Boltzmann Statics

Written by Eun Taek Kang*1

¹Department of Physics, Sogang University, Seoul 04107, Korea

Summer 2025, Sogang University

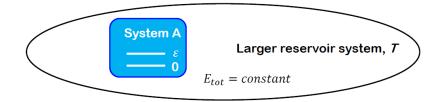
Abstract

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: etkang 03@gmail.com

1 The Boltzmann Factor

Introduction



먼저, 온도가 T고, 에너지는 0 또는 ε , 에너지의 총합 (E_{tot}) 은 상수인 계 A를 가정하자. 엔트로피는 다음과 같다.

$$S(E) = k \ln \Omega(E) \tag{1.1}$$

따라서, 각 에너지에 대한 number of states는 이렇다.

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

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

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

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

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

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

The partition function

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

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

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

우리는 이 β 에 대한 notation을 조금 더 많이 활용하기로 할 것이다.

2 Average Values

앞서 봤던 확률함수로 에너지의 평균값을 구하면 다음과 같다.

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

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

$$\overline{X} = \frac{1}{Z} \sum_{s} X(s) e^{-E(s)/kT}$$
(2.2)

Micro-caonical ensemble vs Canonical ensemble



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

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

Use relation for Average energy

평균 에너지에 대해서 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \tag{2.3}$$

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

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

Paramagnetism

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

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

여기서, partition function을 계산해주면,

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

이어서, 평균 에너지를 계산해주면,

$$\overline{E} = \frac{1}{Z} \sum_{s} E(s) e^{-\beta E(s)} = \frac{-\mu B \left[e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B} \right]}{2 \cosh(\beta \mu B)} = -\mu B \tanh(\beta \mu B)$$
(2.5)

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

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

Note: 앞서 Chapter 3에서 얻은 결과들을 다시 보자.

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

여기서 다음 관계식을 이용해 더 정리해주면, 다음과 같다.

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

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

Rotation of diatomic molecules

회전 운동 에너지는 고전적으로 다음과 같이 계산했다.

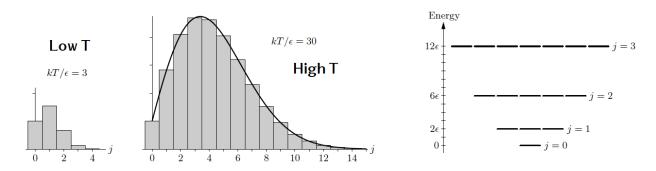
$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} \tag{2.9}$$

양자역학적으론 다음과 같이 계산했다.

$$E(j) = j(j+1)\epsilon$$
 (with degeneracy $2j+1$) (2.10)

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

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

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

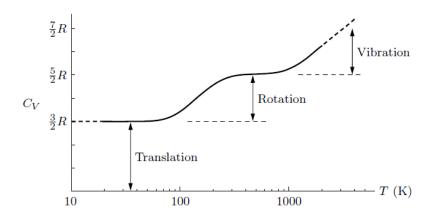
여기서, 지수함수의 분자를 변수 치환해준다. $x \equiv j(j+1)\epsilon/k$ 이면, $dx = (2j+1)\epsilon/kTdj$ 이므로,

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

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

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

뭔가 나중에 나올 equipartition theorem $\overline{E}=f\cdot kT$ 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_2 같은 경우, 분자를 180° 만큼 회전시켜도 위상적으로 동일한 상태이다. 이는 곧 그 분자는 **가능한 상태수가 원래보다 절반**임을 나타낸다.

이때, 회전 에너지의 분배함수는

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

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

$$\overline{E_{rot}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} \tag{2.16}$$

3 The Equipartition Theorem

Equipartition theorem

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

$$E = \sum_{i}^{f} c_{i} q_{i}^{2} \quad \Rightarrow \quad \overline{E} = \frac{f}{2} \cdot kT$$
 (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.

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

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

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

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

$$Z = \sum_{q} e^{-\beta c q^2} = \frac{1}{\Delta q} \sum_{q} e^{-\beta c q^2} \Delta Q \approx \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\beta c q^2} dq$$
 (3.5)

분자를 잘 치환하자. $x \equiv \sqrt{\beta cq}$ 이므로, $dx = \sqrt{\beta cdq}$ 임을 이용해주면,

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

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

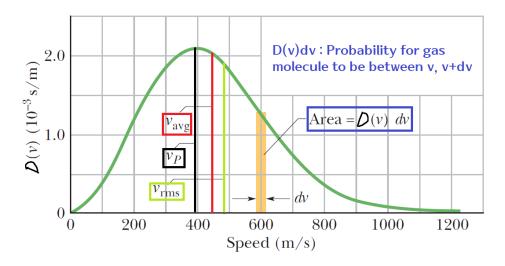
$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{C\beta^{-1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} C\beta^{-1/2} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$
(3.7)

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

Sogang University

4 The Maxwell Speed Distribution

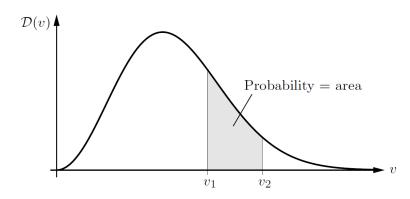
Distribution of gas molecule speed at temperature T



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

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

다음과 같은 함수의 그래프를 생각하자.



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

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

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

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

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

정규화 해주자.

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

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

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

(4.5)와 같은 분포를 이상기체 분자의 속도에 대한 Maxwell-Boltzmann Distribution이라구 한다!!

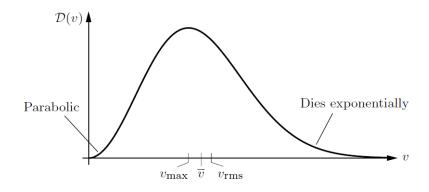


Figure 1: Maxwell-Boltzmann 분포의 그래프

이 분포를 줄여서 Maxwell 분포라고도 부른다. 이 분포에서 나오는 3가지 속도들을 계산해보자!!¹

Most probable speed v_{max}

가장 많이 나타나는 속도는 분포의 극점을 계산해주면 된다.

$$\frac{d\mathcal{D}(v)}{dv} = \left(\underbrace{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^{3/2} \left[2v \cdot e^{-mv^2/2kT} - v^2 \cdot \frac{mv}{kT} e^{-mv^2/2kT}\right] = 0$$

$$\Rightarrow v^2 \frac{m}{kT} = 2 \quad \Rightarrow \quad v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$
(4.6)

Average speed \overline{v}

어떤 분포의 평균은 모든 지점에서의 확률과 변량의 곱을 합해서 구한다.

$$\overline{v} = \int_0^\infty v \mathcal{D}(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx$$

$$= \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{8kT}{m\pi}\right)^{1/2} \implies \overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \tag{4.7}$$

Root-mean-square speed v_{rms}

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

$$v_{\rm rms}^{2} = \int_{0}^{\infty} v^{2} \mathcal{D}(v) dv = \int_{0}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot v^{4} e^{-mv^{2}/2kT} dv$$

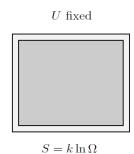
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \int_{0}^{\infty} x^{4} e^{-x^{2}} dx$$

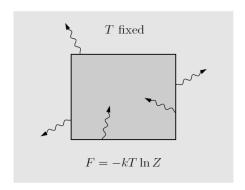
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \frac{3kT}{m} \quad \Rightarrow \quad \boxed{v_{\rm rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$
(4.8)

 $^{^{1}}$ 적분 계산 중 모든 v는 이전처럼 지수를 $-x^{2}$ 꼴이 나오도록 치환한다.

5 Partition function and free energy

Intuitive guess





• U가 고정된 microcanonical ensemble에선 엔트로피 S가 증가하는 경향을 보인다.

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

• T가 고정된 canonical ensemble에선 Helmholtz free energy F가 감소하는 경향을 보인다.

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

Proof. Recall that $U=rac{\partial}{\partial eta} \ln Z$ and $rac{\partial eta}{\partial T}=-rac{1}{kT^2}=-keta^2$. 앞서 5장에서 배운 관계들도 보자.

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

앞서 배운 Helmholtz Free Energy의 정의와, 그 편미분의 관계를 통해 U를 표현해주자.

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

U에 대한 관계식 2개를 비교하면 다음을 얻는다.

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

 $T \to 0$ 을 고려해서 상수를 결정하자. F는 바닥상태 에너지 U_0 이 될거고, 분배함수 Z는 다음과 같다.

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

따라서 상수 C는 0으로 결정된다. (C=0)

우리가 방금 얻었던 $F = -kT \ln Z$ 의 여러가지 편미분을 통해 엔트로피, 압력, 화학 퍼텐셜을 구하는 공식들이 유용하니 잘 봐두자.

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

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 s라 하자. 서로 독립적인 입자이므로 Summation의 분리가 가능할거다.

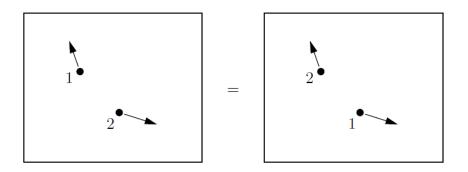
$$Z_{\text{tot}} = \sum_{s} e^{-\beta [E_1(s) + E_2(s)]} = \sum_{s} e^{-\beta E_1(s)} e^{-\beta E_2(s)}$$
$$= \sum_{s_1} e^{-\beta E_1(s_1)} \cdot \sum_{s_2} e^{-\beta E_2(s_2)} = Z_1 \cdot Z_2$$
(6.1)

이를 통해서 N개의 입자에 대해 일반화 해주면 전체 분배함수는 다음과 같다.

$$Z_{\text{tot}} = Z_1 Z_2 Z_3 \cdots Z_N = \prod_{n=1}^{N} Z_n$$
 (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.

$$Z_{\text{tot}} = \frac{1}{2}Z_1 \cdot Z_2 \tag{6.3}$$

이것도 사실 완벽한 공식은 아니지만 합당하다곤 할 수 있는 정도다. N개의 입자에 대해 일반화하자.

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

7 Ideal Gas Revisited

The partial function

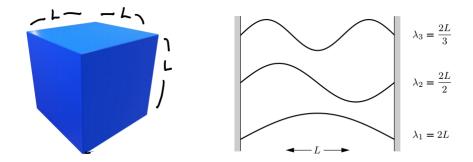
6.6에서 봤던 N개 입자계의 분배함수는 다음과 같다.

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

 Z_1 도 한 번 써보자.

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

병진 운동이랑 interal(회전, 진동같은거)는 둘이 독립적이라 Z도 아주 잘 Z개진다. 보통 interal state는 고온에서 들뜬상태이다. 따라서, 병진의 분배함수에 초점 맞춰볼것임. 한 변의 길이가 L인 정육면체 box를 가정해보자!



In 1-dimension

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

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

그러면, 에너지는 이렇구 (8mL) 버전은 고등학교때도 잘 배웠지)

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

분배 함수를 구해보자. (밑에 k는 볼츠만 상수니까 위에 k는 앵간하면 죽여주자.)

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

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

$$l_Q \equiv \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \tag{7.6}$$