PVT Behavior of Pure Substances

순수한 유체인 경우, P,T 그리고 V는 아무렇게나 독립적으로 변하지 않고 서로 다른 변수들과 연관성을 가집니다. 즉,

f(T,P,V) = 0이 됩니다. 이러한 변수들의 관계를 수학적으로 나타낸 것을 EOS(Equation of state)라고 한다. 대표적인 것중 하나가 이상기체(Ideal Gas)상태방정식이다. 주로 P = f(V,T)로 나타내며 액체의 경우는 압력에 대해 그리 부피가 영향을 받지 않기 때문에 다음과 같이 나타낸다.

$$dV = ((\frac{\partial V}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial V}{\partial P})_T dP)$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

-> $\ln\frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$

β=Volume expansivity

κ=Isothermal compressibility

Virial Equations

열역학에서 빼 놓을 수 없는 모델 중 한가지는 Virial Equation입니다. 뒤에서 배울 Cubic Eos(Equation of state)들은 대게 실험적인 관찰을 통해서 얻어진 식들이지만 Virial Equation은 통계역학에 기반을 두어서 유도된 식입니다. 아직도 물리학에서는 Virial Equation을 중요하게 다룹니다. 여기서는

Virial Equation의 형태, 그리고 각 계수들의 의미

Thermodynamic temperature의 정의에 대해서 다루기로 하겠습니다.

먼저 Fig. 3.5를 보십시오. Y축은 PV값이고 X축은 P값입니다. 여러 유체에 대해서 P가 0으로 갈 때 각 유체의 PV(압력*부피)값은 어떤 일정한 값으로 수렴하는 것이 보입니다. 따라서 유체의 PV = f(T,P)라고 생각할 수 있기 때문에 다음과 같은 관계를 유추해 볼 수 있습니다

$PV = a (1 + bP + cP^2 + dP^3 + - - - - -)$

여기서 a , b, c ,d는 온도에 의존하는 값들을 말합니다.

압력이 0으로 갈 때 PV = (PV)*라고 놓으면 (PV)* = a가 됩니다. 여기서

가정. 1 (PV)*=a=R*T가 성립한다.

가정. 2 물의 삼중점에서 위 식은 성립한다. 즉

$(PV)^{*t} = 273.16 * R$

따라서 위 두식을 나누어 주면, T/K = 273.16 * (PV)* / (PV)*t 라고 할 수 있으며 여기서 T를 ideal gas temperature scale라고 합니다. 그리고 Universal gas constant인 R = $(PV)^{*t}$ / 273.16으로 정의가 됩니다.

그러므로 Virial Equation은 다음과 같이 나타날 수 있습니다.
$PV = RT (1 + bP + cP^2 + dP^3 + \dots)$에서 PV를 RT로 나누어 주면
$Z = PV/RT = 1 + bP + cP^2 + dP^3+ \dots.$ 이고 P를 V로 바꾸어 주면
$= 1 + B/V + C/V2 + D/V3+\dots.$ 이 됩니다.
b와 B, c와 C, d와 D의 관계를 얻을 수 있는데 이것은 한 번 유도해 보십시오. 여기서 B와 C, 그리고 D의 의미는 다음과 같습니다. B는 두 분자들의 interaction을 의미하며 C는 세 분자간, D는 네 분자간의 interaction을 씁니다. 각 계수들은 통계역학적인 방법들을 통해서 얻어지지만, 실제 계산에서 구하기가 어렵기 때문에 많아보았자, C항까지만 구해서 씁니다.

Ideal Gas

이상기체(Ideal Gas)는 실제로는 존재할 수 없지만, 여러 공정에서 특정 조건에서는 실제 유체가 이 이상기체의 거동을 보이기 때문에 매우 유용한 개념이라고 할 수 있겠습니다.

먼저 이상기체의 특징에 대해 논하기로 하겠습니다.

1. 유체를 구성하고 있는 분자들의 부피는 없다.
2. 유체간 상호인력이 없기 때문에 내부에너지는 온도에만 의존하는 함수이다. 왜냐하면 압력이라는 것은 분자들간의 interaction으로 인해 생기기 때문에 분자들의 interaction이 없으면 일정한 온도에서는 부피와 압력의 변화를 일으키기 위한 에너지가 필요하지 않기 때문이다.

실제 기체는 이상기체의 상태에 도달 할 수 없지만 압력을 감소시킴으로 이상기체의 상태에 근접할 수 있습니다. 압력이 낮아지면 각 분자들은 멀리 떨어져 있게 됩니다. 따라서 분자들이 가지고 있는 부피는 전체 유체의 부피에 대해 매우 작은 값들을 가지게 되고, 분자들의 거리가 멀어지기 때문에 분자들간의 인력은 더욱 작아지게 됩니다. 따라서 압력이 작아지면 이상기체 상태로 근접한다고 할 수 있습니다.

The Constant-Volume Process

일정한 부피가 유지되는 가운데 온도가 T_1에서 T_2로 변할 땐,

$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT$ 가 됩니다. 하지만 이상기체일 때는

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ 라는 식도 성립합니다.

이상기체의 내부에너지는 온도만의 함수이기 때문에 내부에너지의 온도에 대한 상미분값인 C_V도 역시 온도만의 함수입니다. 그러므로

$$T_1, P_1, V_1 \longrightarrow T_2, P_2, V_1$$

위와 같은 공정에서 압력과 부피가 어떤 값을 취하더라도, 두 온도의 차에 의해 이상기체의 내부에너지는 결정이 됩니다.

즉 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, dT$ 라는 것을 얻을 수 있습니다.

The Constant-Pressure Process

압력이 일정하게 유지되는 경우 온도가 T1에서 T2로 변할 땐

$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT$ 가 성립합니다. 하지만 이상기체인 경우엔

$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ 가 성립합니다. 이것은 이상기체이기 때문입니다.

참 이상기체일 때에는 다음과 같은 중요한 성질이 있습니다.
H=U+PV인데 이상기체일때는 PV=RT이므로 H=U+RT가 됩니다. 온도에 따라 상미분을 해 주면 $Cp = Cv + R$ 이 성립합니다.

The Constant-Temperature(Isothermal) Process

이상기체의 경우 온도가 일정하면 내부에너지는 온도만의 함수이므로 변화가 없습니다. 즉
$dU = dW + dQ = 0$이므로 $Q = -W$가 성립합니다. 자세한 유도는 생략하겠으며 Q는 다음과 같이 표현되어 집니다.

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

The Reversible Adiabatic Process

단열과정일 때는 계와 외부사이의 열교환이 없습니다. 그러므로 열의 변화량은 0이라고 할 수 있습니다. 역시 자세한 유도과정은 생략하도록 하겠습니다. 다만 $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}$ 라고 놓는 다는 것과 일은 다음과 같이 계산된다는 정도까지는 유도할 줄 아셔야 합니다.

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

The Polytropic Process

지금까지의 공정은 크게 4개로 나누어 집니다.

Isobaric – 등압
Isothermal – 등온
Isochoric – 등부피
Adiabatic – 단열

각각의 공정에 따라 표현되는 일과 열의 형태는 다르기 때문에 이를 하나의 식을 통해서 일반화할 필요가 생겼습니다. 그러므로 다음과 같이 나타내어 줍니다.

$$PV^a = K$$

여기서 a = 0이면 P는 일정하므로 등압이고
a = 1이면 PV가 일정하므로 등온이고
a = r 이면 PVr이 일정하므로 단열이고
a = 이면 V=0일 때와 같은 형태이므로 등부피가 됩니다.

그래서 위 식의 경우에 일은

$$W = \frac{RT_1}{\delta - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\delta-1)/\delta} - 1\right]$$

열은

$$Q = \frac{(\delta - \gamma)RT_1}{(\delta - 1)(\gamma - 1)}[(\frac{P_2}{P_1})^{(\delta - 1)/\delta} - 1]$$

와 같이 주어집니다.
여기에서 중요한 것은 위 공정들이 가역적인 경우에만 계산되어질 수 있지만 이 값들을 가지고 비 가역적인 경우에의 일과 열을 계산해 낼 수 있습니다. 가역적이라는 것은 최대의 효율을 할 수 있다라는 것을 의미합니다. 즉 어떤 변화를 일으키기 위해 시스템이 일을 할 경우 할 수 있는 최대의 양을 의미하며 시스템이 일을 받을 경우 필요한 최소의 양을 의미합니다. 즉

일을 받을 때에는 $W_{rev} > W_{irrev}$ 가 되고
$W_{irrev} > W_{rev}$ 가 됩니다.
그러므로 효율이 Y라면
일을 할 때에는 $W_{irrev} = Y * W_{rev}$ 가 되고
일을 받을 때에는 $W_{rev} = Y * W_{irrev}$ 가 됩니다.

Application of the Virial Equations

Virial Equation은 통계역학적인 기반을 통해서 얻어졌기 때문에 아직도 사람들에게 널리 사랑을 받고 있는 Equation입니다. 이 Virial Equation은 압력이 아직도 그리 크지 않은 경우

$(\frac{dZ}{dP})_{P=0} = B'$ 를 만족하기 때문에

$$Z = 1 + B'P$$

$$Z = 1 + BP/RT = 1 + B/V$$ 의 형태로 나타낼 수 있습니다.

하지만 어느 정도 이상이 되면 이런 선형(Linear)관계는 깨지기 때문에 적어도 2차항까지는 고려해 주어야 합니다. 그러므로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있습니다.

$$Z = 1 + B/V + C/V^2$$

이 Virial Equation의 주어진 압력에 해당하는 기체의 몰부피는 다음과 같이 구합니다.

$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$이므로

$V_{i+1} = \frac{RT}{P}(1 + \frac{B}{V_i} + \frac{C}{V_i^2})$ 라 나타낼 수 있습니다. 따라서 초기값으로 이상기체의 부피값을 넣어서 변하지 않을 때까지 반복계산을 하면 값이 나옵니다.