

1.4

에너지 준위 \$N\$ 이라고 하자 이 경우 이상기체인 상태 방정식은 \$PA = NkT\$

기체 분자 1개가 가지는 에너지 = \$\epsilon_i\$, \$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} (\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2})\$, \$ab = A\$

$$Z = \sum \exp\left\{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right) \left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)\right\} \cdot \sum \exp\left\{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right) \left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)\right\}$$

$$Z = \int_0^\infty \exp\left\{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right) \left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)\right\} \cdot dn_x \cdot \int_0^\infty \exp\left\{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right) \left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)\right\} \cdot dn_y, \quad \int_0^\infty \exp(-ax^2) \cdot dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

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

$$\ln Z = \ln A + \ln T - \ln \frac{2\pi mk}{h^2} \Rightarrow P = - \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial A} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A} \right) = NkT \cdot \frac{1}{A} \Rightarrow P = \frac{NkT}{A}$$

\$\hookrightarrow \partial V \Rightarrow \partial A\$

\$\Rightarrow\$ 2차원에서 이상기체 상태방정식 \$\Rightarrow PA = NkT\$

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

2번

통계역학적인 방식으로 보면 / 주어진 문제의 조건에 따라

Vacancy가 있을 때는 $\epsilon = \Delta H_v$, atom이 채워지면 $\epsilon = 0$

$$Z = \sum_{\text{State}} e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} + e^{-\frac{0}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$$

State는 vacancy 또는 atom이 들어갈 때 2가지

$$n_i = \frac{N e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{Z} \Rightarrow \frac{n}{N} = \frac{e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}$$

(3)

microscopically reversible 고 macroscopically irreversible 를 설명하기에 앞서 먼저 극어진 대상을 거시적으로 보는 시각과 미시적으로 보는 시각을 생각 해볼라.

거시적인 시각! 거시적으로 물질을 바라보면 그대상이 "시간"에 따라 변화하는 상태를 살펴보는 시각이라.

즉 우리가 지령한 반응의 처음과 끝 사이의 관계, 결과물 사이의 관계를 살펴 보지만 그 반응의 반응속도, transition의 상태는 알 수 없다.

또 거시적인 제 내부에서 개별 입자의 움직임을 고려하는 것이 아닌 미시적인 전체 집합의 거동을 계산한다.

미시적인 시각! 미시적으로 물질을 바라보려는 개개 입자의 microstate 즉 순간의 입자 크기, 위치, 속도 등을 고려 한다.

미시적인 입장에서 모든 변화를 순간의 변화를 Δ 로 생각한 후 이때 순간은 무한소에 가까운 매우 작은 시간으로 생각한 후 이 과정에서 그 가치를 해석 해볼라.

microscopically reversible

$\Delta t = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x}$ (무한소) 일 때 미시적 수준에서 가역적이라는 것은 반응이 일어날 때 에너지의 교환이 발생 하더라도 총 엔탈피 변화가 0임을 의미한다. 분자 수준에서 무한소에 가까운 시간에서 에너지의 전달이 무한히 느린 속도로 진행된다고 생각 할 수 있다.

즉 무한히 느린 속도 (순간) 에서 계가 변한다면 그 소용 (output) 역시 무한소에 이른다.

식으로 나타내면 $ds = \frac{dq}{T}$, 이때 ds 가 매우 작은 상태 = output 이 무한소 이므로 이 상태를 가역적인 것으로 간주 할 수 있다.

또 이 조건 하에서는 계의 상태가 거의 평평 상태와 동일한 한가지 평평 상태에서 다른 평평 상태로 연속해서 변한다고 생각 할 수 있다.

macroscopically irreversible

위에서 설명한 것처럼 거시적인 관점에서는 어떠한 point와 point 사이의 입자 집단의 평균을 해석 한다고 볼 수 있다. ↑ ex) 온도, 압력, 부피

이러한 point는 각각의 시간에서의 point로 해석할 수 있고 여러 관측 시간의 입자의 상태들의 변화량을 관찰하는 것이 거시적인 관점에서 반응을 해석 하는 것이다. 이때 시간은 비가역적이다. 즉 반대로 가는 것이 가능하지 않다. 따라서 어떠한 시간의 point에서 다른 시간의 point로의 변화는 시간대해 비가역적이며 자연 상태에서 이러한 반응들은 비가역적이라고 해석 할 수 있다.

$\Rightarrow$ 따라서 어떠한 반응을 생각할 때 미시적인 관점 즉 순간에서는 microscopically reversible 라고 하지만 전체 반응은 살펴보면 macroscopically irreversible 하다.

4번

볼츠만 식 $S = k_B \ln \Omega$, 여기서 볼츠만가중치는 기체들의 경우의 수이다.

기체 A가 n_A 개, 기체 B가 n_B 개 있다고 가정하자.

$$\Omega = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!}, \quad \ln(x!) = x \ln x - x \Rightarrow \ln \Omega = \ln \{(n_A + n_B)!\} - \ln(n_A!) - \ln(n_B!)$$

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

$$S = k_B \left\{ (n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - (n_A \ln n_A + n_B \ln n_B) \right\}$$

(a)

위의 증명 과정에서 보았듯이 나중상태의 $S_f = k_B \left\{ (n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - (n_A \ln n_A + n_B \ln n_B) \right\}$

$$k_B = \frac{R}{N_A}, \quad n_A = n_B = \frac{1}{2} = N_A \Rightarrow S_f = \frac{R}{N_A} \left\{ 2N_A \ln(2N_A) - 2N_A \ln N_A \right\} = 2R \ln 2 + 2R \ln N_A - 2R \ln N_A$$

$$= 2R \ln 2$$

처음 상태의 즉 기체의 엔트로피를 구하면 $S_A = k_B \ln \frac{n_A!}{n_A!} = 0, \quad S_B = k_B \ln \frac{n_B!}{n_B!} = 0 \Rightarrow$ 초기상태의 $S_i = S_A + S_B = 0$

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = 2R \ln 2 = R \ln 4$$

(b)

thermal entropy 계산 $\Rightarrow S = \frac{dU}{T} + \frac{P \cdot dV}{T} - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow dU$ 와 dN 은 V 와 N 이 변하지 않으므로 생각하지 않는다.

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow S = nR \frac{1}{V} \cdot dV$$

이 경우에는 기체가 서로 섞이는 것과 기체의 부피 변화가 2가지를 고려해야 한다.

부피변화 $\Rightarrow$ thermal entropy

기체 A에서 부피 변화: $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{2}{3}V$

$$\Delta S_A = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{2}{3}V} nR \frac{1}{V} \cdot dV = nR \ln \frac{2/3}{1/2} = nR \ln \frac{4}{3} = 2R \ln \frac{4}{3} \quad (n = 2N_A)$$

기체 B에서 부피 변화: $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{1}{3}V$

$$\Delta S_B = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{1}{3}V} nR \frac{1}{V} \cdot dV = nR \ln \frac{1/3}{1/2} = nR \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{2}{3} \quad (n = N_A)$$

$$\Delta S_{\text{thermal}} = \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln \left(\frac{4}{3}\right)^2 + R \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{32}{27}$$

기체의 mixing $\Rightarrow$ configuration entropy

$$\frac{1}{2} \text{기체} \quad S_i = S_A + S_B = k \ln \frac{(2N_A)!}{(N_A)!} + k \ln \frac{N!}{N!} = 0$$

$$\frac{1}{2} \text{기체} \quad S_f = k \ln \Omega = k \ln \frac{(3N_A)!}{(2N_A)! N_A!} = k \{ 3N_A \ln 3N_A - 3N_A - 2N_A \ln 2N_A + 2N_A - N_A \ln N_A + N_A \}$$

$$= k N_A \{ 3 \ln 3 - 2 \ln 2 \} = R \ln \frac{27}{4}$$

$$\Delta S_{\text{config}} = \Delta S_f - \Delta S_i = R \ln \frac{27}{4}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_{\text{thermal}} + \Delta S_{\text{config}} = R \ln \frac{32}{27} + R \ln \frac{27}{4} = R \ln 8$$

(c)

1st - (a)

A	A
1 mol	1 mol

이 경우엔 기체의 mixing과 복피변화가 없다. $\Rightarrow$ entropy 변화가 없다.

$$\Rightarrow S_i = k \ln \frac{N_A!}{N_A!} + k \ln \frac{N_A!}{N_A!} = 0, \quad S_f = k \ln \frac{2N_A!}{2N_A!} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = 0$$

2nd - (b)

A ₁	A ₂
2 mol	1 mol

$\Rightarrow$ 같은 기체 4몰의 혼합이므로 압력의 차이는 없으나 A₁, A₂ 기체들의 복피변화는 존재한다. 복피변화 $\Rightarrow$ thermal entropy

기체 A₁ 에게서 복피변화: $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{2}{3}V$

$$\Delta S_{A_1} = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{2}{3}V} nR \frac{1}{V} dV = nR \ln \frac{2/3}{1/2} = nR \ln \frac{4}{3} = 2R \ln \frac{4}{3} \quad (n=2N_A)$$

기체 A₂ 에게서 복피변화: $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{1}{3}V$

$$\Delta S_{A_2} = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{1}{3}V} nR \frac{1}{V} dV = nR \ln \frac{1/3}{1/2} = nR \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{2}{3} \quad (n=N_A)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_{A_1} + \Delta S_{A_2} = 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{32}{27}$$