학습 보고서

<table>
<tr><td>활동날짜</td><td>2018-11-07</td><td>활동시간</td><td>13:00~15:00</td></tr>
<tr><td>활동장소</td><td colspan="3">스페이스21 B108호</td></tr>
<tr><td rowspan="3">스터디
참석자</td><td>김민기</td><td colspan="2">이소성</td></tr>
<tr><td>김유진</td><td colspan="2">이재욱</td></tr>
<tr><td>양태현</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>학습주제</td><td colspan="3">5장 연습문제 풀이 (1번 ~ 5번)
판데르 발스 기체(Van der waals gas)란?</td></tr>
<tr><td>학습내용</td><td colspan="3">1. 모공분사과정(Throttling process)에서 실제 기체의 냉각
Joule-Thomson과정 또는 모공분사과정(Throttling process)는 기체를 좁은 구멍을 통과시켜 갑자기 팽창시킴으로써 냉각시키는 과정이다. 모공분사과정에서 기체의 엔탈피는 보존되며, 등엔탈피 곡선 위에서 압력에 따라 온도가 변화하는 특징이 있다. 5장 연습문제 1번은 모공분사과정을 통한 기체의 냉각과정을 구하는 문제이다. 문제에서 주어진 등압팽창률이 상수이므로 간단한 적분을 통해서 기체의 나중온도를 구할 수 있는데, 문제는 교재의 풀이과정이었다. 정상적인 흐름대로 계산하면 온도가 내려가는 것이 아니라 오히려 올라가는데, 교재의 풀이과정에서는 중간에 기체의 부피가 일정하다고 가정하고 갑자기 피적분함수의 부호를 바꾸어버렸다. 피적분함수의 부호를 반대로 바꾸면 냉각과정이 되기는 하지만 가정이 다소 미심쩍은 것은 사실이다. 왜냐하면 모공분사과정에서 기체의 부피는 변할 수밖에 없기 때문이다. 아직 배움이 부족한 탓일까? 풀이가 제시한 가정조차 이해하기 힘들다. 따라서 이 문제는 다음 주 월요일 수업시간에 교수님께 질문하기로 하였다.

2. 온도가 아닌 온도에 따라 변하는 새로운 물리량 $\theta(T)$에 관한 새로운 줄-캘빈 상수
5번 문제는 온도가 아닌 변수에 대한 줄 캘빈 상수를 구하는 문제다. (줄-캘빈 상수는 원래 엔탈피가 변하지 않을 때, 기체의 온도에 따른 압력의 변화를 나타낸 것이다.) 여기서 우리는 $(d\theta/dT)_P$ (압력 P가 일정할 때 온도에 따른 θ의 변화)가 $(d\theta/dT)_H$ (엔탈피 H가 일정할 때 온도에 따른 θ의 변화)와 같은지 궁금해졌고, 서로 의견을 나눴다. 다행히도 머지않아 이 둘은 서로 같다는 결론이 났다. $\theta(T)$가 가진 변수는 오직 온도 T이기 때문에 압력 P와 엔탈피 H와는 무관하다. 따라서 이 두 조건은 사실상 있으나마나한 조건으로 신경 쓸 필요가 없다. 따라서 $(d\theta/dT)_H = (d\theta/dT)_P = (d\theta/dT)$으로 같다!

3. 더운 날 에어컨의 동작
4번 문제는 방 안의 온도가 T_L, 바깥의 온도가 T_H 이고, 에어컨이 열을 배출하는 비율이 $a(T_H-T_L)$, 에어컨의 일률이 dW/dt 로 주어졌을 때 방 안의 온도를 구하는 문제이다. 교재가 제시한 풀이과정에 이의는 없지만 답이 T_L 이 T_H 보다 커 보이게 구해졌다. 에어컨을 켰더니 바깥보다 더워진다? 말이 안 되는 상황이다. 이 문제에 대해서도 함께 의견을 주고받았는데, 에어컨의 일률이 음수일 수밖에 없다는 것으로 결론이 났다. 에어컨의 일률이 음수라면 T_L이 T_H보다 작아질 뿐만 아니라 곰곰이 생각해보면 이치에도 잘 맞는 상황이다. 에어컨은 열을 바깥으로 내다 버리는 펌프이므로 Heat engine</td></tr>
</table>

과 정반대 성향을 가진 그의 쌍둥이 형제이다. 따라서 그의 효율은 Heat engine의 효율에 부호만 반대일 것이다.

4. 판데르 발스 기체(Van der waals gas)의 내부에너지와 자유 팽창과정에 대한 논의
이상기체는 말 그대로 '이상'(ideal)적인 기체로 실제 기체와 비교했을 때 매우 간단하게 묘사할 수 있지만 그만큼 실생활에서는 특정 조건이 충족되지 않는 이상 관찰되기 힘들다. 판데르 발스 기체는 이상기체에 비하면 실제 기체와 비슷한 움직임을 보여주는 기체이다. 판데르 발스 기체의 상태방정식은 다음과 같다.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

그림 1 Van der waals 기체의 상태방정식

실제 기체는 분자 간에 weak long-range attraction이 있어 넓은 범위 안에서는 서로 붙어 있으려고 하고 strong short-range repulsion이 있어 좁은 영역 안에서는 서로 강하게 밀쳐낸다. 이것이 위 식의 상수 a, b가 의미하는 바이다.
a=b=0 혹은 몰당 부피가 아주 크다면 위 식은 PV=RT로 근사시킬 수 있다. 잘 알고 있듯이 이 상태방정식은 이상기체의 그것이다.
다음 그림은 Van der waals 기체의 몰당 에너지 도출과정을 수식 편집 프로그램을 이용해서 기록한 것이다.

$$du = Tds - pdv$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left.\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p$$

$$\left\{\begin{array}{l} du = Tds - pdv \\ df = -sdT - pdv \end{array}\right\} \quad \rightarrow \partial_T(-p)|_v = \partial_v(-s)|_T$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

Van der waals 방정식을 p에 대한 식으로 고치면,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \longrightarrow \quad \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

따라서,

$$\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{RT}{v-b} - p = \frac{a}{v^2}$$

$$du(T,v) = \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$= c_v(T)dT + \frac{a}{v^2}dv$$

이제 어떤 실제적인 기체가 초기에 온도 T_0와 몰당 부피 v_0를 가지고 있었다고 하자. 이 기체가 온도 T와 몰당 부피 v를 가질 때 에너지를 $u(T,v)$ 라고 하면,

$$u(T,v) - u(T_0,v_0) = \int_{T_0}^{T} c_v(T')dT' + \int_{v_0}^{v} \frac{a}{v^2}dv$$

$$= \int_{T_0}^{T} c_v(T')dT' - a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right)$$

$$\text{therefore,} \quad u(T,v) = \int_{T_0}^{T} c_v(T')dT' - \frac{a}{v} + const.$$

c_v가 상수라면,

$$u(T,v) = c_vT - \frac{a}{v} + const.$$

그림 2 Van der waals 기체의 몰당 에너지

이렇게 구한 Van der waals 기체의 내부에너지에 대한 식을 이용해서 실제 기체의 자

유팽창과정(Free expansion)을 설명할 수 있다.

Free expansion 과정에서 주어진 판데르 발스 기체가 온도 T_1, 몰당 부피 v_1에서 온도 T_2, 몰당 부피 v_2로 팽창했다면($v_1 < v_2$) 내부에너지가 보존되므로,

$$u(T_1, v_1) = u(T_2, v_2)$$

$$\int_{T_0}^{T_1} c_v(T')dT' - \frac{a}{v_1} = \int_{T_0}^{T_2} c_v(T')dT' - \frac{a}{v_2}$$

$$a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T')dT'$$

T_1, T_2 의 간격이 아주 짧다면 기체의 몰비열 c_v의 temperature dependence를 무시할 수 있다. 즉 기체의 몰비열을 상수 c_v로 취급할 수 있다.

$$a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) = c_v(T_2 - T_1)$$

$$T_2 = T_1 - \frac{a}{c_v}\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$$

그림 3 Van der waals 기체의 free expansion

이때 팽창이 일어났으므로 v1<v2이고 따라서 T2<T1으로 온도가 낮아졌다. 즉 a가 양수인 실제 기체는 free expansion 과정에서 온도가 내려간다.

활동성찰

내용이 점점 어려워지는 만큼 성취감도 커지는 것 같다. 다음 주도 얻어가는 것이 많으면 좋겠다.