

# Boltzmann Statics

Written by Eun Taek Kang\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics, Sogang University, Seoul 04107, Korea*

Summer 2025, Sogang University

## Abstract

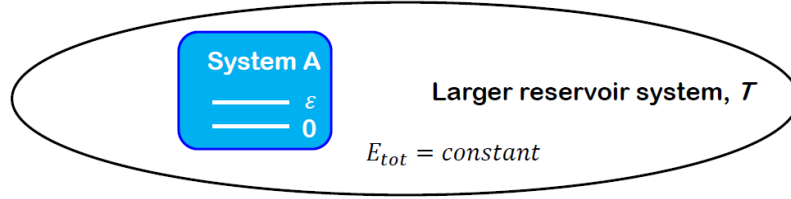
백현준 교수님께서 2025년 1학기에 진행하는 열역학 기말고사 대비를 위해 만든 Note입니다. 이 문서는 Daniel V. Schroeder 저 An Introduction to Thermal Physics의 Chapter 6. Boltzmann statistics를 다루고 있습니다.

---

\*email: etkang03@gmail.com

# 1 The Boltzmann Factor

## Introduction



먼저, 온도가  $T$ 고, 에너지는 0 또는  $\varepsilon$ , 에너지의 총합( $E_{tot}$ )은 상수인 계  $A$ 를 가정하자. 엔트로피는 다음과 같다.

$$S(E) = k \ln \Omega(E) \quad (1.1)$$

따라서, 각 에너지에 대한 number of states는 이렇다.

$$(\text{State of } \varepsilon) = 1 \times \Omega(E_{tot} - \varepsilon) = \exp[S(E_{tot} - \varepsilon)/k] \quad (1.2)$$

$$(\text{State of } 0) = 1 \times \Omega(E_{tot}) = \exp[S(E_{tot})/k] \quad (1.3)$$

여기서,  $S(E_{tot} - \varepsilon)$ 는 다음과 같이 근사할 수 있다.

$$S(E_{tot} - \varepsilon) = S(E_{tot}) - \varepsilon \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=E_{tot}} + \dots \quad (1.4)$$

이 두 인자들을 나눠주고,  $(\partial S / \partial E) = 1/T$ 임을 이용해 정리해주면 다음과 같다.

$$\frac{\Omega(E_{tot} - \varepsilon)}{\Omega(E_{tot})} = e^{-\varepsilon/kT} \quad (1.5)$$

## The partition function

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT} \quad (\text{Sum of all Boltzmann factor}) \quad (1.6)$$

이때,  $s$ 라는 state가 나올 확률을  $\mathcal{P}(s)$ 라고 하자.  $\mathcal{P}(s)$ 는 다음과 같다.

$$\mathcal{P}(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)} \quad (\beta = 1/kT) \quad (1.7)$$

우리는 이  $\beta$ 에 대한 notation을 조금 더 많이 활용하기로 할 것이다.

## 2 Average Values

앞서 봤던 확률함수로 에너지의 평균값을 구하면 다음과 같다.

$$\bar{E} = \sum_s E(s) \mathcal{P}(s) = \frac{1}{Z} \sum_s E(s) e^{-E(s)/kT} \quad (2.1)$$

어렵게 생각할 필요 없이 고등학교에서 배운 확률과 통계를 잘 생각하면 obvious하다! 이를 any quantity  $X(s)$ 에 대해 일반화 하면 다음과 같다.

$$\bar{X} = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-E(s)/kT} \quad (2.2)$$

## Micro-canonical ensemble vs Canonical ensemble



In **micro-canonical** ensemble,  $\Omega(E, N, V)$ 는 multiplicity이다. 이때, 모든 accessible state(양상블의 원소)는 다 확률이 동일하다.

In **canonical** ensemble, 모든 state들의 확률들은 Boltzmann factor  $e^{-E/kT}$ 에 의해 나뉜다.

## Use relation for Average energy

평균 에너지에 대해서 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.3)$$

*Proof.*  $Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$ 에서 출발하자.

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_s (-E(s)) e^{-\beta E(s)} \Rightarrow \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_s E(s) e^{-\beta E(s)} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

□

## Paramagnetism

이제, Boltzmann factor를 2개의 state를 가진 paramagnet에 적용해 볼 것이다. 강자성체가 가지는 ideal한 2가지 state는 다음과 같다.

$$\begin{cases} \uparrow : E = -\mu B \\ \downarrow : E = +\mu B \end{cases}$$

여기서, partition function을 계산해주면,

$$Z = \sum_s e^{-\beta E(s)} = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B) \quad (2.4)$$

이어서, 평균 에너지를 계산해주면,

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_s E(s) e^{-\beta E(s)} = \frac{-\mu B [e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}]}{2 \cosh(\beta \mu B)} = -\mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (2.5)$$

추가적으로,  $N$  dipoles에 대한 collection(전체 에너지)는 dipole의 개수  $N$ 에 평균 에너지  $\bar{E}$ 를 곱하여 얻는다.

$$U = N\bar{E} = -N\mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (2.6)$$

**Note:** 앞서 Chapter 3에서 얻은 결과들을 다시 보자.

$$S/k = \ln \Omega = \ln \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!}, \quad U = \mu B(N - 2N_\uparrow) \quad (2.7)$$

여기서 다음 관계식을 이용해 더 정리해주면, 다음과 같다.

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,B} \Rightarrow U = U(T) \quad (2.8)$$

두 양상블은 같은 결과를 주나, 보통 canonical 양상블에서 가장 확률이 큰 에너지  $E^*$ 에 대해 볼츠만 팩터가 좀 더 크다. 따라서 두 양상블이 같은 것은 아니다. (Problem 6.18을 참고하라!)

### Rotation of diatomic molecules

회전 운동 에너지는 고전적으로 다음과 같이 계산했다.

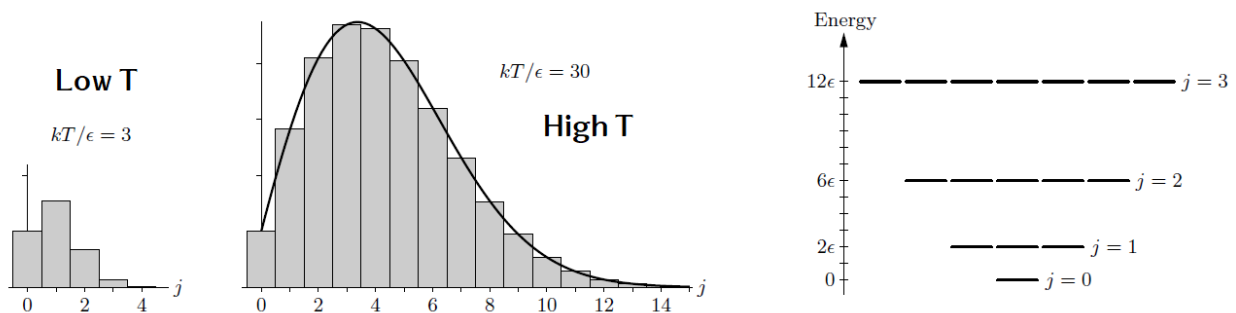
$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} \quad (2.9)$$

양자역학적으로 다음과 같이 계산했다.

$$E(j) = j(j+1)\epsilon \quad (\text{with degeneracy } 2j+1) \quad (2.10)$$

이 때, 회전 운동 에너지에 대한 partition function은 다음과 같다.

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\epsilon/kT} \quad (2.11)$$



$kT \gg \epsilon$  (열에너지가 준위 간 에너지보다 훨씬 클 때)에는, 분배 함수에 크게 기여하는 항들이 매우 많아진다. 따라서 partition function은 다음처럼 근사할 수 있다.

$$Z_{tot} \approx \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\epsilon/kT} dj \quad (2.12)$$

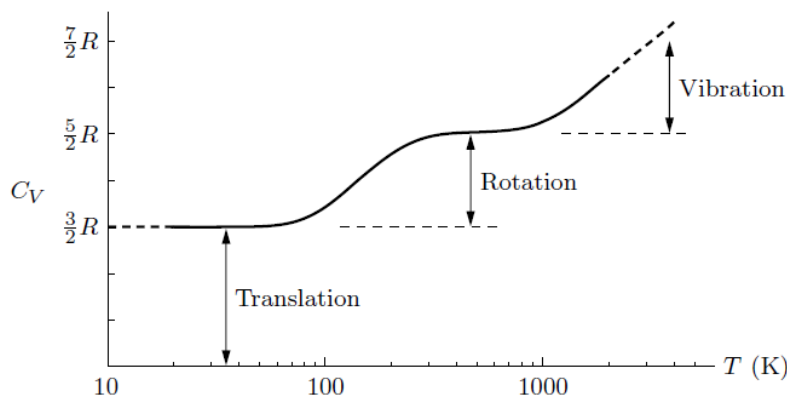
여기서, 지수함수의 분자를 변수 치환해준다.  $x \equiv j(j+1)\epsilon/kT$ 이면,  $dx = (2j+1)\epsilon/kT dj$ 이므로,

$$\int_0^{\infty} \frac{kt}{\epsilon} e^{-x} dx = \frac{kT}{\epsilon} [-e^{-x}]_0^{\infty} = \frac{kT}{\epsilon} \quad (2.13)$$

한 술 더 떠서,  $\bar{E} = -(\partial/\partial\beta) \ln Z$ 를 이용해서 평균 회전에너지를 구하면 다음과 같다.

$$\overline{E_{tot}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(1/\beta\epsilon) = \frac{1}{\beta} = kT \quad (\text{when } kT \gg \epsilon) \quad (2.14)$$

뭔가 나중에 나올 equipartition theorem  $\bar{E} = f \cdot kT$ 이 예측한 의미를 정확히 보여주는 꼴인 듯 하다..



앞의 열용량 그래프에서, 이원자 분자가 구분 가능한 원자로 이루어진 경우 (예: CO), 이전의 결과는 맞다. 그러나, 동일한 원자로 구성된 분자들의 경우, 구별 불가능성을 고려해야 한다.

가령 O<sub>2</sub>같은 경우, 분자를 180°만큼 회전시켜도 위상적으로 동일한 상태이다. 이는 곧 그 분자는 **가능한 상태 수가 원래보다 절반임**을 나타낸다.

이때, 회전 에너지의 분배함수는

$$Z_{rot} = \frac{kT}{2\epsilon} \quad (kT \gg \epsilon) \quad (2.15)$$

이 되어 기존의 절반 값이 되지만, 평균 에너지는 Z에 상수배를 해도 변화가 없음을 다음과 같이 알 수 있다.

$$\overline{E}_{rot} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \quad (2.16)$$

### 3 The Equipartition Theorem

#### Equipartition theorem

**Theorem 3.1** (Equipartition theorem). *System whose energy is in the form of quadratic degrees of freedom*

$$E = \sum_i^f c_i q_i^2 \quad \Rightarrow \quad \overline{E} = \frac{f}{2} \cdot kT \quad (3.1)$$

when  $f$  is degrees of freedom,  $q$  is coordinate, momentum variable.

앞에서도 봤겠지만, 에너지의 표현이 이차항에 비례할 경우, 평균 에너지는 DOF에만 의존한다는 정리다. 예를 들어 보자.

$$E_{trans} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad \overline{E}_{trans} = \frac{3}{2}kT \quad (3.2)$$

$$E_{vib} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad \Rightarrow \quad \overline{E}_{vib} = \frac{2}{2}kT \quad (3.3)$$

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} \quad \Rightarrow \quad \overline{E}_{rot} = kT \quad (3.4)$$

*Proof.* Boltzmann factor를 이용해 equipartition theorem을 증명해보자. Suppose an system with  $E = cq^2$ . 이 때, 분배 함수는 다음과 같다. ( $\Delta q$ 가 아주 작다고 가정했당)

$$Z = \sum_q e^{-\beta cq^2} = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta cq^2} \Delta q \approx \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta cq^2} dq \quad (3.5)$$

분자를 잘 치환하자.  $x \equiv \sqrt{\beta c}q$ 이므로,  $dx = \sqrt{\beta c}dq$ 임을 이용해주면,

$$\frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta cq^2} dq = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \sqrt{\pi} = C\beta^{-1/2} \quad (3.6)$$

여기서  $C$ 는 상수이다.  $Z = C\beta^{-1/2}$ 임을 이용해  $\overline{E}$ 를 구하자.

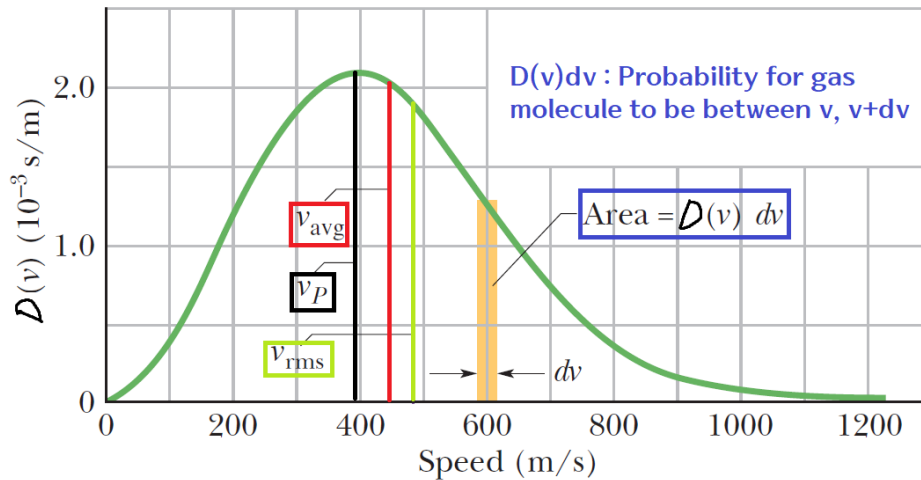
$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{C\beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C\beta^{-1/2} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT \quad (3.7)$$

□

**Note:** 등분배 법칙(The equipartition theorem)은 무조건 고온(high-temperature limit)에서 성립한다. 추가적으로, 분포에는 많은 state들이 기여하기에, 그들의 간격은 크게 중요치 않다.

## 4 The Maxwell Speed Distribution

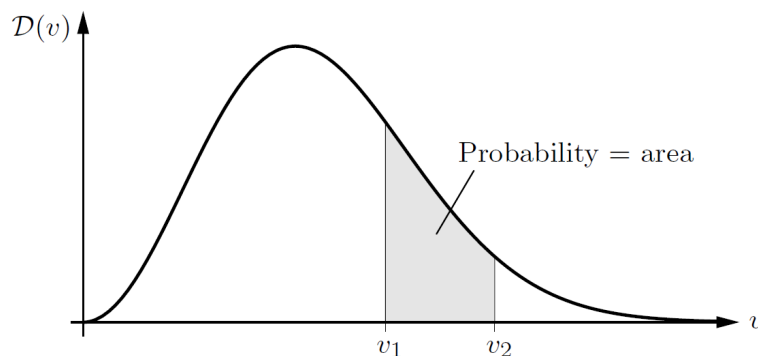
Distribution of gas molecule speed at temperature  $T$



$v_P$ 는 most probable speed,  $v_{avg}$ 는 average speed,  $v_{rms}$ 는 root-mean-square speed이다.

$$\boxed{v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \text{ (most probable speed)}} < \boxed{v_{avg} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} < \boxed{v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \text{ (rms speed)}} \quad (4.1)$$

다음과 같은 함수의 그래프를 생각하자.



$D(v)$ 를 우리는 분포 함수(Distribution function)이라고 한다. 익숙한 대상이다. 우리는 이걸 속력 분포 함수로 나타내고 싶은 것이다.

속력 분포 함수  $D(v)$ 는 두 항에 비례한다. **1.** 분자가 속력을 가질 확률  $e^{-mv^2/2kT}$ , **2.** 속력  $v$ 일 때, 그 속력을 가지는 벡터들의 수 (겉넓이)  $4\pi v^2$ .

$$D(v) = C \cdot 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (4.2)$$

변수를 바꾼 다음 정규화 해줄건데, 지수함수가 가우시안 적분이 되도록 변수를 이렇게 잡는다.

$$x \equiv \sqrt{\frac{m}{2kT}} v \Rightarrow dx = \sqrt{\frac{m}{2kT}} dv \quad (4.3)$$

정규화 해주자.

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty C \cdot 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} dv = \int_0^\infty C \cdot 4\pi x^2 \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} e^{-x^2} dx \\ &= 4\pi C \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = 4\pi C \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = C \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

$C = (m/2\pi kT)^{3/2}$ 이므로, 분포 함수  $\mathcal{D}(v)$ 의 식은 다음과 같다.

$$\mathcal{D}(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot e^{-mv^2/2kT} \quad (4.5)$$

(4.5)와 같은 분포를 이상기체 분자의 속도에 대한 **Maxwell-Boltzmann Distribution**이라구 한다!!

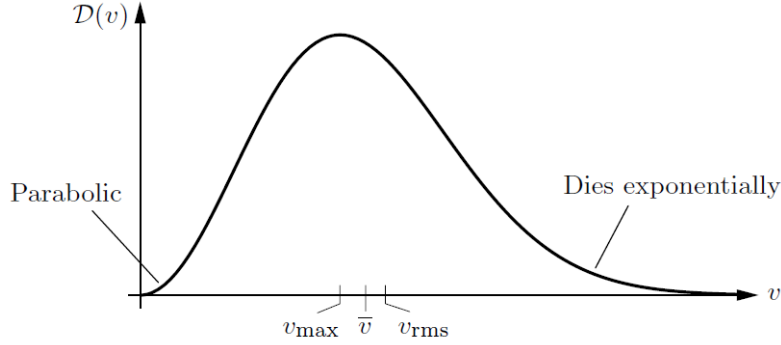


Figure 1: Maxwell-Boltzmann 분포의 그래프

이 분포를 줄여서 Maxwell 분포라고도 부른다. 이 분포에서 나오는 3가지 속도들을 계산해보자!!<sup>1</sup>

#### Most probable speed $v_{\max}$

가장 많이 나타나는 속도는 분포의 극점을 계산해주면 된다.

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{D}(v)}{dv} &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[ 2v \cdot e^{-mv^2/2kT} - v^2 \cdot \frac{mv}{kT} e^{-mv^2/2kT} \right] = 0 \\ \Rightarrow v^2 \frac{m}{kT} &= 2 \Rightarrow v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

#### Average speed $\bar{v}$

어떤 분포의 평균은 모든 지점에서의 확률과 변량의 곱을 합해서 구한다.

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^\infty v \mathcal{D}(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx \\ &= \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{8kT}{m\pi}\right)^{1/2} \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

#### Root-mean-square speed $v_{\text{rms}}$

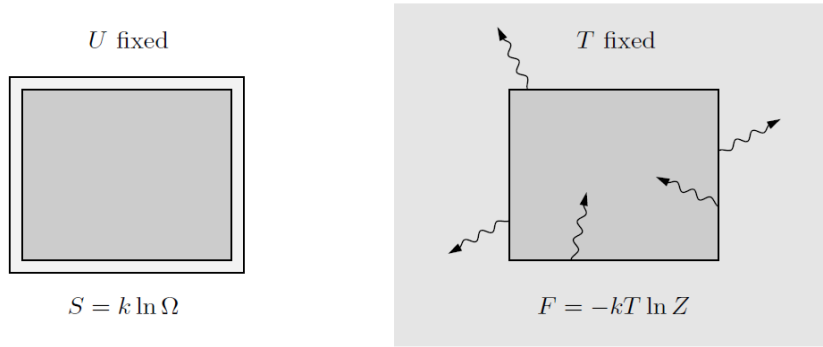
어떤 분포에서 rms point는 모든 지점에서의 확률과 (변량)<sup>2</sup>의 곱을 합해서 그 제곱근으로 구한다.

$$\begin{aligned} v_{\text{rms}}^2 &= \int_0^\infty v^2 \mathcal{D}(v) dv = \int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot v^4 e^{-mv^2/2kT} dv \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \frac{3kT}{m} \Rightarrow v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

<sup>1</sup>적분 계산 중 모든  $v$ 는 이전처럼 지수를  $-x^2$  꼴이 나오도록 치환한다.

## 5 Partition function and free energy

### Intuitive guess



- $U$ 가 고정된 microcanonical ensemble에선 엔트로피  $S$ 가 증가하는 경향을 보인다.

$$\frac{S}{k} = \ln \Omega \quad (\text{dimensionless})$$

- $T$ 가 고정된 canonical ensemble에선 Helmholtz free energy  $F$ 가 감소하는 경향을 보인다.

$$-\frac{F}{kT} = \ln Z \quad \Rightarrow \quad F = -kT \ln Z$$

*Proof.* Recall that  $U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$  and  $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} = -k\beta^2$ . 앞서 5장에서 배운 관계들도 보자.

$$F \equiv U - TS, \quad -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = S \quad (5.1)$$

앞서 배운 Helmholtz Free Energy의 정의와, 그 편미분의 관계를 통해  $U$ 를 표현해주자.

$$\begin{aligned} U = F + TS &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = F - \frac{1}{k\beta} \frac{\partial F}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} \\ &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta F] \end{aligned} \quad (5.2)$$

$U$ 에 대한 관계식 2개를 비교하면 다음을 얻는다.

$$\beta F = \ln Z + C \quad (C \text{ is constant}) \quad (5.3)$$

$T \rightarrow 0$ 을 고려해서 상수를 결정하자.  $F$ 는 바닥상태 에너지  $U_0$ 이 될거고, 분배함수  $Z$ 는 다음과 같다.

$$Z = \sum e^{-U/kT} = e^{-U_0/kT} \rightarrow \ln Z = \frac{1}{kT} U_0 = \beta F \quad (5.4)$$

따라서 상수  $C$ 는 0으로 결정된다. ( $C = 0$ ) □

우리가 방금 얻었던  $F = -kT \ln Z$ 의 여러가지 편미분을 통해 엔트로피, 압력, 화학 퍼텐셜을 구하는 공식들이 유용하니 잘 봐두자. When  $F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT$ ,

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = +\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (5.5)$$



## 6 Partition Functions for Composite System

### For two particle system

이번엔 복합계(composite system)을 다룰 것이다. 먼저 두 입자로 이루어진 계를 고려해보자. 둘이 서로 상호작용 없으면  $E_{tot} = E_1 + E_2$  일 것이다. 복합계의 상태들을  $s$ 라 하자. 서로 독립적인 입자이므로 Summation의 분리가 가능할거다.

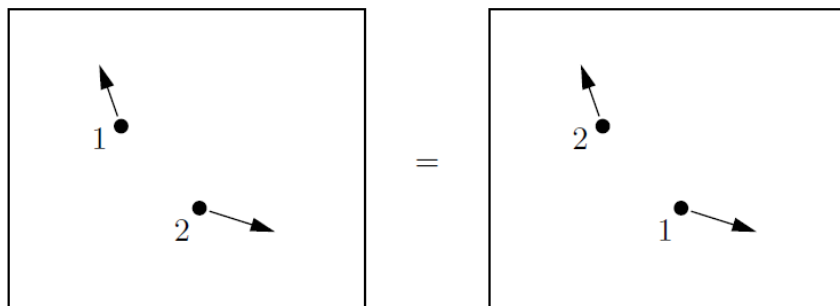
$$\begin{aligned} Z_{tot} &= \sum_s e^{-\beta[E_1(s) + E_2(s)]} = \sum_s e^{-\beta E_1(s)} e^{-\beta E_2(s)} \\ &= \sum_{s_1} e^{-\beta E_1(s_1)} \cdot \sum_{s_2} e^{-\beta E_2(s_2)} = Z_1 \cdot Z_2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

이를 통해서  $N$ 개의 입자에 대해 일반화 해주면 전체 분배함수는 다음과 같다.

$$Z_{tot} = Z_1 Z_2 Z_3 \cdots Z_N = \prod_{n=1}^N Z_n \quad (6.2)$$

### For non-interacting & indistinguishable particles

만약, 두 입자가 서로 상호작용하지 않으나, 두 입자가 서로 구별되지 않는다면 어떨까?



그림과 같이 단순히 생각하면 같은 상태를 2번씩 중복해서 세준다 볼 수 있다. 따라서, 전체 분배함수는 이렇다.

$$Z_{tot} = \frac{1}{2} Z_1 \cdot Z_2 \quad (6.3)$$

이것도 사실 완벽한 공식은 아니지만 합당하다곤 할 수 있는 정도다.  $N$ 개의 입자에 대해 일반화하자.

$$Z_{tot} = \frac{1}{N!} Z_1 Z_2 \cdots Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (6.4)$$

## 7 Ideal Gas Revisited

### The partial function

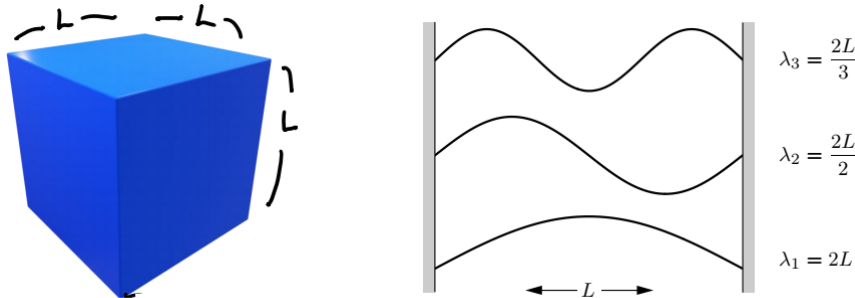
6.6에서 봤던  $N$ 개 입자계의 분배함수는 다음과 같다.

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (7.1)$$

$Z_1$ 도 한 번 써보자.

$$Z_1 = \sum_s e^{-E(s)/kT} = \sum_s e^{-E_{\text{trans}}/kT} \sum_s e^{-E_{\text{inter}}/kT} = Z_{\text{trans}} Z_{\text{inter}} \quad (7.2)$$

병진 운동이랑 interal(회전, 진동같은거)는 둘이 독립적이라  $Z$ 도 아주 잘 쪼개진다. 보통 interal state는 고온에서 들뜬상태이다. 따라서, **병진의 분배함수**에 초점 맞춰볼것임. 한 변의 길이가  $L$ 인 정육면체 box를 가정해보자!



### In 1-dimension

파동함수의 꼴은 다음과 같다. (당연함, 양자1을 했으면 obvious)

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad (\text{Boundary condition}) \quad (7.3)$$

그러면, 에너지는 이렇구 ( $8mL$  버전은 고등학교때도 잘 배웠지) 여기서  $k$ 는 파수다.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot n^2 = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \cdot n^2 \quad (7.4)$$

분배 함수를 구해보자. (밑에  $k$ 는 볼츠만 상수니까 위에  $k$ 는 앵간하면 죽여주자.)

$$Z_{1d} = \sum_s e^{-E_n/kT} = \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot \frac{n^2}{kT}\right] dn = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \sqrt{\frac{2mL^2 kT}{\hbar^2 \pi^2}} = L \sqrt{\frac{mkT}{2\pi \hbar^2}} = \frac{L}{l_Q} \quad (7.5)$$

이제 뭐 가우스안은 치환 없이 잘 해야하고..  $l_Q$ 는 양자 길이(quantum length)인데, 다음과 같이 정의한다.

$$l_Q \equiv \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mkT}} \quad (7.6)$$

여하튼, 우리는 드브로이의 물질파 파장 공식을 알고 있다.  $\lambda = h/E$  (일반물리 수준) 이걸  $kT$ 와 함께 써보자.

$$E = \frac{1}{2} kT = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Rightarrow \lambda = \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mkT}} \quad (7.7)$$

차원 분석을 잘 해보면  $l_Q$ 와  $\lambda$ 는 두 물리량의 차원이 같다. 따라서 뭉그러뜨려서 이럴 수 있다.

$$\lambda \sim l_Q \quad (7.8)$$

**In 3-dimension**

이제, 3차원 상황에서 알아볼건데, 3차원이면 병진, 회전 다 일어날거거든.. 병진 에너지는 다음과 같았다.

$$E_{tr} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (7.9)$$

이를 통해서 분배함수를 써주면 다음과 같다.  $x, y, z$ 축의 운동은 각각 독립적이므로

$$Z_{tr} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \left[ -\frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2mL^2 kT} - \frac{\hbar^2 \pi^2 n_y^2}{2mL^2 kT} - \frac{\hbar^2 \pi^2 n_z^2}{2mL^2 kT} \right] = \frac{L_x L_y L_z}{(l_Q)^3} = \frac{V}{v_Q} \quad (7.10)$$

여기서  $v_Q$ 는 quantum volume이다.

$$v_Q \equiv \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \quad (7.11)$$

따라서 (7.2)와 결합하면  $Z_1$ 은 다음과 같다.

$$Z_1 = \frac{V}{v_Q} Z_{int} \quad (7.12)$$

이제, 이걸  $N$ 개의 분자들에 대하여 분배 함수를 작성하면

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V Z_{int}}{v_Q} \right)^N \quad (7.13)$$

여기에 로그를 취해줄건데,  $N!$ 에 대해선 스텔링 근사를 좀 조여주면 된다.

$$\ln Z = N[\ln V + \ln Z_{int} - \ln N - \ln v_Q + 1] \quad (7.14)$$

**Prediction**

이제, 이런 분배함수들을 통하여 우린 이상기체(ideal gas)의 열역학적 여러 properties를 계산할 수 있다.

(1) **에너지**:  $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{int} + N \frac{1}{v_Q} - \frac{\partial v_Q}{\partial \beta} = N\bar{E}_{int} + \frac{3}{2}NkT$ , 양자 부피의 계산은 이렇다.

$$v_Q = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \approx \beta^{3/2} \Rightarrow \frac{1}{v_Q} \frac{\partial v_Q}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \beta^{1/2} \cdot \beta^{-3/2} = \frac{3}{2} kT \quad (7.15)$$

(2) **열용량**:  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_{int}}{\partial T} + \frac{3}{2}Nk$

(3) **헬름홀츠 자유에너지**:  $F = -kT \ln Z = -NkT[\ln V - \ln N - \ln v_Q + 1] + F_{int}$

(4) **압력**:  $P = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$

(5) **엔트로피**:  $S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk[\ln V - \ln N - \ln v_Q + 1] + NkT \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\partial F_{int}}{\partial T}$

$$= Nk \left[ \ln \left( \frac{V}{Nv_Q} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{\partial F_{int}}{\partial T} = Nk \left[ \ln \left( \frac{n_Q}{n} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{\partial F_{int}}{\partial T}$$

(6) **화학 퍼텐셜**:  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left[ \ln \left( \frac{V}{Nv_Q} \right) + 1 \right] + NkT \cdot \frac{1}{N} + \frac{\partial F_{int}}{\partial N} = -kT \ln \left( \frac{V Z_{int}}{Nv_Q} \right)$

여기서, internal DOF를 무시 까버리면

$$-kT \ln \left( \frac{n_Q}{n} Z_{int} \right) \approx kT \ln(n/n_Q) \quad \text{as density } n \uparrow, \mu \uparrow \quad (7.16)$$

(7) **전체 에너지는 원래**:  $U = F + TS$