

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

◦ 3차원 이상기체 상태방정식

$$\rightarrow PV = nRT$$

$\Rightarrow$  2차원에서의 이상기체 상태방정식

3차원에서의 압력인자와, 부피인자가 각각 면적에 대한 압력, 면적 인자로 바뀌어야 함

$$\rightarrow \pi A = nRT$$

( $\pi$ : 면적에 대한 압력, A = 면적)

$$\begin{aligned} \circ \quad z &= \sum_{\text{energy state}} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad \left( \because \epsilon_i = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \right) \\ &= \sum e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}} \\ &= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}} \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}} \quad \left( \because \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) \\ &= \left( \frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right) \left( \frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right) \\ &= \frac{2A\pi mkT}{h^2} \rightarrow \ln z = \ln A + \ln T + \ln \frac{2\pi mk}{h^2} \end{aligned}$$

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

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

$$\therefore U = NkT$$

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  $\Delta H_v$ 로 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.

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$$

이 식은 i개의 vacancy가 있을 때의 partition function 이고,

$\epsilon_i$ 는 i개의 vacancy formation E이다. 즉  $\epsilon_i = \Delta H_v$  (만약, vacancy가 없다면  $\epsilon = 0$ )

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right)$$

$$= e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} + 1 \quad (\text{등배수열의 합 공식 이용})$$

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

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

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

일단, microstate 와 macrostate 를 구별하겠다.

$(n_1, n_2, \dots, n_k)$ 로 정의되는 하나의 macrostate 를 만들기 위해

존재할 수 있는 수많은 정원의 수를 microstate 라고 한다.

여기서 microscopic range에서 reversible 하고 recurrent 한 행동은

개별적인 입자에 부여된 특정 초기 조건과 관련이 있다.

그에 반해 irreversible 한 행동은 macroscopic scale에서

'typical', 'average' 한 행동을 반영하는 확률분포와 관련이 있다.

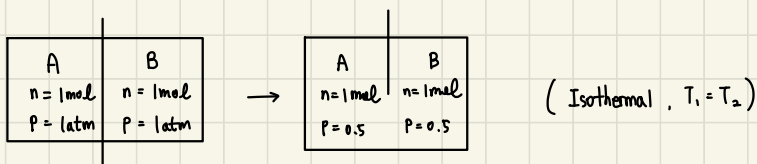
그렇기에 imperfect isolation 이나 noise 같은 무작위적인 sources 들은

macroscopically irreversible 행동을 만들어 낼 수 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.



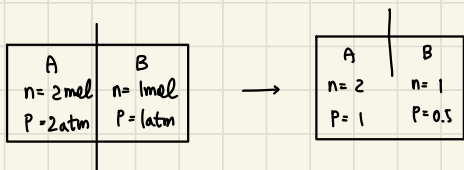
$$\begin{aligned}\Delta S_A &= \frac{q}{T} = \frac{RT \ln \left( \frac{V_{A2}}{V_{A1}} \right)}{T} = R \ln \left( \frac{P_{A1}}{P_{A2}} \right) \quad (\because P_1 V_1 = P_2 V_2) \\ &= R \ln \left( \frac{1}{0.5} \right) \\ &= R \ln 2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_B &= \frac{q}{T} = \frac{RT \ln \left( \frac{V_{B2}}{V_{B1}} \right)}{T} = R \ln \left( \frac{P_{B1}}{P_{B2}} \right) \\ &= R \ln \left( \frac{1}{0.5} \right) \\ &= R \ln 2\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2R \ln 2$$

$$= 11.526 \text{ J/K}$$

(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?



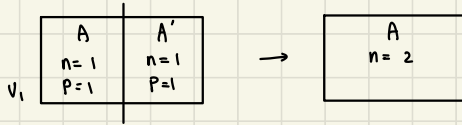
$$\Delta S_A = \frac{q}{T} = 2R \ln \left( \frac{P_{A1}}{P_{A2}} \right) = 2R \ln 2$$

$$\Delta S_B = \frac{q}{T} = R \ln \left( \frac{P_{B1}}{P_{B2}} \right) = R \ln 2$$

$$\therefore \Delta S = 3R \ln 2 = 17.289 \text{ J/K}$$

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

i)  $\frac{q_{\text{rev}}}{T}$  Gas  $\rightarrow$  partition 제거할 때 indistinguishable  $\rightarrow \Delta S = 0$



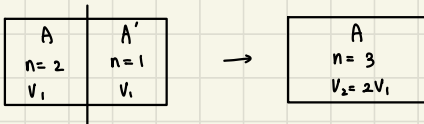
$$\left( \begin{array}{l} P_{A1} = \frac{RT}{V_1} \quad P_{A2} = \frac{2RT}{2V_1} = \frac{RT}{V_1} \\ P_{A'1} = \frac{RT}{V_1} \quad P_{A'2} = \frac{2RT}{2V_1} = \frac{RT}{V_1} \end{array} \right)$$

$$\Delta S_A = \frac{q}{T} = n_A R \ln \left( \frac{P_{A1}}{P_{A2}} \right) = 0$$

$$\Delta S_{A'} = n_{A'} R \ln \left( \frac{P_{A'1}}{P_{A'2}} \right) = 0$$

$$\therefore \Delta S = 0$$

ii)



$$\left( \begin{array}{l} P_{A1} = \frac{2RT}{V_1} \quad P_{A2} = \frac{3RT}{2V_1} \\ P_{A'1} = \frac{RT}{V_1} \quad P_{A'2} = \frac{3RT}{2V_1} \end{array} \right)$$

$$\Delta S_A = n_A R \ln \left( \frac{P_{A1}}{P_{A2}} \right) = 2R \ln \left( \frac{2}{3} \right)$$

$$\Delta S_{B'} = n_{A'} R \ln \left( \frac{P_{A'1}}{P_{A'2}} \right) = R \ln \left( \frac{2}{3} \right)$$

$$\therefore \Delta S = 2R \ln \left( \frac{2}{3} \right) + R \ln \left( \frac{2}{3} \right)$$

$$= R \ln \left( \frac{32}{27} \right) = 1.413 \text{ J/K}$$