

제7장 통계역학의 간단한 응용

7.1 분배함수들과 그 성질들

- 통계역학의 적용방법은 매우 간단!
모든 물리량의 실질적 계산은 분배함수에서 시작

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}$$

☞ $\bar{E}, \bar{p}, S, \overline{(\Delta E)^2}$; $\ln Z$ 의 적절한 미분으로 구해진다.

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (6.5.4)$$

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (6.5.2)$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (6.5.8)$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (6.5.12)$$

$$S \equiv k(\ln Z + \beta \bar{E}) \quad (6.6.5)$$

☞ 거의 우주적인 약방문 ← 통계역학적으로 거시량을 계산하는 계가 갖는 가능한 모든 상태 E_r 이 결정되면 ‘어떤 주어진 온도에서’ Z 의 계산은 즉각적이며 따라서 통계역학의 문제는 해결됨.

- ☉ 상호작용하지 않는 이상기체(고전적 취급)

계의 에너지

$$E = E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

위상공간에서의 단위부피 : h_0^f

$$(q_1, \dots, p_f) \sim (q_1 + dq_1, \dots, p_f + dp_f) \text{에 포함된 상태수} = dq_1 \cdots dp_f / h_0^f$$

분배함수의 고전적 근사

$$Z = \int \cdots \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \frac{dq_1 \cdots dp_f}{h_0^f} \quad (7.1.2)$$

- Remark 1 : 에너지 척도, 기준점

- ☉ 에너지의 기준은 임의적

$$E^* = E_r + \epsilon_0 \text{ 이면}$$

$$Z^* = \sum_r e^{-\beta(E_r + \epsilon_0)} = e^{-\beta \epsilon_0} \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta \epsilon_0} Z$$

$$\ln Z^* = \ln Z - \beta \epsilon_0$$

$$\bar{E}^* = -\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \epsilon_0 = \bar{E} + \epsilon_0$$

☞ 평균에너지는 적절히 이동되었다!

- ☉ 엔트로피는 불변!

$$S^* = k(\ln Z^* + \beta \bar{E}^*) = k(\ln Z + \beta \bar{E}) = S$$

⊙ 에너지의 기준점이 변하더라도 일반 힘은 불변

$$\bar{X} = \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \quad \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial x} = 0 \right)$$

▪ Remark 2 : 미약하게 상호작용하는 두 계

$$A = A' + A'' \quad ; \quad A' \text{과 } A'' \text{는 미약하게 상호작용}$$

☞ He과 Ne이 혼합된 이상기체

☞ 동일 입자 그룹의 다른 자유도 set ; 2원자 분자의 병진 자유도와 회전 자유도

A 의 에너지

$$E_{rs} = E_r' + E_s''$$

E_r' ; A' 의 에너지(상태 r)

E_s'' ; A'' 의 에너지(상태 s)

분배함수

$$Z = \sum_{r,s} e^{-\beta E_{rs}} = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r' + E_s'')} = \sum_r e^{-\beta E_r'} \sum_s e^{-\beta E_s''}$$

$$Z = Z' Z''$$

$$\ln Z = \ln Z' + \ln Z''$$

☞ 상호작용하지 않는 두 계는 전체 분배함수에서 각각의 인수로 기여함

7.2 열역학적 물리량의 계산

⊙ 동일한 단원자 기체

m, N, V ; 질량, 입자 수, 부피

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

☞ 이상기체 $U \rightarrow 0$

▪ 고전적 분배함수(타당성은 7.4에서 논의)

$$Z' = \int \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] \right\} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{p}_N / h_0^{3N}$$

$$Z' = \frac{1}{h_0^{3N}} \int e^{-(\beta/2m) \vec{p}_1^2} d^3 \vec{p}_1 \dots \int e^{-(\beta/2m) \vec{p}_N^2} d^3 \vec{p}_N \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N$$

☞ 운동에너지는 각각의 분자의 운동에너지의 합이므로 분배함수는 N 개의 적분의 곱으로 나누어진다.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m) p^2} d^3 \vec{p}$$

☞ 위치에너지에 대한 적분은 매우 어렵다.

⊙ 이상기체로 취급할 수 있는 충분히 희박한 기체의 경우 $U=0$

$$\int d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N = \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \dots \int d^3 \vec{r}_N = V^N$$

$$Z' = \zeta^N$$

$$\ln Z' = N \ln \zeta \quad (7.2.4)$$

$$\zeta \equiv \frac{V}{h_0^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m) p^2} d^3 \vec{p} \quad ; \quad \text{단일 분자의 분배함수} \quad (7.2.5)$$

(7.2.5)는 쉽게 구해진다.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} d^3\vec{p} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p_z^2} dp_z \\ &= \left(\sqrt{\frac{\pi 2m}{\beta}} \right)^3 \quad \text{by (A} \cdot 4 \cdot 2) \end{aligned}$$

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7.2.6)$$

$$\ln Z' = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right) \right] \quad (7.2.7)$$

▪ 열역학적 물리량

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta}, \quad \bar{p} = \beta \frac{\partial \ln Z'}{\partial V}$$

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} NkT = N\bar{\epsilon}$$

$$\Rightarrow \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} n N_A k = \frac{3}{2} nR \quad ; \text{ 열용량}$$

$$c_V = \frac{3}{2} R \quad ; \text{ 몰비열}$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{NkT}{V} \quad \text{혹은} \quad \bar{p} V = NkT \quad ; \text{ 상태방정식}$$

▪ Remarks on fluctuation

열원(T)와 접촉하고 있는 기체의 총에너지의 동요(fluctuation), (6.5.8)식에 의해

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}$$

$$\bar{E} = \frac{3N}{2\beta} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = - \frac{3N}{2\beta^2}$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2} Nk^2 T^2 \quad \rightarrow \quad \Delta^* E = [\overline{(\Delta E)^2}]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3N}{2}} kT$$

$$\frac{\Delta^* E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{3N/2} kT}{3NkT/2} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

☞ N 이 Avogadro's number의 차수이면 매우 적은 값

☞ 매우 예리한 분포

▪ 엔트로피

$$S = k(\ln Z' + \beta \bar{E}) = Nk \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

$$\text{or} \quad S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \quad (7.2.16)$$

$$\sigma \equiv \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \quad ; \quad T, V, N \text{에 무관한 상수}$$

7.3 Gibbs 역설

고전역학의 체계에서 계산된 엔트로피 (7.2.16)은 매우 낮은 온도에서는 성립하지 않는다.

$$S \rightarrow -\infty \text{ as } T \rightarrow 0$$

⊙ (7.2.16)은 엔트로피가 외부변수로 거동하지 않으므로 분명히 틀렸다.

☞ $N \ln V$ 항은 이를 만족하지 않는다.

전체계의 엔트로피를 둘로 나누면

$$S = S' + S''$$

간단히 $N'' = N'$, $V'' = V'$ 라 하면

$$S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \text{로부터}$$

$$S' = S'' = N'k \left[\ln V' + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right]$$

분할 없이 총 엔트로피를 계산하면, (7.2.16)으로부터

$$S = 2N'k \left[\ln(2V') + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right]$$

$$S - 2S' = 2N'k \ln 2 \neq 0 \rightarrow \text{그러나 0이 되어야 한다.}$$

☞ Gibbs paradox

- 입자의 구분가능 여부

원자수준의 미시크기의 입자는 원리적으로 구분 불가능

$$Z' = \zeta^N \quad ; \quad \text{각 입자를 구분가능하다고 가정}$$

$$\rightarrow \text{구분 불가능하면} \quad ; \quad Z = \frac{\zeta^N}{N!}$$

$$\ln Z = N \ln \zeta - \ln N!$$

$$\ln Z = N \ln \zeta - N \ln N + N \tag{7.3.4}$$

(7.3.4)는 (7.2.4)와 $-N \ln N + N$ 항의 차이가 있다.

☞ \bar{p} 와 \bar{E} 는 영향을 받지 않는다. ← V 와 β 에 대한 $\ln Z$ 의 미분이므로

☞ 엔트로피는 영향을 받는다.

$$S = kN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] + k(-N \ln N + N) \quad \text{혹은}$$

$$S = kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right] \tag{7.3.5}$$

$$\text{여기서 } \sigma_0 \equiv \sigma + 1 = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) + \frac{5}{2} \tag{7.3.6}$$

☞ 엔트로피 (7.3.5)는 외부변수의 요건을 만족한다.

$$2S' = 2kN' \left[\ln \frac{V'}{N'} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right]$$

$$S = 2kN' \left[\ln \frac{2V'}{2N'} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right] = 2S'$$

7.4 고전근사의 타당성

- 불확정성 관계

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar$$

고전 근사가 타당한 경우

$$\bar{R} \bar{p} \gg \hbar$$

- ☞ \bar{R} ; 입자간 평균거리 \bar{p} ; 입자의 평균 운동량
- $\bar{R} \gg \bar{\lambda}$ ($= \hbar / \bar{p}$; 드브로이 파장)

$$N ; \text{ 입자수, } V ; \text{ 부피} \rightarrow \bar{R}^3 N \simeq V, \bar{R} = \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{\bar{p}^2}{2m} \approx \frac{3}{2} kT$$

$$\bar{p} \approx \sqrt{3mkT}$$

$$\bar{\lambda} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{3mkT}}$$

따라서 고전적 근사가 타당한 경우는

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{3mkT}} \quad (7.4.7)$$

- ☞ 분자의 밀도가 충분히 적고
- ☞ 온도가 충분히 높고
- ☞ 분자의 질량이 매우 작지 않을 때
- [보기] 수치적 추정

- ① 상온 1기압하의 He 기체

$$\bar{P} = 760 \text{ mmHg} \approx 10^5 \text{ N/m}^2, \quad T \approx 300 \text{ K} \rightarrow kT \approx 4 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$m = \frac{4}{6 \times 10^{23}} \approx 7 \times 10^{-24} \text{ g} = 7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{\bar{P}}{kT} = \frac{10^5}{4 \times 10^{-21}} \approx 2.5 \times 10^{25} \text{ molecules/m}^3$$

$$\bar{R} \approx 3.4 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\bar{\lambda} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{3mkT}} \approx \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9 \times 10^{-24}} \approx 7.3 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$\bar{R} \gg \bar{\lambda}$$

- ☞ 입자의 구분불가능이 고려된다면 분배함수의 고전적 계산이 타당하다.

- ② 금속내의 자유전자

$$\bar{R} \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad \bar{\lambda} \approx 5 \times 10^{-9} \text{ m}$$

- ☞ 자유전자는 양자역학적으로 다루어져야 한다.

7.5 등분배 정리의 증명

계의 에너지

$$E = E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

- ⊙ 자주 일어나는 상황

(a) $E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, q_f)$

☞ 총에너지가 분할되어 더해지는 경우

☞ E' 는 p_i 를 포함하지 않는다.

(b) $\epsilon_i(p_i) = bp_i^2$ (7.5.3)

☞ ϵ_i 가 p_i 의 자승에 비례하는 경우

♣ a, b를 만족할 때 열평형상태에서 $\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2}kT$

[증명]

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f}$$

(a) 조건으로부터

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{\int e^{-\beta\epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f} \end{aligned}$$

분자 분모의 뒤 항은 소거되어

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta\epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i} \quad (7.5.5)$$

다시 더 간단하게 하면

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right)}{\int e^{-\beta\epsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i \right) \quad (7.5.6)$$

(b) 조건으로부터, $\epsilon_i = bp_i^2$ 이면

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_i^2} dp_i = \beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$$

☞ $y \equiv \beta^{1/2} p_i$

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} dp_i = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$$

두 번째 적분은 β 를 포함하지 않으므로 (7.5.6)은

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2}kT \quad ; \text{ 등분배 정리} \quad (7.5.7)$$

- 등분배정리(equipartition theorem)

1. 에너지의 독립 2차 항에 대해 $\frac{1}{2}kT$ 의 평균에너지가 분배된다.

2. $\Delta E \ll kT$ 에서 성립

3. $kT \leq \Delta E$ 이면 고전적 기술이 성립하지 않는다.

$$\oint e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \sqrt{\frac{\pi}{b\beta}} = (\pi^{-1} b\beta)^{-1/2}$$

$$\oint \ln\left(\int e^{-\beta b p_i^2} dp_i\right) = -\frac{1}{2}[\ln\beta + \ln b - \ln\pi]$$

$$\oint \bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\right)(\ln\beta + \ln b - \ln\pi) = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

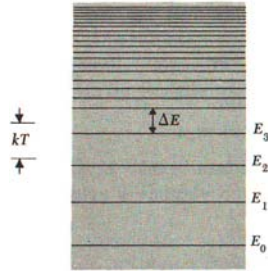


Fig. 7·5·1 Schematic diagram of the energy levels of a system.

7.6 등분배 정리의 응용

기체분자의 평균운동에너지

$$K = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

등분배 정리에 의해

$$\bar{K} = \frac{3}{2}kT \quad (7.6.2)$$

이상기체 1몰의 평균에너지

$$\bar{E} = N_a \left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{3}{2}RT$$

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

Brown 운동

온도 T 의 액체에 잠긴 거시 입자 m 의 질량중심속도의 x -성분

$$\bar{v}_x = 0$$

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \frac{1}{2}kT$$

$$\overline{v_x^2} (= \overline{(\Delta v_x)^2}) = \frac{kT}{m}$$

☞ $m \gg kT$ 이면 $\overline{(\Delta v_x)^2} \approx 0 \rightarrow$ 골프공 정도의 크기의 물체의 브라운운동은 관측되지 않는다.

☞ $m \ll kT$ 이면 $\overline{(\Delta v_x)^2}$ 의 효과는 가시적 \rightarrow 현미경하에서 브라운운동이 가시적

☞ 1905년 Einstein : Brown 운동은 액체입자의 무작위적인 충돌로 기인함으로 설명

조화진동자

T 인 열원과 평형상태에 있는 1차원 조화진동자

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}k_0x^2 \quad (= K + V)$$

$$\bar{K} = \frac{1}{2}kT, \quad \bar{V} = \frac{1}{2}kT$$

$$\bar{E} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

▪ 양자역학적 접근

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

$$\omega = \sqrt{\frac{k_0}{m}}$$

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (7.6.8)$$

$$Z \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega}$$

$$Z = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} (1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots) = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

(7.6.8)에 의해

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right)$$

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) \quad (7.6.12)$$

☞ $\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ 인 경우

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{(1 + \beta\hbar\omega + \dots) - 1} \right] \approx \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] \\ &\approx \hbar\omega \left[\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] \quad \text{by virtue of (7.6.5)} \end{aligned}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (7.6.14)$$

☞ 고전적 결과를 만족

☞ $\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ 인 경우

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega}\right) \approx \frac{1}{2}\hbar\omega \quad ; \text{바닥상태}$$

7.7 고체의 비열

격자 진동(lattice vibration) : 고체 원자의 진동, 평형지점을 중심으로 진동

$$E = \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i q_i^2 \right)$$

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT \cdot 3N_a + \frac{1}{2} kT \cdot 3N_a = 3N_a kT = 3RT$$

몰비열

$$c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R ; \text{Dulong-Petit의 법칙}$$

☞ 충분히 높은 온도(실온 정도의)에서 거의 대부분의 고체는 모두 같은 비열,

$3R$ ($25 \text{ joules mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$)을 만족한다. Table 7.7.1

☞ 낮은 온도에서는 Dulong-Petit의 법칙이 만족되지 않는다.

$$c_V \rightarrow 0 \text{ as } T \rightarrow 0$$

Table 7.7.1 Values* of c_p (joules mole⁻¹ deg⁻¹) for some solids at $T = 298^\circ \text{K}$

Solid	c_p	Solid	c_p
Copper	24.5	Aluminum	24.4
Silver	25.5	Tin (white)	26.4
Lead	26.4	Sulfur (rhombic)	22.4
Zinc	25.4	Carbon (diamond)	6.1

* "American Institute of Physics Handbook," 2d ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, p. 4-48.

Einstein model

☞ 아주 거친 가정 ; 고체내의 모든 원자는 동일한 진동수를 가진다는 아주 거친 가정을 토대로 모든 온도에서 적용되는 비열의 거동

양자역학적 고려

$$E_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k q_i^2, \quad k_i = k \text{로 일정}$$

$$E_{in} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad i \text{와 무관}$$

$$E = \sum_{i=1}^{3N_a} E_i = 3N_a \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$$

$$\bar{E} = 3N_a \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

molar specific heat capacity

$$\begin{aligned} c_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = - \frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \\ &= - \frac{3N_a \hbar \omega}{kT^2} \left[- \frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\text{혹은 } c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (7.7.5)$$

$$\beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{kT} \equiv \frac{\Theta}{T}$$

$$\Theta_E \equiv \frac{\hbar \omega}{k} ; \text{Einstein temperature} \quad (7.7.6)$$

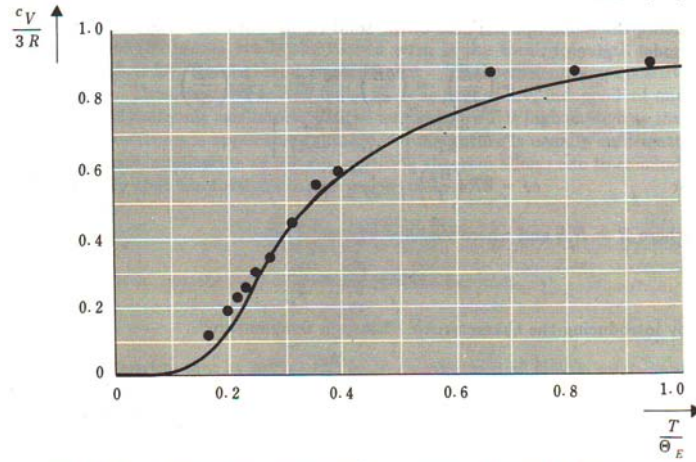


Fig. 7·7·1 Temperature dependence of c_V according to the Einstein model. The points are experimental values of c_V for diamond, the fit to the curve being achieved by choosing $\Theta_E = 1320^\circ\text{K}$ (after A. Einstein, *Ann. Physik*, vol. 22, p. 186 (1907)).

- ⊙ $T \gg \Theta_E$ 이면 $c_V \rightarrow 3R$; 고전적 결과
- ⊙ $T \ll \Theta_E$ 이면 $c_V \rightarrow 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T}$
따라서 $T \rightarrow 0$ 이면 $c_V \rightarrow 0$
☞ 그러나 실제 $T \rightarrow 0$ 이면 $c_V \propto T^3$
- ⊙ Debye model ; 저온에서의 비열
 - 원자들이 개별적으로 진동하지 않음
 - 가능한 진동모드로 많은 원자들이 무리를 지어 진동함
 - 비열은 진동모드의 분포로부터 계산됨
 - c_V 는 $T \rightarrow 0$ 에서 (7.7.8)보다 느리게 감소
- ⊙ Einstein temperature(아인슈타인 온도)
 - Θ_E 가 작을수록 $3R$ 에 빠르게 접근
 - $\omega = \sqrt{\frac{k_0}{m}}$ 가 작을수록(k_0 가 작을수록 m 이 클수록) $3R$ 에 빠르게 접근
 - Diamond ; 큰 값의 Θ_E , 상온에서 비열은 $3R$ 과 현격하게 차이가 남
 - 보통의 고체 ; $\Theta_E \approx 300\text{K}$ and $\omega/2\pi \approx k\Theta_E/(2\pi\hbar) \sim 6 \times 10^{12}\text{cycles/sec}$; 적외선 영역

7.8 자화의 일반적 계산

상자성(paramagnetism)

N ; 상호작용하지 않는 원자 수

T ; 계의 온도

\vec{H} ; 외부 자기장(z 방향)

자기 퍼텐셜에너지

$$\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

☞ $\vec{\mu}$; 원자의 자기모멘트

$$\vec{\mu} = g\mu_0\vec{J}$$

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc} ; \text{Bohr magneton}$$

g ; anomalous magnetic moment, Lande g-factor (전자=2)

\vec{J} ; 전자의 각운동량

$$\epsilon = -g\mu_0 J_z H$$

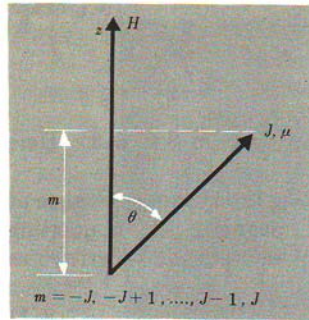


Fig. 7.8.1 Relative orientation of the angular momentum J with respect to H .

■ 양자역학

전자의 총 각운동량

$$J_z = m, \quad m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J$$

☞ J ; 전자의 총 각운동량 ($\vec{J}^2 | \psi \rangle = \hbar^2 J(J+1) | \psi \rangle$)

$$\epsilon_m = -g\mu_0 m H$$

$$P_m \propto e^{-\beta \epsilon_m} = e^{\beta g \mu_0 H m}$$

☞ P_m ; $J_z = m$ 일 확률

자기모멘트의 z -성분

$$\mu_z = g\mu_0 m$$

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m} (g\mu_0 m)}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m}} \quad (7.8.6)$$

$$\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m} (g\mu_0 m) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_a}{\partial H}$$

where $Z_a \equiv \sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_0 H m}$; 원자의 분배함수 (7.8.7)

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_a} \frac{\partial Z_a}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H} \quad (7.8.8)$$

Z_a 의 계산. 약어(abbreviation)를 도입한다.

$$\eta \equiv \beta g \mu_0 H = \frac{g\mu_0 H}{kT} \quad (7.8.9)$$

$$\begin{aligned}
Z_a &= \sum_{m=-J}^J e^{\eta m} = e^{-\eta J} + e^{-\eta(J-1)} + \dots + e^{\eta J} \\
&= e^{-\eta J} (1 + \dots + e^{2\eta J}) \\
S_{2J} &= 1 + \dots + e^{2\eta J} = \frac{e^{(2J+1)\eta} - 1}{e^\eta - 1} \\
Z_a &= \frac{e^{-\eta J} - e^{\eta(J+1)}}{1 - e^\eta} = \frac{e^{-\eta(J+\frac{1}{2})} - e^{\eta(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{1}{2}\eta} - e^{\frac{1}{2}\eta}} = \frac{\sinh(J+\frac{1}{2})\eta}{\sinh\frac{1}{2}\eta} \quad (7.8.10)
\end{aligned}$$

$$\textcircled{E} \sinh y \equiv \frac{e^y - e^{-y}}{2}$$

$$\ln Z_a = \ln \sinh(J+\frac{1}{2})\eta - \ln \sinh\frac{1}{2}\eta$$

$$\begin{aligned}
\bar{\mu}_z &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H} = g\mu_0 \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \eta} \\
&= g\mu_0 \left[\frac{(J+\frac{1}{2}) \cosh(J+\frac{1}{2})\eta}{\sinh(J+\frac{1}{2})\eta} - \frac{\frac{1}{2} \cosh\frac{1}{2}\eta}{\sinh\frac{1}{2}\eta} \right]
\end{aligned}$$

$$\bar{\mu}_z = g\mu_0 J B_J(\eta)$$

$$B_J(\eta) \equiv \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \eta \right]$$

$$\textcircled{E} \coth y \equiv \frac{\cosh y}{\sinh y} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}$$

for $y \gg 1$, $e^{-y} \ll e^y$ and $\coth y = 1$

for $y \ll 1$ e^y 와 e^{-y} 를 power series로 전개하고 2차 이상을 무시하면

$$\begin{aligned}
\coth y &= \frac{1 + \frac{1}{2}y^2 + \dots}{y + (1/6)y^3 + \dots} \\
&= \left(1 + \frac{1}{2}y^2 \right) \left[\frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{6}y^2 \right)^{-1} \right] \\
&= \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{2}y^2 \right) \left(1 - \frac{1}{6}y^2 \right) \\
&= \frac{1}{y} \left(1 + \frac{1}{3}y^2 \right)
\end{aligned}$$

$$\coth y = \frac{1}{y} + \frac{1}{3}y$$

$$\text{for } \eta \gg 1, \quad B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (7.8.18)$$

for $\eta \ll 1$

$$\begin{aligned}
B_J(\eta) &= \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\frac{1}{(J+\frac{1}{2})\eta} + \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\eta} + \frac{\eta}{6} \right] \right\} \\
&= \frac{1}{J} \left\{ \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \eta - \frac{1}{12} \eta \right\} \\
&= \frac{\eta}{3J} \left\{ J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right\}
\end{aligned}$$

$$\text{for } \eta \ll 1, \quad B_J(\eta) = \frac{(J+1)}{3} \eta \quad (7.8.19)$$

$$\bar{\mu}_z = g\mu_0 J B_J(\eta) = \frac{1}{3} g\mu_0 J(J+1) \frac{g\mu_0}{kT} H$$

N_0 : 단위 부피당의 원자 수

\overline{M}_z : 단위 부피당의 평균 자기모멘트

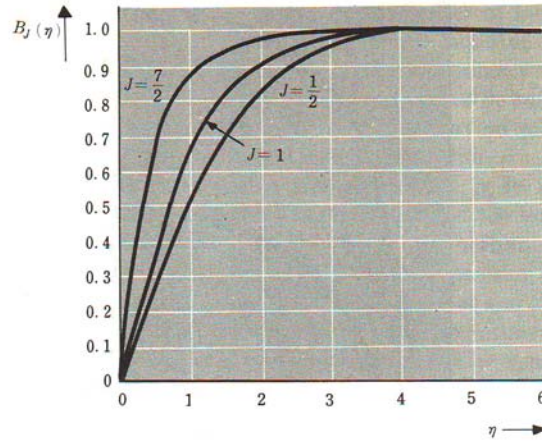


Fig. 7·8·2 Dependence of the Brillouin function $B_J(\eta)$ on its argument η for various values of J .

$$\overline{M}_z = N_0 \overline{\mu}_0 = N_0 g \mu_0 J B_J(\eta) \quad (7.8.20)$$

☞ If $\eta \ll 1$ $\overline{M}_z \propto \eta \propto H/T$

for $g\mu_0 H/kT \ll 1$

$$\overline{M}_z = \chi H \quad (7.8.21)$$

$$\chi = N_0 \frac{g^2 \mu_0^2 J(J+1)}{3kT} \quad ; \text{ susceptibility(감수율)} \quad (7.8.22)$$

☞ for $g\mu_0 H/kT \ll 1$ $\chi \propto T^{-1}$; Curie의 법칙, 상대적인 온도가 높으면 자기 감수율은 온도에 반비례한다.

☞ when $g\mu_0 H/kT \gg 1$ $\overline{M}_z \rightarrow N_0 g \mu_0 J$ (7.8.23)

⇒ 포화자화(magnetic saturation)

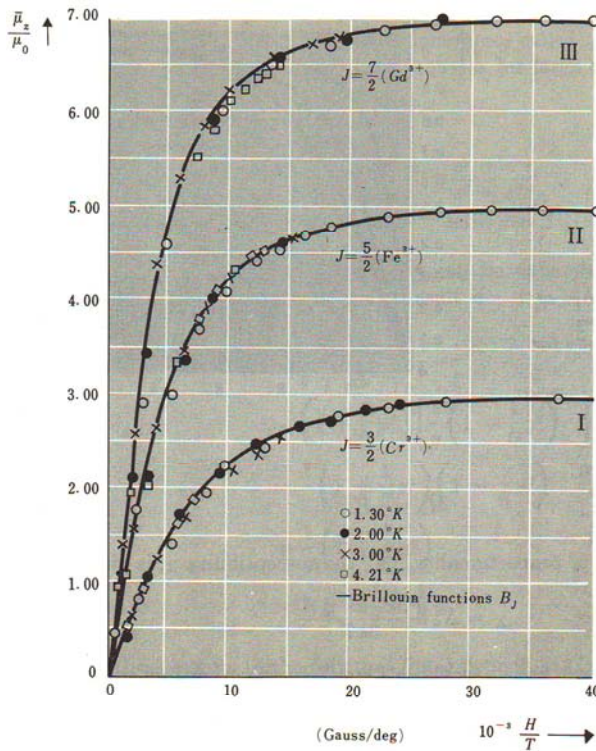


Fig. 7.8.3 Plots of the mean magnetic moment $\bar{\mu}_z$ of an ion (in units of the Bohr magneton μ_0) as a function of H/T . The solid curves are Brillouin functions. The experimental points are those for (I) potassium chromium alum, (II) iron ammonium alum, and (III) gadolinium sulfate octahydrate. In all cases, $J = S$, the total electron spin of the ion, and $g = 2$. Note that at 1.3°K a field of 50,000 gauss is sufficient to produce more than 99.5 percent magnetic saturation (after W. E. Henry, Phys. Rev. vol. 88, p. 561 (1952)).

Kinetic Theory of Dilute Cases in Equilibrium

7.9 맥스웰 속도분포

$$\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \epsilon^{int}$$

☞ $\frac{\vec{p}^2}{2m}$; 질량중심의 운동에너지

☞ ϵ^{int} ; 다원자 분자의 진동, 회전 등에 의한 에너지, 양자역학적으로 취급되어야 함

⊙ 병진자유도 ; 기체가 희박하고 온도가 너무 낮지 않으면 고전적 취급으로 탁월한 근사

⊙ 내부자유도 ; 보통 양자역학적 취급이 필요하다.

$$\epsilon_s^{(int)}, \quad s; \text{ quantum number}$$

$P_s(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p$; 위치 $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$, 운동량 $\vec{p} \sim \vec{p} + d\vec{p}$ 일 확률

$$P_s(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p \propto e^{-\beta[p^2/2m + \epsilon_s^{(int)}]} d^3r d^3p$$

$$\propto e^{-\beta p^2/2m} e^{-\beta \epsilon_s^{(int)}} d^3r d^3p$$

☞ $\epsilon^{(int)}$ 는 \vec{r} 및 \vec{p} 와 무관한 수이므로 $e^{-\beta \epsilon^{(int)}}$ 는 $P_s d^3r d^3p$ 의 계수

$$P_s(\vec{r}, \vec{p}) d^3r d^3p \propto e^{-\beta p^2/2m} d^3r d^3p$$

속도의 분포

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$$

$f(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v}$; $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$, $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 의 평균 분자 수

$$P_s d^3\vec{r} d^3\vec{p} \propto e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2} d^3\vec{r} m^3 d^3\vec{v} \propto e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3\vec{r} d^3\vec{v}$$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = C e^{-\beta(mv^2/2)} d^3\vec{r} d^3\vec{v} \quad (7.9.5)$$

▪ 규격화 조건

$$\int_{(\vec{r})} \int_{(\vec{v})} f(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = N$$

$$C \int_{(\vec{r})} \int_{(\vec{v})} e^{-\beta(mv^2/2)} d^3\vec{r} d^3\vec{v} = N$$

f 는 위치에 의존하지 않으므로

$$CV \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \right)^3 = CV \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = N$$

$$\Leftrightarrow C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}, \quad n \equiv \frac{N}{V}$$

따라서

$$f(\vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} d^3\vec{r} d^3\vec{v} \quad (7.9.9)$$

$$\text{혹은 } f(\vec{v}) d^2\vec{r} d^3\vec{v} = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d^3\vec{r} d^3\vec{v} \quad (7.9.10)$$

☞ 열평형에서 이상기체의 맥스웰 속도분포

☞ 열평형에 있는 희박한 기체의 맥스웰 속도분포

$$f(\vec{v}) = f(v) \quad \text{where} \quad v = |\vec{v}|$$

대칭성에 의해 명백히

$f(\vec{v}) d^3\vec{v}$; 질량중심 속도가 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 을 갖는 단위부피당의 평균 분자수

7.10 기타 속도 분포와 평균값

속도성분의 분포

$g(v_x) dv_x$; $v_x \sim v_x + dv_x$ 의 속도성분을 갖는 단위 부피당의 입자수

$$g(v_x) dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(\vec{v}) d^3\vec{v}$$

$$g(v_x) dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-(m/2kT)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(m/2kT)v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(m/2kT)v_z^2} dv_z$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \left(\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \right)^2$$

$$\text{혹은 } g(v_x) dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (7.10.3)$$

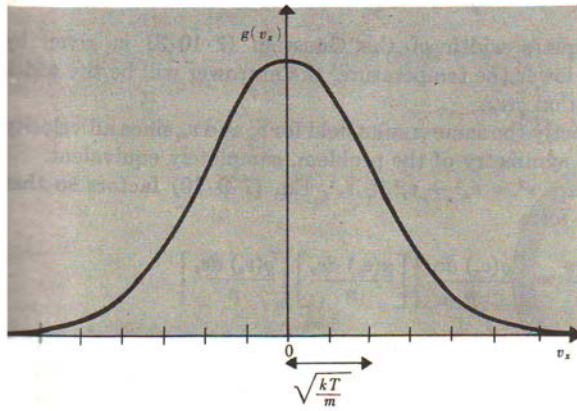


Fig. 7-10-1 Maxwellian distribution of a molecular velocity component.

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = n$$

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x g(v_x) = 0$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$\frac{f(\vec{v}) d^3 \vec{v}}{n} = \left[\frac{g(v_x) dv_x}{n} \right] \left[\frac{g(v_y) dv_y}{n} \right] \left[\frac{g(v_z) dv_z}{n} \right]$$

속력분포

$F(v)dv$; $v \sim v + dv$ 사이의 속력을 갖는 단위부피당의 입자수

$$F(v)dv = \int_{\theta, \phi} f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = 4\pi f(v) v^2 dv$$

$$F(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad ; \text{속력분포함수} \quad (7.10.10)$$

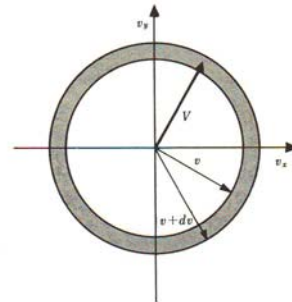


Fig. 7-10-2 Representation (in two dimensions) of the shell in velocity space containing all molecules with velocity v such that $v < |\vec{v}| < v + dv$.

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = n$$

평균값

- 평균속력 ; $\bar{v} = \frac{1}{n} \int \int \int f(\vec{v}) v d^3 \vec{v}$

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v) v dv \\ \bar{v} &= \frac{1}{n} \int_0^{\infty} f(v) v \cdot 4\pi v^2 dv = \frac{4\pi}{n} \int_0^{\infty} f(v) v^3 dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^3 dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \\ \text{즉 } \bar{v} &= \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \quad (7.10.14) \end{aligned}$$

▪ 평균 속력자승

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{1}{n} \int f(v) v^2 d^3\vec{v} = \frac{4\pi}{n} \int_0^{\infty} f(v) v^4 dv \\ \overline{v^2} &= (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = 3 \frac{kT}{m} \\ v_{rms} &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned}$$

▪ 최빈속력 ; \tilde{v} : $F(v)$ 가 최대인 v 값

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dv} &\propto \frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2kT}) = 0 \\ \tilde{v} &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow v_{rms} : \bar{v} : \tilde{v} = \sqrt{3} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{2} = 1.224 : 1.128 : 1$$

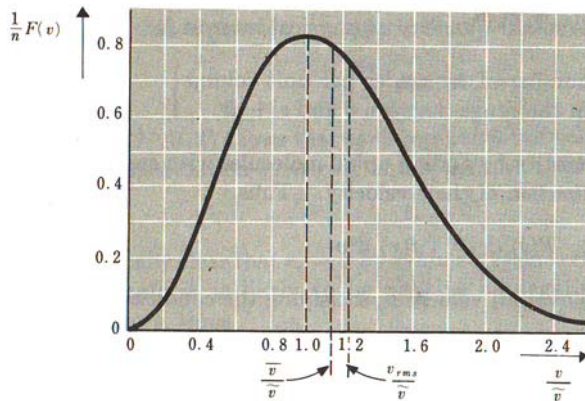


Fig. 7-10-3 Maxwellian distribution of molecular speeds. The speed v is expressed in terms of the speed $\bar{v} = (2kT/m)^{1/2}$ where F is maximum.

7.11 표면에 부딪치는 분자 수

- ☞ 운동론(kinetic theory)
- ☞ 용기의 벽면의 단위면적을 단위시간당 부딪치는 분자 수
- ☞ 용기의 벽면에 난 아주 작은 구멍을 통하여 쏟아져 나오는 단위 시간당의 분자 수

거친 계산

아주 단순화된 근사적 관점

$$\left(\frac{n}{6} \right) (A \bar{v} dt)$$

☞ dt 시간 동안 A 면에 부딪치는 분자수

$$\Phi_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v}$$

☞ total flux

☞ 올바른 계산에 의하면 계수는 $\frac{1}{4}$

$$\Phi_0 \propto n \bar{v}$$

(7.11.2)과 균등분배원리로부터

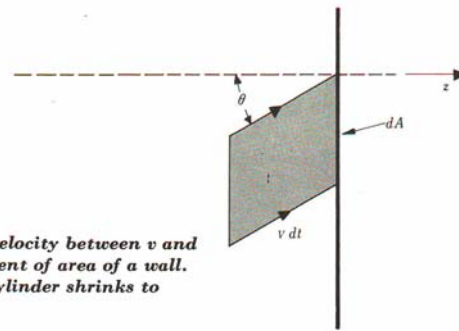
$$\bar{p} = nkT \quad \text{or} \quad n = \frac{\bar{p}}{kT}$$

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\bar{v} \propto \bar{v}_{\text{rms}} \propto \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (7.11.4)$$

$$\Phi_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}} \quad (7.11.5)$$

정확한 계산



면에 수직이면서 밖으로 나가는 방향을 z 축으로 취하면

$\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$; $\theta \sim \theta + d\theta$, $\phi \sim \phi + d\phi$ 영역의 분자에 대하여

$$dA v dt \cos\theta$$

☞ 원통의 부피 \rightarrow 이 원통에서 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 내의 속도를 갖는 분자는 dt 시간 동안 \vec{v} 의 속도로 용기의 벽면을 친다.

$$f(\vec{v}) d^3\vec{v}$$

☞ $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 속도영역을 갖는 단위부피당의 분자수

$\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 속도영역을 가지면서 dt 동안 A 면을 치는 분자수는

$$[f(\vec{v}) d^3\vec{v}] [dA v dt \cos\theta]$$

$\Phi(\vec{v}) d^3\vec{v}$; 용기의 단위면적을 단위시간 동안 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 의 속도영역을 가지고 치는 분자수

$$\Phi(\vec{v}) d^3\vec{v} = d^3\vec{v} f(\vec{v}) v \cos\theta$$

Φ_0 ; 용기의 단위면적을 단위시간당 부딪치는 총 분자 수

$$\Phi_0 = \int_{v_z > 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v \cos\theta \quad (7.11.9)$$

☞ 평형상태에서 $f(\vec{v}) = f(v)$

$$d^3\vec{v} = v^2 dv (\sin\theta d\theta d\phi)$$

$\sin\theta d\theta d\phi = d\Omega$: 입체각 요소

$$\Phi_0 = \int_{v_z > 0} v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi f(v) v \cos\theta = \int_0^\infty f(v) v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\Phi_0 = \pi \int_0^\infty f(v) v^3 dv$$

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int d^3\vec{v} f(v) v = \frac{1}{n} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi) f(v) v$$

혹은
$$\bar{v} = \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty f(v) v^3 dv \quad (7.11.11)$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (7.11.12)$$

평균속력은 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$ 이므로

$$\Phi_0 = \frac{\bar{p}}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (7.11.13)$$

7.12 분출(Effusion)

▪ Effusion

- ☞ 용기 벽의 작은 구멍을 통하여 분자가 세어 나오는 과정
- ☞ 구멍이 충분히 작아 용기내의 평형의 교란이 무시할 정도
- ☞ 구멍을 통하여 세어 나오는 분자수는 구멍이 막힌 상태에서 구멍 면에 부딪치는 분자 수와 같다.

⊙ 세어 나오는 분자가 용기내의 분자에 영향을 미치지 않을 구멍의 크기는 얼마?

$D \ll l$; effusion의 조건

D ; 구멍의 지름

l ; 평균자유행로(mean free path)

▪ Hydrodynamic flow(수류동역학적 흐름)

- ☞ $D \gg l$ 이면 세어 나오는 분자는 용기 내에 남아 있는 분자에 영향을 주게 되어 구멍 가까이에 분자들에게 구멍을 향하는 알짜 힘을 받게 한다.
- ☞ effusion 하지 않고 hydrodynamic flow한다.

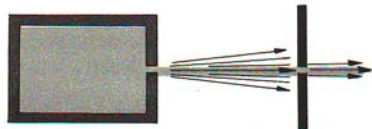


Fig. 7.12.1 Formation of a molecular beam by effusing molecules.

▪ Molecular beam(분자살)

- ☞ effusion에 의해 구멍을 통해 나오는 정렬되어 잘 정의된 분자의 흐름
- ☞ 특정 방향 ; $\theta \approx 0$ and $d\Omega$

$$A\Phi(\vec{v})d^3\vec{v} \propto A[f(v)v \cos\theta](v^2 dv d\Omega) \quad (7.12.1)$$

$$\propto f(v)v^3 dv d\Omega \propto e^{-mv^2/2kT} v^3 dv d\Omega$$

Maxwell 속도분포의 증명 실험

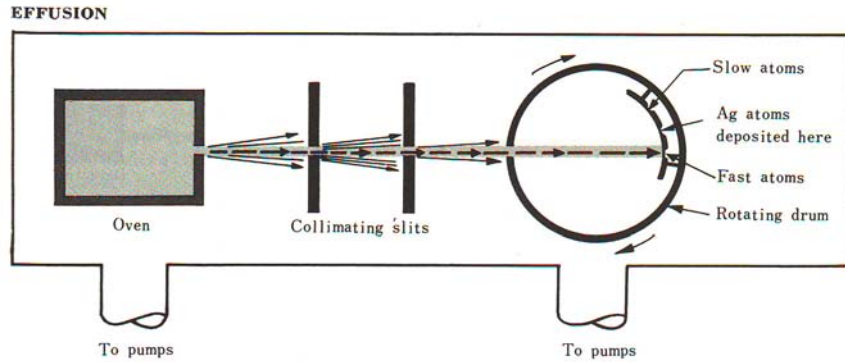


Fig. 7·12·2 A molecular-beam apparatus for studying the velocity distribution of silver (Ag) atoms. The Ag atoms stick to the drum surface upon impact.

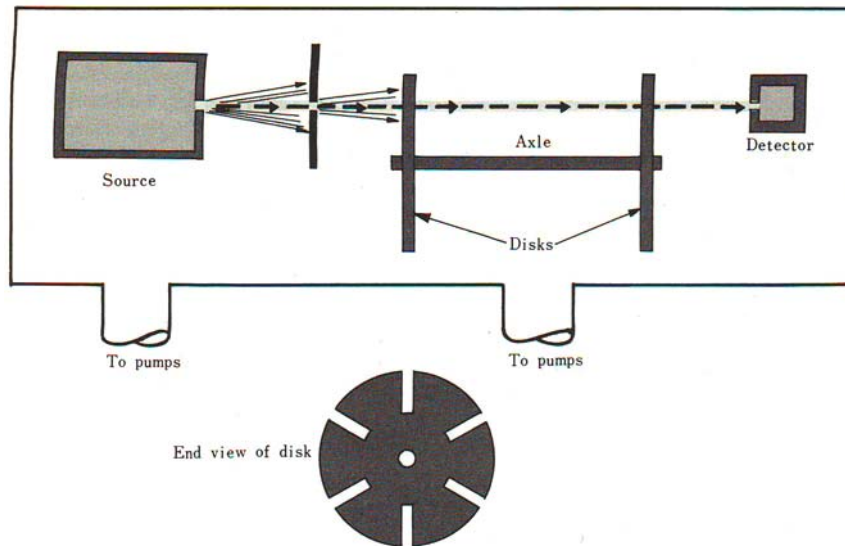


Fig. 7·12·3 Arrangement for studying the molecular velocity distribution by a velocity selector. (A more effective velocity selector results if more than two similar disks are mounted on the same axle.)

☞ 광속 측정 실험의 Fizeau의 바퀴와 같은 원리
작은 구멍이 있는 칸막이로 나누어진 용기 내의 분자

$$\Phi_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}} \quad (7.11.5)$$

- ☞ 가벼운 분자는 무거운 분자보다 더 빨리 분출한다.
- ☞ 동위원소의 분리에 이용된다.

EFFUSION

Fig. 7·12·4 A container divided into two parts by a partition containing a small hole. The gas in the two parts is at different temperatures and pressures.



T_1, T_2 에 서 평형을 이룰 때

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2 \quad (7.12.2)$$

(7.11.5)에 의해

$$\frac{\bar{p}_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{\bar{p}_2}{\sqrt{T_2}} \quad (7.12.3)$$

☞ 높은 온도 부분의 압력이 높다.

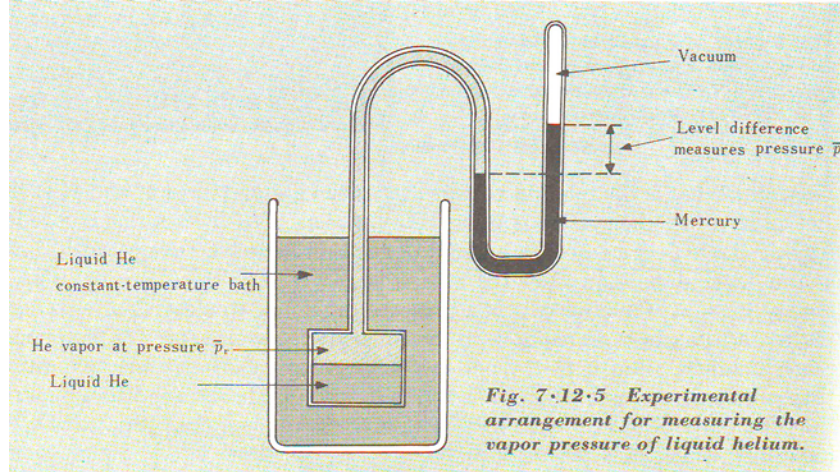


Fig. 7.12.5 Experimental arrangement for measuring the vapor pressure of liquid helium.

- He의 증기압

$$\frac{\bar{p}_v}{\sqrt{0.5}} = \frac{\bar{p}}{\sqrt{300}}$$

$$\frac{\bar{p}_v}{\bar{p}} = \frac{1}{\sqrt{600}} \approx \frac{1}{25}$$

7.13 압력과 운동량 수송

- 대략적인 계산

$$\bar{p} = \frac{1}{A} (2m\bar{v}) \left(\frac{1}{6} n\bar{v}A \right) = \frac{1}{3} nm\bar{v}^2$$

- 정확한 계산

$$\bar{F} = G^{(+)} - G^{(-)}$$

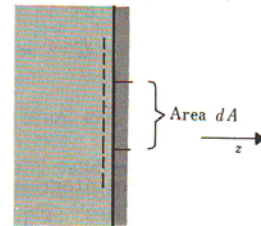


Fig. 7.13.1 An element of area dA of the container wall and a surface of area dA lying inside the gas just in front of the wall.

$$G^{(+)} = \int_{v_z > 0} f(\vec{v}) d^3\vec{v} \cdot dA v \cos\theta \cdot (m\vec{v})$$

혹은 $G^{(+)} = dA \int_{v_z > 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) \cdot v_z \cdot (m\vec{v}) \quad (7.13.3)$

$$G^{(-)} = dA \int_{v_z < 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) \cdot v_z \cdot (m\vec{v}) \quad (7.13.4)$$

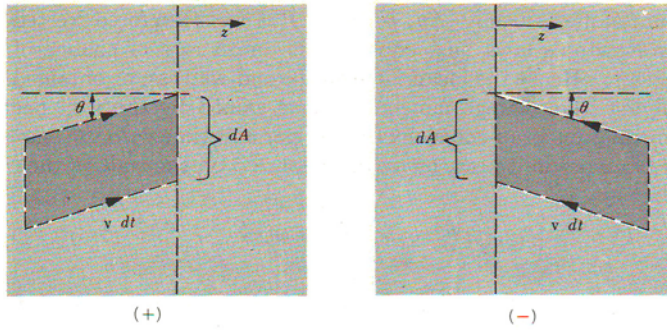


Fig. 7·13·2 Molecules crossing a surface dA in a gas from left to right (+) and from right to left (-). (Note that the height of the cylinders shrinks to zero as $dt \rightarrow 0$.)

$$\begin{aligned} \bar{F} &= G^{(+)} - G^{(-)} = dA \int_{v_z > 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) + dA \int_{v_z < 0} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) \\ \bar{F} &= dA \int d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) \end{aligned} \quad (7.13.5)$$

기체가 평형상태이면

$$\bar{F}_x = dA m \int d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z v_x = 0$$

평균 수직력은 사라지지 않고

$$\bar{p} = \frac{\bar{F}_z}{dA} = \int d^3\vec{v} f(\vec{v}) m v_z^2$$

혹은 $\bar{p} = nm \bar{v}_z^2$

$$\bar{v}_z^2 \equiv \frac{1}{n} \int d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2$$

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_z^2$$

$$\bar{p} = \frac{1}{3} nm \bar{v}^2$$

$$\bar{p} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{2}{3} n \bar{K}$$

균등분배원리를 적용하여

$$\bar{p} = nkT \quad (7.13.10)$$

☞ 고전적 이상기체의 상태방정식