HW2

1. 넓이가 A인 2차원의 네모꼴 내부에 속박된 이상기체의 상태 방정식 및 내부 에너지를 구하시오.

i) 3차원일 때, 이상기체 상태 방정식 → $PV = nRT$

2차원일 때, $\boxed{\pi A = nRT}$ (π: 면적에 대한 압력 , A: 면적)

ii) 내부에너지, 3차원 → $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V$ z: partition function

$$z = \sum_{\text{energy state}} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right) \quad \text{2-D}$$

$$= \sum e^{-\frac{h^2}{8mkT}\cdot\frac{n_x^2}{a^2}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8mkT}\cdot\frac{n_y^2}{b^2}}$$

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\cdot\frac{n_x^2}{a^2}} \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\cdot\frac{n_y^2}{b^2}}$$

$$\left(\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right)$$

$$= \left(\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right)\left(\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right)$$

$$= \frac{2\overset{a\times b}{A}\pi mkT}{h^2} = z$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V$$

$$\ln z = \ln A + \ln T + \ln \frac{2\pi mk}{h^2}$$

$$\downarrow$$

$$\partial \ln z = \frac{1}{T}$$

$$= NkT^2 \cdot \frac{1}{T}$$

$$\therefore \boxed{U = NkT \quad (2차원)}$$

2. 모든 결정은 원자가 일정한 격자 자리에 위치하고 있다. 원자가 있어야 할 격자 자리가 비어 있는 경우 원자공공 (vacancy)이 발생했다고 한다. Vacancy formation energy는 vacancy가 하나 생겼을 때 증가하는 system의 에너지를 말하며 ΔH_v로 표시한다. N 개의 격자 자리로 이루어진 순수 결정에서 평형 vacancy 수 (n) 또는 vacancy와 총 격자 자리 개수 비율 (n/N)의 표현 식을, 통계열역학적 접근 방식으로 유도하시오.

N — vacancy가 있을 때, $E = \Delta H_v$ (vacancy formation E)

N — vacancy가 없을 때, $E = 0$

partition function $Z = \sum_{state} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

$$= e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} + 1$$

$$\frac{n_v}{N} = \frac{e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}{Z} = \frac{e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}{1+e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}$$

$$= \frac{1}{1+e^{\frac{\Delta H_v}{kT}}}$$

$$\therefore \boxed{\frac{n_v}{N} = \frac{1}{1+e^{\frac{\Delta H_v}{kT}}}}$$

3. "Microscopically reversible, macroscopically irreversible"이라는 표현이 전달하고자 하는 의미가 무엇일지 각자 이해한 대로 의미를 설명하시오.

Microscopic range에서 reversible behavior는 개별적인 입자에게 부여된 특정 초기 조건과 관련이 있다.

coarse grain 수와 입자 수가 증가하게 되면 엔트로피의 상대적인 변동이 감소하고, irreversible한 behavior가 발생할 수 있다.

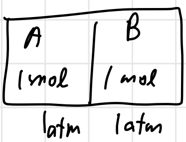
noise에 의한 typical or average한 상태를 반영하는 확률 분포도 달라질 수 있다. irreversibility와 관련이 있다.

4. A rigid container is divided into two compartments of equal volume by a partition. One compartment contains 1 mole of ideal gas A at 1 atm, and the other compartment contains 1 mole of ideal gas B at 1 atm.

(a) Calculate the entropy increase in the container if the partition between the two compartments is removed.

(b) If the first compartment had contained 2 moles of ideal gas A, what would have been the entropy increase due to gas mixing when the partition was removed?

(c) Calculate the corresponding entropy changes in each of the above two situations if both compartments had contained ideal gas A.



(a) ∘ 서로 다른 기체의 mixing이 일어나는가?

⇒ 일어나기 때문에 configuration entropy가 발생한다.

∘ 기체의 부피 변화(압력변화)가 있는가?

⇒ 변화가 없기 때문에 thermal entropy X ⇒ $\Delta S_{thermal} = 0$

$$\Delta S_{config} = k \ln \Omega$$

$$\Omega = \frac{2N!}{N!\,N!}, \quad \ln \Omega = \ln \left(\frac{2N!}{N!\,N!} \right)$$

$$\ln \Omega = 2N \ln 2N - 2N - (N \ln N - N + N \ln N - N)$$

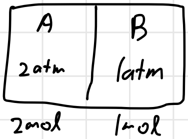
$$= 2N \ln 2N - 2N \ln N$$

$$= N \ln 4N^2 - N \ln N^2 = N \ln 4$$

$$\therefore \Delta S_{config} = k N \ln 4 = R \ln 4 \quad \left(k_B = \frac{R}{N_0} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{total}} = \Delta S_{config} + \Delta S_{thermal} = \boxed{R \ln 4}$$

(b)



• 기체의 mixing이 일어나는가? (O)

⇒ configuration entropy 발생

• 기체들의 부피 변화가 있는가? (O)

⇒ thermal entropy 발생

$$\Delta S_{config} = \ln\left(\frac{3N!}{2N!\,N!}\right)$$

$$= 3N\ln 3N - 3N - (2N\ln 2N - 2N + N\ln N - N)$$

$$= N\ln 27N^3 - N\ln 4N^2 - N\ln N = N\ln\frac{27}{4}$$

thermal entropy

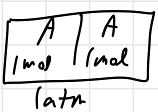
$$\Delta S_A = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2R\ln\left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}}\right) = 2R\ln\frac{4}{3} = R\ln\frac{16}{9}$$

thermal entropy

$$\Delta S_B = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1R\ln\left(\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}}\right) = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\therefore \boxed{\Delta S_{tot}} = \Delta S_{config} + \Delta S_A + \Delta S_B = R\ln\left(\frac{27}{4}\cdot\frac{16}{9}\cdot\frac{2}{3}\right) = \boxed{R\ln 8}$$

(c)



◦ 서로 다른 기체의 mixing → 없음

◦ 기체의 부피 변화 → 없음

} ⇒ thermal & configuration entropy 모두 없음

$$\therefore \boxed{\Delta S_{tot} = 0}$$