

4장 열역학 함수

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

$$C(T) = \begin{cases} C_1 \left(\frac{2T}{T_1} - 1 \right) & T_1/2 < T < T_1 \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

한편, 고체의 조성비를 조절하여 N 개의 자성원자 중 30% 를 비자성 원자로 바꾸면 비열의 온도 의존성이 다음과 같이 변한다.

$$C(T) = \begin{cases} C_2 \left(\frac{2T}{T_2} \right) & 0 < T < T_2 \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

(ㄱ) 엔트로피의 변화를 이용하여 비열상수 C_1 을 구하여라.

(ㄴ) $T_2 < T_1$ 인 이유를 설명하여라.

(ㄷ) C_2/C_1 의 비를 구하여라.

풀이 (ㄱ) 주어진 고체는 충분한 고온 (T_1) 에서는 자성원자들이 \uparrow 또는 \downarrow 방향으로 완전하게 랜덤하게 정렬하고, 저온 ($T_1/2$)에서는 한 방향으로만 정렬한다. 따라서 온도 T_1 에서 엔트로피는 $k_B \ln(2^N) = Nk_B \ln 2$ 이고, $T_1/2$ 에서 엔트로피는 $k_B \ln(1^N) = 0$ 이다. 그러면 비열의 정의에 의해,

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

따라서,

$$C_1 = \frac{Nk_B \ln 2}{1 - \ln 2}$$

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

(ㄷ) 자성원자 조성비를 $0.7N$ 으로 바꾼 후에는 충분한 고온 (T_2)에서 완전하게 랜덤하게 정렬하고 극저온 ($T = 0$)에서 한 방향으로만 정렬하므로, 온도 T_2 에서 엔트로피는 $k_B \ln(2^{0.7N}) = 0.7Nk_B \ln 2$ 이고 온도 $T = 0$ 에서 엔트로피는 $k_B \ln(1^{0.7N}) = 0$ 이다. (ㄱ)에서와 마찬가지로,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_0^{T_2} \frac{C}{T} dT = \int_0^{T_2} C_2 \left(\frac{2T}{T_2} \right) \frac{1}{T} dT \\ &= \int_0^{T_2} C_2 \left(\frac{2}{T_2} \right) dT \\ &= 2C_2 = 0.7Nk_B \ln 2 \end{aligned} \quad (2)$$

따라서,

$$C_2/C_1 = \frac{(0.7Nk_B \ln 2)/2}{(Nk_B \ln 2)/(1 - \ln 2)} = 0.35(1 - \ln 2)$$

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 구해라.

풀이 열역학 제 1법칙에서

$$dU = TdS - PdV, \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = \frac{3}{2}Nk_B \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V}$$

에서,

$$\Delta S = \frac{3}{2}Nk_B \ln(T/T_0) + Nk_B \ln(V/V_0)$$

$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

이것을 T, P 에 대한 함수로 바꾸면, ($PV/T = \text{일정}$)

$$S(T, P) - S_0(T_0, P_0) = Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{TP_0}{PT_0} \right) \right]$$

$$S(T, P) - S_0(T_0, P_0) = Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

$S_0 = Nk_B s_0$ 이라고 하면,

$$S(N, T, P) = Nk_B \left(s_0 + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right)$$

이상기체의 경우 $U = (3/2)Nk_B T$ 이므로,

$$\frac{T}{T_0} = \frac{N_0 U}{U_0 N}$$

에서,

$$S(N, U, P) = Nk_B \left(s_0 + \ln \left[\left(\frac{N_0 U}{N U_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right)$$

이제 이것을 내부에너지에 대한 식으로 바꾸자.

$$\rightarrow \left(\frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) = \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{5/2} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

$$\rightarrow \left(\frac{P}{P_0} \right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0} \right) \exp \left[\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) \right] = \frac{U}{U_0}$$

$$U(S, P, N) = U_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0} \right) \exp \left[\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) \right]$$

한편, $H = U + PV$ 에서 이상기체의 경우 $PV = (2/3)U$ 이므로, $H = (5/3)U$ 이다. 따라서,

$$H(S, P, N) = \frac{5}{3}U(S, P, N) = \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0} \right) \exp \left[\frac{2}{5} \left(\frac{S}{Nk_B} - s_0 \right) \right]$$

$dH = TdS + VdP$ 에서

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N}$$

이므로,

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N} = \frac{2}{5Nk_B} H$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N} = \frac{2}{5P} H$$

두 식을 정리하면,

$$H = \frac{5k_B T}{2} = \frac{5PV}{2} = \frac{5U}{3}, \quad PV = Nk_B T, \quad U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

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

$$\begin{cases} H = U + PV, & dH = TdS + VdP \\ G = U - TS + PV, & dG = -SdT + VdP \end{cases}$$

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

note that

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{G}{T^2}$$

4-4. 어떤 열역학 계의 상태방정식이 $P^2 e^{aV} = bT^{1/3}$ 으로 주어진다. 단 a, b 는 상수이다.

(ㄱ) 등온압축률 $\chi(T, V, P)$ 를 구하여라.

(ㄴ) 등압팽창률 $\beta(T, V, P)$ 를 구하여라.

풀이 양변을 미분하면

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

$$2Pe^{aV} dP + aP^2 e^{aV} dV = \frac{b}{3} \frac{P^2 e^{aV}/b}{T} dT = \frac{P^2 e^{aV}}{3T} dT$$

정리하면,

$$2 \frac{dP}{P} + a dV = \frac{1}{3} \frac{dT}{T}$$

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

(ㄱ) 등온압축률

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

(ㄴ) 등압팽창률

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

4-5. 열역학 제 1법칙을 이용하여 $V(U, S), V(P, S), V(P, T)$ 표현식을 구하되, 가능하면 Maxwell relation 을 이용해 C_V, C_P, χ, β 를 포함시켜라. 단 $dN = 0$ 이다.

풀이 (ㄱ) 열역학 제 1법칙 $dU = TdS - PdV$ 에 의해

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

(ㄴ) $V(P, S)$ 의 변수가 P, S 로 주어졌으므로 dP, dS 를 통해 dV 를 전개하자.

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

엔트로피에 대한 미분은 Maxwell relation을 통해 우리가 실험적으로 쉽게 다룰 수 있는 미분으로 바꿀 수 있다.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \text{에 연관된 열역학 변수는 } S, P$$

이므로, $dN = 0$ 일 때 dS, dP 를 변수로 갖는 열역학 함수가 무엇이 있는지 생각해보면 엔탈피가 있다. ($dH = TdS + VdP$) Maxwell relation은 ∂_S, ∂_P 은 그대로 두고 T, V 의 자리를 바꿔주면 나온다.

$$\partial_S V|_P = \partial_P T|_S \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

위의 결과를 전개식에 대입하면

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

인데,

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

여기서 $\partial P/\partial T|_V$ 은 $\partial S/\partial V|_T$ 을 Maxwell relation을 이용해서 바꾼 것이다. 따라서,

$$-\frac{C_V}{T} dT = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV, \quad dS = 0$$

에서 양변을 dV 로 나누면,

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

이므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

(ㄷ)

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

(ㄴ), (ㄷ) 문제는 기본적으로 변수변환의 문제이다. 즉, $(U, S) \rightarrow (P, S)$ 및 $(U, S) \rightarrow (P, T)$ 변환문제이다. 이러한 변수변환은 Jacobi 행렬식을 이용한 Jacobi 변환식을 이용하면 된다. 그 후 Maxwell relation을 통해 C_V, C_P, χ, 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 일

$$dW = PV\beta dT - PV\chi dP$$

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

풀이 기체에서 일은 일반적으로

$$dW = PdV$$

로 쓸 수 있다. 그런데 V 를 T, P 의 함수 $V(T, P)$ 로 보면

$$dW = PdV(T, P) = P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right]$$

가 되는데 β, χ 의 정의로부터,

$$dW = P(V\beta dT - V\chi dP) = PV\beta dT - PV\chi dP$$

이상기체의 경우 $\beta = 1/T, \chi = 1/P$ 를 만족하므로,

$$dW_{ideal\ gas} = \frac{PV}{T} dT - V dP = Nk_B dT - \frac{Nk_B T}{P} dP$$

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

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

(ㄱ) 이 기체의 몰당 등온압축률과 등압팽창률이 각각

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

임을 보여라.

(ㄴ) 위 결과를 이용하여 비열이

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

임을 보여라.

풀이 (ㄱ)

$$\beta = \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{v} \frac{\partial p / \partial T|_v}{\partial p / \partial v|_T}$$

$$\text{note that, } 0 = dp(v, T) = \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT$$

이고 Van der waals 방정식을 압력에 대해 나타내면

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

이므로,

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

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

에서

$$\beta = \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{v} \frac{\partial p / \partial T|_v}{\partial p / \partial v|_T} = -\frac{1}{v - \frac{\frac{R}{v-b}}{-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}}}$$

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

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

(ㄴ)

$$c_p = c_v + Tv \frac{\beta^2}{\chi}$$

에 (7)에서 구한 β 와 χ 의 표현을 대입하면

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

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

(7) 이 계에서 열역학 제 1법칙 $dU = TdS - dW$ 를 만들고, 이 식으로부터 유도될 수 있는 Maxwell relation을 구하여라.

(ㄴ) 이 계의 Helmholtz free energy dF 를 구하고 이 식으로부터 유도될 수 있는 Maxwell relation을 구해라.

풀이 (7)

$$dU = TdS - dW = TdS + \tau dl$$

위 식으로 부터 유도할 수 있는 Maxwell relation은 ∂_S, ∂_l 을 그대로 두고 T, τ 의 자리를 바꿔서 구할 수 있다.

$$\partial_S \tau|_l = \partial_l T|_S \rightarrow \left(\frac{\partial \tau}{\partial S} \right)_l = \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_S$$

(ㄴ)

$$dF = -SdT + \tau dl$$

로 부터 유도될 수 있는 Maxwell relation은 ∂_T, ∂_l 을 그대로 두고 $-S, \tau$ 의 자리만 서로 바꿔서 구할 수 있다.

$$\partial_T \tau|_l = \partial_l (-S)|_T \rightarrow \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_l = - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

4-9. 자기 고체에서 자기화를 M 이라 하고 외부 자기장을 B 이라 하면 자기화가 dM 만큼 변할 때 계가 한 일은 $dW = -BdM$ 이므로 열역학 제 1법칙을 $dU = TdS + BdM$ 으로 표기할 수 있다. 즉, 이 장에서 주로 다룬 기체의 경우와 비교하면 $P \rightarrow B, V \rightarrow -M$ 인 대응 관계가 성립한다 여기서 자기 고체의 등자기장 열용량 C_B 와 등자기화 열용량 C_M 을 각각

$$C_B = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_B, \quad C_M = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_M$$

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.

$$\text{단, } \alpha_M = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B, \quad \chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$$

풀이 α_M 과 χ 가 T, B 에 대한 열역학 함수이므로 열용량을 T, B 에 대한 함수로 나타내면 마찬가지로 α_M 과 χ 의 함수로도 나타낼 수 있다. 먼저, dQ 를 T, B 에 대해서 전개해보자.

$$\begin{aligned} dQ(T, B) &= TdS(T, B) = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \right] \\ &= T \left[\frac{C_B}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \right] \end{aligned}$$

이때 엔트로피에 대한 미분은 Maxwell relation으로 우리가 실험으로 쉽게 구할 수 있는 미분으로 바꿀 수 있다. 연관된 열역학 변수는 T, B (혹은 T, P)로 Gibbs Free energy를 구성하는 변수들이다. ($dG = -SdT - VdP \rightarrow dG = -SdT - MdB$) Maxwell relation은 ∂_T, ∂_B 을 고정하고 $-S, -M$ 의 자리만 바꿔주면 된다.

$$\partial_B(-S)|_T = \partial_T(-M)|_B \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = \alpha_M$$

따라서

$$\begin{aligned} dQ &= C_B dT + T\alpha_M dB \\ C_M &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_M = C_B + T\alpha_M \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \end{aligned}$$

또 자기화 M 이 일정하게 고정되어 있을 때,

$$\begin{aligned} 0 &= dM(B, T) = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T dB + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dT \\ &= \chi dB + \alpha_M dT, \quad \therefore \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M = -\frac{\alpha_M}{\chi} \end{aligned}$$

이 식으로부터,

$$C_M = C_B - T\alpha_M^2/\chi, \quad C_B = C_M + T\alpha_M^2/\chi$$

4-10. (ㄱ)

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

이 성립함을 보여라.

(ㄴ) 위 식을 이용하여 어떤 물체가 온도 T_0 , 부피 V_0 인 상태에서 온도 T , 부피 V 인 상태로 변하면

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV'$$

이 됨을 보여라.

풀이 (ㄱ) 열용량의 정의와 Maxwell relation을 쓰면,

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

(ㄴ) (T, V) 와 (T_0, V_0) 에서의 엔트로피 차 $S(T, V) - S(T_0, V_0)$ 는

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} dS$$

로 쓸 수 있는데 엔트로피는 완전 미분이므로 위 식의 적분은 적분 경로에 관계없다. 따라서 위 적분을 $(T_0, V_0) \rightarrow (T_0, V) \rightarrow (T, V)$ 로 가는 경로로 설정하면

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{(T_0, V_0)}^{(T_0, V)} dS + \int_{(T_0, V)}^{(T, V)} dS$$

가 된다. (ㄱ)의 결과를 이용하면,

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial P(T_0, V')}{\partial T} \right)_V dV' + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT'$$

가 됨을 알 수 있다.

5장 열역학 과정

5-2. 고립계가 절연벽으로 나뉘어져 있다. 부피가 V_1 인 방에는 온도가 T 인 이상기체가 들어있고, 부피가 V_2 인 나머지 방은 텅 비어있다. 절연벽을 갑자기 없애면 이상기체가 자유팽창하여 두 방을 채우게 될 것이다.

(ㄱ) 자유팽창과정에서 기체가 한 일은 얼마인가?

(ㄴ) 자유팽창과정에서 계가 흡수한 열은 얼마인가?

(ㄷ)

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

임을 보여라.

(ㄹ) 자유팽창이 비가역과정임을 보여라.

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

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

(ㄷ) (ㄱ), (ㄴ) 에서 한 일과 흡수한 열이 없으므로 열역학 제 1법칙에 의해 $dE = 0 = TdS - PdV$ 이다. 따라서

$$dS = \frac{P}{T} dV$$

이고,

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

이므로

$$PdV = TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

에서 다음을 얻게 된다.

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

(ㄹ) $dS = (P/T)dV$ 에서 자유팽창시 $dV > 0$ 이고, P 와 T 또한 모두 양수이므로 $dS > 0$ 이다. 즉 자유팽창과정에서 엔트로피가 증가하므로 비가역과정이다.

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

$$\begin{cases} 1 \text{ 과정: 단열 팽창과정} & (P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2) \\ 2 \text{ 과정: 등압 압축과정} & (P_2, V_2) \rightarrow (P_2, V_1) \\ 3 \text{ 과정: 등적과정} & (P_2, V_1) \rightarrow (P_1, V_1) \end{cases}$$

풀이 이상기체의 순환과정을 그림으로 나타내면 다음과 같다.

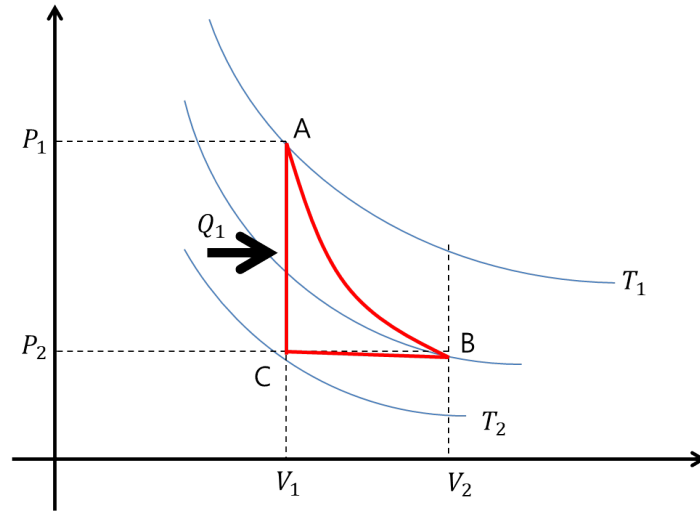


Figure 1: P-V 그래프

계에 준 열 Q_1

$$Q_1 = \frac{3}{2}P_1V_1 - \frac{3}{2}P_2V_1$$

계가 한 일

$$\begin{cases} \text{a. 단열과정에서} (\Delta U = \Delta Q - \Delta W_1 = -\Delta W_1) & \Delta W_1 = -\Delta U = -\frac{3}{2}(P_2V_2 - P_1V_1) \\ \text{b. 등압과정에서} & \Delta W_2 = P_2(V_1 - V_2) \end{cases}$$

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = \frac{3}{2}P_1V_1 - \frac{5}{2}P_2V_2 + P_2V_1$$

효율은 (한 일)/(준 열) 이므로

$$\begin{aligned} e &= \frac{\frac{3}{2}P_1V_1 - \frac{3}{2}P_2V_1 + \frac{5}{2}P_2V_1 - \frac{5}{2}P_2V_2}{\frac{3}{2}P_1V_1 - \frac{3}{2}P_2V_1} = 1 + \frac{5}{3} \frac{P_2V_1 - P_2V_2}{P_1V_1 - P_2V_1} \\ &= 1 - \frac{5}{3} \frac{(V_2/V_1 - 1)}{(P_1/P_2 - 1)} \end{aligned}$$

5-4. 방 안 온도가 T_L 이고 바깥 온도가 T_H 일 때, 방 안으로 들어오는 열의 흡수율이 $a(T_H - T_L)$ 로 주어진다. 냉각기를 동작시켜서 같은 비율로 열을 바깥으로 내보낼 때 방 안의 온도를 구하여라. 단 냉각기의 일률은 dW/dt 이다.

풀이 냉각기의 실행계수가

$$K = \frac{\Delta Q}{|\Delta W|}$$

이므로

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

n 에 열의 흡수율

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

을 대입하고 정리하면 T_L 에 대한 2차방정식을 얻게 된다.

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

근의 공식을 쓰면 방 안의 온도를 다음과 같이 구할 수 있다.

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

$$\text{note that, } \frac{dW}{dt} < 0$$

5-5. 줄-켈빈 관계식을 이용하여 절대온도 T 를 구하고자 한다. 실험실에서는 온도에 따라 변하는 어떤 물리량 $\theta(T)$ 를 측정할 수 있으므로,

$$\mu' = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_H, \quad C'_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_P, \quad \alpha' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P, \quad \frac{d\theta}{dT}$$

등을 구할 수 있다. $T = T_0$ 일 때 $\theta(T_0) = \theta_0$ 이다. 절대온도 T 를 이들 가측정량으로 표현하여라.

풀이 줄-켈빈 관계식은 다음과 같이 주어진다.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - 1 \right]$$

한편,

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

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

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

의 세 관계식을 이용해서 정리하면 μ , C_P , α 는 다음과 같다.

$$\mu = \frac{\mu'}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_H}, \quad C_P = \frac{C'_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)_P}, \quad \alpha = \frac{\alpha'}{\left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)_P}$$

주어진 줄-켈빈 관계식에 위 결과들을 넣어주면

$$\mu = \frac{V}{C_P} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \right]$$

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

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 θ' 의 함수이므로 절대온도 T 를 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

(ㄱ) 자유팽창 과정에서 온도가 항상 내려감을 보여라

(ㄴ) 줄-톰슨 계수를 구하고 이를 이용하여 줄-톰슨 과정에서 온도가 내려갈 조건을 설명하여라.

풀이 (ㄱ) 자유팽창과정에서 $du = 0$ 이므로,

$$du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv = 0$$

$$c_v dT = -\frac{a}{v^2} dv, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u = -\frac{a}{v^2 c_v} < 0$$

(왜냐하면 a 와 c_v 가 양수이기 때문에) 따라서 부피가 팽창하면 ($dv > 0$) 온도가 내려간다. ($dT < 0$)
(ㄴ) (5-56) 식

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

문제 (4-7)의 결과인

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

로부터

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

가 된다. 이 결과를 이용하여 μ 의 부호를 주어진 조건으로부터 결정하면 온도가 내려갈 조건을 알 수 있다.
(Reif 책 연습문제 5.20 참고)

5-7. 용수철 상수가 k 이고 길이가 L 인 용수철에서 가로파동의 속도는 $\sqrt{kL/m}$ 이다. 여기서 m 은 용수철의 단위길이당 질량이다. 한편 이상기체를 한쪽이 막힌 단면적이 A 인 원통 속에 넣고 평형상태에서 압력과 부피를 측정하였더니 각각 P_0, V_0 였다. 이 계를 용수철에 대응시켜서 소리의 속도를 구할 목적으로 다음과 같은 단계를 거쳤다.

(ㄱ) 압력이 P 이면, 이 계에 덮개가 작용하는 힘은 PA 이다. 이 계에 대응하는 용수철 상수를 구하기 위하여 압력을 dP 만큼 증가시켰을 때 줄어든 길이를 dx 라 하자. 이 때, 계에 작용하는 힘의 증가는 $dF = \partial_V P|_0 A^2 dx$ 가 되어 대응하는 용수철 상수가 $k = -\partial_V P|_0 A^2$ 로 주어짐을 보여라.

(ㄴ) 위 결과로부터 $k = (A^2/V\chi)$ 가 됨을 보여라. 여기서 χ 는 압축률이다.

(ㄷ) 소리의 속도가 $v^2 = kL/m = A^2 L/V\chi m = 1/\chi\rho_0$ 가 됨을 보여라. 여기서 ρ_0 는 이상기체의 단위 부피당 질량이다.

(ㄹ) 소리의 진행 과정에서 압축은 단열과정이다. 단열압축률이 $\chi = 1/\gamma P_0$ 임을 보여라. 이 결과를 이용하여 속도가 $\sqrt{\gamma P_0/\rho_0}$ 임을 보여라.

풀이 (ㄱ) $dF(x) = AdP(x)$ 이고,

$$dP(x) = \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_0 dV = \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_0 Adx$$

이므로,

$$dF(x) = AdP(x) = \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_0 A^2 dx = -kdx$$

$$\therefore k = -\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_0 A^2$$

(ㄴ)

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{\chi V}$$

$$k = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_0 A^2 = \frac{A^2}{\chi V}$$

(ㄷ)

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

m 이 단위길이당 질량이므로 (m/A) 는 단위부피당 질량 ρ_0 로 나타낼 수 있다.

$$v^2 = \frac{1}{\chi \rho_0}$$

(ㄹ) 단열과정의 상태방정식

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

에서

$$0 = V^\gamma dP + \gamma PV^{(\gamma-1)} dV$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_0 = - \left(\frac{V}{\gamma P} \right)_0 = - \frac{V_0}{\gamma P_0}$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V_0} \left(-\frac{V_0}{\gamma P_0} \right) = \frac{1}{\gamma P_0}$$

따라서

$$v = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\rho_0}}$$

5-8. 지구 대기권의 기체가 몰당 질량 m 인 이상기체라고 가정하고, 대기에 작용하는 외부 힘은 중력뿐이고, 중력가속도 g 는 일정하다고 하자.

(ㄱ) 지구 표면에서 높이가 h 인 곳에서 높이의 변화에 따른 압력의 변화가 $dP/P = -mgdz/(RT)$ 임을 보여라.

(ㄴ) 단열 팽창으로 이러한 압력 변화가 생긴다고 가정하고, $dP/P = (\gamma/(\gamma - 1))dT/T$ 이 됨을 보여라. 이 결과들로부터 dT/dz 를 구해라.

풀이 (ㄱ) 먼저 이상기체 상태방정식 $PV = nRT$ 에서 단위부피당 몰 수를 \tilde{n} 라고 하면,

$$P = \frac{n}{V}RT = \tilde{n}RT, \quad \tilde{n} = \frac{P}{RT}$$

이다. 한편 압력은 단위면적당 힘 이므로

$$dP = dF/A$$

이고,

$$dF = -mg\tilde{n}dV = -mg\tilde{n}Adz$$

따라서

$$dP = dF/A = -mg\tilde{n}dz = -mg\frac{P}{RT}dz$$

정리하면

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{RT}dz$$

(ㄴ) 단열과정에서 상태방정식

$$PT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const.}$$

을 미분하면,

$$0 = T^{\gamma/(1-\gamma)}dP + \frac{\gamma}{1-\gamma}PT^{(\gamma/(1-\gamma))-1}dT$$

$$dP = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{P}{T}dT, \quad \frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dT}{T}$$

(ㄱ)의 결과와 합치면

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

5-9. 열용량이 C 로 일정한 두 열역학 계의 처음 온도가 각각 T_1, T_2 ($T_1 > T_2$) 이다. 두 계를 카르노 엔진의 두 열원으로 사용했을 때 각 순환과정마다 매우 작은 일 dW 를 한다고 하자.

(ㄱ) 이러한 카르노 엔진이 평형상태에 도달한 후, 두 계의 나중온도가 $\sqrt{T_1 T_2}$ 임을 보여라.

(ㄴ) 이 온도가 두 물체를 단순히 열적으로 접촉시켜서 얻게 되는 평형상태의 온도보다 높지 않음을 보여라.

풀이 (ㄱ)

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right), \quad dS = \frac{C}{T}dT$$

열용량이 일정한 상수라면 엔트로피 변화는

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T}dT = C \ln(T_f/T_i)$$

이다. 카르노 엔진의 경우 두 엔진의 엔트로피 변화는 없다. 따라서 두 열원이 평형 온도 T_e 에 도달했다면 각 열원의 엔트로피 변화는

$$\begin{cases} \Delta S_1 = C \ln(T_e/T_1) \\ \Delta S_2 = C \ln(T_e/T_2) \end{cases}$$

가 되는데

$$0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \left(\frac{T_e T_e}{T_1 T_2} \right)$$

으로부터

$$T_e = \sqrt{T_1 T_2}$$

(ㄴ) 단순 열접촉 시키면 $-C_1 \Delta T_1 = C_2 \Delta T_2$ (준 열=받은 열) 에서

$$-C(T_e - T_1) = C(T_e - T_2), \quad T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

기하 평균이 산술 평균보다는 크지 않으므로

$$\frac{T_1 + T_2}{2} \geq \sqrt{T_1 T_2}$$

5-10. (ㄱ)

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

임을 보여라.

(ㄴ) 이 식으로부터 단열압축률

$$\chi_S = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad \text{이} \quad \chi_S = \chi \frac{C_V}{C_P} = \frac{\chi}{\gamma}$$

를 만족함을 보여라.

풀이 (ㄱ) $TdS(V, P)$ 를 변수 V, P 에 대해서 전개해보자.

$$\begin{aligned} TdS(V, P) &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP \right] \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \right] \\ &= C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \end{aligned}$$

한편, 압축률과 팽창률의 정의에서,

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

또, $\partial_P T|_V$ 를 압축률과 팽창률로 나타낼 수 있다. ($dV = 0$ 인 상황)

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

$$\therefore 0 = \beta V dT - \chi V dP, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{\chi}{\beta}$$

따라서,

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

(\hookrightarrow) $dQ = TdS = 0$ 인 단열과정에서는 (\neg) 의 결과로부터

$$0 = \frac{C_P}{\beta V} dV + \frac{\chi C_V}{\beta} dP$$

에서

$$\chi_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{\frac{\chi C_V}{V \beta}}{\frac{C_P}{\beta V}} = \chi \frac{C_V}{C_P} = \frac{\chi}{\gamma}$$

6장 작은 바른틀 앙상블

6-1. N 개의 상태 중 i 상태에 있을 확률이 p_i 이고 규격화조건 $\sum_{i=1}^N p_i = 1$ 을 만족한다. 라그랑주의 미정계수법을 이용하여 최대 엔트로피가 $S_m = k_B \ln N$ 임을 보여라.

풀이 엔트로피의 정의식

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$$

을 주어진 constraint인 $\sum_{i=1}^N p_i = 1$ 의 조건에 따라 최대값을 구해야 한다. 라그랑주의 미정계수를 λ 라고 하자.

$$\begin{cases} dS = -k_B \sum_{i=1}^N (\ln p_i + 1) dp_i \\ 0 = \lambda \sum_{i=1}^N dp_i \end{cases}$$

교과서에서 한 것처럼 둘을 더하면,

$$dS = -k_B \sum_{i=1}^N (\ln p_i + 1 - \lambda) dp_i$$

최대의 조건에서 $dS = 0$ 이므로 $\ln p_i = \lambda - 1$ 을 만족해야 한다. 또는

$$p_i = e^{\lambda-1} = \text{const.}$$

을 만족해야 한다. 바꿔말하면, 모든 p_i 는 서로 같으며 규격화조건을 고려하면 모든 확률은

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

이 된다. 따라서 최대 엔트로피는

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = -k_B N \left(\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) = k_B \ln N$$

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

풀이 서로 구별할 수 있는 입자의 Sackur-Tetrode 방정식
단, 단위 입자당 에너지는 $u = (3/2)k_B T$ 이다.

$$S(E, V, N) \simeq Nk_B \left[\frac{3}{2} + \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right] \right] = Nk_B \left[\frac{3}{2} + \ln \left[V \left(\frac{4\pi m u}{3 h^2} \right)^{3/2} \right] \right]$$

서로 구별할 수 없는 입자의 Sackur-Tetrode 방정식

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

(i) 두 입자를 서로 구별할 수 있는 경우에 처음상태와 나중상태의 엔트로피는 다음과 같다.

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

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

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

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

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

따라서 엔트로피 변화는

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i \\ &= N_1 k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0 \end{aligned}$$

엔트로피의 변화가 양수로, 입자들을 구별할 수 있을 때 두 기체를 섞는 행동은 비가역과정이다. (교과서 80 쪽)

(ii) 두 입자를 서로 구별할 수 없는 경우에 처음상태와 나중상태의 엔트로피는 다음과 같다.

$$S_i = S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2), \quad S_f = S(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2)$$

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

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

$$\begin{aligned}
S_f &= S(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2) \\
&= (N_1 + N_2)k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \left(\frac{4\pi m u}{3h^2} \right)^{3/2} \right] \right]
\end{aligned}$$

따라서 엔트로피 변화는

$$\begin{aligned}
\Delta S &= S_f - S_i \\
&= (N_1 + N_2)k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2}
\end{aligned}$$

인데, 동등입자의 밀도는 항상 같으므로

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

결국 $\Delta S = 0$ 인 가역과정이다. 동등입자의 경우 위와 같이 두 기체를 섞는 행동은 가역과정이다. 깁스의 역리 (Gibbs Paradox)란 동등입자 계를 계산했을 때 엔트로피 변화가 양수가 되어 가역과정임에도 비가역과정으로 나타나는 현상이다. Sackur-Tetrode 방정식은 깁스의 역리가 생기지 않으므로 이상기체를 서술하는 올바른 방정식임을 알 수 있다.

6-3. Sackur-Tetrode 방정식을 이용해서 열역학 함수 E, F, H, G 를 구하여라.

풀이 (ㄱ) Sackur-Tetrode 방정식

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

을 정리하여 내부에너지로 표기하면 다음과 같다.

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

한편,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N, V} = \frac{2}{3Nk_B} U$$

에서 $U = (3/2)k_B T$ 를 확인할 수 있다.

(ㄴ) 자유에너지는 $F = U - TS$ 이므로 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
F &= U - Nk_B T \left[\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] \right] \\
&= Nk_B T \left[-1 - \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right]
\end{aligned}$$

로그 안의 분모 분자를 바꾸면,

$$= Nk_B T \left[\ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right] - 1 \right]$$

$$\text{let } n = \frac{N}{V}, \quad \lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$$

$$= Nk_B T [\ln(n\lambda^3) - 1]$$

$$F = Nk_B T [\ln(n\lambda^3) - 1]$$

(ㄷ) $H = U + PV$ 이므로 먼저 P 를 구하면

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

이므로 엔탈피는 다음과 같다.

$$H = U + PV = \frac{5}{3}U = \frac{5Nh^2}{4\pi m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - \frac{5}{3} \right]$$

(ㄹ) Gibbs free energy는 $G = U - TS + PV = F + PV$ 에서

$$G = Nk_B T [\ln(n\lambda^3) - 1] + PV = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$$

6-4. 어떤 계의 확률분포가

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad -\infty \leq x \leq \infty$$

로 주어질 때, 계의 엔트로피를 구하여라.

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

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

한편 규격과조건과 2차 모멘트는 다음과 같다.

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

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

따라서

$$S = k_B \ln \sqrt{2\pi\sigma^2} + \frac{k_B}{2}$$

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

풀이 준위 ϵ 에 있는 입자의 갯수를 n_1 , 준위 $-\epsilon$ 에 있는 입자의 갯수를 n_2 라고 하면

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = N \\ n_1 - n_2 = M \end{cases}$$

이므로

$$\begin{cases} n_1 = (N + M)/2 \\ n_2 = (N - M)/2 \end{cases}$$

따라서 계의 상태수 Ω 는

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

이다. 엔트로피는 $S = Nk_B \ln \Omega$ 에서

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

가 된다. 온도의 정의

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial U} \right) = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)$$

으로부터

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left(\frac{N - M}{N + M} \right) = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left(1 - \frac{2M}{N + M} \right)$$

M 이 0 보다 큰 경우에는 절대온도가 음수가 되는 모순이 생기는데, 이러한 경우가 고립된 상자성 이징 모형이다. 따라서 이러한 계는 독립적으로 존재하지 않고 다른 열역학계와 결합되어 있어서 항상 절대온도가 $T > 0$ 을 만족시켜주어야 한다.

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

풀이 Note that the volume of N -dimensional sphere with radius R is

$$V = C_N R^N = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} - 1\right)!} R^N$$

이 경우 계의 $\Sigma(E)$ 는

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

위의 N 차원 구의 부피 공식을 쓰면,

$$\Sigma(E) = \frac{A^N}{N! h^{2N}} \frac{\pi^N}{N(N-1)!} (2mE)^N$$

Σ 를 미분하면

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{\partial \Sigma}{\partial E} dE = \frac{A^N}{N! h^{2N}} \frac{(2m\pi)^N}{(N-1)!} E^{N-1} dE \\ &\simeq \frac{A^N}{N! N! h^{2N}} (2m\pi E)^N \end{aligned}$$

따라서 계의 엔트로피는

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \left(\ln \left[\frac{2m\pi A E}{h^2} \right]^N - 2(\ln N!) \right) \\ &= k_B \left(\ln \left[\frac{2m\pi A E}{h^2} \right]^N - 2(N \ln N - N) \right) \\ &= N k_B \left(\ln \left[\frac{2m\pi A E}{N^2 h^2} \right] + 2 \right) \end{aligned}$$

따라서 상태방정식과 내부에너지는 각각

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_U = \frac{P}{T} = \frac{N k_B}{A} \rightarrow P A = N k_B T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_A = \frac{1}{T} = \frac{N k_B}{E} \rightarrow E = N k_B T$$

6-7. 1차원 살창구조에서 N 개의 살창자리에 어떤 분자가 흡착될 때의 에너지는 ϵ ($\epsilon > 0$) 이다. \bar{N} ($\bar{N} < N$) 개의 분자가 흡착되어 있을 때, 작은 바른틀 앙상블을 이용하여 내부에너지와 온도와의 관계를 구하여라.

풀이 이 계의 에너지는 $U = -\bar{N}\epsilon$ 이고 number of accesible states Ω 는

$$\Omega = \frac{N!}{\bar{N}!(N - \bar{N})!}$$

에서 엔트로피는

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B [(N \ln N - N) - (\bar{N} \ln \bar{N} - \bar{N} + (N - \bar{N}) \ln(N - \bar{N}) - N + \bar{N})] \\ &= k_B [N \ln N - \bar{N} \ln \bar{N} - (N - \bar{N}) \ln(N - \bar{N})] \end{aligned}$$

온도의 정의에서

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \frac{\partial \bar{N}}{\partial U} = -\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \\ &= -\frac{1}{\epsilon} k_B (-\ln \bar{N} - 1 + \ln(N - \bar{N}) + 1) \\ &= -\frac{k_B}{\epsilon} \left(\ln \frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} \right) = \frac{k_B}{\epsilon} \left(\ln \frac{\bar{N}}{N - \bar{N}} \right) \end{aligned}$$

로그의 양변에 ϵ 을 곱하면

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\epsilon} \left(\ln \frac{\epsilon \bar{N}}{\epsilon N - \epsilon \bar{N}} \right) = \frac{k_B}{\epsilon} \left(\ln \frac{-U}{\epsilon N + U} \right)$$

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

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

7장 바른틀 앙상블

7.1 N 개의 상태 중 i 상태에 있을 확률이 p_i 이고 규격화조건 $\sum_{i=1}^N p_i = 1$ 을 만족한다. i 상태에서 거시 변수 x 가 x_i 이고 그 평균값이 $x_0 = \sum_{i=1}^N p_i x_i$ 일 때, 라그랑주의 미정계수법을 이용하여 최대 엔트로피가 $S_m = k_B \beta x_0 + k_B \ln Z$ 임을 보여라. 단 β 는 미정계수 중 하나이고, $Z(x) = \sum_i e^{-\beta x_i}$

풀이 엔트로피의 정의식

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$$

를 주어진 constraint

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N p_i x_i = x_0$$

에 따라서 최대값을 구해야 한다. 따라서 두 개의 라그랑주 미정계수를 α, β 라고 놓으면

$$\begin{cases} dS = -k_B \sum_i (\ln p_i + 1) dp_i \\ 0 = \sum_i \alpha dp_i \\ 0 = \sum_i -\beta x_i dp_i \end{cases}$$

밑의 두 식에 k_B 씩 곱하고 더하면,

$$dS = -k_B \sum_{i=1}^N (\ln p_i + 1 - \alpha + \beta x_i)$$

이 dS 가 0이 될 때 최댓값을 가지므로

$$\ln p_i + 1 - \alpha + \beta x_i = 0$$

에서

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

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

$$1 = \sum_{i=1}^N p_i = e^{\alpha-1} \sum_{i=1}^N e^{-\beta x_i} = e^{\alpha-1} Z(x), \quad Z(x) = \sum_{i=1}^N e^{-\beta x_i}$$

$$\therefore e^{\alpha-1} = \frac{1}{Z}, \quad p_i = \frac{e^{-\beta x_i}}{Z}$$

따라서 최대 엔트로피는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln \left(\frac{e^{-\beta x_i}}{Z} \right) \\ &= k_B \sum_{i=1}^N \beta p_i x_i + k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln Z \\ &= k_B \beta x_0 + k_B \ln Z \end{aligned}$$

7.2 에너지 값이 $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$ 로 주어지는 1차원 조화진동자가 온도 T 인 열원과 열적으로 접촉하고 있다.

(ㄱ) 평균 에너지 $\langle E \rangle$ 를 구하여라

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

풀이 Note that

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

먼저 분배함수 Z 를 구하자.

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

또는

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

(ㄱ)

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

(ㄴ)

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

7.3 N 차원 양자 조화진동자의 에너지값이 다음과 같이 주어진다.

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

(ㄱ) 에너지가 $E_n = (n + N/2)\hbar\omega$ 임을 보이고 이 상태의 줄들음 수(degeneracy) 를 구하여라.

(ㄴ) 온도가 T 인 열원과 접촉하고 있는 N 차원 조화진동자의 바른틀 분배함수를 구하여라.

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

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

바른틀 분배함수를 구하고 앞에서 구한 양자 조화진동자의 바른틀 분배함수가 어떤 극한에서 고전 분배함수로 근사시킬 수 있는지를 밝혀라.

풀이 (ㄱ) 에너지를

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

와 같이 나타내고, $\sum_{i=1}^N n_i = n$ 이라 하면, 각 양자수의 값은 $n_i = 0, 1, 2, \cdots$ 중 어느 것이라도 될 수 있다. 따라서 n 번째 상태의 줄들음 수는 n 개의 입자와 $N-1$ 개의 칸막이를 배열하는 경우의 수와 같다. 고등학교 때도 이와 같은 문제를 풀어본 기억이 있을 것이다. degeneracy를 g_n 이라 하면,

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

이므로 N 차원 조화진동자의 바닥상태인 $n = 0$ 준위는 $g_0 = 1$ 로 non-degenerate 상태이며, 1차원 조화진동자인 경우에는 모든 상태가 non-degenerate 상태이다. 위의 논의에 따라서 n 번째 준위의 에너지 값은 다음과 같다.

$$E_n = \left(n + \frac{N}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \cdots$$

(ㄴ) N 차원 조화진동자의 분배함수는

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=1}^N g_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=1}^N \binom{n+N-1}{N-1} e^{-\beta(n+N/2)\hbar\omega} \\ &= e^{-N\beta\hbar\omega/2} \sum_n \binom{n+N-1}{N-1} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \\ &= e^{-N\beta\hbar\omega/2} \left[1 + N(e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{N(N+1)}{2!} (e^{-\beta\hbar\omega})^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

note that

$$(1-x)^{-n} = 1 - n(-x) + \frac{(-n)(-n-1)}{2!} (-x)^2 + \dots = 1 + nx + \frac{n(n+1)}{2!} x^2 + \dots$$

따라서

$$\begin{aligned} Z &= e^{-N\beta\hbar\omega/2} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-N} = \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N \\ &= \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \right)^N = \left(\frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)} \right)^N \end{aligned}$$

(ㄷ) 1차원 고전 조화진동자의 분배함수는 다음과 같이 계산할 수 있다. ($H(p, q) = ap^2 + bq^2$)

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h} \int dq dp e^{-\beta(H(p, q))} = \frac{1}{h} \int dq dp e^{-\beta(ap^2 + bq^2)} \\ &= \frac{1}{h} \int e^{-\beta ap^2} dp \int e^{-\beta bq^2} dq = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{b\beta}} \\ &= \frac{1}{\beta\hbar\omega} \end{aligned}$$

이 경우 각각의 입자는 구별 할 수 있으므로 조합할 때 Gibbs factor를 붙이지 않는다.

$$Z(T, V, N) = Z(T, V, 1)^N = \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right)^N$$

한편, β 가 아주 작을 때 즉, $T \simeq \infty$, 아주 고온일 때,

$$\frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)} \simeq \frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega/2) - (1 - \beta\hbar\omega/2)} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

이므로 온도가 아주 높아질 때 양자 결과가 고전적인 결과로 근사됨을 알 수 있다.

7.4 표면에 흡착된 단원자 분자의 넓이가 L^2 인 표면 위에서 자유롭게 움직일 수 있다. 절대온도 T 에서 흡착분자의 열용량을 구하여라.

풀이 표면에 흡착된 분자는 2차원에서 자유롭게 움직이는 이상기체로 간주할 수 있다. 2차원 이상기체의 에너지는

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

이므로 분자 한 개의 분배함수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h^2} \int dq^2 dp^2 \exp \left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2) \right] \\ &= \frac{L^2}{h^2} \int dp^2 \exp \left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2) \right] \\ &\text{교과서에서 했던 대로,} \\ &= \frac{L^2}{h^2} \left(\int dp \exp \left[-\frac{\beta}{2m}(p^2) \right] \right)^2 \\ &= \frac{L^2}{h^2} \sqrt{\frac{m\pi}{2\beta}} = \frac{L^2 m \pi}{2\beta \hbar^2} \end{aligned}$$

따라서 identical 한 분자가 N 개 있을 때,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N$$

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

따라서 평균 에너지는

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta} = N k_B T$$

이고 계의 열용량은

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = N k_B$$

7.5 단원자 이상기체가 온도가 T 인 열원과 열적 평형상태를 이루고 있다.

(ㄱ) 이상기체 분자의 속력을 v 라고 할 때 $\langle 1/v \rangle$ 를 구하고 $1/\langle v \rangle$ 와 비교하여라.

(ㄴ) 에너지가 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 사이에 있는 분자의 평균 수를 구하여라.

풀이 Maxwell 속력분포

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

(ㄱ)

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle &= \int_0^\infty \frac{1}{v} F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2k_B T}{2m} = \left(\frac{2m}{\pi k_B T} \right)^{1/2}\end{aligned}$$

이며

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \int_0^\infty v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 \\ \therefore \frac{1}{\langle v \rangle} &= \left(\frac{\pi m}{8k_B T} \right)^{1/2}\end{aligned}$$

으로 두 결과가 다르다.

(ㄴ)

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2, \quad dv = \left(\frac{1}{2m\epsilon} \right)^{1/2} d\epsilon$$

에서 에너지가 $\epsilon \sim \epsilon + \epsilon$ 사이에 있는 확률분포를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned}F(\epsilon)d\epsilon &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2\epsilon}{m} \left(\frac{1}{2m\epsilon} \right)^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon\end{aligned}$$

한편 이상기체 상태방정식에서 총 입자 수는

$$N = \frac{PV}{k_B T} = \frac{2E}{3k_B T}$$

이므로 평균 입자 수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \left\langle \frac{2E}{3k_B T} \right\rangle = \frac{2N\langle \epsilon \rangle}{3k_B T} \\ &= \frac{2N}{3k_B T} \int_0^\infty \epsilon F(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{2N}{3k_B T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon \\ &= \frac{2N}{3k_B T} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} (k_B T)^{5/2} = N\end{aligned}$$

7.6 (ㄱ) 어떤 분자의 경우에 전자의 에너지 준위가 $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon$ 등 두 개의 준위로 주어진다. 에너지 간격이 $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0 \ll k_B T$ 일 때, 전자에 의한 열용량이 다음과 같음을 보여라.

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

단 $\omega = \omega_1/\omega_0$ 로, ω_0, ω_1 은 각 에너지 준위의 줄들음 수(degeneracy)이다.

(ㄴ) 전자의 열용량이 저온과 고온 극한에서 어떻게 변화하는가를 설명하고,

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

일 때, 열용량이 최댓값을 가짐을 보여라.

(ㄷ) 만약 전자의 에너지 준위가 줄들음 없이 0, ϵ , 2ϵ 등 3개의 준위로 주어질 때, 전자의 열용량을 구하여라.

풀이 (ㄱ) degeneracy를 g_n 이라 하면, 계의 분배함수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n g_n e^{-\beta E_n} = \omega_0 e^{-\beta \epsilon_0} + \omega_1 e^{-\beta \epsilon_1} \\ &= \omega_0 e^{-\beta \epsilon_0} (1 + (\omega_1/\omega_0) e^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0)}) \\ &= \omega_0 e^{-\beta \epsilon_0} (1 + \omega e^{-\beta \epsilon}) \end{aligned}$$

또는

$$\ln Z = \ln \omega_0 - \beta \epsilon_0 + \ln(1 + \omega e^{-\beta \epsilon})$$

따라서 전자 1개의 평균 에너지는

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} = -\left(-\epsilon_0 + \frac{-\omega \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + \omega e^{-\beta \epsilon}} \right) \\ &= \epsilon_0 + \frac{\epsilon \omega}{e^{\beta \epsilon} + \omega} \end{aligned}$$

즉 전자 N 개가 있을 때 평균 에너지는

$$\langle U \rangle = N \langle E \rangle = N \left(\epsilon_0 + \frac{\epsilon \omega}{e^{\beta \epsilon} + \omega} \right)$$

이다. 열용량은 에너지를 온도에 대해서 미분하면 된다. ($\beta = 1/(k_B T)$)

$$C = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -N \left(\frac{\epsilon^2 \omega e^{\beta \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} + \omega)^2} \right) \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

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

(ㄴ) 고온 극한에서는 $\beta\epsilon \ll 1$ 이므로

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

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

$$C \sim \omega N k_B \beta^2 e^{\beta\epsilon}$$

으로 역시 0에 접근한다. 따라서 유한한 온도에서 열용량이 최댓값을 갖게 될 것이다. 최댓값을 가질 땐 온도로 미분하였을 때 0의 값을 갖게 될 것이다. $\beta\epsilon = x$ 로 다시 쓰면,

$$C = \omega N k_B e^x \left(\frac{x}{e^x + \omega} \right)^2$$

x 역시 온도에 대한 함수 이므로 최댓값을 가질 때 x 에 대해 미분했을 때도 똑같이 0의 값을 갖는다.

$$\partial_x C(x) = \omega N k_B \left(e^x \left(\frac{x}{e^x + \omega} \right)^2 + e^x \left(\frac{2x}{(e^x + \omega)^2} - \frac{2x^2 e^x}{(e^x + \omega)^3} \right) \right)$$

즉, 최댓값을 가질 때, 괄호 안은 0이 된다.

$$\frac{x^2}{(e^x + \omega)^2} + \frac{2x}{(e^x + \omega)^2} - \frac{2x^2 e^x}{(e^x + \omega)^3} = 0$$

정리하면,

$$(x + 2)(e^x + \omega) = 2x e^x, \quad x = \ln \omega + \ln \left(\frac{x + 2}{x - 2} \right)$$

또는,

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

(ㄷ) 이 경우 분배함수는 다음과 같이 주어진다.

$$Z = e^{-\beta \cdot 0} + e^{-\beta \cdot 1\epsilon} + e^{-\beta \cdot 2\epsilon} = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}$$

$$\ln Z = \ln(1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon})$$

입자 한개의 평균 에너지는

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

따라서 입자가 N 개 있을 때

$$\langle U \rangle = N \langle E \rangle = N \epsilon \left(\frac{1 + 2e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}} \right)$$

열용량은 에너지를 온도에 대해 미분하면 나온다.

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{N \epsilon}{k_B T^2} \left(\frac{2\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}} + \frac{\epsilon(1 + 2e^{-\beta\epsilon})(e^{\beta} - e^{-\beta})}{(1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon})^2} \right) \\ &= \frac{2N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{(2 + \cosh(\beta\epsilon))}{(1 + 2\cosh(\beta\epsilon))^2} \\ &= \frac{2N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{(2 + \cosh(\epsilon/k_B T))}{(1 + 2\cosh(\epsilon/k_B T))^2} \end{aligned}$$

7.7 길이가 a 인 N 개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이때 이웃한 두 분자의 상태는 완전히 겹쳐서 두 분자가 길이 a 가 되거나 완전히 퍼져서 길이가 $2a$ 가 되는 두 가지 상태만 가능하다고 하자. 이웃하는 두 분자의 겹친 상태에서의 상호작용 에너지는 ϵ ($\epsilon > 0$) 이고 퍼졌을 때는 0이라 하고 이웃하지 않는 분자 사이에는 상호작용이 없다고 가정하자. 온도가 T 일 때 이 분자들의 평균 길이는 얼마인가? (Hint: 제일 짧은 때의 길이는 a 이고 에너지는 $(N-1)\epsilon$ 이다.)

풀이 분자들의 분포 상태를 표로 나타내면 다음과 같다.

Table 1: 분자들의 분포 상태

energy	전체 길이	방법 수	모양
0	Na	1	— — — — —
ϵ	$(N-1)a$	$\binom{N-1}{1}$	= — — — — —
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$(N-1)\epsilon$	a	1	모두 겹침

따라서 계의 분배함수는

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{N-1} g_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{N-1} \binom{N-1}{n} e^{-\beta n \epsilon} \\ &= (1 + e^{-\beta \epsilon})^{(N-1)} \end{aligned}$$

길이의 평균은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
\langle L \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a \binom{N-1}{n} e^{-\beta n \epsilon} \\
&= \frac{1}{Z} \left(\sum_n (Na) \binom{N-1}{n} e^{-\beta n \epsilon} - \sum_n (na) \binom{N-1}{n} e^{-\beta n \epsilon} \right) \\
&= \frac{1}{Z} \left(NaZ - a \sum_n n \binom{N-1}{n} e^{-\beta n \epsilon} \right) \\
&= \frac{1}{Z} \left(NaZ - a \left(-\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right) \\
&= Na + \frac{a}{\epsilon Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\
&= Na + \frac{a}{\epsilon} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = Na + \frac{a}{\epsilon} \left(\frac{-\epsilon(N-1)e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} \right) \\
&= a \left(N - \frac{N-1}{e^{\beta \epsilon} + 1} \right), \quad \because \ln Z = (N-1) \ln(1 + e^{-\beta \epsilon})
\end{aligned}$$

온도가 아주 낮을 때나 상호작용 에너지가 아주 클 때 이 분자들이 어떻게 행동할지 생각해보면 이 결과가 합리적으로 보인다.

7.8 에너지-운동량 관계식이 $\epsilon = ap^x$ (x 는 정수) 인 관계를 만족하는 이상기체의 상태방정식 및 내부에너지 관계식을 구하여라.

풀이 $\epsilon = ap^x$ 이므로 입자 한 개의 분배함수는

$$\begin{aligned}
Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta ap^x} \\
&= \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta ap^x} \\
&= \frac{V}{h^3} \int 4\pi p^2 e^{-\beta ap^x} dp \\
&= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 e^{-\beta ap^x} dp
\end{aligned}$$

이때, $p^x = y$ 로 치환하면 $xp^{x-1}dp = dy$ 이므로 $dp = \frac{1}{x}y^{(1-x)/x}dy$. 따라서,

$$\begin{aligned}
&= \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty y^{\frac{2}{x}} e^{-\beta ay} \frac{1}{x} y^{\frac{1}{x}-1} dy \\
&= \frac{4\pi V}{h^3 x} \int_0^\infty y^{\frac{3}{x}-1} e^{-\beta ay} dy
\end{aligned}$$

이제 $\beta a y$ 를 z 로 치환하자. $\beta a dy = dz$

$$= \frac{4\pi V}{h^3 x} \int_0^\infty \left(\frac{z}{a\beta}\right)^{\frac{3}{x}-1} e^{-z} \frac{1}{a\beta} dy$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3 x} \left(\frac{1}{a\beta}\right)^{\frac{3}{x}} \int_0^\infty z^{\frac{3}{x}-1} e^{-z} dz = \frac{4\pi V}{h^3 x} \left(\frac{1}{a\beta}\right)^{\frac{3}{x}} \Gamma\left(\frac{3}{x}\right)$$

*감마함수의 정의

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$$

따라서 N 개 입자 계의 분배함수는 다음과 같다.

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{4\pi V}{h^3 x} \left(\frac{1}{a\beta}\right)^{\frac{3}{x}} \Gamma\left(\frac{3}{x}\right) \right)^N$$

따라서

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial (-k_B T \ln Z)}{\partial V} \right)_T = \frac{N k_B T}{V}$$

로부터 상태방정식

$$PV = N k_B T$$

이 얻어지고,

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

로부터

$$U = \frac{3}{x} N k_B T$$

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 이동시키는 데는 ϵ ($\epsilon > 0$) 인 에너지가 필요하다. 틈새 살창자리로 이동한 원자의 수 n 이 $n \ll N, n \ll N'$ 을 만족한다고 가정할 때, $\epsilon \gg k_B T$ 이면

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

또는

$$n^2 \simeq N N' e^{-\epsilon/k_B T}$$

임이 됨을 보여라.

풀이 틸새 살창자리에 n 개의 원자가 존재하면 그 에너지는 $E(n) = n\epsilon$ 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

$$Z = \sum_n \Omega(n) e^{-\beta n \epsilon}$$

이다. 그런데 $\Omega(n)$ 은 n 이 증가하면 급격히 증가하는 함수이고 $\exp(-\beta n \epsilon)$ 는 급격히 감소하는 함수이므로 분배함수는 함수 $\Omega(n) e^{-\beta n \epsilon}$ 의 최댓값과 동일하다고 생각할 수 있다. 따라서 $\Omega(n) e^{-\beta n \epsilon}$ 이 최대가 되는 n 이 평형 상태의 n 값이 될 것이다.

$$\ln \Omega(n) e^{-\beta n \epsilon} = N \ln N + N' \ln N' - 2n \ln n - (N-n) \ln(N-n) - (N'-n) \ln(N'-n) - \beta n \epsilon$$

로부터 평형상태의 n 값은

$$\partial_n (\ln \Omega(n) e^{-\beta n \epsilon}) = -2 \ln n + \ln(N-n) + (N'-n) \ln(N'-n) - \beta \epsilon = 0$$

또는

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-\beta \epsilon} = e^{-\epsilon/k_B T}$$

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

$$n^2 \simeq NN' e^{-\epsilon/k_B T}$$

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

풀이 Note that

$$\langle \mu_z \rangle = \langle \mu \cos \theta \rangle = \frac{1}{Z_1} \int d\phi \int d\theta (\mu \cos \theta) \sin \theta e^{\beta \mu B \cos \theta}$$

where

$$Z_1 = \int d\phi \int d\theta \sin \theta e^{\beta \mu B \cos \theta}$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial B} = \beta \int d\phi \int d\theta \sin \theta \mu \cos \theta e^{\beta \mu B \cos \theta} = \beta \langle \mu_z \rangle Z_1$$

헌데 자화율은

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

이므로

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

$$\begin{aligned}
&= N \left(-\frac{1}{Z_1^2} \int d\phi \int d\theta \mu \cos \sin e^{\beta \mu B \cos \theta} \frac{\partial Z_1}{\partial B} \right) + N \left(\frac{1}{Z_1} \int d\phi \int d\theta \sin \mu^2 \cos^2 \theta \beta e^{\beta \mu B \cos \theta} \right) \\
&= N(\beta \langle \mu_z^2 \rangle - \beta \langle \mu_z \rangle^2) = N\beta (\langle \mu_z^2 \rangle - \langle \mu_z \rangle^2)
\end{aligned}$$

가 성립한다는 것을 알 수 있다.

7.11 지구 중력장 하에 있는 이상기체가 정육면체의 그릇 속에 들어 있다. 중력가속도 g 를 상수로 가정했을 때, 이상기체의 분배함수, 자유에너지 및 열용량을 구하여라. 또 중력에 수직인 벽에 작용하는 압력을 구하여라.

풀이 중력장 하에서 기체 분자 한 개의 에너지는

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

이므로 기체 분자 1개의 분배함수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta \mathcal{H}} \\
&= \frac{1}{h^3} \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^h dz e^{-\beta mgz} \left[\int dp e^{-(\beta/2m)p^2} \right]^3 \\
&= \frac{L^2}{h^3} \left[-\frac{1}{\beta mg} e^{-\beta mgz} \right]_0^h \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^3 \\
&= \frac{L^2}{h^3} \frac{1}{\beta mg} [1 - e^{-\beta mgh}] \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}
\end{aligned}$$

이므로

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N, \quad \ln Z = N \ln Z_1 - N \ln N + N$$

$$\ln Z = N \left(\ln \left[\frac{L^2}{h^3} \frac{1}{\beta mg} [1 - e^{-\beta mgh}] \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \right] + 1 \right)$$

따라서 자유에너지는

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \left(\ln \left[\frac{L^2}{h^3} \frac{1}{\beta mg} [1 - e^{-\beta mgh}] \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \right] + 1 \right)$$

내부에너지는

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \left[\frac{5}{2} k_B T - \frac{mgh}{e^{\beta mgh} - 1} \right]$$

용기가 충분히 크면 ($h \rightarrow \infty$)

$$U \simeq \frac{5}{2} N k_B T$$

가 되므로 열용량은

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

이다. 또

$$dF = -SdT - PdV$$

에서 용기의 부피의 변화가 z 축 방향으로만 dh 만큼 늘어난다면

$$dV = L^2 dh$$

이므로

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

이 된다. 따라서 중력에 수직인 방향에 작용하는 압력은

$$P(h) = \frac{1}{L^2} \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{L^2} \left(\frac{\partial k_B T \ln Z}{\partial h} \right)_T = \frac{Nmg}{L^2} \frac{e^{-\beta mgh}}{1 - e^{-\beta mgh}}$$

으로 표시된다.