

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, $\Delta^* x/\bar{x} \propto N^{-\frac{1}{2}}$, ...)

■ 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 ψ 를 알면 계에 관한 모든 물리적 정보를 얻을 수 있음

$$\psi = \psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_f)$$
 - ☞ q_i ; 스핀 변수도 포함하는 좌표
 - ☞ f ; 계의 자유도
 - ☞ 계에 관한 정보 ; 에너지 상태, 각운동량, 자기모멘트, 등
- 계의 특정 양자상태는 f 개의 양자수를 줌으로서 기술된다.
- 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) N 개의 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.

- 고전역학적 기술은 일반적으로 적절하지 않지만 쓸모 있는 근사일 수 있다.
- 고전역학적 계의 상태(수)에 대한 몇 가지 주석

♣ 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 작을수록 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 : ψ (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
- 양상블 : 많은 수의 동일한 계의 집합
 - 단일계의 고립된 실례(instance)보다 동일한 수많은 계의 instance로 구성된 양상블
 - 양상블 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 양상블에서 계산

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

- 자기모멘트, μ (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	+++	-3 μH
2	++-)	- μH
3	+-+)	
4	-++)	
5	+--)	μH
6	-+-)	
7	---+)	
8	----	3 μH

- 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

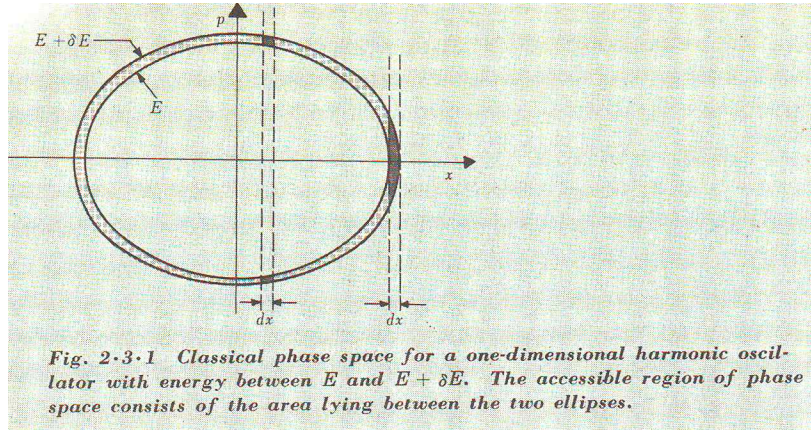
- 평형 고립계는 점유 가능한 상태들에 균일(동일한 확률)하게 분포한다.

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 양상분이 $(++-)$ 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 ; $E \sim E + \delta E$

δE ; 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

☞ 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

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

☞ δE 가 클수록 가능한 상태수가 증가

• $\Omega(E) = \omega(E)\delta E$: $\omega(E)$ 는 δE 의 크기와는 무관, 상태밀도

⊙ $\Omega(E)$ 는 거시계의 에너지 E 에 얼마나 민감하게 의존하는가?

✓ 에너지 함수로서의 Ω 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 상태 수

• $\Phi_1(\epsilon)$: 한 특정자유도가 전체 계에 기여하는 에너지가 ϵ 이하인 상태의 수.

ϵ 이 너무 작지 않으면

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

☞ Φ_1 은 ϵ 에 비례

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

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 $\phi(\epsilon)$ 개의 상태수를 가지므로

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

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

- E 가 증가함에 따라 $-(\phi_1$ 은 느리게 변하더라도, 지수($f \approx 10^{24}$)가 매우 크므로)-거시계의 상태 수는 극단적으로 급속히 증가한다.

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

$\frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon}\delta E \approx \frac{\Delta\Phi_1}{\Delta\epsilon}\delta E$ 의 곱찰

- ☞ δE 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 $-55 < \ln\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial\epsilon}\delta E\right) < 55$, $\ln 10^{24} = 55.2620$

따라서 탁월한 근사식으로

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

$$\ln\Omega \approx \mathcal{Q}(f)$$

- ☞ E 가 바닥상태에 가까이 있지 않으면 $\ln\Omega$ 는 f 의 차수

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

- ☞ 크기의 차수 관계식: 거친 추정 값을 주는
- ☞ 정확하기를 기대하지 말라!
- ☞ ※ $\Omega(E)$ 는 계의 에너지(E)에 따라 아주 급속도로 증가한다.

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

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

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

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

$$\Delta\Phi_1 = 2$$

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

- ☞ (2.5.7)의 두 번째 term은 무시할 수 있다.

■ 고전적 이상기체

V 에 있는 N 개의 동일 분자에 대해

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

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

$\Leftrightarrow U$: 상호작용

$\Leftrightarrow E_{int}$: 다원자 분자의 회전 및 진동

\Leftrightarrow 단원자 이상기체 : $U = E_{int} = 0$

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

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

$\Leftrightarrow Q_1, Q_2, \dots, Q_M$: 분자 내의 원자들의 좌표(분자내 원자의 위치에너지)

$\Leftrightarrow P_1, P_2, \dots, P_M$: 분자 내의 원자들의 운동량(회전 및 진동)

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

\Leftrightarrow 위상공간의 부피에 비례한다.

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

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

$$\Leftrightarrow \int d^3\vec{r}_i = V$$

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

\Leftrightarrow 용기의 부피에는 무관한 항

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

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

$\Leftrightarrow 2^N$ 배 증가한다.

○ 단원자 이상기체

$$E_{int} = 0$$

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

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

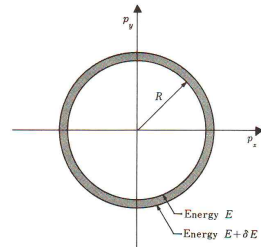
$\Leftrightarrow f = 3N$ 개의 제곱 항

\Leftrightarrow 운동량공간의 $3N(=f)$ 차원에서 반지

름 $R = [2mE]^{\frac{1}{2}}$ 인 구

차원 f 일 때 구의 부피 $\propto R^f$

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



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

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

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

거시 계들 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

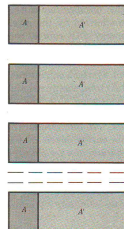


Fig. 2-6-1 Diagram illustrating schematically a representative statistical ensemble of similar isolated systems $A^{(i)}$, each consisting of two systems A and A' in interaction with each other.

- 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

☞ $\Delta \bar{E}$: A의 평균에너지 변화량 = Q ; A에 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

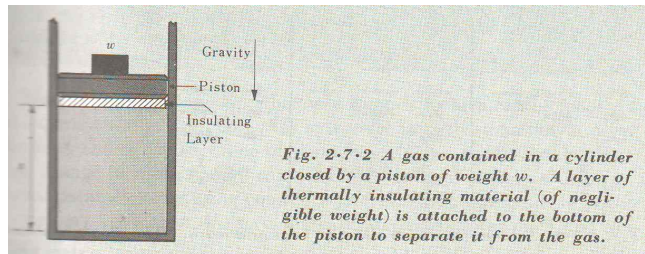


Fig. 2.7.2 A gas contained in a cylinder closed by a piston of weight w . A layer of thermally insulating material (of negligible weight) is attached to the bottom of the piston to separate it from the gas.

A : 기체와 실린더, A' : 피스톤과 지구

외부변수 : s , 피스톤의 높이

♣ 역학적 상호작용하는 두 거시계, A, A'

⊙ 상호작용하는 (A+A')의 양상불 ← 통계역학적 기술

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

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

☞ W : 외부에서 계에 한 일(계가 받은 일)

- W : 계가 외부에 한 일 ($= -W$)

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

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

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

- 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

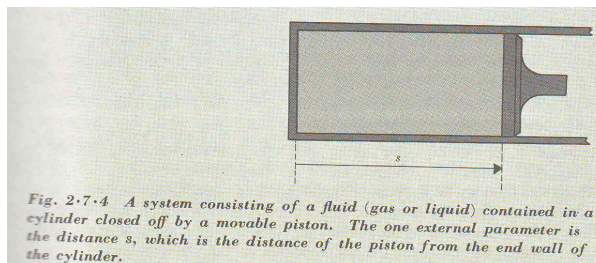


Fig. 2.7.4 A system consisting of a fluid (gas or liquid) contained in a cylinder closed off by a movable piston. The one external parameter is the distance s , which is the distance of the piston from the end wall of the cylinder.

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

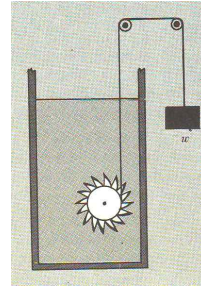
- 계가 평형상태에 도달하기 전에는 압력의 불 균일과 와류 등으로 '동일 확률분포'를 가정할 수 없음 \rightarrow 비평형상태
- 충분한 시간이 경과한 후 \rightarrow 새로운 평형상태, $E_f = E_i + \Delta_x \bar{E}$
- ✓ 역학적 일은 외부변수의 변화를 측정하여 쉽게 구해진다.

$$W = -W'$$

⊙ (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 $W = w(s_f - s_i) > 0$
계가 한 일 $W = -W < 0$



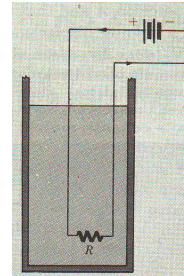
⊙ (보기) 전기적 일

A : 액체와 저항

A' : 전지

$$W = qV$$

$$W = -W = -qV$$



2.8 일반적 상호작용

⊙ 열 및 역학적 상호작용이 함께 발생

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

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

☞ 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 : 열기관의 열효율을 높이는 문제 해결. 열적 상호작용과 역학적 상호작용의 상관관계를 규명.

⊙ 열역학 제1법칙

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

- Q, E, W 가 아주 미소하게 변할 때

$$dQ = d\bar{E} + dW$$

☞ 열역학 제1법칙의 미분표현

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

$$e^{-t/\tau} : \tau \rightarrow \text{이완시간, 특성시간, 시상수}$$

$\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$: 계의 외부변수

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

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_α 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

$$dW = \bar{p} dV$$

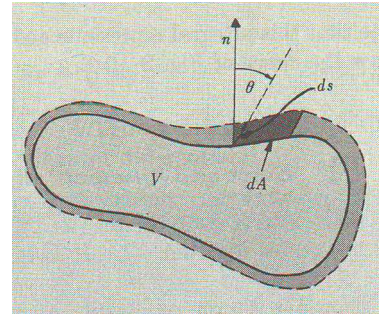
(보기) 계가 한 일에 대한 일반적 고찰

압력은 항상 면에 수직으로 작용하므로

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

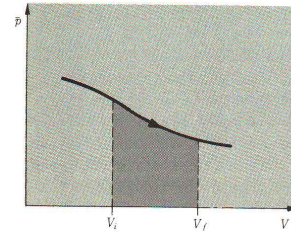
$$dv \equiv (dA ds \cos\theta)$$

$$dW = \sum \bar{p} dv = \bar{p} \sum dv = \bar{p} dV$$



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

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



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

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

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

☞ dG 와 dG 는 별개의 양

☞ Inexact differential : exact differential이 아닌 미소 변화량

⊙ (보기)

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

α and β : constant

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

$$\int_{iaf} dG = \alpha + 2\beta \ln 2$$

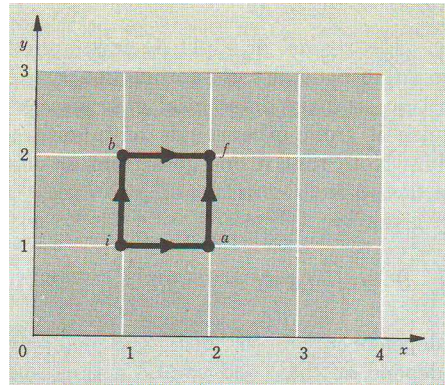
$$\int_{ibf} dG = \alpha + \beta \ln 2$$

☞ dG : inexact \Rightarrow 경로에 따른 적분이 다르다.

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

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

☞ 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 dW and dQ

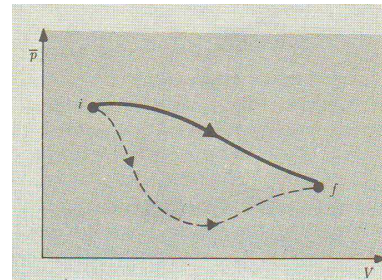
$$dW = \sum \bar{X}_\alpha dx_\alpha$$

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

$$W_{if} = \int_i^f dW$$

✓ 곡선 아래의 면적

- ✓ 과정의 각 단계에서 수행된 dW 의 단순한 합
- ✓ 처음과 나중의 거시상태를 잇는 특정 과정에 의존한다.



$$dQ = dE + dW$$

☞ dE : exact differential

☞ dQ, dW : inexact differential

⊙ 단열과정 : $dQ = 0$

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

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

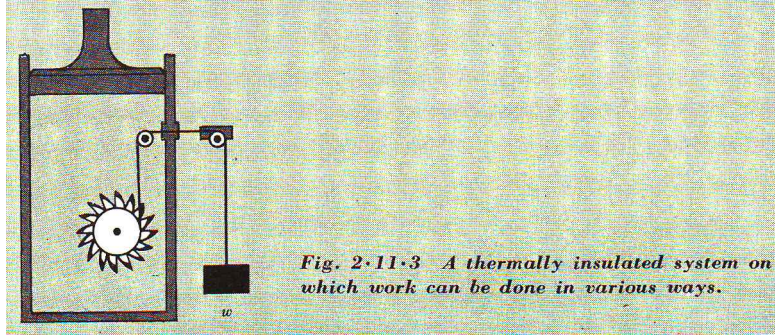


Fig. 2·11·3 A thermally insulated system on which work can be done in various ways.

⊙ $dW = 0$: 외부변수가 고정된 경우

$$dQ = d\bar{E}$$

☞ dQ : exact differential

☞ 과정에 무관하다.