

제3장 통계열역학

◎ '선험적 확률의 증가'

- 평형계의 전 이론을 통계적으로 접근하는데 있어서 가장 기본이 되는 가정
- 모든 거시계의 일반적 법칙(결론)을 도출하는 근원적 진술
- 평형통계역학. 통계열역학은 이 가정으로부터 건설된 학문체계

3.1 평형조건과 구속조건

◎ Ω : 에너지 $E \sim E + \delta E$ 인 고립계의 가능한 상태 수

- 가능한 상태(accessible states) : 구속조건을 만족하는 모든 상태
- 구속조건 : y_i 에 의해 정량적으로 표현 가능

☞ $y_1, y_2, \dots, y_n$: 계의 상태변수

$$\text{☞ } \frac{1}{2}kx^2 + \frac{p^2}{2m} = E(\text{const.})$$

$$\Omega = \Omega(y_1, y_2, \dots, y_n)$$

(보기 1) 부피가 같은 두 부분의 한 쪽 칸에만 기체가 있는 경우,

$$V = V_i : \text{기체의 부피}$$

(보기 2) 서로 단열된 두 부분 계로 이루어진 고립계

$$A^{(0)} = A + A'$$

$$E = E_i(\text{const}) \quad E' = E'_i(\text{const})$$

(보기 3) 클램프로 고정된, 단열 피스톤으로 칸 막이진 두 기체 계 A, A'

$$V = V_i(\text{const}) \text{ 내에 } A \text{의 분자들}$$

$$V' = V'_i(\text{const}) \text{ 내에 } A' \text{의 분자들}$$

구속조건의 유무에 따른 상태수

$$\Omega_f \geq \Omega_i$$

☞ Ω_i : 구속조건이 있을 때의 상태 수. Ω_f : 구속조건이 제거되었을 때의 상태 수

- 계의 구속조건이 제거되면 계의 상태는 처음의 상태 Ω_i 외에도 더 많은 가능한 상태가 더 해진다.
- 구속조건이 제거된 직후의 점유상태의 수의 비는

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \quad (**)$$

☞ 평형상태가 아니다.

- $\Omega_f \gg \Omega_i$ 이면 원래 Ω_i 에 속한 상태들이 나타날 확률(**)은 매우 적다.

(보기 1) [Fig.2.3.2]

모든 입자가 왼쪽에 있을 확률 : $P_i = \left(\frac{1}{2}\right)^N$

☞ if $N \approx 6 \times 10^{23}$ then $P_i \approx 10^{-2 \times 10^{23}}$ **fantastically small!!

$$\text{☞ 입자가 반반 씩 있을 확률 : } {}_N C_{N/2} \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

(보기 2) 절연 칸막이를 제거한 온도 차이 나는 두 부분 계

- $E = E_A + E_{A'} = \text{const}$ 의 조건을 만족하는 상태수가 많은 상황으로 전이한다.
- 열의 이동에 의해 가장 확률이 높은 평형상태로 전이된다.

$$\Rightarrow T_A = T_{A'} : \text{평형상태}$$

(보기 3) 압력이 다른 두 부분계의 경계에 있는 피스톤의 잠금을 풀면

- 상태수가 증가하는 방향으로 피스톤이 이동한다. 같은 압력 상태

$$\Rightarrow p_A = p_B : \text{평형상태.}$$

⊙ 구속조건이 제거된 후 평형상태 근방, $y \sim y + \delta y$ 의 확률

$$P(y) \propto \Omega(y)$$

$$\Rightarrow y = y_i \text{ 일 때의 양상불과는 확연한 차이}$$

$$\Rightarrow \text{평형상태에서는 } \tilde{y} [\Omega(y) \text{가 최대}] \text{ 근방의 } y$$

$$\Rightarrow y_i \neq \tilde{y} \text{ 이면 계의 상태변수는 자발적으로 변하여 } \Omega(y_1, \dots, y_n) \text{이 최대가 되는 상태 근방에 도달함. 평형상태}$$

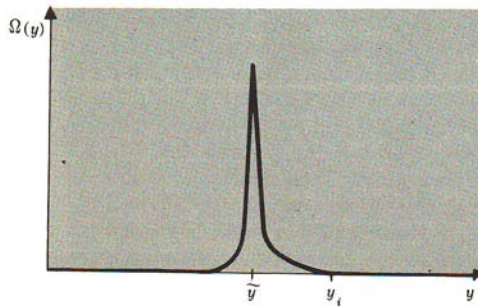


Fig. 3·1·1 Schematic diagram showing the number of states $\Omega(y)$ accessible to a system as a function of a parameter y . The initial value of this parameter is denoted by y_i .

3.2 가역 및 비가역 과정

비가역과정(irreversible processes)

- $\Omega_f > \Omega_i$
- 외부에 아무런 영향을 남기지 않고 처음 상태로 되돌아 갈 수 없는 과정.
- 자연과정

가역과정(reversible processes)

- $\Omega_f = \Omega_i$
- 외부에 아무런 영향을 남기지 않고 처음 상태로 되돌아 갈 수 있는 과정
- 평형상태가 유지된다.
- 인위적인 과정
- 자연과정에서는 일어나기 힘들다.

(보기 1) 자유팽창 후 칸막이를 재설치

- 자발적으로 원상태로 회복되지 않는다. 비가역과정
- 외부 계(A')의 도움을 받아 얇은 피스톤을 한 쪽 벽으로부터 서서히 움직여 원래의 부피로 기체를 압축하면 $\rightarrow$ 원래의 에너지 보다 증가하여 온도의 상승 $\rightarrow$ 또 다른 외부 계(A'')을 열 접촉하여 원래의 에너지로 회복: 원래의 부피와 에너지로 회복한 셈
- 고립계 $A^{(0)} = A + A' + A''$ 는 원래의 상태가 아니다.

(보기 2) 온도가 다른 두 물체의 열 접촉

- 평형상태(두 물체가 같은 온도)에 도달한 후 자발적인 열 이동에 의해 원래의 상황으로 이동하지 않는다. 비 가역과정
- 열 접촉에 의해 앙상블의 수가 증가하지 않으면 → 에너지의 전달이 없는 경우 → 가역과정

어떤 고립계의 구속조건이 제거되면 : $\Omega_f \geq \Omega_i$

- If $\Omega_f = \Omega_i$ then the processes is reversible
- If $\Omega_f > \Omega_i$ then the processes is irreversible
 - ☞ 가장 확률이 높은 평형상태로 전이
 - ☞ 전이 과정은 평형상태가 지속되지 않는다. → 비가역과정

⊙ 과정의 진행속도와 평형

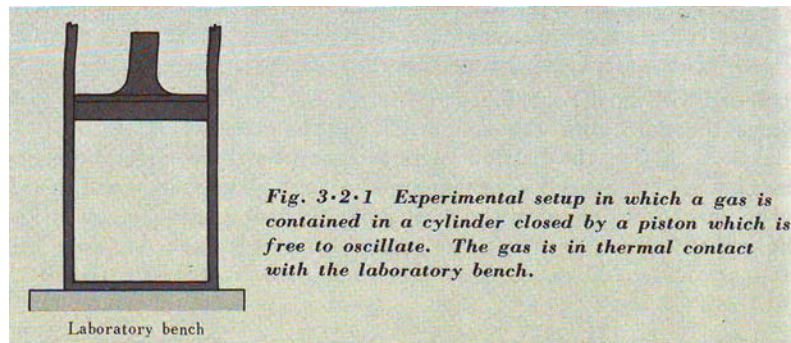
τ : 이완 시간, 시상수 $y = Ae^{-t/\tau}$

- $\tau \ll t_{\text{exp}}$: 과정이 매우 느리게 진행되므로 매 순간 평형상태. 준정적 평형상태
- $\tau \gg t_{\text{exp}}$: 상태의 변화가 미약. 평형상태로 간주 가능

(보기 1) 아주 낮은 열전도도를 갖는 칸막이로 에너지 교환이 이루어지는 두 계

→ 절연 칸막이와 유사. 독립된 두 평형계로 간주할 수 있다.

(보기 2) 실험대와 열 접촉하고 있는 실린더의 피스톤을 압축시킨 후 놓는다.



t_{osc} : 피스톤의 진동주기

τ_{th} : 실험대와 피스톤사이의 열 교환 이완시간. 같은 온도 도달 시간

☞ 급격한 피스톤의 압축 이완에서는 실린더와 실험대는 절연으로 간주된다.

τ_{int} : 피스톤 내부 기체의 열평형 도달시간. 기체가 균일하게 분포하는 시간

✓ 만약 $\tau_{\text{int}} \ll t_{\text{osc}} \ll \tau_{th}$ 이면

☞ 매순간 기체분포는 평형상태

☞ 실린더 벽은 단열체로 간주

- $\tau \approx t_{\text{exp}}$: 매 순간 상태변수가 변하므로 통계적으로 취급하기 곤란

3.3 거시계 사이의 열 상호작용

거시계 $A(E)$, $A'(E')$ 사이의 상호작용

$\Omega(E)$: A 의 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 인 상태 수

$\Omega'(E)$: A' 의 에너지가 $E' \sim E' + \delta E$ 인 상태 수

☞ δE : 에너지의 허용간격

$A^{(0)} = A + A'$: 고립계

$E^{(0)} = E + E' = \text{const}$

☞ $E' = E^{(0)} - E$ 이므로 실질적 독립변수는 E 하나

$\mathcal{H}^{(0)} = \mathcal{H} + \mathcal{H}' + \mathcal{H}^{(\text{int})}$: Hamiltonian

☞ $\mathcal{H}^{(\text{int})}$ 는 두 계가 상호작용하여 평형으로 이르기 위해서는 반드시 있어야 하는 항. 유한하나 다른 두 항에 비해 무시할 수 있음.

$\Omega^{(0)}(E)$: A 의 에너지가 $E \sim E + \delta E$ 일 때 고립계 $A^{(0)}$ 에 가능한 상태 수

$P(E)$: 계 A 가 $E \sim E + \delta E$ 의 에너지를 가질 확률

$$P(E) = C\Omega^{(0)}(E)$$

$$P(E) = \frac{\Omega^{(0)}(E)}{\Omega_{\text{tot}}^{(0)}}$$

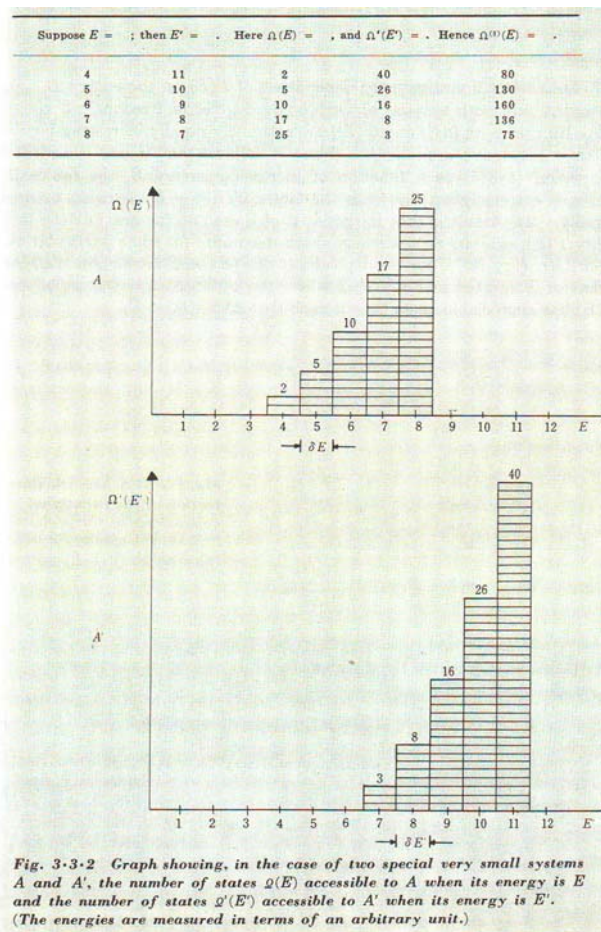
$\Omega_{\text{tot}}^{(0)}$: $A^{(0)}$ 에서 가능한 총 상태의 수

$$C^{-1} = \Omega_{\text{tot}}^{(0)} = \sum_E \Omega^{(0)}(E)$$

$$\Omega^{(0)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)$$

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^{(0)} - E)$$

(아주 작은 수에 대한 예)



$P(E)$ 의 E dependence

$\Omega(E)$: E 에 대해 매우 빠르게 증가 ($\propto E^f$)

$\Omega'(E^{(0)} - E)$: E 의 증가에 대해 매우 빠르게 감소

- $P(E)$ 는 특정 에너지 $E = \tilde{E}$ 에서 매우 예리한 극댓값을 갖는다.

$$\Delta^* E \ll \tilde{E}$$

☞ $\Delta^* E$: 에너지의 선포

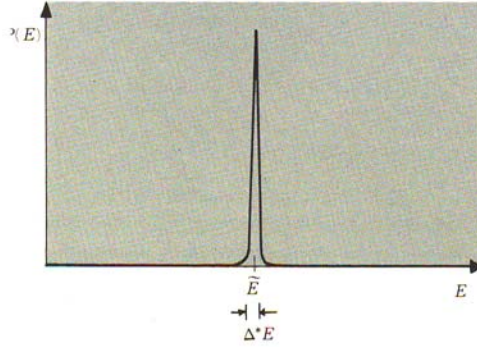


Fig. 3·3·3 Schematic illustration of the functional dependence of the probability $P(E)$ on the energy E .

[Remark] $\Omega \propto E^f$ and $\Omega' \propto E'^{f'}$ 이므로

$$\ln P \approx f \ln E + f' \ln(E^{(0)} - E) + \text{constant}$$

- ⊙ $P(E)$ 의 최댓값, $E = \tilde{E}$ 에서

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln P = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \quad : \quad \frac{\partial P}{\partial E} = 0$$

$P = C \Omega \Omega'$ 이므로

$$\ln P = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega(E')}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

혹은 $\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}')$

☞ $P(E)$ 즉 $(\Omega \cdot \Omega')$ 가 최대인 E 와 $E'(\tilde{E}, \tilde{E}')$ 를 결정

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad : \quad \text{에너지의 역수}$$

T 의 정의

$$kT \equiv \frac{1}{\beta}$$

$T = T'$: 평형상태

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$S \equiv k \ln \Omega$: entropy의 정의

- ⊙ 최대 확률($P(\tilde{E})$)의 조건

$$S + S' = \text{maximum}$$

$$T = T'$$

- 열접촉하고 있는 연합계의 확률이 최대인 조건은 두 부분 계의 온도가 같을 때이다.

{Remark} 거시계에서 S 는 δE (fixed interval)의 크기에 무관하다.

$$\Omega(E) = \omega(E) \delta E \quad : \quad \Omega \text{는 } \delta E \text{에 비례}$$

$$S = k \ln \Omega$$

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E}(\ln \omega + \ln \delta E) = \frac{\partial \ln \omega}{\partial E}$$

에너지 간격 $\delta^* E \neq \delta E$ 을 선택하여도

$$\Omega^*(E) = \frac{\Omega(E)}{\delta E} \delta^* E$$

$$S^* = k \ln \Omega^* = S + k \ln \frac{\delta^* E}{\delta E}$$

$$\Rightarrow S = k \ln \Omega : \text{order of } kf$$

$\delta^* E / \delta E$: order of f 이더라도

$$k \ln \frac{\delta^* E}{\delta E} \sim k \ln f \rightarrow S \text{에 비해서는 무시할 수 있는 값}$$

따라서

$$S^* = S$$

$\Rightarrow$ 엔트로피는 에너지준금의 간격 δE 에는 무관하다.

3.4 열평형으로의 접근

열접촉하고 있는 두 계, A 와 A' 가 평형상태에 있을 때

- $P(E)$ 는 $\tilde{E}$ 에서 매우 뾰족한 분포
- 평균에너지 : $\bar{E} = \tilde{E}$ and $\bar{E}' = \tilde{E}'$

$A(E_i)$ 와 $A'(E'_i)$ 인 두 계가 열접촉

E_i, E'_i : 초기 에너지

E_f, E'_f : 최종 에너지 (열평형상태)

최종상태는 열평형이므로

$$\beta_f = \beta_f'$$

$$\beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f) \text{ and } \beta_f' \equiv \beta(\bar{E}_f')$$

최종 확률이 최대이므로

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}_f') \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}_i') \quad (3.4.4)$$

$$\bar{E}_f + \bar{E}_f' = \bar{E}_i + \bar{E}_i'$$

엔트로피의 변화

$$\Delta S \equiv S_f - S_i \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i)$$

$$\Delta S' \equiv S_f' - S_i' \equiv S'(\bar{E}_f') - S'(\bar{E}_i')$$

(3.4.4)는

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0$$

평균에너지의 변화

$$Q \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i$$

$$Q' \equiv \bar{E}_f' - \bar{E}_i'$$

$$Q + Q' = 0$$

- 열 흡수 : $Q > 0$ 차가운 계, 열 방출 : $Q < 0$ 뜨거운 계

⊙ 발생할 수 있는 두 경우

1. 열 교환이 없는 경우

$$\beta_i = \beta_i' \text{ and } \Delta S + \Delta S' = 0$$

$$\overline{E_i} = \tilde{E}, \quad \Omega_i = \Omega_f$$

총 엔트로피의 변화가 없다.

2. 열 교환이 있는 경우

$$\beta_i \neq \beta_i' \text{ and } \Delta S + \Delta S' > 0$$

$$\overline{E_i} \neq \tilde{E}, \quad \Omega_f > \Omega_i$$

총 엔트로피의 증가 $\rightarrow$ 비가역과정

■ ***** 고찰 *****

$$\begin{aligned} dS + dS' &= \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S'}{\partial E'} dE' \\ &= k\beta dE + k\beta' dE' \\ &= k(\beta - \beta') dE \end{aligned}$$

$$\text{if } \beta = \beta' \text{ then } dS + dS' = 0$$

$$\text{if } \beta > \beta' \text{ then } dS + dS' > 0$$

3.5 온도

Review

⊙ 평형의 조건

$$P \propto \Omega, \quad \Omega(E); \text{ maximum at } \tilde{E}$$

열 상호작용하는 두 부분계로 구성된 고립계

$$A^{(0)} = A + A', \quad E^{(0)} = E + E' = \text{constant}$$

$$P(E) = \Omega^{(0)}(E) = \Omega(E)\Omega'(E')$$

두 계가 열적 평형이면

$$\checkmark \quad \frac{d}{dE} \ln P = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega + \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega' = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega - \frac{\partial}{\partial E'} \ln \Omega' = 0$$

$$\checkmark \quad \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial E'} \ln \Omega' \rightarrow \beta = \beta'$$

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

$$kT \equiv \frac{1}{\beta}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad S \equiv k \ln \Omega : \text{entropy}$$

$$\checkmark \quad S + S' = \text{maximum} \quad \text{and} \quad T = T'$$

⊙ Temperature : β or $T = (k\beta)^{-1}$

1. 평형상태에 있는 두 계가 동일한 β 혹은 T 값을 가지면 $\rightarrow$ 열접촉에서 평형상태를 유지

2. 두 계의 β 가 동일하지 않으면 $\rightarrow$ 열접촉에서 평형상태를 유지하지 않음

⊙ 열역학 '0'법칙

계 A, B, C : A, C 가 열 접촉에서 평형($\beta_A = \beta_C$)이고 B, C 가 평형($\beta_B = \beta_C$)이면

A 와 B 도 열 접촉에서 평형을 유지한다.

- 두 계가 제3의 계와 열적 평형이면, 두 계도 서로 열적 평형이다.

☞ 온도계를 이용한 두 계의 열적 상호작용을 파악할 수 있는 근거

◎ 온도계(thermometer)의 요건 : 거시계 M 의 요건

1. 다른 계와 열접촉 할 때 계의 모든 거시적 변수는 일정하고 오로지 한 변수, ϑ 만 변한다.
2. M 은 검사하려는 계에 비해 매우 작아서 열접촉을 하더라도 검사계의 상태에 영향을 주지 않음

[온도계의 예]

- a. 수은 온도계 : ϑ =수은관의 높이
- b. 정적 기체온도계(constant-volume gas thermometer) : ϑ =기체의 압력
- c. 정압 기체온도계(constant-pressure gas thermometer) : ϑ =기체의 체적
- d. 저항 온도계(resistance thermometer) : 일정 전류, ϑ =도체의 저항

◎ 온도계의 사용법 : M 을 A 와 B 에 열접촉 하여 열평형상태를 유지 $\rightarrow \vartheta_A, \vartheta_B$

1. $\vartheta_A = \vartheta_B$: A, B 의 열접촉에서 평형을 유지. ϑ 는 불변
2. $\vartheta_A \neq \vartheta_B$: A, B 의 열접촉에서 평형을 유지하지 못함. ϑ 의 변화

◎ 온도의 측정

1. M 이 A 와 평형을 이룰 때 ϑ 를 A 의 온도라 함
2. ϑ 의 척도(차원, 종류) : 길이, 부피, 압력, 전압 등
3. 같은 차원을 갖는 두 온도계로 동일한 대상들을 측정할 때 이들 대상들이 같은 온도의 차이(혹은 상대적 변이)로 측정된다는 보장은 없다.

두 계가 같은 온도계로 측정하여 같은 온도일 때일 때에만 이 두 계의 열 접촉에서 평형이 보장된다.

- ✓ 같은 온도계로 측정된 온도만이 비교 가능한가?
- ✓ 측정 온도계와 무관한 보편온도의 정의는 가능한가?

◎ 절대온도(absolute temperature)

- ✓ 매개변수 β 는 계의 가능한 상태 수에 관계하므로(3.3.9) β 로 정의된 온도는 온도계의 선택과는 무관한 보편온도가 될 수 있다.

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (3.3.9)$$

- $\beta_M = \beta_A$ 이면 M 은 A 에서 가능한 상태수의 에너지 변화율을 측정
- 다른 온도계를 사용하더라도 β_A 는 불변이므로

$$\beta_{M'} = \beta_A \rightarrow \beta_M = \beta_{M'} = \beta_A$$

- 따라서 β 는 기본 온도매개변수(fundamental temperature parameter)로 이용가능

$$T \equiv (k\beta)^{-1} : \text{절대온도(absolute temperature)}$$

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega$$

- ✓ Ω 는 E 의 증가함수 이므로 $\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega > 0 \rightarrow T > 0$

⊙ 온도의 물리적 의미

$$\Omega(E) \propto E^f$$

$$\ln \Omega = f \ln E + \text{constant}$$

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = f \cdot \frac{1}{E} \quad (E = \tilde{E} \approx \bar{E})$$

$$\rightarrow kT = \frac{\bar{E}}{f} : \text{계의 한 자유도가 갖는 평균에너지}$$

⊙ 온도의 변화

- ✓ 열은 온도가 높은 계에서 낮은 계로 전달된다는 의미는?

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0$$

미소 열 $Q = \bar{E}_f - \bar{E}_i = -(\bar{E}_f' - \bar{E}_i')$ 의 이동에서 엔트로피가 증가할 때

$$\frac{1}{k}(\Delta S + \Delta S') = \frac{\partial \ln \Omega(\bar{E}_i)}{\partial E}(\bar{E}_f - \bar{E}_i) + \frac{\partial \ln \Omega'(\bar{E}_i')}{\partial E'}(\bar{E}_f' - \bar{E}_i') \geq 0$$

$$\bar{E}_f - \bar{E}_i = Q = -(\bar{E}_f' - \bar{E}_i') : \text{에너지 보존}$$

$$Q(\beta_i - \beta_i') \geq 0$$

$$Q > 0 \text{ 이면 } \beta_i \geq \beta_i' \text{ and } T_i \leq T_i' \rightarrow$$

☞ $T_i, T_i' > 0$ 이면 열은 온도가 높은 계에서 낮은 계로 전달된다.

- ✓ 열은 더 낮은 절대온도의 계에서 흡수되고, 더 높은 절대온도의 계에서 방출된다.
- ✓ 열의 흐름의 방향으로 '차가움(cold)'과 '따뜻함(warm)'이 정의되었으므로, $\rightarrow$ 따뜻한 계가 차가운 계보다 더 높은 절대온도를 갖는다.

3.6 열원(열저장체; Heat reservoirs)

열 상호작용하는 두 계 A, A'

- (system A') $\gg$ (system A) $\rightarrow A$ 의 온도가 상당히 변하는 열의 교환에서 A' 의 온도는 거의 불변 $\rightarrow A'$: Heat reservoir

$$\left| \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q' \right| \ll \beta' \quad (3.6.1)$$

☞ 에너지의 유입 혹은 유출(Q')에 대해 매개변수 β' 의 변화가 미미하다.

- ✓ (3.6.1)의 의미는?

$$\frac{\partial \beta'}{\partial E'} \sim \frac{\beta'}{E'} : \text{같은 order}$$

$$\Omega' \propto E'^{f'}$$

$$\text{for } E' = \bar{E}' \text{ that } \beta' \approx f'/\bar{E}'$$

$$\text{hence } |\partial \beta' / \partial E'| \approx f' / \bar{E}'^2 \approx \beta' / \bar{E}'$$

교환 열, Q' 의 크기가 A 의 평균에너지 order이면

$$Q' \sim \bar{E} \rightarrow \left| \frac{\beta'}{\bar{E}'} \bar{E} \right| \ll \beta'$$

즉

$$\frac{\bar{E}}{\bar{E}'} \ll 1$$

- ✓ A 에 비해 A' 는 충분히 큰 계이다.

⊙ 거시계 A' , $\Omega'(E')$ 의 엔트로피의 변화

흡수 열 : $Q' = \Delta E'$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S'}{k} &= \ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial E'} \ln \Omega' \right) Q' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial E'^2} \ln \Omega' \right) Q'^2 + \dots \\ &= \beta' Q' + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'^2 + \dots\end{aligned}$$

온도가 거의 변하지 않으면 $\frac{\partial \beta'}{\partial E'} \simeq 0$ 이므로

$$\Delta S' = k\beta' Q' = \frac{Q'}{T'} \quad (\text{for a heat reservoir})$$

✓ 계의 온도가 T' 로 일정할 때($\because$ 열원이므로) Q' 의 열량의 유입에 의한 엔트로피의 변화

⊙ 임의 계에서 미소열량 흡수에 의한 엔트로피의 변화

$dQ \ll E$ 이므로

$$\ln \Omega(E + dQ) - \ln \Omega(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dQ = \beta dQ$$

$S = k \ln \Omega$ 이므로 계의 엔트로피의 증가는

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.6.5)$$

3.7 확률분포의 예리함

⊙ $E = \tilde{E}$ 에서의 $P(E)$ 의 거동

$\eta \equiv E - \tilde{E}$ 로 Taylor 전개

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) \eta^2 + \dots \quad (3.7.1)$$

다음의 약자를 사용한다.

$$\begin{aligned}\beta &\equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) \\ \lambda &\equiv - \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) = - \left(\frac{\partial \beta}{\partial E} \right) \quad (> 0)\end{aligned}$$

(3.7.1)은

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta \eta - \frac{1}{2} \lambda \eta^2 + \dots \quad (3.7.5)$$

$E' = \tilde{E}'$ 부근에서의 $\Omega'(E')$

$$\eta' = E' - \tilde{E}' = -(E - \tilde{E}) = -\eta$$

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') + \beta'(-\eta) - \frac{1}{2} \lambda'(-\eta)^2 + \dots \quad (3.7.7)$$

(3.7.5)와 (3.7.7)을 더하면

$$\ln [\Omega(E) \Omega'(E')] = \ln [\Omega(\tilde{E}) \Omega'(\tilde{E}')] + (\beta - \beta') \eta - \frac{1}{2} (\lambda + \lambda') \eta^2$$

$\Omega(E) \Omega'(E')$ 의 최대지점, 즉 평형지점에서 $\beta = \beta'$ 이므로

$$\ln P(E) = \ln P(\tilde{E}) - \frac{1}{2} \lambda_0 \eta^2 \quad \text{혹은}$$

$$P(E) = P(\tilde{E}) e^{-\frac{1}{2} \lambda_0 (E - \tilde{E})^2} \quad : \text{Gaussian} \quad (3.7.9)$$

$$\Leftrightarrow \lambda_0 \equiv \lambda + \lambda'$$

✓ $P(E)$ 가 극댓값(=잘 정의된 최종 평형상태)을 갖기 위해서는 $\lambda_0 > 0$

■ λ 의 부호

$$\lambda = -\frac{\partial}{\partial E} \beta = -\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega(E)$$

$$\Omega(E) \propto E^f \quad \text{이므로}$$

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = \frac{f}{E}, \quad \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega = -\frac{f}{E^2}$$

$$\lambda = \frac{f}{E^2} > 0$$

$\tilde{E}$ 근방의 E 서의 $P(E)$ 가 gaussian이므로

$$\overline{E} = \tilde{E}$$

■ 분포의 첨예도

$$P(E) = P(\tilde{E}) e^{-\frac{1}{2} \lambda_0 (E - \tilde{E})^2}$$

$$\Delta^* E = \sqrt{(E - \tilde{E})^2} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_0}} \quad : \text{분산관계식}$$

A계의 λ 가 큰 경우

$$\lambda_0 \approx \lambda \approx \frac{f}{E^2} = \frac{f}{E^2} \quad \text{이므로}$$

$$\Delta^* E \approx \frac{\overline{E}}{\sqrt{f}}$$

The fractional width of the maximum in $P(E)$ is given by

$$\frac{\Delta^* E}{\overline{E}} \approx \frac{1}{\sqrt{f}}$$

$$f = 10^{24} \quad \text{이면} \quad \frac{\Delta^* E}{\overline{E}} \sim 10^{-12}$$

✓ 거의 모든 상태의 에너지는 $\overline{E}$ 에 있다.

✓ 자유도가 매우 크면 통계적분포를 갖는 계라 하더라도 실제측정에서는 유일한 하나의 물리량 값이 측정된다.

✓ 통계분포가 실패하는 경우 : 자유도가 작거나 미시계를 기술할 때

$\Leftrightarrow$ 미시세계의 기술 : 양자역학

Gaussian

$$\mathcal{P}(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \quad ; \quad \mathcal{P}(x) \text{는 가우스형태의 확률분포}$$

- 규격화

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x)dx &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sqrt{2\sigma^2\pi} = 1 \end{aligned}$$

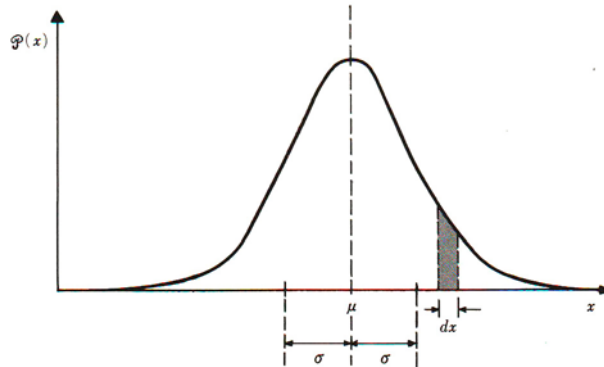


Fig. 1·6·2 The Gaussian distribution. Here $\mathcal{P}(x) dx$ is the area under the curve in the interval between x and $x + dx$ and is thus the probability that the variable x lies in this range.

- x 의 평균값

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{\infty} x \mathcal{P}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \quad (y = x - \mu \rightarrow dx = dy) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (y + \mu) e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy = \mu \end{aligned}$$

- 분산

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta x)^2} &= \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \mu^2 \\ \overline{(x - \mu)^2} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int (x - \mu)^2 e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int y^2 e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\sigma^2)^{\frac{3}{2}} \right] \\ &= \sigma^2 \\ \overline{(\Delta x)^2} &= \overline{(x - \mu)^2} = \sigma^2 \end{aligned}$$

3.8 상태밀도의 외부변수에 의한 변화

$\Omega(E, x)$: 외부변수가 x 일 때 에너지 $E \sim E + \delta E$ 의 상태수

- 외부변수가 $x \rightarrow x + dx$ 로 변할 때 $E \sim E + \delta E$ 의 상태수의 변화는?

E : macroscopic energy

E_r : microscopic energy, $E \sim E + \delta E$ 의 에너지 상태에서 미시상태 r 의 에너지

$$\frac{\partial E_r}{\partial x} = Y$$

☞ 외부변수의 변화에 대한 미시 에너지의 변화

☞ 미시상태에 따라 다를 수 있다.

☞ Ydx : dx 의 변화에 따른 미시상태 r 의 에너지 변화량

$\Omega_Y(E, x)$: 에너지 $E \sim E + \delta E$ 이며 $\frac{\partial E_r}{\partial x}$ 이 $Y \sim Y + \delta Y$ 인 상태수

$$\Omega(E, x) = \sum_Y \Omega_Y(E, x)$$

- $x \rightarrow x + dx$ 로 변할 때 $\Omega(E, x)$ 는 어떻게 변하는가?

$$\sigma_Y(E) = \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx$$



Fig. 3-8-1 The shaded area indicates the energy range occupied by states with a value of $\partial E_r / \partial x = Y$, whose energy changes from a value smaller than E to one greater than E when the external parameter is changed from x to $x + dx$.

☞ Ydx 의 에너지 변화에 의해 에너지가 E 보다 낮은 상태에서 E 보다 높은 상태가 되는 미시상태의 수

☞ dx 의 변화에 의해 그림의 어두운 부분에 있는 미시상태는 E 보다 높은 상태로 옮겨 간다.

- ✓ E 보다 낮은 상태에서 더 높은 상태로 옮기는 총 상태의 수는

$$\sigma(E) = \sum_Y \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \bar{Y} dx$$

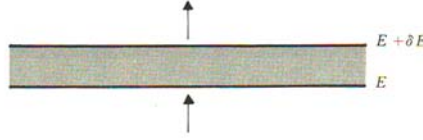
$$\bar{Y} = \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_Y \Omega_Y(E, x) Y$$

$$\bar{Y} = \frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x} \equiv -\bar{X}$$

$\bar{X}$: generalized force conjugate to the external parameter x , (2.9.6)

- $x \rightarrow x+dx$ 일 때 $E \sim E+\delta E$ 에 있는 상태수의 변화

$$\frac{\partial}{\partial x}\Omega(E,x)dx = (E \sim E+\delta E \text{ 범위로 들어오는 상태수}) \\ - (E \sim E+\delta E \text{ 범위에서 나가는 상태수})$$



$$\frac{\partial \Omega(E,x)}{\partial x}dx = \sigma(E) - \sigma(E+\delta E) = -\frac{\partial \sigma}{\partial E}\delta E$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E}\delta E = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\Omega(E,x)}{\delta E}\bar{Y}\right)dx\delta E \\ = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\frac{\bar{Y}}{\delta E} + \frac{\Omega}{\delta E}\frac{\partial \bar{Y}}{\partial E}\right)dx\delta E = \frac{\partial}{\partial E}(\Omega\bar{Y})dx$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E}(\Omega\bar{Y}) = -\frac{\partial \Omega}{\partial E}\bar{Y} - \Omega\frac{\partial \bar{Y}}{\partial E}$$

양변을 Ω 로 나누면

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\bar{Y} - \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E} = \bar{X}\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} + \frac{\partial \bar{X}}{\partial E} \quad (3.8.7)$$

$$\ast \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial x} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial x} \ast$$

$\Omega \propto E^f$ 이므로

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega \propto \frac{f}{E} \quad \text{그리고} \quad \frac{\partial \bar{Y}}{\partial E} \approx \frac{\bar{Y}}{E}$$

✓ $f \gg \bar{Y}$ 이므로 2nd 항은 무시할 수 있음

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\bar{Y} = \beta \bar{X} \quad (3.8.9)$$

☞ 온도변수와 일반화 힘의 곱

- 외부의 변수가 여럿일 때

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = \beta \bar{X}_\alpha$$

3.9 상호작용계의 평형

고립계 $A^{(0)}$

$$A^{(0)} = A + A' \quad E^{(0)} = E + E' = \text{constant}$$

A and A' : 열적 및 역학 상호작용

$$A: E, x_1, x_2, \dots, x_n$$

$$A': E', x'_1, x'_2, \dots, x'_n$$

$$\Omega^{(0)}(E; x_1, \dots, x_n)$$

☞ A 의 변수가 $(E; x_1, \dots, x_n)$ 일 때의 상태수

☞ $E = \tilde{E}, x_\alpha = \tilde{x}_\alpha$ 일 때 최대

☞ 평형일 때 : $\tilde{E} = \bar{E}, \tilde{x}_\alpha = \bar{x}_\alpha$

⊙ 준정적 미소변화과정(Infinitesimal quasi-static process)

$\bar{E} \rightarrow \bar{E} + d\bar{E}$, $\bar{x}_\alpha \rightarrow \bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$ 일 때 상태수의 변화

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \ln \Omega d\bar{E} + \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial \bar{x}_\alpha} \ln \Omega d\bar{x}_\alpha \\ &= \beta(d\bar{E} + \sum_\alpha \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \bar{E}} \bar{Y} = \beta \bar{X} \quad (3.8.9)$$

$\sum_\alpha \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha \equiv \delta W$ 이고 $\delta Q = d\bar{E} + \delta W$ 이므로

$$d \ln \Omega = \beta \delta Q = \frac{\delta Q}{kT}$$

$k d \ln \Omega = dS$ 이므로

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

☞ 외부변수가 준정적으로 변하는 과정에서도 동일하게 성립

단열과정에서

$$\delta Q = 0 \rightarrow dS = 0$$

☞ 단열계의 외부변수가 준정적으로 변하면 계의 엔트로피는 변하지 않음

☞ 단열계라도 외부변수의 변화가 준정적이지 않으면 엔트로피는 증가

⊙ 평형조건

외부변수가 부피일 때의 평형조건

$$\Omega^{(0)}(E, V) = \Omega(E, V) \Omega'(E', V')$$

$$\ln \Omega^{(0)} = \ln \Omega + \ln \Omega'$$

$$S^{(0)} = S + S'$$

평형조건 : $d \ln \Omega^{(0)} = d \ln \Omega + d \ln \Omega' = 0$

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega dE + \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega dV \\ &= \beta dE + \beta \bar{p} dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow p_r = - \frac{\partial E_r}{\partial V}, \quad \bar{p} = - \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial V}$$

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV'$$

$dE' = -dE$, $dV' = -dV$ 이므로

$$\begin{aligned} d \ln \Omega^{(0)} &= \beta(dE + \bar{p} dV) + \beta'(dE' + \bar{p}' dV') \\ &= (\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0 \end{aligned}$$

E 와 V 는 독립변수이므로

$$\beta' = \beta, \quad \bar{p}' = \bar{p}$$

✓ 역학적 평형일 때 두 계의 온도뿐만 아니라 평균압력도 동일하다.

3.10 엔트로피의 특성

㉠ 엔트로피

$S = k \ln \Omega$: Ω 는 주어진 상태의 상태수.

☞ 유일한 값으로 결정

☞ ΔS 는 Ω_i 와 Ω_f 에 의해 결정되며 경로와 무관

☞ dS : exact differential

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} : \text{준정적 과정}$$

■ 엔트로피의 통계적 정의

✓ 양자역학 : 유일한 값으로 결정됨

✓ 고전역학 : 유일한 값으로 결정되지 않고 임의의 상수가 더해짐.

㉡ 엔트로피의 극한값

양자역학의 바닥상태 E_0 : 유일한 상태이거나 비교적 적은 수의 축퇴된 상태

■ 여기상태의 상태 수

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$$

$$S = k \ln \Omega \propto kf \quad (E > E_0)$$

☞ $E \rightarrow E_0$ 이면 S 는 빠르게 감소

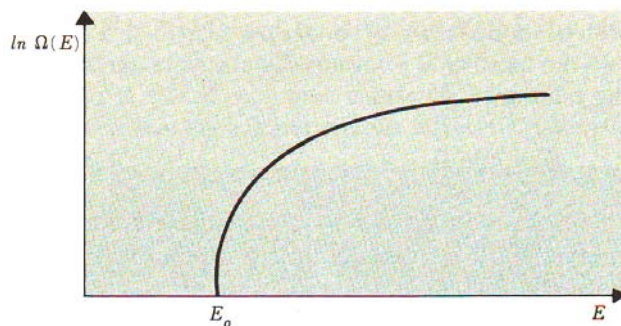


Fig. 3·10·1 Behavior of $\ln \Omega(E)$ for energies $E > E_0$. Note that β , the slope of the curve, becomes very large for $E \rightarrow E_0$ and that $\partial \beta / \partial E < 0$.

$E \simeq E_0$ 에서 $\Omega \sim f$ $S \propto k \ln f$ 이므로 $E > E_0$ 경우보다 매우 작음

$\therefore E \rightarrow E_0$ 이면 $S \rightarrow 0$

■ 온도와의 관계

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0 \rightarrow \frac{\partial T}{\partial E} > 0$$

✓ $E \rightarrow E_0$ 이면 β 는 매우 빠르게 감소. $|\beta| \rightarrow \infty$ as $T \rightarrow 0$

$\therefore T \rightarrow 0$ 이면 $S \rightarrow 0$

3.11 열역학 법칙과 통계적 관계식

⊙ 열역학 법칙

- 제 0 법칙 : 두 계가 세 번째 계와 서로 평형이면 이 두 계는 서로 열평형

- 제 1 법칙

$$Q = \Delta \bar{E} + W$$

✓ Q : 계로 유입되는 열량, $\Delta \bar{E}$: 내부에너지 변화량

✓ W : 계가 외부에 한 일

- 제 2 법칙

$$\Delta S \geq 0$$

✓ 고립계의 엔트로피는 증가한다.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

✓ 준정적 과정에서의 엔트로피의 변화

- 제 3 법칙

$$S = k \ln \Omega$$

$$P \propto \Omega \propto e^{S/k}$$

3.12 열역학적 물리량의 통계적 계산

엔트로피는 에너지와 외부변수의 함수

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega, \quad \overline{X_\alpha} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \ln \Omega \quad (3.12.1)$$

✓ 절대온도와 평균 일반화 힘은 엔트로피로부터 계산된다.

✓ 상태방정식이 유도된다.

$x_\alpha = V$: 외부변수가 체적일 때

$$\overline{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega \quad : \text{압력}$$

⊙ 상태방정식(equations of state)

1. 일반화 힘과, 외부변수, 절대온도와의 관계
2. 실험에 의해 쉽게 측정되는 변수들 간의 관계

▪ 엔트로피를 이용한 표현

$$S = S(E, x_\alpha)$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial E} dE + \sum_\alpha \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \\ &= k d \ln \Omega = k \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \sum_\alpha \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \right) \\ &= \frac{1}{T} \left(d\overline{E} + \sum_{\alpha=1}^n \overline{X_\alpha} dx_\alpha \right) \\ \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} &= k \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = k\beta = k \frac{1}{kT} = \frac{1}{T} \\ \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} &= k \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \ln \Omega = k\beta \cdot \overline{X_\alpha} = \frac{1}{T} \overline{X_\alpha} \end{aligned}$$

⊙ 이상기체

$$\Omega \propto V^N \chi(E) = B V^N E^{\frac{3}{2}N} \quad (2.5.19)$$

☞ N : 분자수, V : 기체의 부피

$$\ln \Omega = N \ln V + \frac{3}{2} N \ln E + \text{constant}$$

$$\overline{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = k T N \frac{1}{V} \Rightarrow \overline{p} V = N k T$$

$$\overline{p} V = N k T = \nu R T$$

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = \frac{3}{2} N \frac{1}{E} = \frac{1}{k T}$$

$$E = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} \nu R T$$

☞ 이상기체의 평균에너지는 온도에 의해서만 결정됨