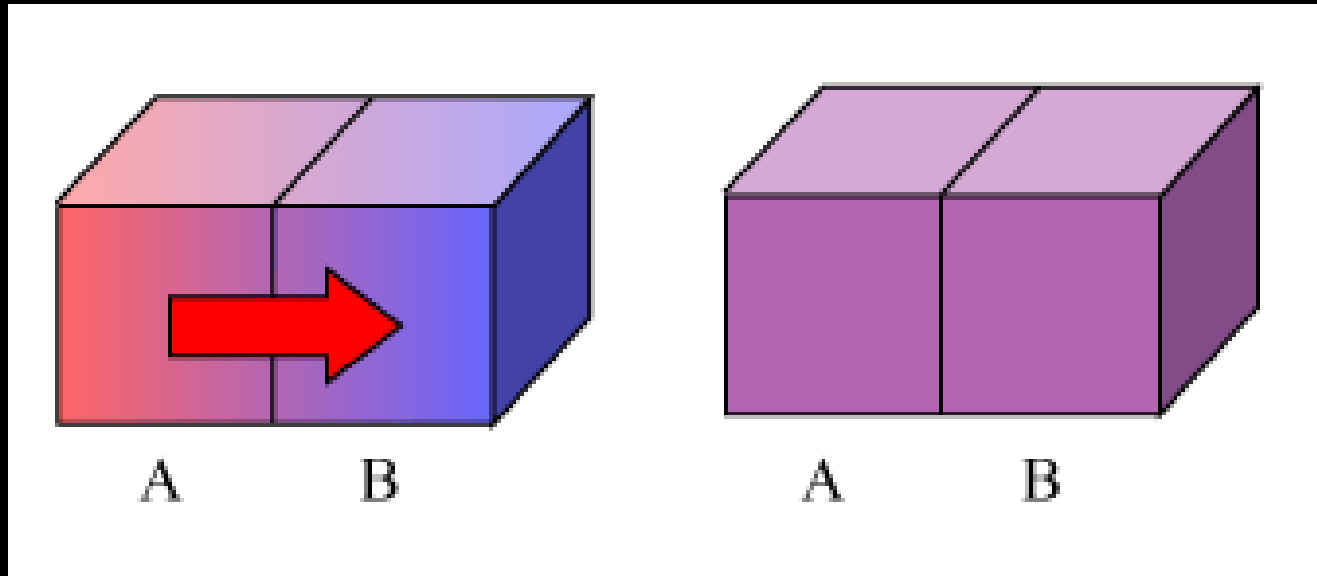


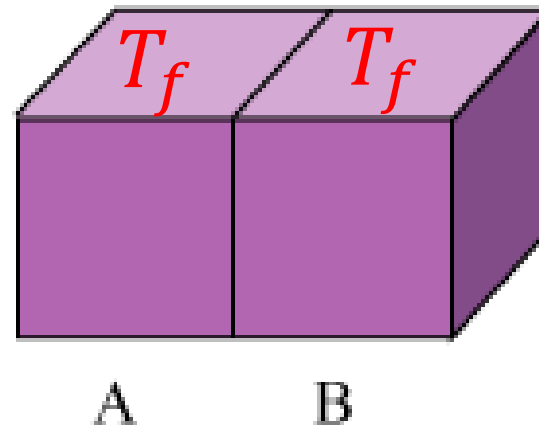
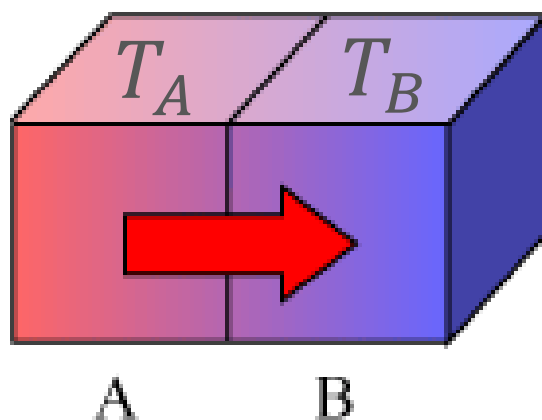
제3강

온도와 볼츠만 인자

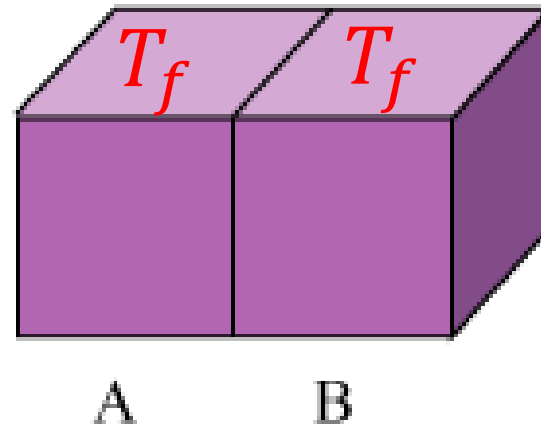
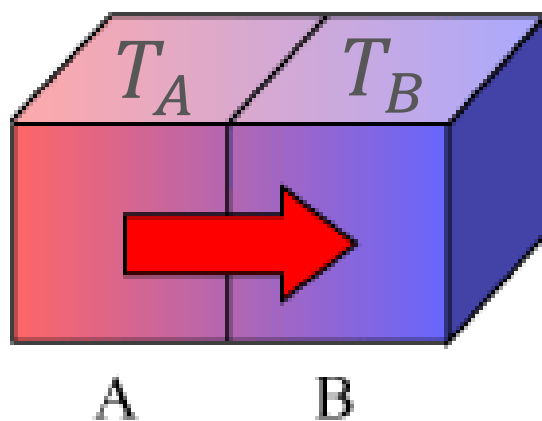
온도에 대해서 다시 알아보시다.



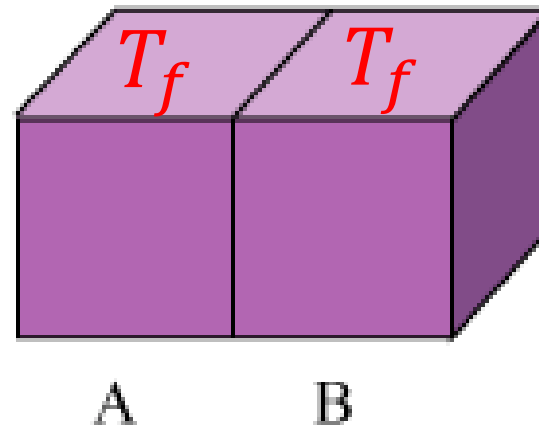
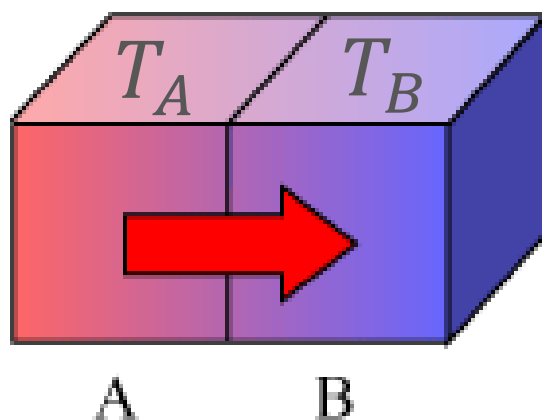
두개의 시스템이 열 접촉 thermal contact 상태에 놓여 있다고 합시다.



우리의 일상적 경험에 의하면, 열의 이동에 의해
온도가 일정한 어떤 평형상태에 도달하게 될 것입니다.



이러한 상태를 열평형 thermal equilibrium 이라고 하고,
열평형에 이르는 과정을 열화 thermalization 라고 합니다.



그렇다면 이렇게 온도가 같아져야 하는 이유는 무엇일까요?
왜 위 과정의 역과정은 일어나지 않을까요?
온도는 대체 어떻게 정의할 수 있을까요?

우리는 이 질문들에 대해서 설명을 할 것입니다.
여기에는 우리가 앞에서 다룬 **확률**론적 설명이 필요합니다.

열역학에서는 이러한 **열평형의 개념이 잘 작동된다는 것**을
하나의 **공리**로서 가정할 필요가 있습니다.

열역학 제0법칙

시스템 A가 시스템 B 및 시스템 C와 각각 열평형 상태에 있으면
시스템 B와 시스템 C는 열평형 상태에 있다.

열역학 제0법칙

시스템 A가 시스템 B 및 시스템 C와 각각 열평형 상태에 있으면
시스템 B와 시스템 C는 열평형 상태에 있다.

시스템 C를 온도계thermometer라 하면,
온도계가 잘 작동한다.



온도를 측정하는 방법에 대해서 생각해봅시다.
역사적으로 다양한 시도들이 온도를 측정하기 위해 도입되었습니다.



다니엘 가브리엘 파렌하이트



안데르스 셀시우스



셀시우스는 물의 끓는점과 어는점을 100등분한
온도의 체계를 도입하였습니다.



문제는 이러한 경험적 측도들은 물리적 조건들에 민감하게 의존한다는 것입니다.



온도에 대한 절대적인 기준을 부여할 수 있을까요?

온도에 대한 근본적인 정의를 위해
미시상태microstates와 거시상태macrostates라는 두 개념을
도입합시다.

온도에 대한 근본적인 정의를 위해
미시상태microstates와 거시상태macrostates라는 두 개념을
도입합시다.

거시상태는 미시상태가 아주 많은 것으로 기술할 수 있으며,
실제로 측정하는 것은 거시상태의 성질입니다.
그렇다면, 발견할 가능성이 가장 높은 거시상태는
그에 대응하는 미시상태의 경우의 수가 가장 많은 경우가 됩니다.

$$\Omega(E)$$

전체 에너지가 E 인 시스템의 경우의 수

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

전체 에너지가 $E = E_1 + E_2$ 인 시스템의 경우의 수

$$\frac{d\Omega(E)}{dE_1} = 0$$

에너지가 보존된다면 $dE_1 = -dE_2$ 가 됩니다.
이 때, 경우의 수가 가장 많다는 것은
위의 조건을 만족한다는 뜻입니다.

$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

따라서 열평형 상태에서 위의 관계를 만족해야 합니다.

$$\frac{1}{kT} \equiv \frac{d \ln \Omega}{dE}$$

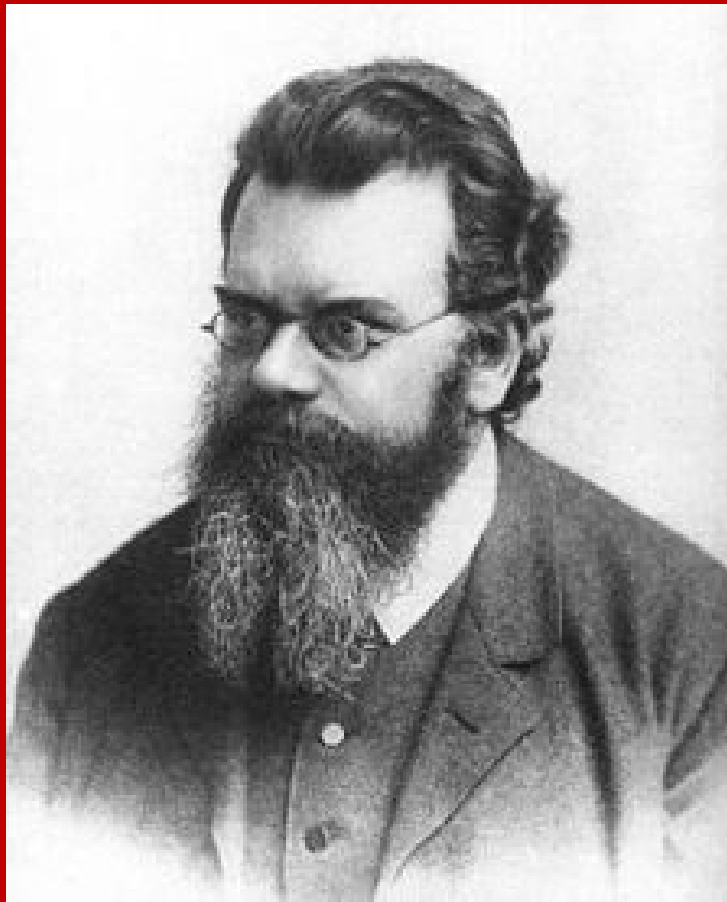
따라서 온도를 위와 같이 정의할 수 있습니다.
여기에서 $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 으로 볼츠만 상수라고 부릅니다.
이 상수는 우리가 가지고 있는 일상적 온도의 개념과
위 정의를 일치하게 만들기 위해 도입된 상수입니다.

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dE}$$

또는 볼츠만 상수를 우변으로 옮겨서 위와 같이 정의할 수 있습니다.

$$S \equiv k \ln \Omega$$

여기에서 S 는 위와 같이 정의됩니다.
이것을 볼츠만 엔트로피 Boltzmann entropy 라고 부릅니다.



루트비히 에두아르트 볼츠만

$$S \equiv k \ln \Omega$$

이러한 엔트로피 또는 경우의 수에 대한 논의가
어떤 결과를 주는지 확장해 봅시다.

먼저 우리는 통계적 해석을 위해
어떤 종류의 표본을 도입할 필요가 있습니다.
이렇게 수 많은 표본들에 대해
우리가 일치하는 측정 결과를 얻게 된다면
우리의 이론적 설명이 성공하는 것이 됩니다.

그런데 우리가 비교하거나 측정하는 표본들의 기준이 서로 다르면
통계적 비교가 의미를 잃게 됩니다.



이렇게 특정 조건을 만족하는 표본들을
앙상블ensemble이라고 합니다.

작은 바른틀 앙상블
microcanonical ensemble

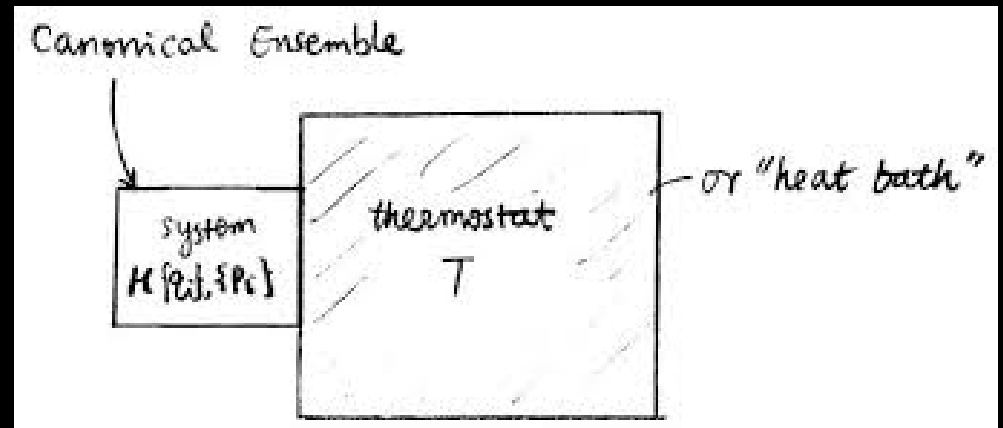
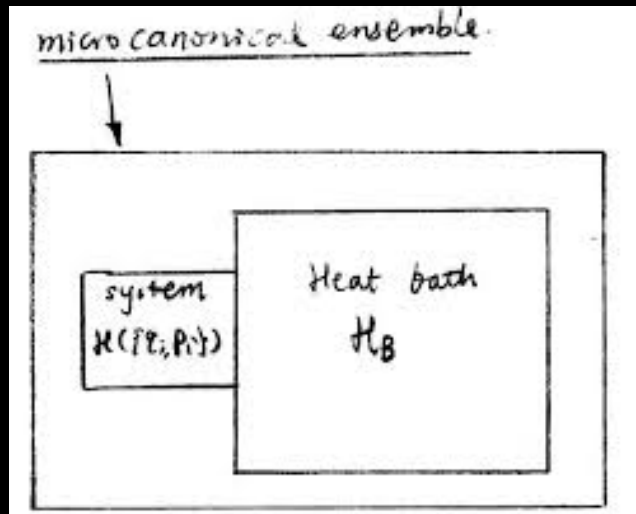
주어진 에너지 및 입자의 수가 보존되는 시스템의 모임

바른틀 앙상블
canonical ensemble

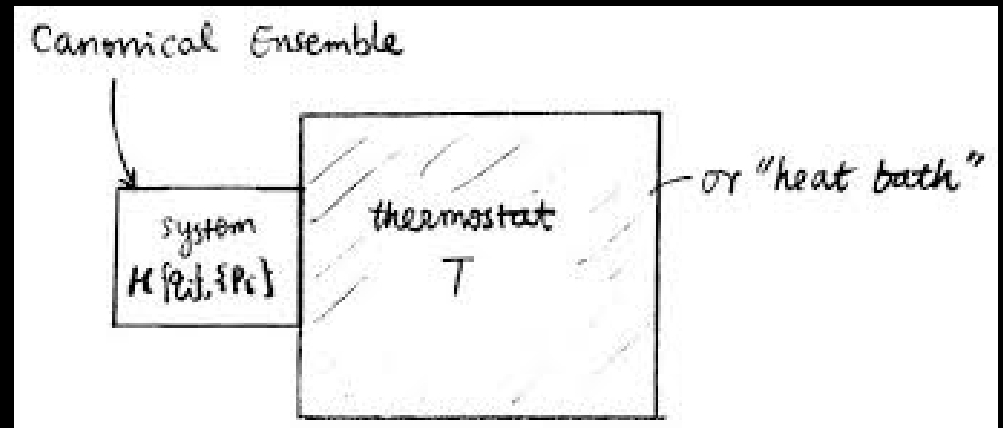
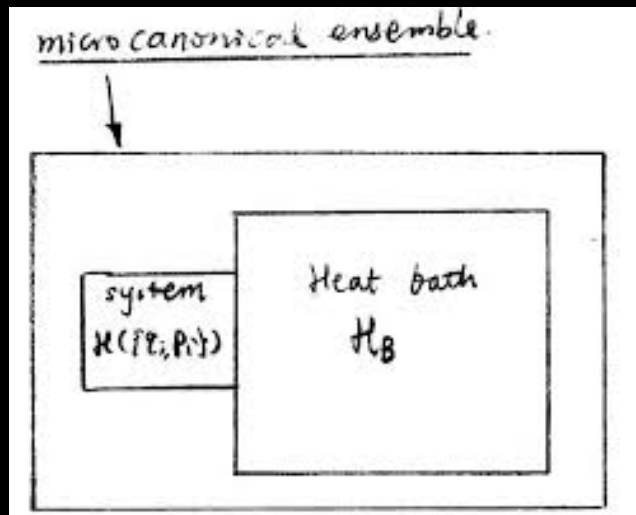
주어진 입자의 수가 보존되며
에너지의 기댓값이 일정한 시스템의 모임

큰 바른틀 앙상블
grand canonical ensemble

에너지 및 입자의 수의 기댓값이 일정한 시스템의 모임



작은 바른틀 앙상블과 바른틀 앙상블 사이의 차이는 후자의 경우에 에너지 자체는 변할 수 있다는 것입니다. 그러나 **열 저장체**reservoir과의 접촉에 의해, 에너지의 기댓값이 변하지 않는다는 것입니다.



이것은 시스템 전체를 보는 것이 아니라,
열원과 접촉해 있는 일부분만을 보는 것입니다.
이것은 일종의 **구속조건**이라고 할 수 있습니다.

$$p(\epsilon) \propto \Omega(E - \epsilon)$$

이제 이러한 가정 하에서
시스템이 열원으로부터 에너지 ϵ 만큼을 가져올
확률에 대해 생각해봅시다.

$$\ln \Omega(E - \epsilon) \cong \ln \Omega(E) - \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} \epsilon$$

테일러 전개를 통해 다음과 같이 전개할 수 있습니다.

$$\Omega(E - \epsilon) \cong \Omega(E) e^{-\epsilon/kT}$$

앞에서 구한 온도의 정의를 적용하면,
위의 식을 얻을 수 있습니다.

$$p(\epsilon) \propto e^{-\epsilon/kT}$$

따라서 시스템이 열원으로부터 에너지 ϵ 만큼을 가져올 확률은
볼츠만 인자 Boltzmann factor에 비례해야 합니다.

$$p(\epsilon_i) = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

이제 규격화된 확률은 모든 가능한 에너지에 대한 합으로 나누어 줌으로서 얻을 수 있습니다.

$$p(\epsilon_i) = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

이 식의 분모를 분배함수 partition function라고 합니다.

$$p(\epsilon_i) = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

앞으로 우리는 이 분배함수를 사용해서
열역학적 양들을 계산하는 방법을 배우게 될 것입니다.

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor



분배 함수 $Z = \sum p_j = e^{-F/kT}$
partition function

큰 그림: 통계역학에서 열역학으로

엔트로피 최대 원리 + 구속조건
constraints/ensembles



볼츠만 인자 $p_j \propto e^{-E_j/kT}$
Boltzmann factor



분배 함수 $Z = \sum p_j = e^{-F/kT}$
partition function

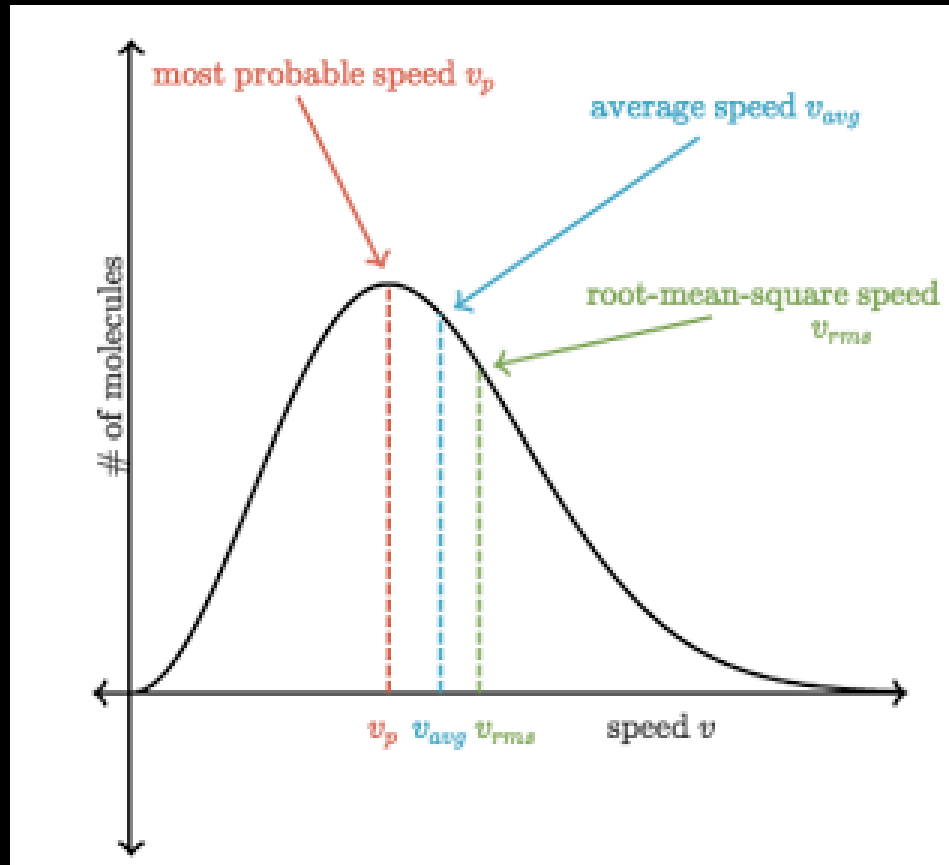


에너지 함수 $F = E - ST$
energy function

볼츠만 인자에 대한 가장 간단한 적용으로서
이른바 맥스웰-볼츠만 분포라고 하는
기체 입자의 분포에 대해 알아봅시다.

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

에너지가 속도의 제곱에 비례한다면,
맥스웰-볼츠만 Maxwell-Boltzmann 분포를 얻습니다.



에너지가 속도의 제곱에 비례한다면,
맥스웰-볼츠만 Maxwell-Boltzmann 분포를 얻습니다.

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

이 분포를 규격화해서 적분하면
속도와 그 제곱의 기댓값을 얻을 수 있습니다.

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$$

따라서 기체 분자 하나의 운동 에너지의 기댓값은 위와 같습니다.

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

또는 이 계 전체의 내부 에너지는 다음과 같습니다.

(압력) = (속도 v 및 각도 θ 로 입자가 벽을 때릴 때 전달하는 충격량)
× (속도 v 및 각도 θ 로 입자가 벽에 입사하는 단위 시간 및 면적당 개수)

더 나아가서, 이 분포의 입자들이 벽에 전달하는
압력을 계산할 수 있습니다.

(속도 v 및 각도 θ 로 입자가 벽을 때릴 때 전달하는 충격량)

$$= 2mv \cos \theta$$

더 나아가서, 이 분포의 입자들이 벽에 전달하는 압력을 계산할 수 있습니다.

(속도 v 및 각도 θ 로 입자가 벽에 입사하는 단위 시간 및 면적당 개수)

$$= nv^2 A e^{-mv^2/2kT} dv \times \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} \times v \cos \theta$$

더 나아가서, 이 분포의 입자들이 벽에 전달하는
압력을 계산할 수 있습니다.

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

이 관계들을 모두 종합하면 다음 관계식을 얻습니다.

$$pV = NkT$$

또는 속도의 제곱에 대한 기댓값을 대입해서
다음과 같이 표현할 수 있습니다.

$$pV = NkT$$

우리는 이상 기체의 상태 방정식을
맥스웰-볼츠만 분포로부터 유도할 수 있습니다.
나중에 우리는 통계역학적 방법으로
좀 더 우아하게 증명하는 방법을 배우게 될 것입니다.

감사합니다