1. 상태방정식 : 3차원에서 $PV = nRT$

⇒ 2차원에서는 V(부피) 대신에 A(면적)을 고려해야 함

⇒ P(압력) 대신에 P'(면적당 압력) 사용

∴ 2차원에서 상태방정식 : $P'A = nRT$

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

$$Z = \sum_{\text{energy level } i} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

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

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

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

$$= \left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right] \quad \left(\because \int_0^\infty e^{-ax^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right)$$

$$= \frac{2ab\pi mkT}{h^2} = A\cdot\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)$$

2차원: $U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_A$, $\ln Z = \ln A + \ln T + \ln\frac{2\pi mk}{h^2}$

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

$$\therefore U = NkT$$

2. $Z = \sum e^{-\varepsilon/kT} = e^{-\Delta H_v/kT} + 1$

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

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

3. Microscopically reversible, macroscopically irreversible

Macroscopic 한 전체는 비가역적이더라도, 그 전체를 이루는 microscopic한 부분들은 가역적일 수 있다는 의미.

동적 평형을 이룬 macroscopic system은 그 평형상태를 깨기 위해서 열이나 일을 가해주어야 하고, 따라서 비가역적이다. 하지만 macroscopic system을 구성하는 microscopic한 부분들은 반응이 계속 일어나고 있는데 정/역반응이 같은 속도로 진행되기 때문에 평형으로 보인다. 이러한 microscopic한 부분은 가역적이다.

4. (a) $\Delta S = nC_v \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i} = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$

$$\left(\because T_i = T_f,\ \ln\frac{T_f}{T_i} = 0\right)$$

A	B
1mol, V	1mol, V

⟶ A : 1mol, 2V / B : 1mol, 2V

$$\Delta S_A = 1\cdot R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$$

$$\Delta S_B = 1\cdot R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_A + \Delta S_B = 2R\ln 2 = R\ln 4$$

(b)

A	B
2mol, V	1mol, V

⟶ A : 2mol, 2V / B : 1mol, 2V

$$\Delta S_A = 2\cdot R\ln\frac{2V}{V} = 2R\ln 2$$

$$\Delta S_B = 1\cdot R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_A + \Delta S_B = 3R\ln 2 = R\ln 8$$

(c) (a)

A	A
1mol, V	1mol, V
L	R

⟶ A: 2mol, 2V

L part, R part의 기체가 모두 A이므로, compartment가 사라졌을 때 mixing이 일어나지 않고, A의 부피는 initial과 final에서 2V로 동일하기 때문에 $\Delta S_{total} = 0$ 이다.

(b)

A	B
2mol, V	1mol, V
L	R

⟶

A	A
2mol, $\frac{4}{3}$V	1mol, $\frac{2}{3}$V

$$\Delta S_L = 2R\ln\frac{\frac{4}{3}V}{V} = 2R\ln\frac{4}{3} = R\ln\frac{16}{9}$$

$$\Delta S_R = R\ln\frac{\frac{2}{3}V}{V} = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\therefore \Delta S_{total} = \Delta S_L + \Delta S_R = R\ln\frac{16}{9} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{32}{27}$$