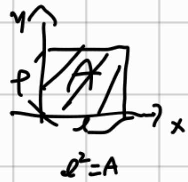
1.

3차원 공간에서 이상기체의 상태 방정식은 $PV=nRT$, $U=\frac{3}{2}nRT$ 이다.

2차원에서 상태 방정식을 유도해보자.



$v^2 = v_x^2 + v_y^2 = 2v_x^2$ (이상기체는 무작위하게 이동하기 때문에 모든 방향에 대해 같음)

$\Delta p = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$, 단위 시간당 $\frac{v_x}{2l}$ 번 충돌.

$\rightarrow$ (단위시간당 총 운동량 변화) $= \frac{Nmv_x^2}{l}$ ($N = N_A \cdot n$)

$P = \frac{F}{A} = \frac{Nmv_x^2}{l^3} = \frac{N \cdot m v^2}{2l^3}$, 맥스웰-볼츠만 분포에 의해 $v = \sqrt{2RT/M}$ ($M = N_A \cdot m$)

$P = \frac{n \cdot 2RT}{2l^3} = \frac{nRT}{l^3}$ $\quad P\int A\,dz = nRT$. 즉, 2차원에서도 높이가 0에 가까운 부피라 볼때 $PV=nRT$를 만족한다.

1차원에서 $U=\frac{1}{2}nRT$이다. 이상기체는 서로 상호작용을 하지 않기 때문에 N차원의 공간은 독립적인 1차원의 공간이 중첩된 것으로 볼수 있다. 따라서 3차원에서 $(\frac{1}{2}nRT + \frac{1}{2}nRT + \frac{1}{2}nRT) = \frac{3}{2}nRT$가 나온것이다. 이에 따라 2차원에서도 $\frac{1}{2}nRT$의 에너지를 가지는 각 차원이 중첩되어 nRT의 내부에너지를 가진다.

2.

N개의 자리에서 n개의 vacancy가 생길때 전체 에너지 변화는 $n\Delta H_v$이다.

vacancy n개를 N개의 자리에 배열하는 방법의 수를 W라 하자.

$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$, $\Delta S = k\ln W = k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$

$\Delta G = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V$에서 vacancy 생성으로 인한 $\Delta V \simeq 0$ 이므로

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S = n\Delta H_v - Tk\ln\frac{N!}{n!(N-n)!} \simeq n\Delta H_v - kT\{\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)!\}$$

$$\simeq n\Delta H_v - kT \cdot \{N\ln N - N - n\ln n + n - (N-n)\ln(N-n) + (N-n)\}$$ (N이 큰숫자일때 $\ln N! \simeq N\ln N - N$)

$$\simeq n\Delta H_v - kT\{N\ln N - n\ln n - N\ln(N-n) + n\ln(N-n)\}$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = \Delta H_v - kT \cdot \left\{-\ln n - 1 + \frac{N}{N-n} + \ln(N-n) + \frac{-n}{N-n}\right\}$$

$$= \Delta H_v - kT \cdot \ln\frac{N-n}{n} = 0$$ (평형 vacancy의 수가 n이므로 $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = 0$)

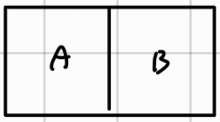
$$\rightarrow \ln\frac{N-n}{n} \simeq \ln\frac{N}{n} = \frac{\Delta H_v}{kT} \qquad \frac{N}{n} = e^{\Delta H_v/kT} \Rightarrow \boxed{n = Ne^{-\Delta H_v/kT}}$$

3.

'microscopically reversible'이라는 표현은 직역하면 미시적으로 가역적이라는 뜻이다. 즉, 원자 단위의 상태가 변화하는 과정 하나 하나가 연속적으로 equilibrium state에서 일어남을 나타낸다. reversible한 과정의 연속이기 때문에 상태변화를 일으키는 무엇인가가 반대로 작용한다면 다시 되돌아 갈 수 있다. 즉, 엔트로피의 변화가 존재하듯 보여도 다른 곳으로 이동했을 뿐 전체 엔트로피의 변화량은 0이다.

'macroscopically irreversible'은 거시적으로 비가역적이라는 뜻으로 현실 상황의 대부분이 이에 속한다. 즉, 처음 상태 그대로로 돌아갈 수 없다. 이는 상태가 변하는 과정에서 엔트로피가 produce되는 과정이 존재하기 때문이다. macroscopic property에 T, P, V 등이 포함되므로 원래의 T, P, V 상태로 돌아갈 수 없다. 입자 하나는 reversible 하더라도 전체에서 입자 전부를 되돌리는 것은 불가능하기 때문이다.

4.



(a)

compartment가 제거된 후에 A와 B는 섞인다.

A에서 $\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$, B에서도 $\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln 2$,

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

(b)

ΔS_A에는 차이가 있고, ΔS_B에는 차이가 없다.

$\Delta S_A = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 2R\ln 2$, $\Delta S_B = R\ln 2 \rightarrow \Delta S_{tot} = R\ln 4 + R\ln 2 = R\ln 8$

(c)

1) 양쪽 다 A만 있기 때문에 compartment가 제거되고 양쪽의 A가 섞여도 A끼리 구별하지 않기 때문에 같은 상태로 본다.

$\rightarrow \Delta S = 0$

2) 각 2mol, 1mol이 존재하므로 2mol이 $V \rightarrow 2V$ 될때 $\Delta S_1 = 2R\ln 2$,

전부 A 입자이므로 $\Delta S_2 = 3R\ln\frac{2}{3}$ $\Delta S_{tot} = 2R\ln 2 + 3R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{32}{27}$