{3}{13}$$

상태	에너지 값	상태 수
$(1)^9$	$E_1 = 9 = 9\times1^2$	$\binom{9}{0} = 1$
$(1)^8(2)$	$E_2 = 12 = 8\times1^2 + 1\times2^2$	$\binom{9}{1} = 9$
$(1)^7(2)^2$	$E_3 = 15 = 7\times1^2 + 2\times2^2$	$\binom{9}{2} = 36$
$(1)^8(3)^1$	$E_4 = 17 = 8\times1^2 + 1\times3^2$	$\binom{9}{1} = 9$
$(1)^6(2)^3$	$E_5 = 18 = 6\times1^2 + 3\times2^2$	$\binom{9}{3} = 84$

(2-7). 연습문제 (2-6)에서 자기장이 없을 때 네 스핀의 가능한 상태수는 2^4개 일 것이다. 이러한 스핀계에 외부자기장 $B = Bz$ 를 걸어도, 변화과정에서 계의 내부에너지가 보존된다고 하자.
(가) 외부자기장을 걸은 후, 가능한 상태수를 구하여라.
(나) 만약 계의 상태수가 이 과정에서 감소한다면, 어떤 모순이 생기는지를 물리적으로 설명하여라.

(풀이)
(가) 자기장이 없을 때의 계의 총에너지는 0 이다. 따라서 자기장을 걸어준 후 계의 에너지

$E = \sum_i^4 \mu_i B = 0$으로 보존된다면 계의 스핀의 총합 $\sum_i^4 \mu_i = 0$ 이 되어야 한다. 따라서 4 스핀 중 두 스핀은 +이고 두 스핀은 - 인 상태의 수가 가능한 상태수이므로 가능한 상태수는 $4!/2!2! = 6$이 된다.

(나) 상태수가 이 과정에서 2^4에서 6으로 감소하였으므로 열역학 제 2 법칙에 벗어나는 것 같지만 이 경우는 닫힌계가 아니라 열린 계이므로, 자기장을 내는 물리계의 상태수가 스핀계의 상태수 감소분 보다 더 증가하면 문제가 생기지 않는다.

2-8. 1 차원 조화진동자의 에너지는 $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$이다.

(가) 진동자 에너지가 보존되는 고립상태라면 위상공간에서 가능한 상태들의 궤적을 구하여라.

(나) 이 계의 상태수를 식 (2-7)을 이용하여 구하여라.

(풀이)

(가) $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$을 $\frac{p^2}{\sqrt{2mE}} + \frac{x^2}{\sqrt{2E/m\omega^2}} = 1$**로 고쳐 보면** p**와** x**로 구성되는 위상 공간에서 그 궤적이 장반경, 단반경이** $\sqrt{2mE}$, $\sqrt{2E/m\omega^2}$**으로 되는 타원을 나탄낸다.**

(나) 따라서 타원 내부에 있는 (또는 에너지가 E **보다 작거니 같은) 상태의 상태수는 1차원의 조화진동자이므로** $\Sigma(E) = \frac{1}{h}\pi\sqrt{2mE}\sqrt{2E/m\omega^2} = \frac{2\pi E}{h\omega}$. 따라서 에너지가 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 사이에 있는 계의 상태수는

$$\Omega(E)\delta E = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}\delta E = \frac{2\pi\delta E}{h\omega}$$

가 된다.

2-9. 어떤 입자가 3개의 양자상태만 가질 수 있고 각 양자상태의 에너지들이 $\varepsilon,\ 0, -\varepsilon$ 이다. 어떤 열열학계에 이러한 입자가 N개 있다고 하자. 열학계의 내부에너지가 0일 때 상태수 Ω를 구하여라.

(풀이)

만약 내부에너지가 0 인 상태가 되려면 0 인 양자 상태에 있는 입자의 수가 N_0개 라면 ε와 $-\varepsilon$인 양자 상태에 있는 입자의 수는 각각 $(N-N_0)/2$**개 있을 것이다. 따라서 주어진 입자들을 구분할 수 있는 입자라면 상태순는**

$$
\begin{aligned}
\Omega(E=0) &= \sum_{N_o=0}^{N} \binom{N}{N_o} \binom{N-N_o}{(N-N_o)/2} \\
&= \sum_{N_o=0}^{N} \frac{N!}{N_o!(N-N_o)!} \frac{(N-N_o)!}{[(N-N_o)/2]![(N-N_o)/2]!} \\
&= \sum_{N_o=0}^{N} \frac{N!}{N_o![(N-N_o)/2]![(N-N_o)/2]!}
\end{aligned}
$$

로 쓸 수 있다.

3장 문제풀이

3-1. 스핀이 $s=1/2$, 자기모먼트가 μ인 입자 N개가 외부자기장 $\vec{B}=Bz$ 안에 놓여있다. 입자끼리는 상호작용하지 않으며, 자기장과의 상호작용으로 계의 에너지가 $E=-(n_1-n_2)\mu B$으로 주어진다. 여기서 n_1은 자기장과 나란한 입자 수이며, n_2는 자기장과 반대방향을 갖는 입자수로서 $N=n_1+n_2$이다. 단, $\delta E \ll E$, $\delta E \gg \mu B$ 이다.

(ㄱ) 계의 에너지가 $E \sim E+\delta E$ 사이에 있는 총 상태 수 $\Omega(E)$를 구하여라.

(ㄴ) 스터링 공식을 이용하여 $\ln\Omega(E)$를 구하여라.

(ㄷ) 절대온도 T와 E 사이의 관계식을 구하여라.

풀이)

(ㄱ) 계의 에너자가 $E \sim E+\delta E$ 사이에 있는 총 상태수 $\Omega(E)$를 자기장과 나란한 입자 수로서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Omega(E)= {}_N C_{n_1} \delta n_1 = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}\left|\frac{\delta n_1}{\delta E}\right| \delta E$$

여기서 $E=-(n_1-n_2)\mu B,\ N=n_1+n_2$이므로,

$$n_1=\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}$$

에서

$$\left|\frac{\delta n_1}{\delta E}\right|=\frac{1}{2\mu B}$$

이다. 따라서 다음과 같이 된다.

$$\Omega(E,\delta E)=\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)!\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)!}\cdot\frac{\delta E}{2\mu B}$$

(ㄴ) 스터링 공식 $\ln N! = N\ln N - N$을 사용하면

$$\begin{aligned}\ln\Omega(E) &= N\ln N - N + \ln\left(\frac{\delta E}{2\mu B}\right) \\ &\quad -\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)+\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right) \\ &\quad -\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)+\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right) \\ &= N\ln N + \ln\left(\frac{\delta E}{2\mu B}\right)-\left(\frac{N}{2}\right)\ln\left[\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)\right] \\ &\quad -\left(\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left[\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)/\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)\right]\end{aligned}$$

이 된다. 여기서 $x \equiv \dfrac{E}{\mu BN}$로 놓으면, 세 번째 항을

$$
\begin{aligned}
-\left(\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left[\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)/\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)\right] &= -\left(\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left[\frac{1+x}{1-x}\right] \\
&= -\left(\frac{E}{2\mu B}\right)2\tanh^{-1}x \\
&= -(x\tanh^{-1}x)N
\end{aligned}
$$

로 바꿀 수 있으므로 상태수를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$
\begin{aligned}
\ln\Omega(E) &= N\ln N + \ln\left(\frac{\delta E}{2\mu B}\right) - \frac{N}{2}[\ln(N^2/4) + \ln(1-x^2)] - [x\tanh^{-1}x]N \\
&= N\ln 2 + \ln\left(\frac{\delta E}{2\mu B}\right) - N\ln\sqrt{1-x^2} - [x\tanh^{-1}x]N
\end{aligned}
$$

참고로 $N \gg 1$에서 $x \ll 1$이므로, 위 식을 어림계산하면

$$
\ln\Omega(E) \approx \ln\left[2^N\left(\frac{\delta E}{2\mu B}\right)\right] - \frac{Nx^2}{2}
$$

즉, 다음과 같은 가우스의 함수꼴을 얻게 된다.

$$
\Omega(E,\delta E) \approx \left(\frac{2^N}{2\mu B}\right)\exp\left[-\frac{2}{N}\left(\frac{E}{2\mu B}\right)^2\right]\delta E
$$

(ㄷ)

$$
\begin{aligned}
\beta &\equiv \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln\Omega}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial E} \\
&= \left[-\frac{N}{2}\left(\frac{-2x}{1-x^2}\right) - N\frac{\partial}{\partial E}(x\tanh^{-1}x)\right]\frac{\partial x}{\partial E} \\
&= -\frac{1}{\mu B}\tanh^{-1}x
\end{aligned}
$$

이므로

$$
\frac{E}{\mu BN} = \tanh(-\beta\mu B)
$$

즉, 다음과 같이 된다.

$$
E = -\mu BN\tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)
$$

3-2. N_1개의 입자와 N_2개의 다른 입자들이 부피가 V인 그릇 속에 상호작용없이 갇혀있다. (ㄱ) 모든 입자들을 서로 구별할 수 있을 때, 계의 에너지가 $E \sim E+dE$ 사이에 있는 총 상태수 $\Omega(E)$를 구하여라. (ㄴ) 계의 압력 P를 T와 V의 함수로 표현하여라.

풀이)

ㄱ) N_1개 입자계의 에너지를 E_1, N_2개 입자계의 에너지를 E_2라면 전체 계의 에너지는 $E = E_1 + E_2$이다. 서로 구별할 수 있는 입자들이 상호작용없이 긇 속에 갇혀 있으므로, 계의 에너자가 $E \sim E+dE$ 사이에 있는 총 상태수 $\Omega(E)$를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$
\begin{aligned}
\Omega(E) &= \left(\frac{1}{h^{N_1}}\int_{E_1}^{E_1+dE_1} d^{N_1}q d^{N_1}p\right)\left(\frac{1}{h^{N_2}}\int_{E_2}^{E_2+dE_2} d^{N_2}q d^{N_2}p\right) \\
&= \frac{1}{h^{N_1+N_2}} V^{N_1+N_2}\left(\int_{E_1}^{E_1+dE_1} d^{N_1}p\right)\left(\int_{E_2}^{E_2+dE_2} d^{N_2}p\right) \\
&= \left(\frac{V}{h}\right)^N F(E_1)F(E_2)
\end{aligned}
$$

ㄴ) 계의 압력은

$$
\begin{aligned}
\frac{P}{T} \equiv \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} &= k_B\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{E,N} \\
&= k_B\left(\frac{\partial}{\partial V}[N\ln V/h + \ln F(E_1) + \ln F(E_2)]\right)_{E,N} \\
&= \frac{k_B N}{V}
\end{aligned}
$$

이므로,

$$
PV = Nk_BT
$$

기대한 대로, 이상기체 상태방정식을 얻게 된다.

3-3. 부피가 $V_1 = 3V/4$ 인 부분계에 1000개의 A형 입자가 들어있고, 부피가 $V_2 = V/4$ 인 부분계에 100개의 B형 입자가 들어있다. 두 부분계를 열적 확산적으로 결합한 후 평형상태에 도달하였다.
(ㄱ) 각각의 부분계에 들어있는 각 입자의 수를 구하여라.
(ㄴ) 평형상태에서 원래대로 각 입자들이 분포할 확률을 구하여라.

풀이)

ㄱ) 평형상태에서 부분계 1에 입자가 들어있을 확률은 $3/4$이고, 부분계 2에 입자가 들어있을 확률은 $1/4$이다. 따라서 각 부분계에 들어있는 평균 입자수가 각각

$$N_1 = \frac{3}{4} \times 1100 = 825, \ N_2 = \frac{1}{4} \times 1100 = 275$$

임을 알 수 있다. 이때 두 입자의 존재 비는 일정하므로 부분계 1에 들어있는 각 입자수는

$$N_A = 825 \times \frac{1000}{1100} = 750, \ N_B = 825 \times \frac{100}{1100} = 75$$

이고, 부분계 2에 들어있는 각 입자수는 다음과 같다.

$$N_A = 275 \times \frac{1000}{1100} = 250, \ N_B = 275 \times \frac{100}{1100} = 25$$

ㄴ) 원래상태대로 각 입자들이 분포하기 위해서는 부분계 1에 있는 총 825개의 입자중에서 B형 입자 75개를 뽑아서 부분계 2로 옮기고 부분계 2에 있던 총 275개의 입자중에서 A형 입자 250개를 부분계 1로 옮겨야 하므로, 그 확률은

$$P = P_A P_B = ({}_{825}C_{75})^{-1} ({}_{275}C_{250})^{-1}$$

$$= \frac{750!75!}{825!} \frac{250!25!}{275!}$$

이다. 양변에 로그를 취한 다음에 스터링 공식을 쓰면

$$\ln P \approx -336$$

이므로, 그 확률이

$$P \approx e^{-336}$$

로 극히 작음을 알 수 있다.

3-4. 자기모먼트가 $\mu_z = 10^{-3} J/T$인 입자가 $\vec{B} = B_z z$; $B_z = 0.1T$ 인 자기장 속에 놓여있다. 계의 온도를 $300K$로 유지한채 자기장을 변화시켰더니 계의 상태수가 2배로 증가하였다. 자기장의 변화량을 구하여라.

풀이)

자기모먼트는 자기장과 상호작용하여 에너지가 $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$로 주어지므로, 열역학 제1법칙을

$$dU = TdS - dW = TdS - PdV - \mu dB$$

로 표현할 수 있으므로,

$$\frac{\mu_z}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial B_z}\right)_{E,N}$$

에서

$$\begin{aligned}\Delta S = \frac{\mu_z}{T}\Delta B_z &= S_f - S_i \\ &= k_B \ln \Omega_f - k_B \ln \Omega_i \\ &= k_B \ln\left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i}\right) = k_B \ln 2\end{aligned}$$

이므로,

$$\Delta B_z = \frac{T}{\mu_z}\Delta S = \frac{300K}{10^{-3} J/T} \times (1,38 \times 10^{-23} J/K) \ln 2 = 2.87 \times 10^{-18} T$$

만큼 자기장이 증가하게 된다.

3-5.

(ㄱ) $0℃$의 물 $1kg$을 $100℃$의 열원과 열적으로 접촉시켜서 물의 온도를 $100℃$로 올렸다. 물, 열원 및 전체 계의 엔트로피 변화량을 구하여라.

(ㄴ) 이번에는 먼저 $50℃$짜리 열원과 접촉시켜서 물의 온도를 $50℃$로 올린 다음에 $100℃$의 열원과 열적으로 접촉시켜서 물의 온도를 $100℃$로 올렸다. 물, 열원 및 전체 계의 엔트로피 변화량을 구하여라.

(ㄷ) 전체 계 엔트로피의 변화없이 물의 온도를 $0℃$에서 $100℃$로 올리는 방법이 있으면 설명하여라.

풀이)

ㄱ) $dS = \frac{1}{T}dQ$에서

$$S_f - S_i = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ}{dT}\frac{dT}{T} = \int_{T_i}^{T_f} C\frac{dT}{T} = C\int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T}$$

이므로, 물의 엔트로피 변화량은

$$\Delta S_w = C\ln\left(\frac{373}{273}\right) = 1000cal/K \times 4.19J\ln\left(\frac{373}{273}\right) = 1307J/K$$

이고, 열원의 엔트로피 변화량은

$$\Delta S_R = \frac{\Delta Q_R}{T_R} = -\frac{\Delta Q_w}{T_R} = -\frac{1000cal/K \times 100K}{373K} = -1123J/K$$

이므로, 전체 계의 엔트로피 변화량은

$$\Delta S = \Delta S_w + \Delta S_R = (1307 - 1123)J/K = 184J/K > 0$$

로서 엔트로피가 증가했음을 확인할 수 있다.

ㄴ) 앞의 풀이와 마찬가지로, 50℃까지 올린 물의 엔트로피 변화량은

$$\Delta S_w^1 = C\ln\left(\frac{323}{273}\right) = 1000cal/K \times 4.19J \times \ln\left(\frac{323}{273}\right) = 704J/K$$

이고, 50℃에서 .100℃로 올린 물의 엔트로피 변화량은

$$\Delta S_w^2 = C\ln\left(\frac{373}{323}\right) = 1000cal/K \times 4.19J \times \ln\left(\frac{373}{323}\right) = 603J/K$$

이므로 물의 총 엔트로피 변화는

$\Delta S_w = \Delta S_w^1 + \Delta S_w^2 = (704 + 603)J/K = 1307J/K$ ...앞의 1번과 같다.

한편 열원의 엔트로피 변화량은

$$\Delta S_R^1 = -\frac{1000 \times 4.19 \times 50}{323} = -648J/K$$

와

$$\Delta S_R^2 = -\frac{1000 \times 4.19 \times 50}{373} = -561(J/K)$$

로서, 열원의 총 엔트로피 변화는

$$\Delta S_R = \Delta S_R^1 + \Delta S_R^2 = -1209 J/K$$

이므로, 전체 계의 총 엔트로피 변화량은

$$\Delta S = \Delta S_w + \Delta S_R = (1307 - 1209) J/K = 97 J/K$$

로서, 앞 문제의 엔트로피 변화보다 작다.

ㄷ) 앞의 두 문제에서 보았듯이 열원의 온도변화가 작으면 전체 계의 엔트로피 변화가 줄오든다. 따라서 열원의 온도를 연속적으로 미세하게 조절할 수 있으면 엔트로피의 변화를 0으로 조절할 수 있다. 즉, 열원과 물의 온도차를 줄여서 미세하게 줄여서 물의 온도를 올리면 엔트로피의 변화를 최소화시켜서 물의 온도를 올릴 수 있다. 그러나 가역과정이 아닌 이상, 완벽하게 엔트로피 변화를 0으로 할 수 없다. 그렇다면 어떤 방법이 가능할까? 바로 단열 과정이다. 열원을 쓰지 않고, 즉 단열상태에서 물을 압축하면 전체 계 엔트로피 변화 없이 물의 온도를 올려줄 수 있다.

3-6. 움직일 수 있는 덮개가 있는 원통 내부에 압력 P_1, 온도 T_1, 부피 V_1인 이상기체가 들어있다.(단, 이상기체의 상태방정식은 $PV = Nk_BT$이다) 만약 압력과 부피를 동시에 올려서 $P = CV$를 항상 만족하는 열역학 과정을 거쳐서 압력이 P_2, 부피가 V_2인 상태로 만든 다음에, 압력과 부피를 변화시키지 않은 상태에서 열역학적 평형상태로 변하였다.
(가) 이 과정에서 계가 한 일을 구하여라.
(나) 마지막 평형상태의 온도를 구하여라.
(다) 만약 이상기체의 내부에너지가 $E = 3Nk_BT/2$를 만족한다면 이 과정에서 계에 들어온 열량을 구하여라.

(풀이)

(가) $P = CV$**를 만족하는 과정을 따르므로** $P_1 = CV_1$, $P_2 = CV_2$**도 성립한다. 계가** (P_1, V_1)**인 상태에서** (P_2, V_2)**인 상태로 변하는 과정에서 한일** $d'W$**는**

$$\begin{aligned} d'W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} CV dV = \frac{1}{2} C(V_2^2 - V_1^2) \\ &= \frac{1}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1) \end{aligned}$$

이 된다.

(나) $P_2 V_2 = Nk_B T_2$에서 $T_2 = (P_2 V_2)/Nk_B$가 된다.

(다) 이 과정에서의 내부에너지 변화는

$$dU = \frac{3Nk_B}{2}(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

이 된다. 따라서 열역학 제 1 법칙으로부터 열량은

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + d'W = \frac{3}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1) + \frac{1}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1) \\ &= 2(P_2 V_2 - P_1 V_1) \end{aligned}$$

이 된다.

3-7. 한 변의 길이가 L인 정육면체의 상자 안에 상호작용하지 않는 양자역학적 입자들이 들어있다. 한 입자의 양자역학적 에너지준위는 $\varepsilon(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$이다. 어떤 순간에 에너지준위 $\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$를 갖는 입자수가 $f(n_1, n_2, n_3)$개라면, 이 때의 입자수와 내부에너지를 각각 $N = \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3)$, $U = \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3)\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$으로 표시할 수 있다.

(가) 만약 각 변이 dL 만큼 증가하여 $f(n_1, n_2, n_3)$들이 변하지 않은 상태에서 U가 변하였다면, 열역학적으로 U의 변화는 $dU = -\bar{d}W = -PdV$라 볼 수 있다. 이 식으로부터 $PV = (2/3)U$ 가 됨을 보여라.

(나) 또 상자의 모양은 바뀌지 않은 채, 내부에너지를 증가시킬 수 있는 방법을 설명하고, 이것으로부터 양자역학적 열에너지의 표현식을 구하여라.

(풀이)

(가) 각변이 dL 만큼 변하면 부피의 변화 dV는

$$dV = (L + dL)^3 - L^3 \simeq 3L^2 dL$$

이 된다. 이 때 내부 에너지의 변화는

$$\begin{aligned}
dU = d'W = \; & dL \frac{\partial}{\partial L} \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3)\varepsilon(n_1, n_2, n_3) \\
= \; & dL \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3) \frac{\partial}{\partial L} \varepsilon(n_1, n_2, n_3) \\
= \; & dL \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3) \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\right) \\
= \; & dL \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3) \left(-2\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\right) \\
= \; & -\frac{2}{3}\frac{dV}{L^3} \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3) \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\right) \\
= \; & -\frac{2}{3}\frac{U}{V} dV
\end{aligned}$$

가 되어 계의 압력 P가 $d'W = pdV$로부터

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V} \text{ 또는 } PV = \frac{2}{3}U$$

가 성립함을 알 수 있다.

(나) $U = \sum_{n_1, n_2, n_3} f(n_1, n_2, n_3)\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$**에서 상자의 모양이 변하지 않으면 $\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$들이 변하지 않는다. 따라서 $\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$들이 변하지 않는 상태에서 U를 변하게 하는 유일한 방법은 에너지 상태 $\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$에 있는 입자수 $f(n_1, n_2, n_3)$들이 변하는 방법 밖에 없다. 따라서 일이 없이 내부에너지가 변하는 방법이 열의 출입이라면 $d'Q = \sum_{n_1, n_2, n_3} df(n_1, n_2, n_3)\varepsilon(n_1, n_2, n_3)$이라 쓸 수 있다. 물론 외부 기하학적 조건들이 변**

하지 않는 상태에서 입자들이 낮은 에너지 상태에서 높은 에너지 상태로 들뜨는 방법이 바로 열의 흡입이라 볼 수 있다.

3-8. 고립된 물탱크 속에 물이 들어 있다. 처음에 물 전체를 어떤 축을 중심으로 회전시킨 후에 그대로 내버려두면, 결국 물의 점성 때문에 평형을 찾아 회전운동이 정지할 것이다. 이 과정에서 계가 한 일과 열의 흐름과 내부에너지의 변화에 대해 추정하고 그 물리적인 근거를 밝혀라.

(풀이)

고립된 물탱크란 외부와 열, 일, 입자의 교환이 없는 계라고 간주해 보자. 처음에 물을 회전시키기 위해 외부에서 해준 일 만큼 계에 에너지가 증가하였을 것이다. 이 이후 외부와의 에너지 교환이 없다고 가정하면 물의 운동에너지가 점성에 의해 없어졌으므로 이 에너지는 열로 물분자나 물탱크에 전달되었을 것이다. 즉 물의 운동에너지가 물의 점성에 의해 흩어져서(dissipated) 열로 전달되어 물 분자의 내부 진동이나 물 분자의 회전 운동, 또는 퍼텐셜에너지에 저장되거나, 물탱크의 내부 에너지 증가에 기여했을 것이다. 이러한 물분자 자체의 에너지와 물탱크의 내부에너지 증가분을 합치면 반드시 처음에 물을 회전시키기 위해 전달해준 에너지와 동일하여야 할 것이다. 왜냐하면 고립계에서는 열역학 제 1 법칙이 성립하여야 하기 때문이다.

3-9. 뒬롱-페티트(Dulong-Petit) 법칙에 의하면 절연체의 열용량은 절연체를 구성하는 기본 분자수를 N이라 할 때 $C_V = 3Nk_B$을 만족한다고 알려져 있다. 이 결과가 왜 틀렸는지를 설명하고, 어떤 영역의 온도에서 맞을 수 있는지를 설명하여라.

(풀이)

절연체의 열용량이 온도와 관계없이 일정하다는 결과는 열역학 제 3 법칙의 결과인 $T \to 0$에서는 열용량(비열) $C_v \to 0$으로 간다는 법칙에 위배된다고 할 수 있다. 즉 **뒬롱-페티트(Dulong-Petit) 법칙은 저온(** $T \to 0$)에서는 불가능한 법칙이 된다. 따라서 이 법칙이 물리적으로 의미가 있으려면 저온이 아닌 고온 즉 ($T \to \infty$)에서 설명된다. 실제로 **뒬롱-페티트(Dulong-Petit) 법칙은 고전 통계역학이 잘 성립하는 고온에서 잘 맞는 법칙으로 알려져 있다. (7 장 및 10 장 참조)**

4장 문제풀이

4-1. 스핀이 $s=1/2$인 자성원자 N개로 이루어진 고체가 있다. 충분한 고온에서는 자성원자들이 완전히 마구잡이로 정렬하지만, $T\to 0$인 극저온에서는 모든 자성원자들이 한 방향으로만 정렬한다. 어떤 거칠은 근사 이론에서 고체의 비열이 온도에 따라 다음과 같이 변한다.

$$C(T)=\begin{cases} C_1\left(\dfrac{2T}{T_1}-1\right), & T_1/2 < T < T_1 \\ 0, & \text{다른 경우} \end{cases}$$

한편 고체의 조성비를 조절하여 N개의 자성원자중 30%를 비자성원자로 바꾸면 비열의 온도의존성이 다음과 같이 변한다.

$$C(T)=\begin{cases} C_2\left(\dfrac{2T}{T_2}\right), & 0 < T < T_2 \\ 0, & \text{다른 경우} \end{cases}$$

(ㄱ) 엔트로피의 변화를 이용하여 비례상수 C_1을 구하여라.

(ㄴ) $T_2 < T_1$인 이유를 설명하여라.

(ㄷ) C_2/C_1의 비를 구하여라.

풀이)

ㄱ) $\Delta S=\int\dfrac{dQ}{T}$에서 $dQ=C(T)dT$이므로, 엔트로피의 변화량은.

$$\begin{aligned}\Delta S=\int_0^\infty\frac{C(T)}{T}\,dT &= \int_{T_1/2}^{T_1}\frac{C_1\left(\frac{2T}{T_1}-1\right)}{T}\,dT \\ &= \frac{2C_1}{T_1}\int_{T_1/2}^{T_1}dT-C_1\int_{T_1/2}^{T_1}\frac{dT}{T} \\ &= \frac{2C_1}{T_1}\left(\frac{T_1}{2}\right)-C_1\ln\left(\frac{T_1}{T_1/2}\right) \\ &= C_1[1-\ln 2]\end{aligned}$$

이 된다. 한편 충분한 고온($T > T_1$)에서는 모든 자성원자들이 막정렬하므로 총 상태수는 $\Omega_f=2^N$이고, 극저온($T\to 0$)에서는 모든 자성원자들이 한 방향으로만 정렬하므로 $\Omega_i=1$이다. 이때의 엔트로피의 변화량은

$$\Delta S = S_f - S_i \ = \ k_B(\ln\Omega_f - \ln\Omega_i)$$
$$= \ k_B(\ln 2^N - \ln 1)$$
$$= \ Nk_B \ln 2$$

가 된다. 따라서, 위 두 식으로부터 비례상수를 다음과 같이 얻게 된다.

$$C_1 = \frac{Nk_B \ln 2}{(1-\ln 2)} \ \approx \ 2.26Nk_B$$

ㄴ) 자성원자들의 상호작용으로 비열이 영이 아닌 값을 갖게 되는데, 30%를 비자성원자로 바꾸면 자성원자들의 상호작용이 줄어들므로 유한한 비열값이 생기는 온도가 낮아지고, $T \to 0$에서 $C \to 0$이 되는 변화가 보다 서서히 일어나게 될 것이다.

ㄷ) ㄱ) 풀이와 마찬가지로

$$\Delta S = \int_0^\infty \frac{C(T)}{T}\, dT \ = \ \int_0^{T_2} \frac{C_2\left(\frac{2T}{T_2}\right)}{T}\, dT$$
$$= \ \frac{2C_2}{T_2}\int_0^{T_2} dT$$
$$= \ 2C_2$$

이 된다. 한편 충분한 고온($T > T_1$)에서는 전체 원자중 70%인 자성원자들만이 막정렬하므로 총 상태수는 $\Omega_f = 2^{\,0.7N}$이지만, 극저온($T \to 0$)에서는 자성원자들만이 한 방향으로 정렬하더라도 상태수는 $\Omega_i = 1$이다. 따라서

$$\Delta S = k_B(\ln\Omega_f - \ln\Omega_i) \ = \ k_B(\ln 2^{\,0.7N} - \ln 1) = 0.7Nk_B \ln 2$$

이고, 두 식을 비교하면

$$C_2 = \frac{0.7Nk_B \ln 2}{2} \ \approx \ 0.24Nk_B$$

이 되어, 최대 비열값의 비는 다음과 같이 된다.

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{0.7}{2}\,(1-\ln 2) \ \approx \ 0.107$$

4-2. 이상기체의 엔탈피가

$$H(S,P,N)=\frac{5}{3}\,U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}$$

임을 보이고, 상태방정식과 내부에너지를 구하여라.

풀이) 이상기체의 엔탈피 $H(S,P,N)=U+PV$을 구하기 위해서는 정의식에서 V를 없애야 한다. 이를 위해서 식 (4-54)를 내부에너지 $U(S,\,V,N)$으로 전환하면,

$$U(S,\,V,N)=U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\exp\left\{\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}$$

이므로,

$$-P=\left.\frac{\partial U(S,\,V,N)}{\partial V}\right)_{S,\,N}=-\frac{2}{3}\,U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3}\frac{V_0^{\;2/3}}{V^{5/3}}\exp\left\{\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}$$

로부터,

$$\frac{V}{V_0}=\left(\frac{2}{3}\,\frac{U_0}{PV_0}\right)^{3/5}\left(\frac{N}{N_0}\right)\exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}$$

을 얻어서, 엔탈피의 정의식 $H(S,P,N)=U+PV$에 대입하면

$$\begin{aligned}H(S,P,N)\;&=\;U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{2}{3}\,\frac{U_0}{PV_0}\right)^{-2/5}\exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}\\&\quad+\;PV_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{2}{3}\,\frac{U_0}{PV_0}\right)^{3/5}\exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}\\&=\;\frac{5}{3}\,U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B}-S_0\right)\right\}\end{aligned}$$

을 얻게 된다.

한편 엔탈피 관계식 (4-15)에서

$$T \equiv \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = \frac{2}{3Nk_B} U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - S_0\right)\right\} = \frac{2}{5Nk_B} H$$

$$V \equiv \left.\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = \frac{2}{3}\frac{U_0}{P_0}\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{-3/5} \exp\left\{\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - S_0\right)\right\} = \frac{2}{5P} H$$

이므로, 두 식을 정리하여, 상태방정식

$$T = \frac{2}{5Nk_B} \times \frac{5PV}{2} = \frac{PV}{Nk_B}$$

를 얻게 된다.

또한 내부에너지는 다음과 같이 된다.

$$U \equiv H - PV = \frac{5}{2} Nk_B T - Nk_b T = \frac{3}{2} Nk_B T$$

4-3. $H = G - T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2 \left.\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P$ **임을 보여라. 이 식을 Gibbs-Helmholtz 방정식이라고 부른다.**

풀이) 정의식에 따라 엔탈피와 자유엔탈피는 다음과 같다.

$$H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

여기서 자유엔탈피의 총 미분은

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP \\ &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

이므로, 완전미분

$$dG = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left.\frac{\partial G}{\partial PT}\right)_{T,N} dP + \left.\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} dN$$

와 비교하여 다음과 같은 관계식을 얻게 된다.

$$S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad V = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left.\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

한편

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{P,N} = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2}\left[G - T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}\right]$$

이므로, 결국 Gibbs-Helmholtz 방정식

$$H \equiv G + TS = G - T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left.\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P$$

을 얻을 수 있다.

4-4. 어떤 열역학 계의 상태방정식이 $P^2 e^{aV} = bT^{1/3}$로 주어진다. 단 a, b는 상수이다.
(ㄱ) 등온압축률 $\kappa(T, V, P)$를 구하여라.
(ㄴ) 등압팽창율 $\beta(T, V, P)$를 구하여라.

풀이) 양변을 미분하면

$$2Pe^{aV}dP + aP^2e^{aV}dV = -\frac{1}{3}bT^{-4/3}dT$$

이므로, 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$dV = \left(\frac{1}{3a}\right)\frac{dT}{T} - \left(\frac{2}{a}\right)\frac{dP}{P}$$

ㄱ) 따라서 등온압축률은 다음과 같다.

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{2}{aP}\right) = \frac{2}{aPV}$$

ㄴ) 또한 등압팽창율은 다음과 같다.

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{1}{3aT}\right) = \frac{1}{3aVT}$$

4-5. 열역학 제 1 법칙을 이용하여 $V(U,S)$, $V(P,S)$, $V(P,T)$ 표현식을 구하되, 가능하다면 막스웰 관계식을 이용하여 C_V , C_P , κ , β 를 포함시켜라. 단 $dN=0$이다.

풀이)

ㄱ) $dN=0$일 때 열역학 제 1 법칙 $dU=TdS-PdV$에서, 다음과 같이 된다.

$$dV(U,S)=\frac{T}{P}dS-\frac{1}{P}dU$$

ㄴ) $dV(P,S)=\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP+\left.\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS$ 를 생각해보자.

$$\left.\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \qquad \because 식(3-26)$$

을 대입하면,

$$dV(P,S)=\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\left[dP+\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dS\right]$$

인데,

$$\begin{aligned}0=dS(T,V) &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= -\frac{C_V}{T}dT+\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad \because 식(3-23)\end{aligned}$$

에서

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{T}{C_V}\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

이므로, 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$dV(P,S)=\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\left[dP-\frac{T}{C_V}\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dS\right]$$

ㄷ) $dV(P,T) = \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = V(-\kappa dP+\beta dT)$

* ㄴ) ㄷ) 문제는 기본적으로 변수변환의 문제이다. 즉, $(U,S)\rightarrow(P,S)$ 및 $(U,S)\rightarrow(P,T)$ 변환문제이다. 이러한 변수변환은 야코비 행렬식을 이용한 야코비 변환식을 이용하면 된다. 그 후 막스웰 관계식을 이용하면서 C_V , C_P , κ , β 를 포함시킬 수 있다. 그러나 그 표현은 어떤 실험조건이냐에 따라 최종 표현식을 이끌어내야 하므로, 위의 결과는 여러 표현 중의 하나일 뿐이다.

4-6. 기체가 임의의 열역학 과정에서 한 일을

$$\bar{d}W = PV\beta\, dT - PV\chi\, dP$$

로 쓸 수 있음을 보이고, 이 식을 이용하여 이상기체가 임의의 열역학 과정에서 한 일의 표현을 구하여라.

(풀이)

기체에서 일은 일반적으로

$$\bar{d}W = PdV$$

로 쓸 수 있다. 그런데 V를 T, P의 함수 $V(T,P)$로 보면

$$\bar{d}W = P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dT\right]$$

가 되는데 β와 χ의 정의로부터

$$\bar{d}W = PV\beta dT - PV\chi dP$$

로 쓸 수 있다. 이상 기체는 $\beta = 1/T$, $\chi = 1/P$ 를 만족하므로 이상 기체에서의 일은

$$\bar{d}W = \frac{PV}{T}dT - VdP = Nk_B dT - \frac{Nk_B T}{P}dP$$

로 표시할 수 있다.

4-7. 실제 기체는 두 분자 사이의 상호작용 때문에, 상태방정식이 판데르 발스 기체에 가깝다.(12 장 참조) 한편 몰 당 판데르 발스 기체의 상태방정식은 다음과 같다.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

(가) 이 기체의 몰당 등온압축률과 등압팽창률이 각각

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \quad \text{와} \quad \chi = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

임을 보여라.

(나) 위 결과를 이용하여, 비열이

$$c_P = c_v + R\frac{RTv^3}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

임을 보여라.

(풀이)

(가) $$\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{v}\,\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}.$$

그런데 상태 방정식

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

로부터

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

가 되므로

$$\beta = -\frac{1}{v}\frac{\frac{R}{v-b}}{-\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3}}$$

가 되는데 이를 정리하면

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$

가 된다. 또

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3} = \frac{-RTv^3+2a(v-b)^2}{v^3(v-b)^2}$$

으로부터

$$\chi = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$

이 됨을 알 수 있다.

(나)

$$c_P = c_v + vT\frac{\beta^2}{\chi}$$

에 (가)에서 구한 β와 χ의 표현을 대입하면

$$c_P = c_v + R\frac{RTv^3}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$

을 구할 수 있다.

4-8. 고무줄을 1차원 물체로 보고 장력을 τ 라 하자. 고무줄의 길이가 dl 만큼 늘어나면, 고무줄이 한 일은 $\bar{d}W = -\tau dl$ 이다.

(가) 이 계에서 열역학 제 1 법칙 $dU = TdS - \bar{d}W$를 만들고, 이 식으로부터 유도될 수 있는 막스웰 관계식을 구하여라.

(나) 이 계의 헬름홀쯔 자유에너지 dF 를 구하고, 이 식으로부터 유도될 수 있는 막스웰 관계식을 구하여라.

(풀이)

(가) $dU = TdS - \bar{d}W = TdS + \tau dl$

로부터 구할수 있는 Maxwell realation은

$$\left.\frac{\partial\tau}{\partial S}\right)_l = \left.\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S$$

가 된다.

(나) $F = U - TS$라 두면

$$dF = TdS + \bar{d}W = -SdT + \tau dl$$

로부터

$$\left.\frac{\partial\tau}{\partial T}\right)_l = -\left.\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

라는 Maxwell realation을 얻는다.

4-9. 자기 고체에서 자기화를 M이라 하고 외부자기장을 B라 하면, 자기화가 dM만큼 변할 때 계가 한일은 $\bar{d}W = -B\,dM$이므로, 열역학 제 1 법칙을 $dU = TdS + B\,dM$으로 표기할 수 있다. 즉, 이 장에서 주로 다룬 기체의 경우와 비교하면 $P \to B$, $V \to -M$인 대응 관계가 성립한다. 여기서 자기고체의 등자기장 열용량 C_B와 등자기화 열용량 C_M을 $C_B = \partial Q/\partial T]_B$, $C_M = \partial Q/\partial T]_M$으로 정의하면, 두 열용량의 차이는 기체의 경우에 해당하는 식 (4-36)에 대응하여, $C_B = C_M + T\alpha_M^2/\chi$로 주어짐을 보여라. 단, $\alpha_M = \partial M/\partial T]_M$ 및 $\chi = \partial M/\partial B]_T$ 이다.

(풀이)

T, B를 독립 변수로 보면

$$\bar{d}Q = TdS(T,B) = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB$$
$$= C_B dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB$$

이 된다. 그런데

$$dB(T,M) = \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M dT + \left.\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T dM$$

이 성립하므로

$$\bar{d}Q = (C_B + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M)dT + \left.\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T dM$$

이 되고 따라서

$$C_M = C_B + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M.$$

로 쓸 수 있다. 그런데 Magnetic system의 Free Enthalphy G는

$$dU = TdS + BdM$$

으로부터

$$dG = -SdT - MdB$$

가 성립한다. 이 식에서 얻을 수 있는 Maxwell Relation

$$\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$$

을 이용하면

$$C_M = C_B + T\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M$$

로 쓸 수 있다. 또

$$dM(B, T) = 0 = \left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dT + \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T dB$$

를 이용하면

$$\left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M = -\frac{\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B}{\left.\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T}$$

을 얻을 수 있다. 따라서

$$C_M = C_B - T\frac{[\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B]^2}{\left.\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T}$$

이 되고 이 식으로부터

$$C_B = C_M + T\frac{\alpha_M^2}{\chi}$$

를 얻을 수 있다.

4-10. (가) $dS = (C_V/T)dT + \partial p/\partial T]_V dV$**이 성립함을 보여라.**

(나) 위 식을 이용하여 어떤 물체가, 온도 T_o, **부피** V_o**인 상태에서 온도** T, **부피** V**인 상태로 변하면,**

$$S(T, V) - S(T_o, V_o) = \int_{T_o}^{T} \frac{C_V(T', V)}{T'}\, dT' + \int_{V_o}^{V} \left.\frac{\partial P(T_o, V')}{\partial V'}\right|_T dV'$$

이 됨을 보여라.

(풀이)

(가) (4-29) 식 및 (4-24) 식을 사용하면

$$TdS(T, V) = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V dT + T\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_T dV$$
$$= C_V dT + T\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V dV$$

이 됨을 알 수 있다.

(나) (T, V)와 (T_o, V_o)에서의 엔트로피의 차 $S(T, V) - S(T_o, V_o)$는

$$S(T, V) - S(T_o, V_o) = \int_{(T_o, V_o)}^{(T, V)} dS$$

로 쓸 수 있는데 엔트로피는 완전 미분이므로 위 식의 적분은 적분 경로에 관계 없다. 따라서 위 적분을 $(T_o, V_o) \to (T_o, V) \to (T, V)$로 가는 적분 경로를 택하면

$$S(T, V) - S(T_o, V_o) = \int_{(T_o, V_o)}^{(T_o, V)} dS + \int_{(T_o, V)}^{(T, V)} dS$$

로 된다. 그런데 (가)의 결과를 이용하면 각 적분을

$$S(T, V) - S(T_o, V_o) = \int_{V_o}^{V} \frac{\partial P(T_o, V')}{\partial V}\Big)_T dV' + \int_{T_o}^{T} \frac{C_V(T', V)}{T}\ 'dT'$$

가 됨을 알 수 있다.

5장 숙제 풀이

5-1. 모공분사과정을 통해서 처음상태($P_i = 100atm$, $T_i = 273K$)에서 나중상태 ($P_f = 1atm$, T_f) 로 바뀌었다. T_f를 구하여라. 단, 몰당 부피는 $0.25l$, 몰당 열용량는 $c_P = 81J/K \cdot mole$, 등압 부피팽창율은 $\beta = 2\times10^{-3}/℃$이다.

(풀이)

모공분사과정의 줄-톰슨 계수 $\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_H = \frac{V}{C_P}(\beta T - 1)$에서

$$\frac{1}{\beta T - 1}dT = \frac{V}{C_P}dP$$

이므로, 양변을 적분하면

$$\int_{T_i}^{T_f}\frac{1}{\beta T - 1}dT = \int_{P_i}^{P_f}\frac{V}{C_p}dp$$

인데, $V =$ 일정을 가정하면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{1}{\beta}[\ln(1-\beta T)]\Big|_{T_i}^{T_f} = \frac{V}{C_P}[P_f - P_i]$$

따라서 위 결과를 정리한

$$T_f = \frac{1}{\beta}\left[1 + (\beta T_i - 1)\exp\left\{-\frac{\beta V}{C_P}(P_f - P_i)\right\}\right]$$

에 주어진 조건을 대입하면 나중상태의 온도를 얻을 수 있다. 이때

$$\begin{aligned}-\frac{\beta V}{C_P}(P_f - P_i) &= -\frac{(2\times10^{-3}/℃)\times0.25l}{81J/K}(1atm - 100atm) \\ &= \frac{0.0055}{9}[l\cdot atm\cdot K/J\cdot ℃] = 0.0006111[1.013\times10^2 K/℃] \\ &= 0.0619056\end{aligned}$$

이므로

$$\begin{aligned}T_f &= 0.5\times10^3\ ℃[1 + \{(2\times10^{-3}/℃)\times(273 - 273.15)℃ - 1\}\times\exp(0.0619056)] \\ &= 0.5\times10^3\ ℃[1 + (-1.0003)\times(1.0638619)] = -32.1\ ℃\end{aligned}$$

즉

$$T_f = 241.05K$$

로 온도가 내려간다.

5-2. 고립계가 절연벽으로 나뉘어져 있다. 부피가 V_1인 방에는 온도가 T인 이상기체가 들어있고, 부피가 V_2인 나머지 방은 텅 비어있다. 절연벽을 갑자기 없애면 이상기체가 자유팽창하여 두 방을 채우게 될 것이다.

가) 자유 팽창과정에서 기체가 한 일은 얼마인가?

팽창과정에서 이상기체가 실제로 벽을 움직이지 않았으므로 한 일은 없다($dW=0$).

나) 자유 팽창과정에서 계가 흡수한 열은 얼마인가?

고립계이므로 외부와 열교환이 없다. 따라서 흡수한 열도 없다($dQ=0$).

다) $\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = -\frac{1}{C_V}\left[T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]$임을 보여라.

(가), (나)에서 $dW=dQ=0$이므로 열역학 제 1 법칙에서 $dE=dQ-dW=0$이다. 따라서 $dE=0=TdS-PdV$에서

$dS=\frac{P}{T}dV$이고

$$\begin{aligned} dS &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV \\ &= \frac{1}{T}C_V dT + \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V dV \end{aligned}$$

이므로

$$PdV = C_V dT + T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V dV$$

에서 다음을 얻게 된다.

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_E = -\frac{1}{C_V}\left[T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V - P\right]$$

라) 자유 팽창과정이 비가역과정임을 보여라.

$dS=\frac{P}{T}dV$에서 자유팽창시 $dV>0$이고, P와 T 또한 모두 양수이므로 $dS>0$이다. 즉, 자유팽창과정에서 엔트로피가 증가하므로 비가역과정이다.

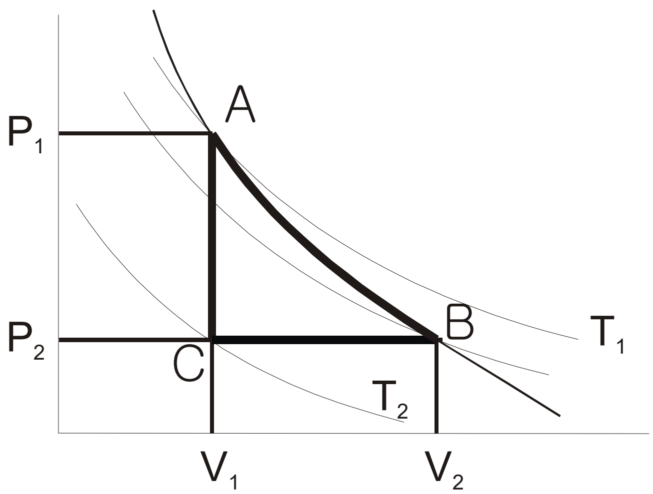
5-3. 1몰의 이상기체가 다음과 같은 순환과정을 밟을 때의 효율을 구하여라.

1 과정 : 단열 팽창과정 : $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$

2 과정 : 등압 압축과정 : $(P_2, V_2) \rightarrow (P_2, V_1)$

3 과정 : 등적과정 : $(P_2, V_1) \rightarrow (P_1, V_1)$

(풀이)



위의 세 과정을 그림으로 나타내면 위 그림과 같다. 한 순환과정동안 계가 한 일은

$$W = \oint PdV = \int_A^B PdV - P_2(V_2 - V_1)$$

이다. 여기서 AB 과정은 단열과정이므로 $PV^\gamma = C$(일정)에서

$$\begin{aligned}\int_A^B PdV &= C\int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma}dV \\ &= \frac{C}{1-\gamma}[\,V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] \\ &= \frac{1}{1-\gamma}[\,P_2V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}] \\ &= \frac{1}{1-\gamma}[P_2V_2 - P_1V_1]\end{aligned}$$

이 된다. 한편 CA과정에서 흡수한 열은 $dW = 0$이므로

$$Q_H = \int_C^A dQ = \int_C^A dU = \int_C^A C_V dT = C_V(T_1 - T_2)$$

이다. 여기서 $PV = nRT(n=1)$, $C_P = C_V + R$이므로,

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

에서

$$\begin{aligned} C_V(T_1 - T_2) &= C_V\left[\frac{P_1 V_1}{R} - \frac{P_2 V_1}{R}\right] \\ &= -\frac{P_1 V_1}{1-\gamma} + \frac{P_2 V_1}{1-\gamma} \\ &= \frac{V_1}{1-\gamma}[P_2 - P_1] \end{aligned}$$

이 된다. 따라서 위와 같은 순환과정의 효율은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = \frac{\frac{1}{1-\gamma}(P_2 V_2 - P_1 V_1) - P_2(V_2 - V_1)}{\frac{1}{1-\gamma}\ V_1(P_2 - P_1)}$$

$$= 1 + \gamma \frac{P_2(V_2 - V_1)}{V_1(P_2 - P_1)}$$

$$= 1 - \gamma \left\{ \frac{\frac{V_2}{V_1} - 1}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \right\}$$

5-4. 방안 온도가 T_L이고 바깥 온도가 T_H일 때, 방안으로 들어오는 열의 흡수율이 $a(T_H - T_L)$로 주어진다. 냉각기를 동작시켜서 같은 비율로 열을 바깥으로 내보낼 때 방안의 온도를 구하여라. 단 냉각기의 일률은 dW/dt이다.

(풀이)

냉각기의 실행계수는 $K = \dfrac{\Delta Q}{|\Delta W|}$ 이므로,

$$K = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dW}{dt}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

에 열의 흡수율

$$\frac{dQ}{dt} = a(T_H - T_L)$$

을 대입하고 정리하면 T_L에 대한 2차방정식을 얻게 된다.

$$aT_L^2 - \left(2aT_H + \frac{dW}{dt}\right)T_L + aT_H^2 = 0$$

따라서 근의 공식을 이용하여 방안의 온도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$T_L = T_H + \frac{1}{2a}\frac{dW}{dt} + \frac{1}{2a}\sqrt{\left(\frac{dW}{dt}\right)^2 + 4aT_H\left(\frac{dW}{dt}\right)}$$

5-5. $\mu = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}\left[\frac{T}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - 1\right]$**로 주어지는 줄-켈빈 관계식을 이용하여 절대온도** T **를 구하고자 한다. 실험실에서는 온도에 따라 변하는 어떤 물리량** $\Theta(T)$**를 측정할 수 있으므로,** $\mu' = \left.\frac{\partial \Theta}{\partial P}\right)_H$, $C_P' = \left.\frac{\bar{d}Q}{d\Theta}\right)_P$, $\alpha' = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_P$, $\frac{d\Theta}{dT}$ **등을 구할 수 있다.** T_0**일 때** $\Theta = \Theta_0$ **이다. 절대온도** T**를 이들 가측정량으로 표현하여라.**

(풀이)

$$\mu' = \left.\frac{\partial \Theta}{\partial P}\right)_H = \left.\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu \left.\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_H$$

$$C_P' = \left.\frac{\partial Q}{\partial \Theta}\right)_P = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right)_P = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right)_P$$

$$\alpha' = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right)_P = \alpha \left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right)_P$$

위 세 관계식을 이용하여 정리하면 μ, C_p, α는 다음과 같다.

$$\mu = \frac{\mu'}{\left.\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right|_H}, \quad C_p = \frac{C_p'}{\left.\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right|_p}, \quad \alpha = \frac{\alpha'}{\left.\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right|_p}$$

한편 주어진 줄-켈빈 관계식에 위 결과들을 넣어주면

$$\frac{\mu'}{\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)} = \frac{V}{\frac{C_{p'}}{\left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right)_P}}\left[\frac{T\alpha'}{\left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right)_P} - 1\right]$$

이므로

$$\mu' = \frac{V}{C_p'}\left[\alpha' T\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_P - 1\right]$$

에서 다음 식을 얻게 된다.

$$\frac{1}{T}\,dT = \frac{\alpha' V}{V + \mu' C_p'}\,d\Theta$$

위 식을 적분하면

$$\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T}\,dT = \int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{\alpha' V}{V + \mu' C_p'}\,d\Theta$$

이며, α', μ', C_P' 모두 Θ의 함수이므로 절대온도 T를 다음과 같이 얻게 된다.

$$T = T_0 \exp\left\{\int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{\alpha' V}{V + \mu' C_p'}\,d\Theta\right\}$$

5-6. (4-7)번 문제에서 나오는 판데르 발스 기체의 몰 당 내부에너지는 $u=c_v T-a/v^2$(c_v 는 상수, $a>0$)로 표시된다. 이 식과 상태방정식을 이용하여
(가) 자유팽창 과정에서 온도가 항상 내려감을 보여라.
(나) 줄-톰슨 계수를 구하고, 이를 이용하여 줄-톰슨 과정에서 온도가 내려갈 조건을 설명하여라.

(풀이)

(가) 자유 팽창 과정에서의 온도 변화식 (5-50) 식을 이용하면

$$dT=\frac{1}{C_v}[P-T\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V]dV$$

이다. 지금 상태 방정식

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}$$

로부터

$$[P-T\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_v]=-\frac{a^2}{v}<0$$

임을 알 수 있으므로 판데르 발스 기체의 자유 팽창과정에서는 항상 $dT<0$이 됨을 알 수 있다.

(나) (5-56) 식

$$\mu=\frac{v}{c_p}(\beta T-1)$$

문제 (4-7)의 결과로부터

$$\beta=\frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$

로부터

$$\mu=\frac{1}{c_p}\frac{2av(v-b)^2-RTv^2b}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$

가 된다. (*만약 이 식을 다시 내부에너지 표현식에 있는 c_v를 이용하여 다시 표현하려면 문제 4-7 식의 결과와 $c_p=c_v+vT\beta^2/\chi$를 이용하여 계산해 주면된다.)

이 결과를 이용하여 μ의 부호를 주어진 조건으로부터 결정하면 온도가 내려갈 조건을 알수 있다.

5-7. 용수철 상수가 k이고, 길이가 L인 용수철에서 가로파동의 속도는 $\sqrt{kL/m}$이다. 여기서 m은 용수철의 단위길이당 질량이다. 한편 이상기체를 한쪽이 막힌 단면적이 A인 원통속에 넣고 평형상태에서 압력과 부피를 측정하였더니 각각 P_o, V_o였다. 이 계를 용수철에 대응시켜서, 소리의 속도를 구할 목적으로 다음과 같은 단계를 거쳤다.
(가) 압력이 P이면, 이 계에 덮개가 작용하는 힘은 PA이다. 이 계에 대응하는 용수철 상

수를 구하기 위하여 압력을 dP 만큼 증가시켰을 때 줄어든 길이를 dx라 하자. 이 때 계에 작용하는 힘의 증가는 $dF = (\partial P/\partial V)|_o A^2 dx$가 되어 대응하는 용수철 상수가 $k = -(\partial P/\partial V)|_o A^2$로 주어짐을 보여라.

(나) 위 결과로부터 $k = -(A^2/V\chi)$가 됨을 보여라. 여기서 χ는 압축률이다.

(다) 소리의 속도가 $v^2 = kL/m = A^2L/V\chi m = 1/\chi\rho_o$가 됨을 보여라. 여기서 ρ_o는 이상기체의 단위 부피당 질량이다.

(라) 소리의 진행 과정에서 압축은 단열과정이다. 단열압축률이 $\chi = 1/\gamma P_o$임을 보여라. 이 결과를 이용하여 속도가 $\sqrt{\gamma P_o/\rho_o}$임을 보여라.

(풀이)

(가) 기체의 부피 $V = Ax$이므로 $dV = Adx$라 쓸수 있다. 덮개에 작용하는 힘 F는 $F = PA$이므로 dx 변화에 대한 힘의 변화 dF는

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x}dx = A\frac{\partial P}{\partial x}dx = A^2\frac{\partial P}{\partial V}dx$$

이다. 따라서 평형 상태에서 힘의 변화를 용수철의 Hooke의 법칙 $dF = -kdx$에 대응시키면 $k = -(\partial P/\partial V)|_o A^2$**가 됨을 알 수 있다.**

(나) 그런데 압축률의 정의 $\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$로부터 $k = A^2/V\chi$**가 된다.**

(다) 따라서

$$v^2 = kL/m = A^2L/V\chi m = \frac{1}{\chi}\frac{1}{(m/A)} = \frac{1}{\chi\rho_o}.$$

(라) 단열 과정에서의 상태방정식 (5-20) 식으로부터 단열 과정의 압축률

$$\chi = -\frac{1}{V_o}\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_{ao} = -\frac{1}{V_o}\frac{\partial[(P_o^{\frac{1}{\gamma}}V)P^{-\frac{1}{\gamma}}]}{\partial P}\Big)_{ao}$$

로부터

$$\chi = \frac{1}{\gamma}\frac{1}{V_o}[(P_o^{\frac{1}{\gamma}}V)P_o^{-\frac{1}{\gamma}-1}] = \frac{1}{\gamma P_o}.$$

따라서 속도 $v = \frac{1}{\sqrt{\chi\rho_o}} = \sqrt{\frac{\gamma P_o}{\rho_o}}$

이 된다.

5-8. 지구 대기권의 기체가 몰당 질량 m인 이상기체라 가정하고, 대기에 작용하는 외부 힘은 지구중력뿐이고 중력가속도 g는 일정하다고 하자.

(가) 지구 표면에서 높이가 h인 곳에서, 높이의 변화에 따른 압력 변화가 $dP/P = -mgdz/(RT)$임을 보여라.

(다) 단열팽창으로 이러한 압력 변화가 생긴다고 가정하고, $dP/P = (\gamma/(\gamma-1))dT/T$이 됨

을 보여라. 이 결과들로부터 dT/dz를 K/km 단위로 표시하여라.

(풀이)

(가) 지구 표면에 수직으로 서 있는 밑넓이가 A인 원통형 관을 생각해 보자. 지구 표면에서 높이 h인 곳의 압력을 P라 하고 $h+dz$인 곳의 압력을 $P-dP$라 하면 압력차 $-dP$는 밑넓이가 A이고 높이가 dz인 원통 내부에 있는 대기의 무게 때문에 생긴다고 할 수 있다. 따라서 높이 h인 곳에서의 대기의 질량 밀도를 ρ_g라 하면 $-dP$는

$$-dP = \frac{(\rho_g A dz) g}{A} = \rho_g g dz$$

로 쓸 수 있다. 그런데 ρ_g를 구하기 위해 이상 기체의 상태 방정식을

$$PV = n_{mole} RT, \qquad P = \frac{n_{mole}}{V} RT, \qquad P = \rho_{mole} RT$$

로 표시해 보자. 여기서 n_{mole}은 고려 대상이 되는 기체의 총 몰 수이고 ρ_{mole}은 기체의 단위 부피당 몰 수이다. 따라서

$$\rho_g = m \rho_{mole} = m \frac{P}{RT}$$

가 된다. 이 식과 $-dP$에 관한 식을 조합하면

$$dP/P = -mgdz/(RT)$$

이 성립함을 알 수 있다.

(나) 식 (5-21)로부터 단열과정 상태방정식을

$$P = CT^{\gamma/(\gamma-1)}$$

로 쓸 수 있다. 따라서

$$dP = C(\gamma/(\gamma-1)T)^{\gamma/(\gamma-1)-1} dT$$

$$dP = (\gamma/(\gamma-1)) PdT/T$$

가 되어

$$dP/P = (\gamma/(\gamma-1)) dT/T$$

이 성립함을 보일 수 있다. 이 식과 (가)의 결과를 이용하면

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{mg}{R}\frac{(\gamma - 1)}{\gamma}$$
가 된다.

5-9. 열용량이 C로 일정한 두 열열학 계의 처음온도가 각각 $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$이다. 두 계를 카르노 엔진의 두 열원으로 사용했을 때 각 순환과정마다 매우 작은 일 $\bar{d}W$를 한다고 하자.
(가) 이러한 카르노 엔진이 평형상태에 도달한 후, 두 계의 나중온도가 $\sqrt{T_1 T_2}$임을 보여라.
(나)이 온도가 두 물체를 단순히 열적으로 접촉시켜서 얻게 되는 평형상태의 온도보다 높지 않음을 보여라.

(풀이)

(가) 카르노 엔진의 경우 두 열원의 엔트로피 변화는 없다. 따라서 두 열원이 평형 상태에 도달한 후의 온도를 T_f라 하면 각 열원의 엔트로피 변화는

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} d'Q_1 / T' = \int_{T_1}^{T_f} C\frac{dT}{T} = C\ln\frac{T_f}{T_1}$$
$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} d'Q_2 / T' = \int_{T_2}^{T_f} C\frac{dT}{T} = C\ln\frac{T_f}{T_2}$$
가 되는데
$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$
으로부터
$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$
가 된다.

(나) 단순 열 접촉시키면 최종 온도는 $\frac{T_1 + T_2}{2}$가 된다. 따라서 카르노 순환과정에 의한 최종온도 $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$는 기하 평균이 산술 평균보다는 크지 않다는 사실로부터 $\frac{T_1 + T_2}{2}$보다는 높지 않음을 알 수 있다.

5-10.

(가)
$$\begin{aligned} TdS &= C_p \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + C_v \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \\ &= \frac{\chi C_V}{\beta} dP + \frac{C_P}{\beta V} dV \end{aligned}$$
임을 보여라.

(나) 이 식으로부터 단열압축률 $\chi_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$이 $\chi_S \equiv \chi\left(\frac{C_V}{C_P}\right) = \frac{\chi}{\gamma}$를 만족함을 보여라.

(풀이)(4-12) 식으로부터

$$TdS = dH - VdP.$$

그런데 V, P를 H의 독립변수들로 생각하면

$$TdS = \left.\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P dV + \left[\left.\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V - V\right] dP.$$

또 그런데 $T(P, V)$로부터

$$\left.\frac{\partial H}{\partial V}\right)_P = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P.$$

$dU = dH - VdP - PdV$로부터

$$\left.\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \left.\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V - V$$

인데 $T(P, V)$로부터

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

따라서

$$TdS = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP.$$

그래서 (4-13) 식 등으로부터

$$TdS = C_P \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + C_V \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$$

이 성립함을 보일 수 있다.

그런데

$$dV(T, P) = 0 = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

로부터

$$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{\chi}{\beta}, \quad \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{\beta V}$$

등으로부터

$$\begin{aligned} TdS &= C_p \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + C_V \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \\ &= \frac{\chi C_V}{\beta} dP + \frac{C_P}{\beta V} dV \end{aligned}$$

가 성립함을 알 수 있다.

(나) $dQ = TdS = 0$인 단열과정에서는 (가)의 결과로부터

$$
\begin{aligned}
0 &= C_p \frac{\partial T}{\partial V}\Big)_P dV + C_V \frac{\partial T}{\partial P}\Big)_V dP \\
&= \frac{\chi C_V}{\beta} dP + \frac{C_P}{\beta V} dV
\end{aligned}
$$

에서

$$
\chi_s = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_s = \frac{\dfrac{\chi C_V}{V\beta}}{\dfrac{C_P}{\beta V}} = \chi \frac{C_V}{C_P} = \frac{\chi}{\gamma}
$$

가 된다.

6장 문제 풀이

6-1. N개의 상태중 i상태에 있을 확률이 p_i이고 규격화조건 $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$을 만족한다. 라그랑지의 미정계수법을 이용하여 최대 엔트로피가 $S_m = k_B \ln N$임을 보여라.

(풀이)

엔트로피의 정의식 $S = -k_B \sum p_i \ln p_i$를 $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$의 조건에 따라 최대값을 구하여야 한다. 라그랑지 미정계수를 α라 놓으면, 결국

$$f = -k_B \sum (p_i \ln p_i - \alpha p_i)$$

의 최대를 구하는 문제이므로,

$$\frac{\partial f}{\partial p_i} = 0 = -k_B(\ln p_i + 1 - \alpha)$$

에서, 모든 p_i는

$$\ln p_i = \alpha - 1, \quad \text{또는} \quad p_i = e^{\alpha - 1} = \text{상수}$$

을 만족해야 한다. 다시말하면, 모든 p_i는 서로 같으며, 규격화조건을 고려하면 모든 확률은

$$p_i = \frac{1}{N}$$

이 된다. 따라서 최대 엔트로피는 다음과 같이 된다.

$$S_m = -k_B \sum_i \left(\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) = k_B \ln N$$

6-2. 이상기체의 Sackur-Tetrode 방정식을 이용하여, 서로 구별할 수 있는 두 이상기체를 섞거나 서로 구별할 수 없는 이상기체를 섞거나 상관없이 깁스의 역리가 생기지 않음을 보여라.

(풀이) Sackur-Tetrode 방정식은 다음과 같다. 단 단위입자당 에너지는 $u = \frac{3}{2}k_B T$이다.

$$S(E, V, N) \simeq Nk_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] = Nk_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

1. 두 입자를 서로 구별할 수 있는 경우에 처음상태의 엔트로피는 다음과 같다.

$$S_i = S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2)$$

$$= N_1 k_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V_1}{N_1}\left(\frac{4\pi mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + N_2 k_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V_2}{N_2}\left(\frac{4\pi mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

두 기체가 섞이면서 부피가 $V_1 + V_2$가 되므로 나중상태의 엔트로피는 다음과 같이 된다.

$$S_f = S_1(T, V_1 + V_2, N_1) + S_2(T, V_1 + V_2, N_2)$$

$$= N_1 k_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V_1 + V_2}{N_1}\left(\frac{4\pi mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + N_2 k_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V_1 + V_2}{N_2}\left(\frac{4\pi mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

따라서 엔트로피 변화는

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$= N_1 k_B \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

로서, 식에 들어있는 모든 값들이 양수이므로 $\Delta S > 0$을 만족하는 비가역과정이다.

2. 두 입자를 서로 구별할 수 없는 경우에 처음상태의 엔트로피는 앞의 경우와 같다. 그러나 두 입자를 구별할 수 없으므로 나중상태의 엔트로피는 다음과 같이 된다.

$$S_f = S(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2)$$

$$= (N_1 + N_2)k_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}\left(\frac{4\pi mu}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

따라서 엔트로피 변화는

$$\Delta S = (N_1 + N_2)\ln\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln\frac{V_1}{N_1} - N_1 \ln\frac{V_2}{N_2}$$

로서, 동등입자의 밀도는 항상 같으므로 즉,

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}$$

이므로, 결국 $\Delta S = 0$인 가역과정이다. 이때 깁스의 역리가 생기지 않으므로, 깁스의 인자를 고려하지 않아도 동등입자인 경우에 가역과정임을 보였으므로 ST 방정식은 이상기체를 기술하는 올바른 방정식임을 알 수 있다.

6-3. Sackur-Tetrode 방정식을 이용하여 열역학 함수 E, F, H, G를 구하여라.

(풀이)

1. Sackur-Tetrode 방정식

$$S(U, V, N) \simeq Nk_B\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

을 정리하여 내부에너지로 표기하면 다음과 같이 된다.

$$U(S, V, N) = \frac{3h^2N^{5/3}}{4\pi mV^{2/3}}\exp\left\{\frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3}\right\}$$

한편 $T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N, V} = \frac{2}{3Nk_B}U$에서 $U = \frac{3}{2}Nk_BT$를 확인할 수 있다.

2. 자유에너지는 $F = U - TS$ 이므로 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} F &= U - Nk_BT\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] && \because U = \frac{3}{2}Nk_BT \\ &= Nk_BT\left[\ln\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{\frac{3}{2}} - 1\right] && \because \lambda \equiv \left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= Nk_BT[\ln n\lambda^3 - 1] && n \equiv \frac{N}{V} \end{aligned}$$

3. 엔탈피 $H = U + PV$ 이므로, 먼저 P를 구하면,

$$-P = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} = -\frac{2}{3V}U$$

이므로, 엔탈피를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H = U + PV = \frac{5}{3}U = \frac{5h^2N^{5/3}}{4\pi mV^{2/3}}\exp\left\{\frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3}\right\}$$

4. 자유엔탈피는 $G = U - TS + PV = F + PV$ 에서

$$G = Nk_BT[\ln n\lambda^3 - 1] + PV = Nk_BT\ln n\lambda^3$$

이 된다.

6-4. (?)서로 구별할 수 없는 N개의 1차원 조화진동자 계의 엔트로피, 상태방정식 및 열용량을 작은 바른틀 앙상블에서 구하여라.

(풀이) 질량이 m, 진동수가 ω인 1차원 조화진동자의 해밀토니안은

$$H(q_i, p_i) = \sum_i^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right]$$

이므로, 서로 구별할 수 없는 경우에 깁스의 인자 $N!$을 고려하면, $H(q,p) \le E$인 상태의 수를 $2N$-차원에서 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned}
\Sigma(E, V, N) &= \frac{1}{N!h^N} \int_{H \le E} d^N q d^N p \\
&= \frac{1}{N!h^N} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^N \int_{\sum_{i=1}^N (p_i^2 + x_i^2) \le 2mE} d^N x d^N p && \because x_i = m\omega q_i \\
&= \frac{1}{N!h^N} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N)} (2mE)^N && \because \text{식 } (E1) \\
&= \frac{1}{N!\Gamma(N)} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N
\end{aligned}$$

여기서 에너지가 $E \sim E + \triangle E$ 사이에 있는 상태밀도는

$$g(E, V, N) \equiv \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \frac{1}{(N-1)!\,\Gamma(N)} \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^N E^{N-1}$$

이므로, 결국 에너지가 $E \sim E + \triangle E$ 사이에 있는 상태의 총 수는 다음과 같이 된다.

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N) E = \frac{1}{(N-1)!\,\Gamma(N)} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N$$

1. 따라서 계의 엔트로피는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
S(E, V, N) \equiv k_B \ln \Omega &= k_B \ln \left[\left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \frac{1}{(N-1)!\,(N-1)!} \right] \\
&= N k_B \ln \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right) - 2k_B \ln (N-1)! && \because \text{식 } (A2) \\
&\approx 2N k_B \left[1 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{E}{N^2 \hbar\omega} \right) \right]
\end{aligned}$$

2. 계의 상태방정식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{T} \frac{\partial S}{\partial E} \Big)_{V,N} = \frac{N k_B}{E} \quad \Rightarrow \quad E = N k_B T$$

$$\frac{P}{T} \frac{\partial S}{\partial V} \Big)_{E,N} = 0 \quad \Rightarrow \quad P = 0$$

고전 조화진동자가 공간에 고정되어 있어서 자유롭게 움직이지 못하므로, 압력이 생길 여지가 없어서 엔트로피가 부피에 의존하지 않는 것은 당연한 결과이다.

3. 열용량은

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N k_B$$

로서, 앞에서 본 것처럼 계의 부피가 변하지 않으므로 정적비열이나 정압비열은 같다.

6-4. 어떤 계의 확률분포가

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right), \qquad -\infty \le x \le +\infty$$

로 주어질 때, 계의 엔트로피를 구하여라.

(풀이)

엔트로피의 정의식 $S = -k_B \sum p_i \ln p_i$ 에서 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int p(x) \ln p(x) dx \\ &= -k_B \int p(x)\left(-\ln\sqrt{2\pi}\sigma - \frac{x^2}{2\sigma^2}\right)dx \\ &= k_B \ln\sqrt{2\pi}\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)dx + \frac{k_B}{2\sigma^2}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x)dx \\ &= k_B \ln\sqrt{2\pi}\sigma + \frac{k_B}{2} \end{aligned}$$

단 규격화조건과 2차 모먼트는 다음과 같다.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)dx = \sigma^2$$

6-5. 두 개의 양자 준위 $-\varepsilon$, ε을 갖는 N 개의 상호작용하지 않는 입자로 구성된 고립계가 있다. 이 계의 내부에너지가 $U = M\varepsilon\,(M = -N, \ldots, N)$일 때 계의 엔트로피를 구하고, 그것으로부터 계의 온도를 구하여라. 이 계가 $M > 0$일 때 생기는 모순을 발견하고 물리적인 해결 방법을 설명하라.

(풀이)

준위 $-\varepsilon$에 있는 입자의 개수를 N_-, 준위 ε에 있는 입자의 개수를 N_+라 하면

$$N = N_+ + N_-,\ M = N_+ - N_-,\ N_+ = (N+M)/2,\ N_- = (N-M)/2$$

등이 성립한다. 따라서 계의 Ω는

$$\Omega = \frac{N!}{[(N+M)/2]!\,[(N-M)/2]!}.$$

엔트로피는

$$\begin{aligned} S &= k_B[\ln N! - \ln((N+M)/2)! - \ln((N-M)/2)!] \\ &= k_B[N\ln N - ((N+M)/2)\ln((N+M)/2) - ((N-M)/2)\ln((N-M)/2)] \end{aligned}$$

가 된다.

따라서 $\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial U}=\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial S}{\partial M}$

으로부터

$$\frac{1}{T}=\frac{k_B}{2\varepsilon}\ln\frac{N-M}{N+M}$$

이 된다. 그런데 가능한 M은 $M=-N,-(N-2),......,N$등이므로 $M>0$인 경우에는 절대온도 T가 $T<0$이 되는 모순이 생기게 된다. 이러한 경우는 고립된 상자성 이징 모형의 경우에서 볼 수 있다. 따라서 이러한 계는 독립적으로는 존재하지 않고 다른 열역학계와 결합되어 있어서 항상 절대 온도가 $T>0$을 만족시켜주어야 한다.

6-6. 넓이가 A인 2 차원의 네모꼴 내부에 국한된 이상기체가 있다. 작은 바른틀 앙상블을 이용하여 이상기체의 상태방정식 및 내부에너지를 구하여라.

(풀이)

이 경우 식 (6-54)는

$$\Sigma(E)=\frac{1}{h^{2N}}\int_{H\le E}d^{2N}qd^{2N}p=\frac{A^N}{h^{2N}}\int_{H\le E}d^{2N}p$$

이 된다. 따라서

$$\Sigma(E)=\frac{A^N}{h^{2N}}\frac{\pi^N}{NN!}(2mE)^N.$$

계의 Ω는

$$\Omega=\frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}\delta E\simeq\frac{A^N}{h^{2N}}\frac{\pi^N}{N!}(2mE)^N$$

이 된다. 따라서 계의 엔트로피는

$$S=k_B[N\ln A+N\ln E]+\text{상수}$$

로 표시할 수 있다. 따라서 상태방정식과 내부에너지는 각각

$$\left.\frac{\partial S}{\partial A}\right)_U=\frac{P}{T}\quad\rightarrow\quad\frac{P}{T}=Nk_B\frac{1}{A}\rightarrow\quad PA=Nk_BT$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right)_A=\frac{1}{T}\quad\rightarrow\quad\frac{1}{T}=Nk_B\frac{1}{E}\rightarrow\quad E=Nk_BT$$

가 된다.

6-7. 1차원 살창구조에서 N개의 살창자리에 어떤 분자가 흡착될 때의 에너지는 $-\varepsilon(\varepsilon>0)$이

다. $\overline{N}$($\overline{N} < N$)개의 분자가 흡착되어 있을 때, 작은 바른틀 앙상블을 이용하여 내부에너지와 온도와의 관계를 구하여라.

(풀이)

이 계의 에너지는 $U = -N\varepsilon$. 또 이 계의 엔트로피는

$$S = k_B \ln\Omega = k_B[\ln N! - \ln \overline{N}! - \ln(N-N)!]$$

$$= k_B[N \ln N - \overline{N} \ln \overline{N} - (N-\overline{N}) \ln(N-\overline{N})]$$

가 된다.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial \overline{N}} \frac{\partial \overline{N}}{\partial U} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial \overline{N}}$$

으로부터

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln\left[\frac{U}{U - N\varepsilon}\right]$$

이 성립한다.

6-8. N개의 주사위를 던져서 나올 수 있는 방법의 수를 생각할 때, 주사위가 균일한 재질로 구성되어 있다면, $N \to \infty$ 인 극한에서는 1부터 6 가지 나올 확률은 모두 같은 것이 가장 자연스럽다는 것을 보여라.

(풀이)

만약 각 주사위의 모든 눈이 나올 확률이 동일하다면 가능한 방법의 수 $\Omega = 6^N$이다. 그런데 어느 주사위 하나라도 가능한 6 가지 눈 중 한 눈이라도 나올 확률이 없어지면 그 때의 Ω는 $5 \times 6^{(N-1)}$로 줄어든다. 이는 $N \to \infty$에서는 엔트로피라는 측면에서 볼 때 불가능하므로 1부터 6 가지 나올 확률은 모두 같은 것이 가장 자연스럽다는 것이 증명된다. 이러한 법칙을 최대 불확실 법칙(Maximum Uncertainty Principle)이라 부른다. 그런데 이러한 논법의 수학적 증명이 바로 6-1 번 문제라 할 수 있다.

7장 문제 풀이

7-1. N**개의 상태중** i**상태에 있을 확률이** p_i**이고 규격화조건** $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$**을 만족한다.** i**상태에서 거시변수** x**가** x_i**이고 그 평균값이** $x_0 = \sum_{i=1}^{N} p_i x_i$**일 때, 라그랑지의 미정계수법을 이용하여 최대 엔트로피가** $S_m = k_B \beta x_0 + k_B \ln Z$**임을 보여라. 단,** β**는 미정계수중 하나이고,** $Z(x) \equiv \sum e^{-\beta x_i}$**이다.**

(풀이)

엔트로피의 정의식 $S = -k_B \sum p_i \ln p_i$를 $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$ 및 $x_0 = \sum_{i=1}^{N} p_i x_i$의 조건에 따라 최대값을 구하여야 한다. 따라서 두 개의 라그랑지 미정계수를 α, β라 놓으면, 결국

$$f = -k_B \sum (p_i \ln p_i - \alpha p_i + \beta p_i x_i)$$

의 최대를 구하는 문제이므로,

$$\frac{\partial f}{\partial p_i} = 0 = -k_B(\ln p_i + 1 - \alpha + \beta x_i)$$

에서,

$$p_i = e^{\alpha - 1} \exp(-\beta x_i)$$

이 되고, 규격화조건 $\sum_i p_i = 1$에서 다음과 같다.

$$1 = \sum_i p_i = e^{\alpha - 1} \sum_i e^{-\beta x_i} = e^{\alpha - 1} Z(x), \qquad Z(x) \equiv \sum_i e^{-\beta x_i}$$

따라서 최대 엔트로피를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$S_m = -k_B \sum_i p_i \ln\left(\frac{e^{-\beta x_i}}{Z}\right) = k_B(\beta \sum_i p_i x_i + \ln Z) = k_B \beta x_0 + k_B \ln Z$$

7-2. 에너지값이 $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$로 주어지는 1차원 조화진동자가 온도가 T인 열원과 열적으로 접촉하고 있다.

(ㄱ) 평균 에너지 $\langle E\rangle$를 구하여라.

(ㄴ) $\langle(\triangle E)^2\rangle$를 구하여라.

(풀이) 먼저 분배함수를 구하면 다음과 같다.

$$
\begin{aligned}
Z\equiv\sum_n e^{-\beta E_n} &= \sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega} \\
&= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\sum_n e^{-n\beta\hbar\omega} \\
&= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\left\{\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right\}
\end{aligned}
$$

또는 $\ln Z=-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})$ 이다.

(ㄱ) 따라서 평균 에너지는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle\equiv\frac{1}{Z}\sum_n E_n e^{-\beta E_n} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) \\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})] \\
&= \frac{1}{2}\hbar\omega+\frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \\
&= \hbar\omega\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right\}
\end{aligned}
$$

(ㄴ) 한편 $\langle(\Delta E)^2\rangle\equiv\langle E^2\rangle-\langle E\rangle^2=\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z=-\frac{\partial}{\partial\beta}\langle E\rangle$이므로,

$$
\begin{aligned}
\langle(\Delta E)^2\rangle &= \frac{\partial}{\partial\beta}\hbar\omega\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right\} \\
&= \frac{\hbar^2\omega^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}
\end{aligned}
$$

이 된다.

7-3. N차원 양자 조화진동자의 에너지값이 다음과 같이 주어진다.

$$E(\mathbf{n}) = \left[\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \cdots\right]\hbar\omega, \qquad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3 \cdots n_N)$$

(ㄱ) 에너지가 $E_n = \left(n + \frac{N}{2}\right)\hbar\omega$임을 보이고, 이 상태의 졸듬음 수를 구하여라.

(ㄴ) 온도가 T인 열원과 접촉하고 있는 N차원 조화진동자의 바른틀 분배함수를 구하여라.

(ㄷ) 질량이 m, 각진동수가 ω인 1차원 고전 조화진동자의 해밀토니안은 다음과 같다.

$$H(p, q) = ap^2 + bq^2, \qquad \left(a = \frac{1}{2m},\ b = \frac{m\omega^2}{2}\right)$$

바른틀 분배함수를 구하고, 앞에서 구한 양자 조화진동자의 바른틀 분배함수가 어떤 극한에서 고전 분배함수로 환원되는지를 밝혀라.

(풀이)

(ㄱ) 에너지를

$$\begin{aligned} E(n) &= [\,(n_1 + \frac{1}{2}) + (n_2 + \frac{1}{2}) + \cdots]\,\hbar\omega \\ &= [\,\sum_{i=1}^{N} n_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}]\,\hbar\omega \end{aligned}$$

로 표기할 수 있다. 여기서 $\sum_{i=1}^{N} n_i = n$로 놓으면, 양자수의 값은 $n_i = 0, 1, 2, \ldots$이 된다. 따라서 n번째 상태의 졸들음 수는 n개의 동등입자를 N개의 방에 넣는 총 경우의 수인

$$g_n = \frac{(N + n - 1)!}{n!\,(N-1)!}$$

이 된다. 결국 N차원 조화진동자의 바닥상태인 $n = 0$ 준위는 $g_0 = 1$로서 졸들지 않으며, 1차원 조화진동자인 경우에는 모든 상태가 졸들지 않는다.

따라서 n번째 준위의 에너지 값은 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$E_n = [\,n + \frac{1}{2}N]\,\hbar\omega \qquad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

(ㄴ) N차원 조화진동자의 분배함수는

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_n g_n e^{-\beta E_n} = \sum_n g_n e^{-\beta(n+\frac{N}{2})\hbar\omega} \\
&= e^{-\frac{N}{2}\beta\hbar\omega} \sum_n \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!} e^{-n\beta\hbar\omega} \qquad , x \equiv \frac{\beta\hbar\omega}{2} \\
&= (e^{-x})^N \left\{ 1 + Ne^{-2x} + \frac{N(N+1)}{2!}(e^{-2x})^2 + \frac{N(N+1)(N+2)}{3!}(e^{-2x})^3 + \cdots \right\} \\
&= (e^{-x})^N \{1 - e^{-2x}\}^N
\end{aligned}
$$

이므로, 1차원 조화진동자의 분배함수

$$
Z_1 = \frac{e^{-x}}{1-e^{-2x}} = \frac{1}{2\sinh x}
$$

로 표기하면 다음과 같이 된다.

$$
Z = (Z_1)^N = \left\{ \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \right\}^N
$$

(ㄷ) 1차원 고전 조화진동자의 분배함수는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$
\begin{aligned}
Z_1^{\text{고전}} &\equiv \frac{1}{h}\int e^{-\beta H} dq dp = \frac{1}{h}\int e^{-\beta a p^2} dp \int e^{-\beta b q^2} dq \\
&= \frac{1}{h}\sqrt{\frac{\pi}{a\beta}}\sqrt{\frac{\pi}{b\beta}} \\
&= \frac{1}{\beta\hbar\omega}
\end{aligned}
$$

한편 앞에서 구한 1차원 양자 조화진동자의 분배함수를

$$
\begin{aligned}
Z_1 &= \frac{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{1 + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \frac{1}{2!}(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)^2 + \cdots}{\beta\hbar\omega + \frac{1}{2!}(\beta\hbar\omega)^2 + \cdots} \\
&= \frac{1}{\beta\hbar\omega}\left\{ \frac{1 + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \frac{1}{2!}(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)^2 + \cdots}{1 + \frac{1}{2!}(\beta\hbar\omega) + \cdots} \right\}
\end{aligned}
$$

로 표기할 수 있고, $\beta\hbar\omega \ll 1$, 즉 $T \to \infty$일 때 고전 결과와 같아짐을 알 수 있다.

7-4. 표면에 흡착된 단원자 분자가 넓이가 L^2인 표면 위에서 자유롭게 움직일 수 있다. 절대 온도 T에서 흡착분자의 열용량을 구하여라.

(풀이)

흡착분자를 2차원에서 자유롭게 움직이는 이상기체로 생각할 수 있으므로, 그 에너지는

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2)$$

이며, 한 흡착분자의 분배함수는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^2}\int \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2)\right] d\mathbf{r}\, dp_x dp_y \\ &= \frac{L^2}{h^2}\left[\int e^{-\beta p^2/2m} dp\right]^2 \\ &= \frac{L^2}{h^2}\left(\frac{m\pi}{2\beta}\right) \end{aligned}$$

즉, N개의 흡착분자 계의 분배함수는

$$Z = (Z_1)^N = \left(\frac{L^2 m\pi}{2\beta\hbar^2}\right)^N$$

이 된다.

따라서 평균 에너지는

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{\pi m L^2}{2\hbar^2\beta}\right) = \frac{N}{\beta}$$

이고, 계의 열용량은 다음과 같이 된다.

$$C_V = \left.\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{\beta}\right) = Nk_B$$

7-5. 단원자 이상기체가 온도가 T인 열원과 열적 평형상태를 이루고 있다.
(ㄱ) 이상기체 분자의 속력을 v라 할 때 $\overline{(1/v)}$를 구하고, $1/\overline{v}$와 비교하여라.
(ㄴ) 에너지가 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$사이에 있는 분자의 평균 수를 구하여라.

(풀이) 막스웰 속력분포는 다음과 같다.

$$F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^2 dv$$

(ㄱ)

$$\overline{(1/v)} = \int \frac{1}{v} F(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2k_B T}{2m} = \left(\frac{2m}{\pi k_B T}\right)^{1/2}$$

이며,

$$\overline{v} = \int vF(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^3 dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2}\left(\frac{m}{k_B T}\right)^{-2} = \left(\frac{\pi m}{8k_B T}\right)^{-1/2}$$

이므로, 두 결과가 다르다.

(ㄴ) $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$이므로, $dv = \left(\frac{1}{2m\varepsilon}\right)^{1/2} d\varepsilon$에서, 에너지가 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 사이에 있는 확률분포를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \frac{2\varepsilon}{m}\left(\frac{1}{2m\varepsilon}\right)^{1/2} d\varepsilon$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

한편 이상기체 상태방정식에서 총 입자수는 $N = \frac{PV}{k_B T} = \frac{2E}{3k_B T}$ 이 된다. 따라서 평균 입자수를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\langle N \rangle = \left\langle \frac{2E}{3k_B T} \right\rangle = \frac{2N}{3k_B T} \int_0^\infty \varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon \qquad , E = N\varepsilon$$

$$= \frac{2N}{3k_B T} \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon$$

$$= \frac{2N}{3k_B T} \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{1}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} (k_{BT})^{5/2}$$

$$= \frac{N}{\sqrt{2}}$$

7-6.

ㄱ) 어떤 분자의 경우에 전자의 에너지준위가 $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon$등 두 준위로 주어진다. 에너지 간격이 $\varepsilon \ll k_B T$일 때, 전자에 의한 열용량이 다음과 같음을 보여라.

$$C_{el} = \omega N k_B e^{\varepsilon/k_B T}\left(\frac{\varepsilon/k_B T}{e^{\varepsilon/k_B T} + \omega}\right)^2$$

단 $\omega = \omega_1/\omega_0$로서 ω_0, ω_1은 각 에너지준위의 졸들음 수이다.

ㄴ) 전자의 열용량이 저온과 고온 극한에서 어떻게 변화하는 가를 설명하고,

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} = \ln\omega + \ln\left(\frac{\varepsilon/k_B T + 2}{\varepsilon/k_B T - 2}\right)$$

일 때, 열용량이 최대값을 가짐을 보여라.

ㄷ) 만약 전자의 에너지준위가 졸들음 없이 0, ε, 2ε 등 3개의 준위로 주어질 때, 전자의 열용량을 구하여라.

(풀이)

(ㄱ) 분배함수가

$$Z \equiv \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = \omega_0 e^{-\beta\varepsilon_0} + \omega_1 e^{-\beta\varepsilon_1} = \omega_0[1 + \omega e^{-\beta\varepsilon}]$$

이므로, 평균 에너지는

$$U = \langle E \rangle = N\langle \varepsilon \rangle = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{N\omega\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + \omega e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\omega\varepsilon}{\omega + e^{\beta\varepsilon}}$$

이고, 열용량은 다음과 같이 된다.

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N\omega\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + \omega}\right) = \omega N k_B e^{\beta\varepsilon}\left(\frac{\beta\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + \omega}\right)^2$$

ㄴ) 고온 극한에서는 $\beta\varepsilon \ll 1$ 이므로,

$$C \approx \omega N k_B\left(\frac{\beta}{1 + \omega}\right)^2$$

로 0에 접근하고, 저온 극한에서는 $\beta\varepsilon \gg 1$이므로,

$$C \approx \omega N k_B \beta^2 e^{\beta\varepsilon}$$

으로 0에 접근한다. 따라서 유한한 온도에서 열용량이 최대값을 갖게 될 것이다. 최대값은

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{C}{\omega N k_B}\right) = 0$$

에서 가지므로, 위의 계산에서

$$(\beta\varepsilon + 2)(e^{\beta\varepsilon} + \omega) = 2\beta\varepsilon e^{\beta\varepsilon}$$

을 얻게 되므로, 정리하면

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} = \ln\omega + \ln\left(\frac{\varepsilon/k_B T + 2}{\varepsilon/k_B T - 2}\right)$$

이 된다.

(ㄷ) 이 경우의 분배함수는 다음과 같이 주어진다.

$$Z=e^{-\beta\varepsilon_0}+e^{-\beta\varepsilon_1}+e^{-\beta\varepsilon_2}=1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon}$$

따라서 평균에너지는

$$U\equiv\langle E\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=N\varepsilon\left\{\frac{e^{-\beta\varepsilon}+2e^{-2\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon}}\right\}$$

이 되어, 열용량은 다음과 같이 된다.

$$C\equiv\frac{\partial U}{\partial T}=Nk_B(\beta\varepsilon)^2e^{-\beta\varepsilon}\left\{\frac{1+4e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon}}{(1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon})^2}\right\}$$

7-7. 길이가 a인 N개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이때 이웃한 두 분자의 상태는 완전히 겹쳐서 두 분자의 길이가 a가 되거나 완전히 펴져서 길이가 $2a$가 되는 두 가지 상태만 가능하다고 하자. 이웃하는 두 분자의 겹친 상태에서의 상호작용 에너지는 $\varepsilon\,(\varepsilon>0)$ 이고, 펴졌을 때는 0이라 하고 이웃하지 않는 분자 사이에는 상호작용이 없다고 가정하자. 온도가 T일 때 이 분자들의 평균 길이는 얼마인가? (귀띔 : 제일 짧을 때의 길이는 a이고 에너지는 $(N-1)\varepsilon$이다.)

(풀이)

분자들의 분포 상태를 살펴 보면 다음과 같은 배열 들을 이룰 수 있다.

energy	전체길이	방법수	모양
0	Na	1	--------...---
ε	$(N-1)a$	$\binom{N-1}{1}$	- -----------
.....	....	.....	...
$n\varepsilon$	$(N-n)a$	$\binom{N-1}{n}$	----.... ----.....---
...	...	...	...
$(N-1)\varepsilon$	a	1	모두 겹침

따라서 이 계의 분배함수는

$$Z=\sum_{n=0}^{(N-1)}\binom{N-1}{n}\exp(-\beta n\varepsilon)=[1+\exp(-\beta\varepsilon)]^{N-1}$$

이 된다. 따라서 길이의 평균은

$$\langle \text{길이} \rangle = \frac{1}{Z}\sum_{n=1}^{(N-1)}(N-n)a\binom{N-1}{n}\exp(-\beta n\varepsilon)$$
$$= Na - \frac{a}{Z}\sum_{n=1}^{(N-1)} n\binom{N-1}{n}\exp(-\beta n\varepsilon)$$
$$= Na + \frac{a}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\ln Z$$
$$= a(1+\frac{N-1}{1+\exp(-\beta n\varepsilon)})$$
이 된다.

7-8. 에너지-운동량 관계식이 $\varepsilon = ap^x$(x는 정수)인 관계를 만족하는 이상기체의 상태방정식 및 내부에너지 관계식을 구하여라.

(풀이)

이 이상 기체의 단일 입자의 분배함수는
$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{h^3}\int \exp(-\beta a p^x) d^3p$$
$$= \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 \exp(-\alpha p^x)dp \quad (\alpha \equiv a\beta)$$
로 쓸 수 있다. 지금 $\alpha p^x = y$로 치환하면

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{h^3}(a\beta)^{-3/x}\int_0^\infty y^{(3-x)/x}\exp(-y)dy$$
$$= \frac{4\pi V}{h^3}(a\beta)^{-3/x}\Gamma(3/x)$$
가 된다. 따라서 N 입자 분배 함수는
$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = (\frac{4\pi}{h^3}\Gamma(3/x)a^{-3/x})^N V^N (k_B T)^{3N/x}$$
가 된다. 따라서
$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left.\frac{\partial(-k_B T \ln Z)}{\partial V}\right)_T$$
로부터 상태방정식

$$PV = Nk_B T$$
를 얻는다. 또
$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$
로부터
$$U = \frac{3N}{x}k_B T$$를 얻는다.

7-9. N**개의 살창자리를 갖는 살창구조에 원자가 하나씩 존재하는 고체가 있다. 이러한 살창구조에 준안정적인 틈새 살창자리** N'**개가 있다. 살창자리에서 틈새 살창자리로 원자를 이동시키는데는** $\varepsilon(\varepsilon>0)$**인 에너지가 필요하다. 틈새 살창자리로 이동한 원자의 수** n**이** $n \ll N,\ n \ll N'$**을 만족한다고 가정할 때,** $\varepsilon \gg k_B T$**이면**

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp(-\varepsilon/k_B T)$$

또는

$$n^2 \approx NN' \exp(-\varepsilon/k_B T)$$

임이 됨을 보여라.

(풀이)

틈새 살창자리에 n 개의 원자가 존재하면 그 에너지는 $E(n) = n\varepsilon$이 된다. 또 이런 짜임새를 만들 수 있는 방법의 수 $\Omega(n)$은

$$\Omega(n) = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}\,\frac{N'!}{(N'-n)!\,n!}$$

이 된다. 따라서 이 계의 분배함수는

$$Z = \sum_n \Omega(n) \exp(-\beta n\varepsilon)$$

으로 계산할 수 있다. 그런데 $\Omega(n)$은 n이 증가하면 급격히 증가하는 함수이고 $\exp(-\beta n\varepsilon)$는 급격히 감소하는 함수이므로 분배 함수는 함수 $\Omega(n)\exp(-\beta n\varepsilon)$의 최대값과 동일하다고 생각할 수 있다. 따라서 $\Omega(n)\exp(-\beta n\varepsilon)$이 최대가 되는 n이 평형 상태의 n 값이 될 것이다.

$$\ln\Omega(n)\exp(-\beta n\varepsilon) = N\ln N + N'\ln N' - 2n\ln n - (N-n)\ln(N-n)$$

$$-(N'-n)\ln(N'-n) - \frac{n\varepsilon}{k_B T}$$

로부터 평형 상태의 n 값은

$$\frac{\partial(\ln\Omega(n)\exp(-\beta n\varepsilon))}{\partial n} = -2\ln n + \ln(N-n) + (N'-n)\ln(N'-n) - \frac{\varepsilon}{k_B T} = 0$$

또는

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp(-\varepsilon/k_B T)$$

을 만족한다. 그런데 일반적으로 $N \gg n,\ N' \gg n$을 만족하므로

$$n^2 \approx NN' \exp(-\varepsilon/k_B T)$$

이 성립한다.

7-10. 상자성 계에서 자화율은 자기화의 요동 $\langle \mu_z^2 \rangle - \langle \mu_z \rangle^2$과 비례관계가 있음을 보여라.

(풀이)

자화율은 $\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = N\frac{\partial \langle \mu_z \rangle}{\partial B}$

를 만족한다. 그런데

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{Z_1}\int \mu \cos\Theta e^{(\beta\mu\cos\Theta)B} d\Omega \quad \left(Z_1 = \int e^{(\beta\mu\cos\Theta)B} d\Omega\right)$$

로부터

$$\begin{aligned} \chi &= N\frac{\partial \langle \mu_z \rangle}{\partial B} = N\beta\left[\frac{Z_1\int(\mu\cos\Theta)^2 e^{(\beta\mu\cos\Theta)B}}{Z_1^2} - \left(\frac{\int \mu\cos\Theta e^{(\beta\mu\cos\Theta)B} d\Omega}{Z_1}\right)^2\right] \\ &= N\beta[\langle \mu_z^2 \rangle - \langle \mu_z \rangle^2] \quad (\because \mu\cos\Theta = \mu_z) \end{aligned}$$

가 성립한다는 것을 알 수 있다.

7-11. 지구 중력장 하에 있는 이상기체가 정육면체의 그릇 속에 들어 있다. 단, 중력가속도 g를 상수로 가정한다. 분배함수, 자유에너지 및 열용량을 구하여라. 또 중력에 수직인 그릇의 벽에 작용하는 압력을 구하여라.

(풀이)

중력장 하에서 이상 기체 분자 하나의 에너지는

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

이 된다. 따라서 이 이상 기체의 단일 입자의 분배함수는

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h^3}\int \exp(-\beta p^2/2m) d^3p \int dxdydz \exp(-\beta mgz) \\ &= \frac{L^2}{h^3}\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\frac{1}{\beta mg}[1 - \exp(-\beta mgz)] \end{aligned}$$

로 쓸 수 있다. 여기서 L은 정육면체의 모서리의 길이이다. 항 $[1-\exp(-\beta mgz)]$는 $[1-\exp(-\beta mgL)]$로 써야 하나 분배 함수에서 높이 의존도를 분명히 밝히기 위해 정육면체의 높이 좌표 z를 이용하여 표시했다. 따라서 내부 에너지는

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z_1^N/N!)}{\partial \beta}$$

로부터

$$U = \frac{5}{2} N k_B T - N \frac{\partial \ln[1 - \exp(-\beta mgz)]}{\partial \beta}$$

라 쓸 수 있다. 그런데 용기가 충분히 크면 (또는 $z \to \infty$) 에서는

$$U = \frac{5}{2} N k_B T$$ 되고

따라서 열용량은

$$C_V = \frac{5}{2} N k_B$$

가 된다. 또

$$dF = -SdT - PdV$$

에서 만약 용기의 부피의 변화가 z축 방향으로만 용기의 길이가 $z + dz$가 되어 일어났다면

$$dV = L^2 dz$$

로 표시되므로

$$dF = -SdT - PL^2 dz$$

이 된다. 따라서**중력에 수직인 방향에 작용하는 압력은**

$$P(z) = -\frac{1}{L^2}\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{1}{L^2}\frac{\partial k_B T \ln Z}{\partial z} = \frac{Nmg}{L^2}\frac{\exp(-\beta mgz)}{1 - \exp(-\beta mgz)}$$

으로 표시된다.

7-EXTRA. 상호작용하지 않는 N개의 입자가 있다. 입자의 자기모먼트는 μ이고 주어진 z-방향과 임의의 각도 Θ를 이룬다. 외부자기장이 없을 때 μ와 z 사이각이 $\Theta \sim \Theta + d\Theta$를 이룰 확률은 고체각 $2\pi \sin\Theta d\Theta$로 주어지고, 외부자기장 $B = Bz$에서는 그 확률이 $\exp\{-\beta\mu B\cos\Theta\}$로 주어진다. 계의 자화율을 고전적으로 구하여라.

(풀이) 외부자기장 속에서 자기에너지가 $E = \sum(-\vec{\mu} \cdot \vec{B})$이므로, z축과 각도 Θ_i를 이룰 때의 자기에너지는 $E_i = -\mu B\cos\Theta_i$ 이다. 따라서 한 자기모먼트의 평균값은

$$\langle \mu \rangle = \frac{\sum_i \mu e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

이다. 여기서 단일 자기모먼트의 분배함수는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} Z_1 \equiv \sum_i e^{-\beta E_i} &= \int e^{\beta\mu B\cos\Theta} d\Omega = \int e^{\beta\mu B\cos\Theta} \sin\Theta d\Theta d\phi \\ &= -\frac{2\pi}{\beta\mu B}\int_{+1}^{-1} e^{\beta\mu Bx} dx \qquad , x = \cos\Theta \\ &= \frac{2\pi}{\beta\mu B}[e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}] \end{aligned}$$

한 자기모먼트가 $\Theta \sim \Theta + d\Theta$, $\phi \sim \phi + d\phi$에 있을 확률이

$$\rho(\Theta,\phi)d\Omega = \frac{e^{\beta\mu B\cos\Theta}}{Z_1}\,d\Omega$$

이므로, 자기모먼트의 평균은

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{Z_1}\int \mu\, e^{\beta\mu B\cos\Theta}\sin\Theta\, d\Theta\, d\phi$$

이 된다. 한편 $\mu = \mu_x x + \mu_y \hat{y} + \mu_z \hat{z} = \mu\sin\Theta\cos\phi\, x + \mu\sin\Theta\sin\phi\,\hat{y} + \mu\cos\Theta\,\hat{z}$이므로, $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$, $\langle \mu_z \rangle \neq 0$이 된다. 따라서

$$\begin{aligned}
\langle \mu_z \rangle &= \frac{1}{Z_1}\int \mu\cos\Theta\, e^{\beta\mu B\cos\Theta}\sin\Theta\, d\Theta\, d\phi = \frac{2\pi\mu}{Z_1}\int_{-1}^{+1} x e^{\beta\mu B x}dx \\
&= \frac{2\pi\mu}{Z_1}\left\{ \frac{x}{\beta\mu B} e^{\beta\mu B}\Big|_{-1}^{+1} - \frac{1}{\beta\mu B}\int_{-1}^{+1} e^{\beta\mu B x}dx \right\} \\
&= \mu\left\{ \frac{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}} - \frac{1}{\beta\mu B} \right\} \\
&= \mu\left\{ \coth\beta\mu B - \frac{1}{\beta\mu B} \right\}
\end{aligned}$$

이고, 평균 자기화는

$$M = N\langle \mu \rangle = \mu N\left\{ \coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B} \right\} \simeq \mu N\left\{ \frac{\beta\mu B}{3} - \frac{(\beta\mu B)^2}{45} + \cdots \right\}$$

이므로, $\beta\mu B \ll 1$일 때 자화율을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\chi \equiv \lim_{B\to 0}\frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N\mu^2}{3k_B T}$$