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

Sol) $Z = \sum_{\text{State}} e^{-\epsilon_T/kT}$

$$\epsilon_T = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right)$$

$$Z = \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)}$$

$$= \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)}\, dn_x \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)}\, dn_y$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi/a}$$

$$Z = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\ \frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} = \frac{ab}{4}\ \frac{8\pi mkT}{h^2} = \frac{A}{4}\ \frac{8\pi mkT}{h^2}$$

$$= \frac{2A\pi mkT}{h^2}$$

$$\ln Z = \ln A + \ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)$$

$$P \Rightarrow -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

$$\underset{2\text{-D}}{\Rightarrow}\ NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right)_T = NkT\,\frac{1}{A} \qquad PA = nRT$$

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = NkT^2\,\frac{1}{T} = NkT$$

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.

sol) $Z = \sum_{state} e^{-\varepsilon_i/kT}$

Energy level $\begin{cases} \text{Atom} & \varepsilon = 0 \\ \text{vacancy} & \varepsilon = \Delta H_v \end{cases}$

$$\therefore Z = e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$$

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

$n_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}$ 이용!

(vacancy에 있을 확률 $\frac{1}{Z} e^{-\Delta H_v/kT}$)

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

Microscopically reversible :

Sol) 미시적 관점에서 입자나 Field의 movement를 되돌릴 수 있는 특성. 계를 구성하는 각각 입자나 field를 설명하는 운동 equation이 시간 대칭성을 갖는 경우 / 원자·분자들로 구성된 계가 equilibrium 상태에 있을 때 그 계의 원자와 분자의 미시적인 과정과 그 역과정은 통계학적 평균으로 보면 같은 비율로 일어나는 경우를 뜻한다.

다시말해서 미시적으로는 연속적인 원자나 분자의 운동이 일어나지만 거시적으로는 계가 정지해 있는 것처럼 보이는 것이다.

어떤 화학반응이 일어날때 단위시간당 생성물로 전환되는 반응물의 양과 단위시간당 반응물로 전환되는 생성물의 양이 일치하면 평형을 이루게 되는 경우를 예로 들 수 있다.

(서로의 농도는 변하지 않더라도 이는 순방향과 역방향의 속도가 같음으로서 기인된다는 것을 뜻한다)

Macroscopically reversible은 열역학적 상태가 항상 평형을 유지하며 E 손실이 없는 경우를 뜻한다. 그러나 반대로 Macrospically irreversible은 다시 원래상태로 돌아가기 위해서는 추가적 에너지를 공급해 주어야 한다. 여기서 엔트로피변화는 Reversible일때는 $\Delta S = 0$ 이고 irreversible 일때는 $\Delta S > 0$ 이다

여기서 평형을 계에서 ~~상태~~ 보았을 때에는 앞서 흐름과 흐름만 보아야 한다.

※ 평형으로부터 아주 조금 떨어져 있는 계를 생각했을 때 계전체, 거시적으로 보았을 때는 비평형이지만, 미시적으로 보았을때는 매우 작은 시간 동안 국소적으로 평형을 이루었다고 가정할 수 있습니다.

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T} \rightarrow dS = \frac{dq}{T}$$

→ 미시적 가역성의 원리에 따라 dq가 충분히 작을 경우 가역적으로 간주할 수 있다 ($dq \to 0$, $dS \to 0$) 가역

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.

Sol)

n_A	n_B

칸막이제거. ΔS.

$$S_i = k\ln\frac{n_A!}{n_A!} + k\ln\frac{n_B!}{n_B!} = 0$$

$$S_f = k\ln\frac{(n_A+n_B)!}{n_A!\,n_B!}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = k\ln\frac{(n_A+n_B)!}{n_A!\,n_B!}$$

$$= k(\ln(n_A+n_B)! - \ln n_A! - \ln n_B!)$$

$$\simeq k\big((n_A+n_B)\ln(n_A+n_B) - \cancel{n_A} - \cancel{n_B} - n_A\ln n_A + \cancel{n_A} - n_B\ln n_B + \cancel{n_B}\big)$$

$$= k\big(n_A\ln(n_A+n_B) + n_B\ln(n_A+n_B) - n_A\ln n_A - n_B\ln n_B\big)$$

$$= k\left(n_A\ln\frac{n_A+n_B}{n_A} + n_B\ln\frac{n_A+n_B}{n_B}\right)$$

$$= -k\left(n_A\ln\frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B\ln\frac{n_B}{n_A+n_B}\right)$$

$$= -k(n_A+n_B)(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B)$$

(a)

n_A	n_B
1mol	1mol

$k = \frac{R}{N_A}$ 이므로 n_A+n_B가 1mol이라면 $k(n_A+n_B) = R$

$(n_A+n_B) = 2\text{mol} \rightarrow k(n_A+n_B) - 2R$

$$\Delta S = -2R\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right)$$

$$= -2R\ln\frac{1}{2} = 2R\ln 2 = R\ln 4$$

(b)

n_A	n_B
2mol	1mol

압력 다르므로 위식 사용할 수 없음.

① Boltzman entropy로 구하기)

$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ 미시적상태 i의 확률 P_i

고립계인 경우 모든 미시적 상태의 확률 동일 $P_i = 1/\Omega$

$S = k_B \ln \Omega$ (Ω : 미시적 상태수)

$S_i = k \ln 1 = 0$ $S_f = k_B \ln 2^{2N} 2^N = 3 \underbrace{N k_B}_{\to R} \ln 2$

$= 3R \ln 2 = R \ln 8$

$\Delta S = R \ln 8$

② Thermal entropy + configuration entropy

$\Delta S_{config} = k \ln \left(\frac{3N!}{2N!N!} \right) = k(3N \ln 3N - \cancel{3N} - 2N \ln 2N + \cancel{2N} - N \ln N + \cancel{N})$

서로 다른 기체의 섞임.

$= R \ln \frac{27}{4}$

$\Delta S_{thermal,A} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 2R \ln \left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}} \right) = 2R \ln \frac{4}{3}$

$\Delta S_{thermal,B} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \ln \left(\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}} \right) = R \ln \frac{2}{3}$

$\therefore \Delta S_{tot} = \Delta S_{config} + \Delta S_{thermal}$

$= R \ln \frac{27}{4} + 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln 8$

(c) (a)경우 :

1mol A	1mol A
V	V

→ 모두 같은 조건 가짐

→ | 2mol A |

같은 기체 A가 들어있으므로 칸막이가 분리되어도

not distinguishable → $\Delta S = 0$

이를 Gibbs paradox 라 하는데,

이러한 paradox는 동일한 입자의 교환만 변화한 system의 모든 상태는 같은 상태로 생각된다는 구분불가능에 대한 이해로 극복될 수 있다.

∴ 입자가 N개가 있다면, N개를 교환하는 $N!$의 상태가 중복되어 세어졌으므로, $N!$을 나눠주어야 한다.

(ⓐ 서로다른기체의 혼합이나 기체의 부피변화가 없기 때문에 ΔS_{config}, $\Delta S_{thermal}$ 모두 $=0$ ⇒ ∴ $\Delta S = \Delta S_{thermal} + \Delta S_{config} = 0$)

(b) 경우:

2mol A	1mol A
2p	p

→ 3mol A

configuration entropy는 서로다른 기체의 교환X

∴ $\Delta S_{config} = 0$

①: volume change로 풀기 (thermal entropy)

제거후 압력 → $\frac{3}{2}p$

왼쪽 A의 volume ⇒ $\frac{nRT}{p}$ 이용 $\frac{2nRT}{\frac{3}{2}p} = \frac{4}{3}V$

오른쪽 A의 volume ⇒ $\frac{6}{3}V - \frac{4}{3}V = \frac{2}{3}V$

$$\therefore \Delta S_A = 2R\ln\left(\frac{\frac{4}{3}V}{V}\right) = 2R\ln\frac{4}{3}$$

$$\Delta S_B = R\ln\left(\frac{\frac{2}{3}V}{V}\right) = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\Delta S = \underbrace{\Delta S_{config}}_{=0} + \Delta S_{thermal} = \Delta S_A + \Delta S_B = R\ln\frac{16}{9} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{32}{27}$$

$$= 1.412\ J/K$$

②: Boltzmann entropy로 구하기

$$P_1 = {}_{3N}C_{2N}\left(\frac{1}{2}\right)^{2N}\left(\frac{1}{2}\right)^{N} \qquad P_2 = 1$$

$$\Delta S = k\ln\frac{P_2}{P_1} = k\ln\frac{2^{2N}2^{N}}{{}_{3N}C_{2N}} = R\ln\frac{8}{{}_{3N}C_{2N}}$$

$${}_{3N}C_{2N} = \frac{3N!}{2N!\,N!}$$

$$\ln {}_{3N}C_{2N} = 3N\ln 3N - \cancel{3N} - (2N\ln 2N - \cancel{2N}) - (N\ln N - \cancel{N}) = R\ln\frac{27}{4}$$

$$\therefore \Delta S = R\ln 8 - R\ln\frac{4}{27} = R\ln\frac{32}{27}$$