학습 보고서

활동날짜	
활동장소	
스터디 참석자	
학습주제	제 4장 열역학 함수 연습문제 풀이 (이상기체의 enthalpy, Van der waals gas의 상태방정식, 자기고체에서 두 가지 열용량) 맥스웰 관계식에 대한 간단한 논의

학습내용

1. 이상기체의 enthalpy

이상기체의 enthalpy는 H=U+PV 로부터 5/3U로 간단하게 주어진다. 수식편집 프로그램으로 풀이를 깔끔하게 정리하면 다음과 같다.

그림 1 이상기체의 엔탈피 구하기

$$H = U + PV = U + \frac{2}{3}U = \frac{5}{3}U \quad \text{Since, } U = \frac{3}{2}k_BT,\ PV = Nk_BT$$

따라서, 내부에너지 U를 S, V, N에 대한 함수에서 S, P, N에 대한 함수로 고치는 것이 관건이다.
교과서 (4-54) 식을 보면,

$$S(T,P) - S_0(T_0,P_0) = Nk_B\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]$$

이로부터 나온 일반적인 표현은 (4-55)식이다.

$$S = Nk_B\left\{s_0 + \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]\right\}$$

(4-55)식 으로부터,

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} = \left(\frac{P}{P_0}\right)\exp\left[\left(\frac{S}{Nk_B} - s_0\right)\right]$$

$$\left(\frac{T}{T_0}\right) = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - s_0\right)\right]$$

$$\left(\frac{2U}{3Nk_B}\frac{3N_0k_B}{2U_0}\right) = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - s_0\right)\right]$$

$$\left(\frac{U}{U_0}\right) = \left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - s_0\right)\right]$$

Finally,

$$U = U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - s_0\right)\right]$$

맨 위의 노트에서 $H = 5/3U$ 이라고 밝혔으므로,

$$H(S,P,N) = \frac{5}{3}U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk_B} - s_0\right)\right]$$

이렇게 이상기체의 엔탈피를 구하고 나면 이제 이 엔탈피를 이용해서 다시 이상기체의 상태방정식과 내부에너지를 구할 수 있다. dH=TdS+VdP+μdN 관계식을 그대로 이용하면 쉽게 구해진다.

2. Van der waals gas의 상태방정식으로부터 등압팽창률을 구하기

등압팽창률은 다음과 같이 정의한다.

$$\beta = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P$$

	한편 dP(V,T)=(dP/dV)dV+(dP/dT)dT=0 (등압이므로!)에서 (dP/dV)dV=-(dP/dT)dT 이라는 점을 유념해야 한다. 이런 관계를 무시하고 무턱대고 문제를 풀었다가는 부호가 바뀐 답을 얻는 황당한 일을 면치 못할 것이다.

3. 자기고체와 연관된 두 가지 열용량에 대한 문제

한글 프로그램은 다양한 수식을 표현하기 여의치 않으니 다시 수식편집 프로그램을 이용하겠다.

교과서에 제시된 상황은 $dU = TdS + BdM$이다. 그리고 각각의 비열은 다음과 같다.

$$C_M = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_M = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M$$

$$C_B = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_B = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$$

문제에서 주어진 상수는 (교과서에 잘못된 부분)

$$\alpha_M = \left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$$

$$\chi = \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T$$

여기서 우리에게 주어진 실험이 거시변수인 온도와 자기장(T, B)을 쓰는 실험임을 알 수 있다. MRI와 히터를 동시에 쓰는가보다. 불을 올리거나 스위치를 돌리는 것이 엔트로피와 magnetization을 조작하는 것보다는 쉬운 일이다.

고체가 받는 열을 실험에서 쓸 변수인 자기장과 온도에 대해서 표현할 수 있다.

$$dQ = TdS(B,T) = T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB + T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B dT$$

$$= T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T dB + C_B dT$$

이때,

$$dB(T,M) = \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M dT + \left.\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T dM$$

를 이용해서 dB자리에 대입하면,

$$dQ = T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left[\left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M dT + \left.\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T dM\right] + C_B dT$$

$$= \left[C_B + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M\right] dT + \left[\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left.\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T\right] dM$$

C_M은 magnetization이 일정할 때 고체의 열용량을 측정해놓은 것이므로 이것을 구하려면 $dM = 0$으로 두어야 한다. 따라서

$$C_M = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_M = \left[C_B + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M\right]$$

$$\left\{\begin{array}{c} dU = TdS + BdM \\ dF = -SdT + BdM \\ dH = TdS - MdB \\ dG = -SdT - MdB \end{array}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{array}{c} \partial_S B|_M = \partial_M T|_S \\ \partial_T B|_M = -\partial_M S|_T \\ \partial_B T|_S = -\partial_S B|_M \\ \partial_B S|_T = \partial_T M|_B \end{array}\right\}$$

위는 맥스웰 관계식들을 나타낸 것이다. 여기서 우리가 쓸 것은 gibbs free energy에서 나온 $\partial_B S|_T = \partial_T M|_B$이다.

$$C_M = \left[C_B + T\left.\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M\right] = \left[C_B + T\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M\right]$$

$$= \left[C_B + T\alpha_M \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M\right]$$

한편, $dM(B,T) = 0$ 에서

$$dM(B,T) = \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T dB + \left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dT = 0$$

$$\left.\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T dB = -\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dT$$

이므로,

$$\left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M = \frac{-\partial M/\partial T|_B}{\partial M/\partial B|_T} = -\frac{\alpha_M}{\chi}$$

따라서,

$$C_M = C_B + T\alpha_M \left.\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M = C_B - \frac{T\alpha_M{}^2}{\chi}$$

또는

$$C_B = C_M + \frac{T\alpha_M{}^2}{\chi}$$

이렇게 자기장과 magnetization을 새로운 열역학 변수로 적용해서 새로운 맥스웰 관계식을 만들어서 사용할 수 있다.

4. 맥스웰 관계식에 대한 간단한 논의

미분연산자가 linear operator라는 점을 이용하면 python을 이용해서 맥스웰 관계식 48개를 힘들이지 않고 도출해낼 수 있다. (그중 흔히 쓰이는 것은 몇 개 되지 않지만) 이것을 python 함수로 제작하면 다음과 같다.

```
In [2]: def MaxRelation(x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7,x8):
            mat=np.array([[x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7,x8]])
            nmat=np.vstack((mat,mat,mat,mat))

            for i in range(3):
                denom=-1*nmat[0,2*i]  # T, -P, mu
                for j in range(4):
                    nmat[i+1,2*j]/=denom


            for i in range(3):
                tmp1,tmp2=nmat[i+1,2*i],nmat[i+1,2*i+1]
                nmat[i+1,2*i],nmat[i+1,2*i+1]=nmat[i+1,6],nmat[i+1,7]
                nmat[i+1,6],nmat[i+1,7]=tmp1,tmp2

            Maxwell=nmat[:,0:6] #열 자르기
            Max=Maxwell.reshape(4,3,2)

            F = np.empty((4,3,4),dtype="U6")  #3행 4열짜리 행렬이 4개 들어있는 빈 텐서를 짜 놓는다 여기에 맥스웰 관계식들이
        들어갈 것이다.

            for i in range(4):
                for j in range(3):
                    F[i][j,0],F[i][j,1],F[i][j,2],F[i][j,3]=Max[i][j-1,1],Max[i][j,0],Max[i][j,1],Max[i][j-1,0]

            F=F.reshape((12,4))  #전부 합쳐서 데이터프레임속에 넣어두지

            F0=F[:,0:2]  #좌변
            F1=F[:,2:4]  #우변

            equiv=np.array([['='],['='],['='],['='],['='],['='],['='],['='],['='],['='],['='],['=']]) #보기 좋게 하기위해 등
        호 데이터프레임도 넣어준다.
            df1=DataFrame(F0)
            df2=DataFrame(F1)
            EQ=DataFrame(equiv)

            df=pd.concat([df1,EQ,df2],axis=1)

            return df
```

알고리즘은 선형대수에서 흔히 쓰이는 열/행 교환과 텐서 reshape 정도로 복잡하지 않다. 자세한 알고리즘 설명은 아래 열역학 스터디 깃허브 링크를 첨부한다.

https://github.com/jevais/Thermodynamics/blob/master/%EB%A7%A5%EC%8A%A4%EC%9B%B0%20%EA%B4%80%EA%B3%84%EC%8B%9D%20%EB%A7%8C%EB%93%A4%EA%B8%B0.ipynb

활동성찰

중간고사 끝나고 첫 모임이다. 중간고사가 끝난 만큼 긴장도 풀리고 집중도가 다소 떨어진 것 같다. 다시 초심으로 돌아가서 진지한 태도로 스터디에 임해야겠다. 다음 주는 시험도 끝났으니 저녁 회식을 하기로 했다. 초밥을 먹을 것 같다. 맛있는 거 먹고 정신차리자!