

딱딱한 막대 모양 분자로 이루어진 1차원 유체의 통계 역학적 분석

임경희[†]

중앙대학교 화학신소재공학부
(2008년 8월 20일 접수 ; 2009년 1월 13일 채택)

A Statistical-Mechanical Analysis of One-Dimensional Fluid of Rigid Rods

Kyung-Hee Lim[†]

*School of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received August 20, 2008 ; Accepted January 13, 2009)*

Abstract : Three-dimensional, statistical-mechanical formulations of problems are usually untractable analytically, and therefore they are commonly solved numerically. However, their one-dimensional counterparts are always to be solved analytically. In general analytical solutions sheds more insights to the problems than numerical solutions. Hence, solutions of one-dimensional problems may provide key properties to the problems, when they are extended to three dimensions.

In this article, thermodynamic properties of one-dimensional fluid comprising molecules of rigid rods are analyzed statistical-mechanically. Molecules of rigid rods are characterized with repulsive or excluded volume effect. It is observed that this feature is well reflected in thermodynamic functions such as Helmholtz free energy, volumetric equation of state, chemical potential, entropy, etc.

Keyword: rigid rod, one-dimensional fluid, statical mechanics, excluded volume effect.

1. 서론

3차원에서 관찰되는 자연 현상을 수식화 한 후에 이를 1차원으로 국한시키면 해석적인 풀이를 얻을 수 있다는 큰 장점이 있다. 1차원 문제에 대한 수식은 대체로 풀리기 때문이다. 그러나 이 경우에 현상의 어떤 특정한 성질을 제

대로 설명할 수 없다는 단점도 있다. 예를 들면 1차원 격자 모델에서는 비열의 전이 현상이 나타나지 않는다 [1]. 그럼에도 불구하고 1차원 문제가 중요한 것은 (가) 현실 세계에 존재하지 않는 이상 기체가 기체나 유체 성질의 판단 기준이 되는 것처럼 어떤 기준을 제시하고, (나) 3차원 식을 풀기 어려운 경우에 1차원 풀이는 3차원에서의 정성적인 성질을 유추할 수 있게 하기 때문이다.

유체의 성질을 규명하기 위해서 통계 열역학

[†]주저자 (e-mail : khlim@cau.ac.kr)

에서는 딱딱한 공 모양 분자로 이루어진 유체 (hard sphere fluid)의 성질을 살펴보는 일이 많다. 본 논문에서는 이의 1차원 문제인 딱딱한 (짧은) 막대 모양 분자로 이루어진 1차원 유체의 성질을 통계 역학적으로 분석해 보고자 한다. 이것은 유체의 성질을 더 잘 이해할 수 있고 통계 역학을 활용하는 능력도 증진시킬 수 있게 해 줄 것이다.

2. 이론

2.1. 일차원 유체의 분배 함수

딱딱한 (짧은) 막대 모양 분자로 이루어진 1차원 유체는 이미 언급한 바와 같이 딱딱한 공 모양 분자로 이루어진 유체의 1차원 표현이다 (Fig. 1 참조).

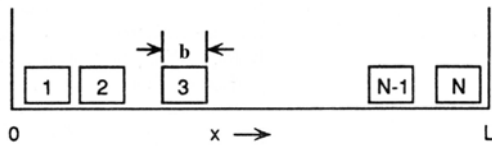


Fig. 1. Schematic of one-dimensional fluid rigid rods. N rods are confined in a box of length L .

한 쌍의 막대 모양(rigid rod) 분자 사이의 서로 작용 에너지를 u 라 하면 분자 중심 사이의 거리 x_{ij} 가 분자의 크기 b 와 같을 때 u 는 무한대이고 x_{ij} 의 다른 값에서는 $u=0$ 이다. 이것은 서로 작용 포텐셜 $u(=u_{ij})$ 를 디랙(Dirac) 델타 함수 $\delta[2-4]$ 를 사용하여

$$u(x_{ij}) = u_{ij} = \delta(x_{ij} - b) \quad (1)$$

로 나타낼 수 있음을 의미한다 (Fig. 2 참조). 분자 사이의 거리는 보통 r_{ij} 로 나타내지만 1차원 유체이므로 r 대신 x 를 쓰는 것이 편리하며, 식 (1)에는 이런 사실이 반영되어 있다. N 개의 분자가 계를 이루고 이들 사이에 오로지 짝 서로 작용(pair interaction)만 존재하며, 전체 서로 작용 에너지 U_N 은 짝 서로 작용들을 합하여 얻어진다고 가정하면

$$U_N = \sum_{i < j=1}^N u_{ij} = \begin{cases} 0, & x_{ij} < b \\ 1, & x_{ij} \geq b \end{cases} \quad (2)$$

가 된다.

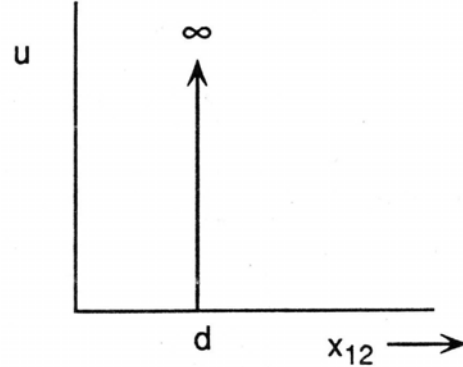


Fig. 2. The pair potential u between rigid rods.

1차원 유체의 분배 함수는 명확하게 구해지고, 이것은 3차원 유체에서 분자들이 서로 강하게 밀어내는 작용이 어떤 결과를 낳는지를 가늠하게 해준다. N 개의 분자로 이루어진 1차원 딱딱한 막대 분자 유체의 분배 함수 Q_N 은 헬름홀츠 자유 에너지 F 와

$$F = -kT \ln Q_N \quad (3)$$

으로 맺어진다 [1, 5-7]. 여기에서 분배 함수의 아래 첨자 N 은 계의 분자 수이다. 그리고 Q_N 은 구체적으로

$$Q_N = Q_{tr} Q_{conf} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{N/2} Z_N \quad (4)$$

과 같이 주어진다 [1]. 이 식에서 변수들은 각각

- Q_{tr} : 병진 운동에 의한 분배 함수
- Q_{conf} : 분자의 배열(configuration)에 의한 분배 함수

- m : 분자의 질량
- k : 볼츠만 상수
- h : 플랑크 상수
- Z_N : 배열 적분(configuration integral)

이다. 배열 적분 Z_N 은 분자의 배열에 따른 포텐셜 에너지를 볼츠만 인자로 하여 위치 좌표계에서 적분한 것이다. 다시 말하면 Z_N 은

$$Z_N = \int_0^L \dots \int_0^L e^{-U_N(x_i)/kT} dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (5)$$

과 같이 표현된다 [1].

식 (2)로 주어진 U_N 을 식 (5)에 대입하고

\mathbb{Z}_N 을 다시 표현하면

$$\mathbb{Z}_N = N! \int_0^L \cdots \int_0^L e^{-u^N/kT} dx_1 dx_2 \cdots dx_N \quad (6)$$

이 된다. 여기에서 u_{ij} 는 모두 같은 모양이므로 u 로 대표하였다.

식 (5)에서 식 (6)을 얻기 위해서 우리는 수학적 귀납법(mathematical induction)을 사용한다. 이를 위하여 먼저 다음과 같은 수학적 처리가 필요하다. 적분

$$I_2 = \int_0^L dx_2 \int_0^L f(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 \quad (7)$$

을 생각하자. 이 적분은

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^L dx_2 \left[\int_0^{x_2} f dx_1 + \int_{x_2}^L f dx_1 \right] \\ &= \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} f dx_1 + \int_0^L dx_2 \int_{x_2}^L f dx_1 \\ &= \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} f dx_1 + \int_0^L dx_1 \int_0^{x_1} f dx_2 \end{aligned} \quad (8)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 식 (9)에서는 적분 변수들을 연결하여 얻을 수 있다. 예를 들면 x_1 을 단순히 $x_1 = L - x_2$ 로 두면 $dx_1 = -dx_2$ 이므로 식 (8)의 마지막 두 적분은

$$\begin{aligned} \int_0^L dx_1 &= \int_L^0 (-dx_2) = \int_0^L dx_2 \\ \int_{x_2}^L f dx_1 &= \int_{L-x_2}^0 f(-dx_1) = \int_0^{L-x_2} f dx_1 = \int_0^{x_1} f dx_1 \end{aligned}$$

이 되어서 식 (9)의 오른쪽 두 번째 항이 얻어진다. 그런데 더욱 중요한 사실은 식 (9)의 마지막 표현에서 x_1 과 x_2 가 꼭두 변수(dummy variable)이므로 이들을 서로 교환하여 나타내면

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} f dx_1 + \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} f dx_1 \\ &= 2 \int_0^L dx_2 \int_0^{x_2} f dx_1 \end{aligned} \quad (10)$$

이 된다는 것이다. 이런 사실로부터 이제 적분 I_{N-1} 을

$$\begin{aligned} I_{N-1} &= \int_0^L dx_{N-1} \int_0^L dx_{N-2} \cdots \int_0^L f dx_1 \\ &= (N-1)! \int_0^L dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \end{aligned} \quad (11)$$

과 같이 표현할 수 있다고 하자. 그러면 적분 I_N 은

$$\begin{aligned} I_N &= \int_0^L I_{N-1} dx_N \\ &= (N-1)! \int_0^L dx_N \int_0^L dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} &= (N-1)! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \\ &\quad + (N-1)! \int_0^L dx_N \int_{x_N}^L dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \\ &= (N-1)! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \\ &\quad + (N-1)! \int_0^L dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_N \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \end{aligned}$$

이 된다. 이 식에서 마지막 항의 처음 두 적분은 식 (9)의 결과를 적용한 결과이다. 이 과정을 한 번 더 하면 식 (12)의 오른쪽 변 두 번째 항은

$$\begin{aligned} &(N-1)! \int_0^L dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-2} \int_0^{x_{N-2}} dx_{N-3} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \\ &\quad + (N-1)! \int_0^L dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \int_0^{x_{N-2}} dx_N \int_0^{x_{N-2}} dx_{N-3} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \end{aligned} \quad (13)$$

이 된다. 적분 상한이 모두 다르도록 이 과정을 계속하면 I_N 은 결국

$$I_N = N! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \int_0^{x_{N-1}} dx_{N-2} \cdots \int_0^{x_2} f dx_1 \quad (14)$$

이 된다. 이 결과는 식 (5)에서 식 (6)을 수학적 귀납법으로 증명한 것과 마찬가지로이다.

이제 식 (6)으로 주어진 \mathbb{Z}_N 을 식 (1)로 나타낸 1차원 짝 서로 작용 포텐셜에 대하여 구체적으로 구해볼 수 있다. \mathbb{Z}_N 의 피적분 함수

$$e^{-U_N/kT} = e^{-\sum_{i < j} u_{ij}/kT} = e^{-\sum_{i < j} u(x_{ij})/kT}$$

는 Fig. 3에 보인 것처럼 $x_{ij} < b$ 일 때는 0이 되고 나머지 경우에는 1이 된다. 그러므로 이와 같은 사실을 식 (6)에 적용하면 우리는 이 식을

$$\mathbb{Z}_N = N! \int_{(N-1)b+b/2}^{L-b/2} dx_N \int_{(N-2)b+b/2}^{x_N-b} dx_{N-1} \cdots \int_{3b/2}^{x_2-b} dx_2 \int_{b/2}^{x_2-b} dx_1 \quad (15)$$

과 같이 나타낼 수 있다. 이 식은 Fig. 1과 더불어 설명될 수 있다. 입자 2의 중심 위치 x_2 가 결정되면 입자 1의 중심이 움직일 수 있는 범위는 $b/2 < x_1 < x_2 - b$ 이고, 이와 마찬가지로 입자 3의 중심 x_3 가 결정되면 입자 2의 중심이 움직일 수 있는 범위는 $(b+b/2) < x_2 < x_3 - b$ 이

다. 여기에서 b 와 $b/2$ 는 각각 입자 1의 크기와 입자 2의 절반 크기를 말한다. 이와 같은 방식을 계속함으로써 우리는 식 (15)에서 적분 구간들을 설정할 수 있다.

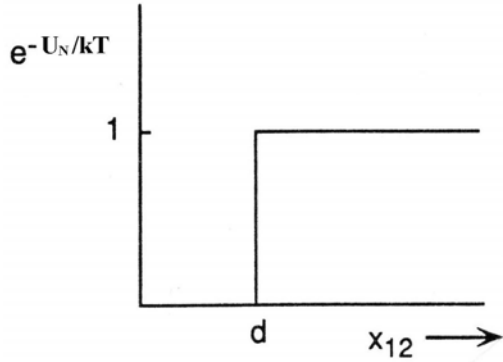


Fig. 3. The Boltzmann factor $e^{-u/kT}$ vs. the distance of separation x_{12} between two rods.

식 (15)의 적분들은 실제로 똑같은 모양을 갖는다. 이것은 적분 변수 x_i 를

$$\xi_i = x_i - \left[(i-1)b + \frac{b}{2} \right] \quad (16)$$

로 두면, 식 (14)는

$$\mathbb{Z}_N = N! \int_0^{L-Nb} d\xi_N \int_0^{\xi_N} d\xi_{N-1} \cdots \int_0^{\xi_3} d\xi_2 \int_0^{\xi_2} d\xi_1 \quad (17)$$

이 되기 때문이다. 이제 식 (17)의 각 적분을 수행하면 \mathbb{Z}_N 은

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}_N &= N! \int_0^{L-Nb} d\xi_N \int_0^{\xi_N} d\xi_{N-1} \cdots \int_0^{\xi_3} d\xi_2 \int_0^{\xi_2} d\xi_1 \\ &= N! \int_0^{L-Nb} d\xi_N \int_0^{\xi_N} d\xi_{N-1} \cdots \frac{1}{2} \int_0^{\xi_3} d\xi_3 \int_0^{\xi_3} d\xi_2 \\ &= N! \int_0^{L-Nb} d\xi_N \int_0^{\xi_N} d\xi_{N-1} \cdots \frac{1}{3 \cdot 2} \int_0^{\xi_3} d\xi_3 \int_0^{\xi_3} d\xi_2 \\ &= \cdots = (L-Nb)^N \end{aligned} \quad (18)$$

와 같이 계산된다. 그리고 이를 식 (4)에 대입함으로써 우리는 결과적으로 일차원 유체의 분배 함수 Q_N 을

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{N/2} (L-Nb)^N \quad (19가)$$

또는

$$\ln Q_N = N \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{e}{N} (L-Nb) \right] \quad (19나)$$

와 같이 얻는다.

2.2. 일차원 유체의 열역학 함수

이제 식 (19)의 분배 함수와 통계 열역학적 관계식에서 열역학 함수들을 구할 수 있다. 분배 함수 Q_N 그리고 헬름홀츠 자유 에너지 F , 에너지 E , 압력 p , 화학 포텐셜 μ 는 각각

$$F = -kT \ln Q_N \quad (20)$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{L,N} \quad (21)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial L} \right)_{T,N} \quad (22)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,L} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N} \right)_{T,L} \quad (23)$$

이다. 그러므로 식 (19)를 위의 네 식에 대입하면 1차원 유체의 열역학 함수 F, E, p, μ 를 각각

$$F = -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{e}{N} (L-Nb) \right] \quad (24)$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{L,N} = kT^2 \frac{N}{2T} = \frac{1}{2} NkT \quad (25)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial L} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln \mathbb{Z}_N}{\partial L} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{L-Nb} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{kT} &= - \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N} \right)_{T,L} \\ &= - \left(\ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{L-Nb}{N} \right] + \frac{-Nb}{L-Nb} \right) \\ &= - \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} - \ln \left(\frac{L}{N} - b \right) + \frac{b}{L/N - b} \end{aligned} \quad (27)$$

와 같이 얻는다. 엔트로피 S 는

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{L,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{L,N} + k \ln Q = \frac{E}{T} + k \ln Q \quad (28)$$

에 의해서 구해지지만 F 와 E 를 알고 있으므로 다음과 같이 구하는 것이 더욱 편리하다.

$$\begin{aligned} S = \frac{E-F}{T} &= Nk \left[\frac{1}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{e}{N} (L-Nb) \right] \right] \\ &= Nk \left[\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{L}{N} - b \right) \right] \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT e^3}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{L}{N} - b \right) \right] \end{aligned} \quad (29)$$

3. 결과 및 고찰

이상 기체 분자가 자유도 당 갖는 에너지는 $kT/2$ 이다. 식 (25)는 딱딱한 분자로 이루어진 1차원 유체에서 분자 당 에너지는 $kT/2$ 임을 말해준다. 이것은 1차원 유체에서 자유도는 1이므로 이 자유도에 따른 에너지이고 분자의 크기 b 에는 전혀 상관이 없음을 의미한다.

식 (26)과 식 (27)은 각각 1차원 유체에 대한 부피 상태 방정식과 화학 상태 방정식이다. 식 (26)을 달리 표현하면

$$p(L - Nb) = NkT \quad (30)$$

가 되는데, 이것은 1차원 유체의 이상 기체 법칙 $pL = NkT$ 를 분자가 크기를 가짐으로써 벗어지는 분자 사이의 밀어내는 작용이 고려되어 수정된 것이다. 이상 기체 법칙에서는 분자가 크기를 가지지 않으므로 분자들이 움직일 수 있는 자유 공간이 0부터 L 까지이다. 그러나 크기가 b 인 분자로 이루어진 실제 유체에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 분자들이 움직일 수 있는 공간이 분자들이 점유하고 있는 공간을 뺀 $L - Nb$ 이다. 그러므로 이상 기체 법칙의 pL 은 실제 유체에서는 $p(L - Nb)$ 가 되어야 하는데, 식 (30)은 이런 사실을 잘 반영하고 있다. 분자들 자신이 차지하고 있는 부피 Nb 는 배제 부피(excluded volume)로 알려져 있다.

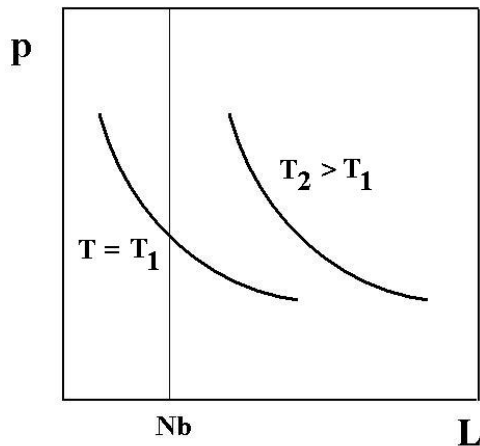


Fig. 4. pLT isotherms for one-dimensional fluids of rigid rods.

식 (26) 또는 식 (30)은 배제 부피에 의한, 분자 사이의 끌어당기는 작용은 없고 밀어내는

작용만이 고려된 상태 방정식으로서 1차원 클라우지우스 상태 방정식(Clausius equation of state)[8-10]이다. Fig. 4에 보인 바와 같이 이상 기체와 클라우지우스 유체의 $p-L$ 거동은 똑같으며 단지 y 축이 Nb 만큼 오른쪽으로 평행 이동한 것이 다를 뿐이다. 그러므로 클라우지우스 상태 방정식도 기체만을 예측하고 액체와 고체 같은 응축 상(condensed phase)은 예측하지 못한다. 따라서 임계 온도 이상에서 운동 에너지가 크고 상대적으로 분자 사이의 끌어당기는 포텐셜이 작은 경우의 실제 기체에 대해서 클라우지우스 상태 방정식이 적용될 수 있다.

1차원 유체에 대한 비리얼 상태 방정식을 p 의 양함수 모양으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$p = \frac{NkT}{L} + \sum_{i=2}^{\infty} kT \left(\frac{N}{L}\right)^i B_i \quad (31)$$

이 식에서 B_i 는 비리얼 계수를 말한다. 그런데 식 (30)을 무한급수로 나타내면

$$\begin{aligned} p &= \frac{NkT}{L} \frac{1}{1 - Nb/L} \\ &= \frac{NkT}{L} \left(1 + \frac{Nb}{L} + \frac{N^2 b^2}{L^2} + \dots \right) \\ &= \frac{NkT}{L} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{Nb}{L}\right)^i \end{aligned} \quad (32)$$

가 되므로 식 (31)과 식 (32)를 비교하여 우리는 비리얼 계수 B_i 를

$$B_i = b^{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots \quad (33)$$

과 같이 얻는다. 이것은 딱딱한 막대 모양 분자로 이루어진 1차원 유체의 비리얼 계수는 분자의 길이 즉 부피의 $i-1$ 승에 비례함을 의미한다. 1차원 유체가 이상 기체 분자로 이루어지면 $b=0$ 이고 이 경우에 $B_i=0$ 이다. 그러므로 식 (33)을 통해서 딱딱한 막대 모양 분자로 이루어진 1차원 유체에서 비리얼 계수는 분자 사이의 밀어내는 작용에 의한 것임을 알 수 있다. 딱딱한 분자로 이루어진 3차원 유체에서는 B_i 를 계산하려면 468개의 적분을 수행해야 한다 [1,5]. 그러나 식 (33)에서 보는 바와 같이 1차원 유체에서는 무한개의 비리얼 계수를 모두 해석적으로 얻을 수 있다.

식 (27)로 주어진 화학 포텐셜을 압력 p 의 관계로 나타내면

$$\begin{aligned}\mu &= -kT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} - kT \ln \frac{kT}{p} + \frac{b}{L/N-b} \\ &= -kT \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} kT \right] + kT \ln p + pb\end{aligned}\quad (34)$$

가 된다. 이 식의 오른쪽 첫 번째 항은 표준 상태에서 화학 포텐셜 μ^θ 에 해당하고 세 번째 항은 분자 사이의 밀어내는 작용에 의한 것이다. 식 (34)를 이상 기체의 화학 포텐셜

$$\mu = \mu^\theta + kT \ln p \quad (35)$$

$$\mu^\theta = -kT \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} kT \right] \quad (36)$$

와 비교하면 이런 사실이 더욱 뚜렷해진다.

고전 열역학에 의하면 엔트로피는 온도와 부피 (여기에서는 길이 L)의 함수로서

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,L} dL = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,L} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,L} dL \quad (37)$$

이다. 이제 식 (25)와 (26)으로 주어진 E 와 p 를 대입하면

$$dS = \frac{Nk}{2T} dT + \frac{Nk}{L-Nb} dL \quad (38)$$

이 되고, 이를 적분하면 엔트로피 S 는

$$\begin{aligned}S &= \frac{Nk}{2} \ln T + Nk \ln(L-Nb) + S^0(N) \\ &= Nk \ln [T^{1/2}(L-Nb)] + S^0(N)\end{aligned}\quad (39)$$

과 같이 얻어진다. 여기에서 S^0 는 적분 상수인데, 식 (29)와 식 (30)을 비교함으로써 통계역학적인 방법에서는 이를

$$S^0 = \frac{1}{2} Nk \ln \left(\frac{2\pi mk e^3}{h^2} \right) \quad (40)$$

와 같이 분자 변수로 얻게 해준다. 이 결과는 식 (36)과 더불어 통계 역학의 장점을 보여주는 좋은 예이다.

엔트로피는 유체에서 분자들이 얼마나 무질서하게 배열되어 있느냐에 직접적으로 관계되며, 분자 배열이 무질서 할수록 엔트로피는 크다. 식 (29) 또는 식 (39)가 이런 사실을 잘 보여주고 있다. 예를 들면 배제 부피 Nb 가 증가할수록 분자들이 자유롭게 움직일 수 있는 공간인 $L-Nb$ 는 감소하고, 따라서 분자들의 무질서도는 줄어들며 엔트로피는 감소하는데, 이런 사실을 식 (39)가 잘 보여주고 있다.

4. 결론

딱딱한 막대 모양 분자 N 개로 이루어진 1차원 유체의 분배 함수 Q_N 은 식 (4)로 주어지고, 배열 적분 Z_N 은 식 (6)으로 주어진다. Z_N 은 다중 적분으로 주어지는데 1차원에서는 이를 해석적으로 적분할 수 있으며 이에 대한 과정이 식 (7)부터 식 (18)까지에 설명되어 있다. 분배 함수 Q_N 으로부터 우리는 해석적으로 1차원 유체의 열역학 함수들을 모두 구할 수 있는데, 헬름홀츠 자유 에너지, 압력(또는 상태 방정식), 화학 포텐셜, 엔트로피 등에는 배제 부피 효과에 의한 밀어내는 작용이 잘 반영되어 있다.

참고문헌

1. K.-H. Lim, *Statistical Thermodynamics*, Hantee Media, Seoul, 2008.
2. G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 4e, Academic, New York, 1995.
3. M. L. Boas, *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, 2e, John Wiley & Sons, New York, 1983.
4. F. B. Hildebrand, *Advanced Calculus for Applications*, 2e, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1976.
5. T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1960.
6. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, Sausalito, Calif., 2000.
7. H. T. Davies, *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*, VCH, New York, 1996.
8. R. J. E. Clausius, Über die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen, *Ann. Phys.*, **100**, 353-379 (1857).
9. J. Hirn, *Cosmos*, **22**, 283 (1863).
10. D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1998.