

## 제2장 입자계의 통계적 기술

■ 통계역학 : 매우 많은 입자를 갖는 계의 역학, 통계적 지식과 입자들에 적용될 수 있는 역학법칙의 결합

◎ 수많은 입자계에 대한 이해 : 개별 입자를 일일이 파악하는 것보다 통계적으로 취급하는

것이 효율적 (보기; Gaussian distribution,  $\Delta^* x/\bar{x} \propto N^{-\frac{1}{2}}, \dots$ )

■ 주사위 10개를 던지는 실험에 대한 통계적인 분석

대상을 통계적으로 이해하기 위해 필요한 필수적인 요소

1. 계의 상태에 대한 상세한 기술

- 각 실험의 결과를 기술하는 디테일한(상세한) 방법
- (보기)어떤 면을 윗면인가 하는 정의

2. 통계적 앙상블

- 주사위를 10번 던지는 하나의 실험결과에 집중하기보다, 동일한 조건으로 수행된 이러한 많은 실험들의 앙상블(가능한 모든 결과의 모듬)로부터 특정 결과의 확률을 구한다.
- 이론적 접근의 목표는 몇몇의 기본적인 가정으로부터 어떤 특정 결과가 발생할 확률을 계산
- 앙상블은 통계적 논의를 가능하게 함

3. 선형적 확률에 대한 기본적인 가정

- (보기) 주사위의 6면의 윗면이 될 확률은 동일

4. 확률의 계산

### 2.1 계의 상태정의

- 양자역학 법칙에 의해 계 내의 입자들이 완전히 묘사된다.
- 파동함수  $\psi$ 를 알면 계에 관한 모든 물리적 정보를 얻을 수 있음  

$$\psi = \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_f)$$
  - ☞  $q_i$  ; 계의 모든 정보에 대응하는 변수
  - ☞  $f$  ; 계의 자유도
  - ☞ 계에 관한 정보 : 에너지 상태, 각운동량, 자기모멘트, 등
- 어떤 시각에 파동함수가 알려지면 양자역학운동방정식에 의해 다른 시각의 파동함수는 예측된다.

(예1) 위치가 고정된 하나의 입자의 스핀  $\frac{1}{2}$  : 하나의 양자수  $m$

$$m = \frac{1}{2}(\text{spin up}) \quad \text{or} \quad m = -\frac{1}{2}(\text{spin down})$$

(예2) 위치가 고정된 N개의 입자의 스핀 : N개의 양자수

$$m_1, m_2, \dots, m_N, \quad * \quad N \sim N_a = 6 \times 10^{23}$$

(예3) 하나의 일차원 조화진동자 : 하나의 양자수  $n$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

(예4) N개의 약하게 상호작용하는 일차원 조화진동자 :  $n_i$

$$n_1, \dots, n_N \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

(예5) 직육면체( $L_x, L_y, L_z$ ) 내에 갇힌 하나의 입자 :  $n_x, n_y, n_z$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi$$

$$\psi = \sin\left(\pi \frac{n_x x}{L_x}\right) \sin\left(\pi \frac{n_y y}{L_y}\right) \sin\left(\pi \frac{n_z z}{L_z}\right)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

■ 고전역학에서 상태의 기술

- ⊙ 원자, 분자의 거동은 양자역학으로 잘 기술되고 이러한 입자들의 이론적 논의는 항상 양자개념의 바탕위에서 이루어진다.
  - 이 상황을 고전역학의 범주에서 양자개념을 근사적으로 기술한다.

♣ 1차원 단일 입자의 상태

- ⊙ 고전역학적 기술
  - $q$ (위치),  $p$ (운동량)으로 완전히 묘사
  - Hamilton 방정식을 풀면  $p$ 와  $q$ 를 결정 ; 고전역학의 목표
  - 위상공간 :  $q$ 와  $p$ 를 정하는 것은  $q$ 와  $p$ 로 이루어진 2차원 평면[ $q$ 와  $p$ 로 이루어진 공간을 위상공간(phase space)라 함]에서 한 점을 정하는 것과 동일
- ⊙ 헤아릴 수 있는 상태로 기술
  - $\delta q, \delta p$  ;  $q$ 와  $p$ 를 잘게 분할하는 간격
  - $\delta q \delta p = h_0$  ; phase space에서 상태  $(q, p)$ 를 정의하는 격자(cell)의 크기.  $h_0$ 가 작을 수록 상태는 정확하게 정의됨
  - 상태의 기술(가능한 상태) : 점( $p, q$ )가  $h_0$ 크기의 특정 cell에 있다. 위상공간 내의 특정 세포

♣ 자유도가  $f$ 인 고전적 계

$$q ; q_1, \dots, q_f$$

$$p ; p_1, \dots, p_f$$

$$\text{계의 상태를 정하는 cell} : \delta q_1 \delta p_1 \delta q_2 \delta p_2 \dots \delta q_f \delta p_f = h_0^f$$

- 고전적 변수에 의한 통계적 기술 : 위상공간 내의 특정 세포 위치가  $(q_1, \dots, q_f) \sim (q_1 + \delta q_1, \dots, q_f + \delta q_f)$   
운동량이  $(p_1, \dots, p_f) \sim (p_1 + \delta p_1, \dots, p_f + \delta p_f)$

♣(요약) 위상공간을 같은 크기의 적절한 세포로 분할하여 편리한 순서대로  $r = 1, 2, \dots$  등으로 라벨을 붙여 상태를 기술한다. → 고전적 기술이 양자역학적 기술과 유사하게 된다.

## 2.2 통계적 앙상블

계의 상태에 대한 완전한 이해 :  $\psi$ (양자역학) 혹은  $(q, p)$ (고전역학)

- 실질적으로 그러한 완전한 정보를 얻을 수 없거니와, 계의 이해에 그다지 도움이 되지 않으므로 관심도 없다.
  - 계의 논의의 전개(proceed to discussion of the system)를 확률적 개념으로 접근
- 앙상블 : 많은 수의 동일한 계의 집합

- 단일계의 고립된 실례(instance)보다 동일한 수많은 계의 instance로 구성된 앙상블
- 앙상블 내의 각각의 계는 서로 다른 상태에 있을 수 있음 ; 계의 상태를 결정짓는 거시적 변수가 다름
- 이론적 이해의 목표 : 몇몇의 기본적 가정에 근거하여 특정 변수가 특정 값을 갖는 확률을 앙상블에서 계산

⊙ (보기) 스핀  $\frac{1}{2}$ 인 동일한 3 입자로 구성된 계

- 자기모멘트,  $\mu$ (스핀 up),  $-\mu$ (스핀 down)
- 입자의 상태 : 자기양자수  $m_i = \pm \frac{1}{2}$
- 계의 상태 :  $m_1, m_2, m_3$
- 외부자기장이 있을 때 :  $U_H = -\vec{H} \cdot \vec{\mu}$

$$\vec{H} = H\hat{k} \text{이면 } U_H = \begin{cases} -H\mu & (\text{spin up}) \\ H\mu & (\text{spin down}) \end{cases}$$

⊙ 3 입자의 상태와 가능한 에너지 ( +; up, -; down)

1	+++	-3μH
2	++-)	-μH
3	+-+)	
4	-++)	
5	+- -)	μH
6	-+ -)	
7	- - +)	
8	- - -	3μH

- 가능한 상태(states accessible to the system)  
계의 에너지가  $-\mu H$ 인 상태  $\rightarrow$  (+ + -) (+ - +) (- + +)

## 2.3 기본가정

### ■ 고립계

- 에너지 일정.
- 계는 에너지 값에 의해 규정되고 가능한 상태는 모두 한(같은) 에너지를 갖는다.
- 한 에너지에 가능한 상태는 거시적 계의 경우 매우 많음

### ■ 평형상태

- 계가 특정상태(미시상태, 가능상태)에 있을 확률은 시간에 대해 불변
- 고립계가 평형상태에 있을 경우 계의 거시적 변수는 시간에 대해 불변
- 역학의 법칙에서 어느 한 미시상태가 다른 상태보다 더 점유확률이 높을 이유가 없음
- 어느 한 시점에 계가 점유할 수 있는 모든 상태에 골고루 분포해 있으면 고립 평형상태에서 이러한 분포는 계속 유지된다.

### ■ 동등한 선형적 확률의 가설

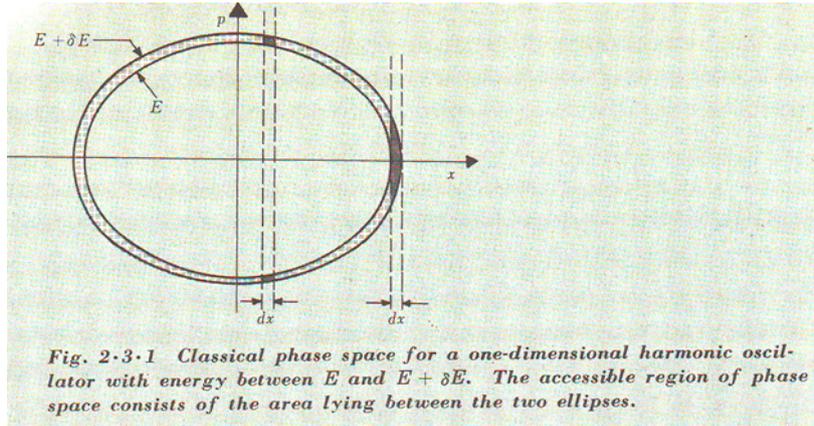
- 평형 고립계는 점유 가능한 상태들에 균일(동일한 확률)하게 분포한다.

Ex 1)

- $U_H = -\mu H$  인 동일 세 입자계의 가능한 상태 ; (+ + -) (+ - +) (- + +)
- 각 상태에 있을 확률은 동일. 즉 각 상태의 점유확률은 1/3

Ex 2) 1차원 조화진동자

- $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$  ; 조화진동자
- $E \sim E + \delta E$ 를 점유하는 상태
  - ✓ 1, 2, 3 cell에 있을 확률은 동일
  - ✓  $x$ 가  $A$ 에 가까울수록 cell의 수가 많으므로  $x \simeq A$ 의 확률이 큰 값
  - ✓  $x \simeq A$  근처에서 속력이 느리므로 보다 오랜 시간동안 근처에 위치함을 의미



■ 평형상태로의 접근

- 상태의 분포확률이 균일하지 않으면 계는 보다 높은 확률을 갖는 상태로 전이 ; 상태 변수가 변하므로 계는 평형상태가 아님
- 초기상태 ; 계는 점유가능한 모든 상태 중 특정 상태에만 분포
- 상태의 전이 ; 특정상태만 가능하게 하는 요인을 제거하면 가능한 모든 상태로 전이 과정을 거침
- 최종상태 ; 점유할 수 있는 모든 상태에서 균일하게 분포하면 계는 평형을 이룸

(보기1)

- 초기상태 ; 모든 양상블이 (+ + -)인 상태
- 입자간의 스핀-스핀 상호작용에 의해 스핀상태의 변화가 발생(전체 에너지는 일정)
- 상호작용의 결과 (+ + -) (+ - +) (- + +)가 동일한 수로 분포

(보기2)

- 가로막 제거 ; 에너지는 일정하게 유지
- 평형상태에 도달할 때까지 걸리는 시간 ; 상호작용의 성격에 따라 천차만별

## 2.4 확률의 계산

⊙ 동일한 선형적 확률의 가설은 모든 통계역학의 기초이며 평형계의 성질에 대한 완전한 논의를 가능하게 한다.

- 고립계의 에너지 ;  $E \sim E + \delta E$   
 $\delta E$  ;  $E$ 에 비해서 충분히 작으나 양자역학적 에너지 준위의 간격보다는 충분히 큰 값
- $\Omega(E)$ ;  $E \sim E + \delta E$  에서 가능한 모든 상태의 수  
 $y_k$  : 계의 상태를 나타내는 특정 자유도  $y$ 가 가지는 값  
 $\Leftrightarrow$  계의 magnetic moment 혹은 계의 압력 등
- $\Omega(E; y_k)$  ; 자유도  $y$ 가  $y_k$ 인 상태의 수  $(\sum_k \Omega(E; y_k) = \Omega(E))$
- 앙상블의 모든 상태에 있을 확률은 동일  
 총 상태의 수 =  $\Omega(E)$ ,  $y_k$ 인 상태의 수 =  $\Omega(E; y_k)$
- $P(y_k) = \frac{\Omega(E; y_k)}{\Omega(E)}$  :  $y_k$  인 상태일 확률

- $y$ 의 평균값  

$$\bar{y} = \frac{\sum_k y_k \Omega(E; y_k)}{\Omega(E)}$$

(보기)

- $U_H = -\mu H$ 인 상태일 때  
 $(++-)$   $(+-+)$   $(-++)$   
 첫 번째 입자의 스핀이 up일 확률  $P_+ = \frac{2}{3}$   

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{3}\mu + \frac{1}{3}(-\mu) = \frac{1}{3}\mu$$

## 2.5 상태 밀도의 대략적 형태

$\Omega(E)$  :  $E \sim +\delta E$  인 상태의 수.  $\delta E$  값에 따라 달라짐

$\Leftrightarrow \delta E$ 가 클수록 가능한 상태수가 증가

- $\Omega(E) = \omega(E)\delta E$  :  $\omega(E)$ 는  $\delta E$ 의 크기와는 무관, 상태밀도
- ⊙  $\Omega(E)$ 는 거시계의 에너지  $E$ 에 얼마나 민감하게 의존하는가?  
 $\checkmark$  에너지 함수로서의  $\Omega$ 의 거동: 정확한 결과보다 거친 추정치에 대해 살핀다.
- $\Phi(E)$  : 바닥상태에서 에너지  $E$  사이에 가능한 모든 상태의 수  
 $\Omega(E)$  :  $E \sim E + \delta E$ 의 얇은 껍질의 상태수
- $\Phi_1(\epsilon)$  : 한 특정자유도가 전체 계에 기여하는 에너지가  $\epsilon$ 이하인 상태의 수.

$\epsilon$ 이 너무 작지 않으면

$$\Phi_1(\epsilon) \sim \frac{\epsilon}{\Delta\epsilon} \text{의 차수 } (\Delta\epsilon: \text{특정자유도의 양자역학적 에너지 준위간격의 평균값})$$

$$\Phi_1 \propto \epsilon^\alpha \quad (\alpha \approx 1)$$

전체 계( $f$  개의 자유도)의 총 에너지가  $E$ 이면

$$\epsilon \approx \frac{E}{f} \quad \text{or} \quad E \sim f\epsilon$$

각각의 자유도는 대략  $\epsilon$  개의 상태수를 가지므로

$$\begin{aligned} \Phi(E) &\simeq \Phi_1(\epsilon)\Phi_2(\epsilon)\cdots\Phi_f(\epsilon) \\ &\simeq [\Phi_1(\epsilon)]^f \quad (\epsilon \sim \frac{E}{f}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \Phi(E+\delta E) - \Phi(E) = \frac{\partial\Phi}{\partial E}\delta E = \frac{\partial\Phi}{\partial\epsilon} \frac{\partial\epsilon}{\partial E}\delta E \\ &\simeq f\Phi_1^{f-1} \frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon} \frac{1}{f}\delta E = \Phi_1^{f-1} \frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon}\delta E \end{aligned}$$

- $E$ 가 증가함에 따라  $\Phi_1$ 은 느리게 변하더라도, 지수( $f \approx 10^{24}$ )가 매우 크므로) 거시계의 상태수는 극단적으로 급속히 증가한다.

$$\ln\Omega \simeq (f-1)\ln\Phi_1 + \ln\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon}\delta E\right) \quad (2.5.7)$$

$$\frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon}\delta E \simeq \frac{\Delta\Phi_1}{\Delta\epsilon}\delta E \text{의 곱}$$

- ☞  $\delta E$ 는 에너지 준위 간의 간격( $\Delta\epsilon$ )에 비해 크다.
- ☞ of the order of unity
- ☞  $f$ 에 비하여 크지 않은 수,  $f^{-1}$ 에 비해 훨씬 적지 않은 값
- ☞  $f \approx 10^{24}$ 이면  $-55 < \ln\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon}\delta E\right) < 55$

따라서 탁월한 근사식으로

$$\ln\Omega \approx f \ln\Phi_1 \quad (2.5.8)$$

$$\ln\Omega \approx \mathcal{O}(f) \quad \text{if } E > 0$$

$$\Omega \approx \Phi_1^f \propto E^f \quad (2.5.10)$$

- ☞ 크기의 차수 관계식: 거친 추정 값을 주는
- ☞ 정확하기를 기대하지 말라!

⊙ ※  $\Omega(E)$ 는 계의 에너지( $E$ )에 따라 아주 급속도로 증가한다.

■ (보기; 조화진동자:  $\Delta\Phi_1 \frac{\delta E}{\Delta E}$ )

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\Delta E = \hbar\omega$$

$$\delta E = a\hbar\omega \quad (a \sim 10)$$

$$\Delta\Phi_1 = 2$$

$$\rightarrow \Delta\Phi_1 \frac{\delta E}{\Delta E} \sim 2a$$

■ (보기; 고전적 이상기체)

$V$ 에 있는  $N$ 개의 동일 분자에 대해

$$E = K + U + E_{int}$$

$$\text{☞ } K = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} : \text{분자들의 병진운동에너지}$$

- ☞  $U$  : 상호작용
- ☞  $E_{int}$  : 다원자 분자의 회전 및 진동
- ☞ 단원자 이상기체 :  $U = E_{int} = 0$

$U = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  : 분자들 간의 상대적 거리에 의존한다.

$E_{int} = E_{int}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N, P_1, P_2, \dots, P_M)$

- ☞  $Q_1, Q_2, \dots, Q_M$  : 분자 내의 원자들의 좌표(분자내 원자의 위치에너지)
- ☞  $P_1, P_2, \dots, P_M$  : 분자 내의 원자들의 운동량(회전 및 진동)

- 상태의 수는  $E \sim E + \delta E$  사이에서 위상공간의 cell의 수와 같다.

- ☞ 위상공간의 부피에 비례한다.

$$\Omega(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \int d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M$$

$$\propto V^N \mathcal{X}(E)$$

$$\text{☞ } d^3\vec{r}_i \equiv dx_i dy_i dz_i \quad d^3\vec{p}_i \equiv dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$$

$$\text{☞ } \int d^3\vec{r}_i = V$$

$$\mathcal{X}(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \int d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N dQ_1 \dots dQ_M dP_1 \dots dP_M$$

- ☞ 용기의 부피에는 무관한 항

운동에너지의 변화 없이 용기의 체적만 2배로 증가하면,  $N$ 분자에 대한 가능한 상태수의 증가는

$$\Omega \propto (2V)^N = 2^N V^N$$

- ☞  $2^N$ 배 증가한다.

⊙ 단원자 이상기체

$$E_{int} = 0$$

$$E = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_i^N \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2 \quad (2.5.16)$$

$$\text{☞ } \vec{p}_i^2 = p_{i1}^2 + p_{i2}^2 + p_{i3}^2$$

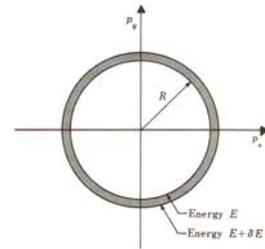
$$\text{☞ } f = 3N \text{ 개의 제곱 항}$$

$$\text{☞ 운동량공간의 } 3N(=f) \text{ 차원에서 반지}$$

$$\text{름 } R = [2mE]^{1/2} \text{ 인 구}$$

$$\text{차원 } f \text{ 일 때 구의 부피 } \propto R^f$$

$$\Phi(E) \sim R^f = R^{3N} \sim E^{3/2 N}$$



$$\Omega(E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \delta E \propto E^{3/2 N - 1} \quad (\sim E^{3/2 N} : N \text{ 이 매우 클 때})$$

$$\rightarrow \Omega(E) = B V^N E^{3/2 N} \quad (B : \text{ 임의의 상수})$$

- ☞  $N$ 은 Avogadro의 차수이므로  $\Omega(E)$ 는 에너지의 증가에 따라 극도로 급히 증가한다.

## 거시계들 간의 상호작용

### 2.6 열적 상호작용

⊙ 외부변수(external parameter)

- 거시계를 기술하는 거시적으로 측정 가능한 변수
- 계의 운동방정식에 영향을 주는 거시적 물리량.
  - ☞ 예; 외부 전자기장, 부피, ...
- 계의 거시상태(macroscopic state, macrostate)는 계의 외부변수와 계가 따라야하는 제약조건을 기술함으로써 정의된다.
  - ☞ 제약조건; 에너지 보존, 구면위의 운동, ...
- 에너지 준위는 외부변수에 의존한다.
  - ☞ 외부변수가 고정되면 에너지 준위는 변하지 않는다.
- 특정 양자상태  $r$ 의 에너지
 
$$E_r = E_r(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

⊙ macrostates  $\Leftrightarrow$  all systems in the ensemble

- 외부변수와 총 에너지에 의해 특성이 기술된다.

♣ 두 거시계 :  $A, A'$  : 에너지를 서로 교환하는 두 거시계

$A^{(0)} = A + A'$  :  $A$ 와  $A'$  를 모두 포함하는 고립계. 전체 에너지는 일정

⊙ 순수한 열적 상호작용

- $A$ 와  $A'$ 의 외부변수가 일정할 때 가능한 상호작용  
(보기) 냉장고 속의 맥주를 자동차 짐칸으로 옮김
  - ☞ 맥주병의 부피, 짐칸의 공기양 등은 일정 : 외부변수 일정
  - ☞ 맥주의 온도상승 : 열의 교환

- 열 : 순수한 열적 상호작용에 의해 교환되는 에너지

⊙ 상호작용하는  $(A + A')$ 의 앙상블  $\leftarrow$  통계역학적 기술

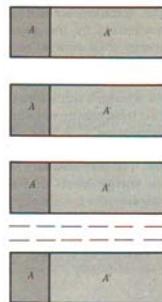


Fig. 2-6-1 Diagram illustrating schematically a representative statistical ensemble of similar isolated systems  $A^{(0)}$ , each consisting of two systems  $A$  and  $A'$  in interaction with each other.

- 모든  $A$ 계(앙상블내의 한 미시상태)의 에너지 변화는 엄격히 같지는 않다.
- 각 계들의 평균에너지의 변화로 이 상황을 기술한다.

$$Q \equiv \Delta \bar{E}$$

☞ 열 : 순수한 열적 상호작용에 의해 한 계에서 다른 계로 전달된 평균에너지

☞  $\Delta \bar{E}$  :  $A$ 의 평균에너지 변화량 =  $Q$  ;  $A$ 에 흡수되는 에너지 ( $Q > 0$ )

- $A + A'$ 의 전체 에너지는 일정

$$\Delta \bar{E} + \Delta \bar{E}' = 0$$

$$Q + Q' = 0 \rightarrow Q' = -Q$$

## 2.7 역학적 상호작용

### ⊙ 역학적 상호작용

- 열적 상호작용이 완전히 차단되었을 때 계의 에너지 변화는 계의 외부변수의 변화에 의해 발생.
- 외부변수의 변화를 일으키는 상호작용을 역학적 상호작용이라 함

### ⊙ (보기) 피스톤을 고정시킨 클램프를 제거한 후 피스톤이 진동하다 결국 정지함 → 지구와 역학적 상호작용하는 계

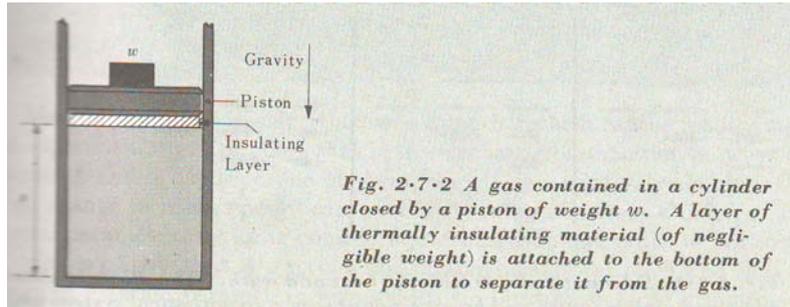


Fig. 2-7-2 A gas contained in a cylinder closed by a piston of weight  $w$ . A layer of thermally insulating material (of negligible weight) is attached to the bottom of the piston to separate it from the gas.

$A$  : 기체와 실린더,  $A'$  : 피스톤과 지구

외부변수 :  $s$ , 피스톤의 높이

### ♣ 역학적 상호작용하는 두 거시계, $A, A'$

#### ⊙ 상호작용하는 ( $A + A'$ )의 양상블 ← 통계역학적 기술

$$\Delta_x \bar{E} = \mathcal{W}$$

☞  $\Delta_x \bar{E}$  : 역학적 상호작용에 의한 계의 에너지 변화량

☞  $\mathcal{W}$  : 외부에서 계에 한 일(계가 받은 일)

- $W$  : 계가 외부에 한 일 ( $= -\mathcal{W}$ )

$$W = -\mathcal{W} = -\Delta_x \bar{E}$$

- $A^{(0)} = A + A'$  이 고립계이며  $A$ 와  $A'$ 가 단열되어 있으면

$$W + W' = 0, \rightarrow W' = -W \quad \text{에너지 보존}$$

- 외부변수의 변화 → 에너지 준위의 이동
- 계의 평균에너지 변화는 어떤 외부변수가 얼마나 변하는가, 얼마나 빠르게 변하는가 등의 요인에 의해 결정

#### ⊙ (보기) $s_i$ 에서 갑자기 당겨진 후 $s_f$ 로 안정되는 피스톤

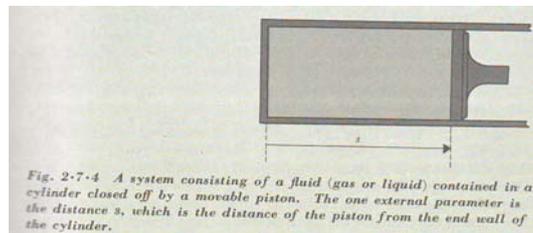


Fig. 2-7-4 A system consisting of a fluid (gas or liquid) contained in a cylinder closed off by a movable piston. The one external parameter is the distance  $s$ , which is the distance of the piston from the end wall of the cylinder.

$\Delta_x \bar{E}$  : 계의 평균에너지의 변화 :  $s_i \rightarrow s_f$

- 계가 평형상태에 도달하기 전에는 압력의 불균일과 와류 등으로 '동일 확률분포'를 가정할 수 없음 → 비평형상태
- 충분한 시간이 경과한 후 → 새로운 평형상태,  $E_f = E_i + \Delta_x \bar{E}$

- ✓ 역학적 일은 외부변수의 변화를 측정하여 쉽게 구해진다.

$$W = -W'$$

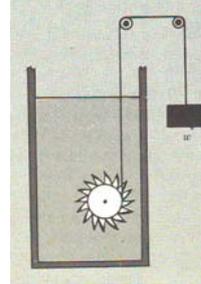
⊙ (보기) Fig.2.7.5

$A'$  : 지구와 추

- 추의 낙하에 의해  $A'$ 는  $A$ 에 역학적 일을 한다.

- $w$ : 무게(물체가 지구로부터 받는 힘)  
지구가 계에 한 일  $\mathcal{W} = w(s_f - s_i) > 0$

$$\text{계가 한 일 } W = -\mathcal{W} < 0$$



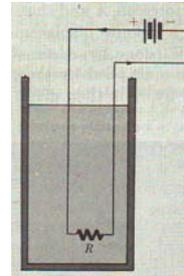
⊙ (보기) 전기적 일

$A$  : 액체와 저항

$A'$  : 전지

$$\mathcal{W} = qV$$

$$W = -\mathcal{W} = -qV$$



## 2.8 일반적 상호작용

⊙ 열 및 역학적 상호작용이 함께 발생

$$\Delta \bar{E} \equiv \Delta_x \bar{E} + Q = \mathcal{W} + Q$$

$$Q \equiv \Delta \bar{E} - \mathcal{W} = \Delta \bar{E} + W$$

☞  $Q$  : 계에 흡수된 열량(열적 상호작용), 외부변수에 의존하지 않음

☞  $\Delta \bar{E}$  : 계의 내부에너지 변화량

☞  $W$  : 계가 외부에 한 일, 외부변수의 변화에 의한 역학적 상호작용

- Thermodynamics의 주된 목표 : 열적 상호작용과 역학적 상호작용의 상관관계를 규명

- $Q, E, W$ 가 아주 미소하게 변할 때

$$dQ = d\bar{E} + dW : \text{열역학 제1법칙}$$

## 2.9 준정적 과정

⊙ 준정적 과정(Quasi-static processes) : 상호작용에 의한 상태변화가 매우 느리게 진행되어 계는 매 순간 거의 평형상태에 있는 변화과정

- 지극히 인위적인 과정
- 자연과정은 준정적 과정이 될 수 없다.
- 부피가 반으로 줄 때의 이완시간  $\tau \approx 10^{-3}$ s이면 부피가 반으로 주는 과정이 예를 들어 0.1초에 걸쳐 진행된다면 준정적 과정이라 할 수 있음

✓ 이완시간(relaxation time) : 계의 상태변수가 갑자기 변할 때 평형상태까지 이르는 데 걸리는 시간. 준정적 과정은 이완시간보다 훨씬 느리게 상태변수가 변할 때 가능  
 $e^{-t/\tau}$

$\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  : 계의 외부변수

$E_r = E_r(x_1, \dots, x_n)$  : 계의 에너지(상태  $r$ )

외부변수의 변화 :  $x_\alpha \rightarrow x_\alpha + dx_\alpha$

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha$$

$$\delta W_r \equiv -dE_r = \sum X_{\alpha,r} dx_\alpha$$

$$X_{\alpha,r} \equiv -\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} : \text{generalized force}$$

☞ 외부변수  $x_\alpha$ 에 결합된 일반화 힘( $r$ 상태에서)

⊙ 통계적 관점에 의한 설명 : 앙상블로부터의 계산

- $X_{\alpha,r}$  : 주어진 시간에 계의 상태변수가 정해지고 계가 평형상태에 있으면 ensemble에서 계의 분포로부터 계산.

☞ 상태 ' $r$ '에 대한 분포가 결정되면 거시적으로 나타나는 힘은 평균값

$$\delta W = \sum_{\alpha} \overline{X_{\alpha}} dx_\alpha$$

$$\overline{X_{\alpha}} \equiv -\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial x_\alpha} : \text{일반화 힘의 평균값}$$

## 2.10 압력에 의한 준정적 일

⊙ 체적이 유일한 외부변수인 경우의 준정적 과정

$s \rightarrow s + ds$  이지만 상태는 여전히  $r$ 이면

$$\delta W_r = (p_r A) ds = p_r (A ds) = p_r dV$$

☞  $A$  : 압력이 작용하는 면적

☞  $p_r$  : 압력 (상태는  $r$ 로 표시)

☞  $V$  : 계의 부피 ( $A \cdot s$ )

$\delta W_r = -dE_r$ 이므로

$$p_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V}$$

☞  $p_r$ 은 부피  $V$ 에 대응하는 일반화 힘

◎ 거시적 관점

$\bar{p}$  : 부피의 미소변화가 발생하는 동안의 평균압력

$$\delta W = \bar{p} dV$$

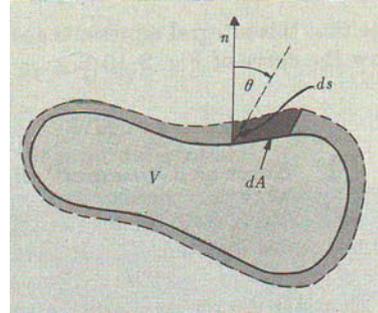
(보기) 계가 한 일에 대한 일반적 고찰

압력은 항상 면에 수직으로 작용하므로

$$\delta W = (\bar{p} dA) \vec{n} \cdot d\vec{s} = (\bar{p} dA) ds \cos\theta = \bar{p} dv$$

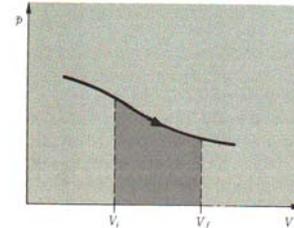
$$dv \equiv (dA ds \cos\theta)$$

$$\delta W = \sum \bar{p} dv = \bar{p} \sum dv = \bar{p} dV$$



◎ 유한한 변화  $V : V_i \rightarrow V_f$  일 때의 총일

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \delta W = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV$$



## 2.11 완전미분과 불완전미분(Exact and inexact differentials)

$$F = F(x, y)$$

$x \rightarrow x + dx, y \rightarrow y + dy$  일 때  $F$ 의 변화량

$$dF = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

◎ 완전 미분

$A = \frac{\partial F}{\partial x}, B = \frac{\partial F}{\partial y}$  이면  $\Rightarrow dF$ 는 exact differential

$(x_i, y_i) \rightarrow (x_f, y_f)$  일 때  $F$ 의 변화량

$$\Delta F = F_f - F_i = \int_i^f dF = \int_i^f (A dx + B dy)$$

$F_f - F_i$ 가  $\vec{r}_i$ 와  $\vec{r}_f$ 에만 의존하므로(즉 중간과정에 무관하므로)

$$\rightarrow \int_i^f A dx + B dy \text{는 경로에 무관함}$$

◎ 불완전 미분

✓ 모든 미소변화량이 항상 exact differential은 아님

$$\delta G \equiv A'(x, y)dx + B'(x, y)dy$$

$dG = G(x + dx, y + dy) - G(x, y)$  : exact differential

☞  $dG$ 와  $\delta G$ 는 별개의 양

☞ Inexact differential : exact differential이 아닌 미소 변화량

⊙ (보기)

$$\dot{d}G = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy = \alpha dx + \beta x d(\ln y)$$

$\alpha$  and  $\beta$  : constant

$$i = (1,1), f = (2,2) \quad a = (2,1), b = (1,2)$$

$$\int_{iaf} \dot{d}G = \alpha + 2\beta \ln 2$$

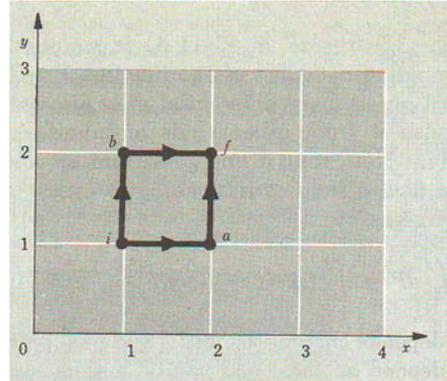
$$\int_{ibf} \dot{d}G = \alpha + \beta \ln 2$$

☞  $\dot{d}G$  : inexact  $\Rightarrow$  경로에 따른 적분이 다르다.

$$dF \equiv \frac{\dot{d}G}{x} = \frac{\alpha}{x} dx + \frac{\beta}{y} dy : \text{exact}$$

$$\int_i^f dF = \int_i^f \frac{\dot{d}G}{x} = (\alpha + \beta) \ln 2$$

☞ 경로에 무관하다.



⊙ 상태변수 :  $\bar{E}$  and  $\bar{p}$

- 거시계의 거시상태는 외부변수(e.g.  $V$ )와 평균 에너지  $\bar{E}$  혹은 압력  $\bar{p}$ 에 의해 규정될 수 있다
- 외부변수가 주어진 상태에서  $\bar{p}$ 를 독립변수로 취하면  $\bar{E}$ 가 정해진다.

☞  $d\bar{E}$  or  $d\bar{p}$  : exact differentials

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i = \int_i^f d\bar{E}$$

✓ 평균에너지의 증가는 초기와 나중의 상태에만 관계할 뿐 경로에는 무관하다.

⊙ 미분소  $\dot{d}W$  and  $\dot{d}Q$

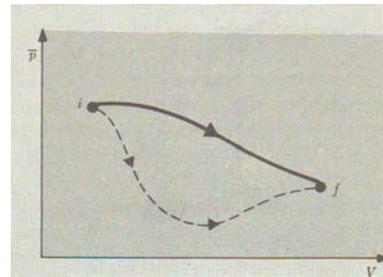
$$\dot{d}W = \sum \bar{X}_\alpha dx_\alpha$$

- ✓ 처음 상태와 나중상태를 잇는 과정에서 일어나는 미소량
- ✓ '한 주어진 상태의 일'이라는 표현은 의미 없는 말. 상태변수가 아님
- ✓ inexact differential

$$W_{if} = \int_i^f \dot{d}W$$

✓ 곡선 아래의 면적

- ✓ 과정의 각 단계에서 수행된  $\dot{d}W$ 의 단순한 합
- ✓ 처음과 나중의 거시상태를 잇는 특정 과정에 의존한다.



$$\delta Q = dE + \delta W$$

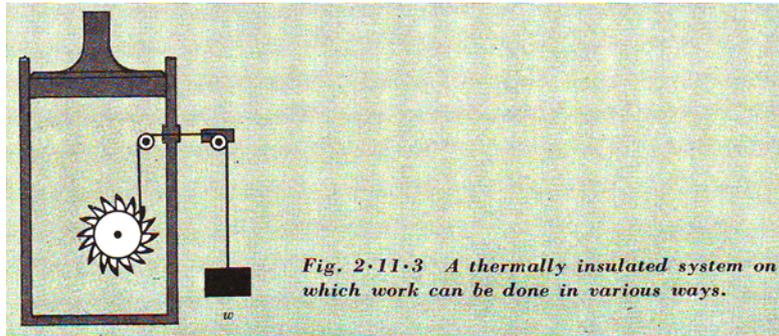
☞  $dE$  : exact differential

☞  $\delta Q, \delta W$  : inexact differential

⊙ 단열과정 :  $\delta Q = 0$

$$W_{if} = -\Delta \bar{E}$$

☞ 계가 한 일은 두 거시상태의 에너지 차이에만 의존하고 과정에 무관하다.



⊙  $\delta W = 0$  : 외부변수가 고정된 경우

$$\delta Q = d\bar{E}$$

☞  $\delta Q$  : exact differential

☞ 과정에 무관하다.