

<Van der waals gas란? (\*Reif 5.8절, 5.9절)>

**Van der waals 기체의 내부에너지와 엔트로피** Van der waals 기체 1몰의 상태방정식은 경험적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서  $v$ 는 몰당 부피(부피/몰수)를 말한다. 이것을 van der waals 방정식이라고 부르고, van der waals 방정식을 쓰면 보다 실제적인 기체를 효과적으로 다룰 수 있다. 이상기체의 상태방정식과 다른 점은  $a, b$  두 상수가 방정식 안에 존재하고 있다는 것이다. 실제 기체 분자는 분자간에 long-range attractive force가 있어서 넓은 범위 안에서 서로서로 붙어있으려고 노력한다. 이것은 마치 압력과 같은 효과를 유발하는데, 그게 방정식 안에서  $a$ 가 하는 일이다. 한편, 실제 기체 분자는 short-range repulsive force도 생각해줘야 한다. short-range repulsive force는 서로 다른 기체 분자가 같은 공간을 차지하지 않게 해주는 힘이다. 따라서 기체 분자 각각이 고유한 부피를 차지하고 있으니 상태방정식을 기술할 때는 분자들의 부피를 빼주어야 한다. 그 역할을 바로  $b$ 가 한다.

$a = b = 0$ 인 경우, 혹은 분자 1개의 부피가 아주 작아서 몰당 부피가 아주 클 때( $v \rightarrow \infty$ ), van der waals 방정식은 다음과 같이 근사시킬 수 있다.

$$pv = RT$$

즉, 위와 같은 상황은 이상기체에 대한 기본가정을 설명한다.

Van der waals 기체의 몰당 에너지가 부피 의존성을 가지고 있을까? 몰당 에너지를  $u$ , 몰당 엔트로피를  $s$  라고 하면 열역학 1법칙에서,

$$\begin{aligned} du &= Tds - pdv \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p \\ \left\{ \begin{array}{l} du = Tds - pdv \\ df = -sdT - pdv \end{array} \right\} &\rightarrow \partial_T(-p)|_v = \partial_v(-s)|_T \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \end{aligned}$$

Van der waals 방정식을  $p$ 에 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,

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

이상기체는  $a$ 가 0이되어 에너지의 부피 의존성이 없다. ( $U = 3/2k_B T$ ) 몰당 에너지  $u$ 를 다시  $T$  와  $v$  에 대한 함수로 나타내보자.

$$\begin{aligned} du(T, v) &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \\ &= c_v(T) dT + \frac{a}{v^2} dv \end{aligned}$$

이제 어떤 실제적인 기체가 초기에 온도  $T_0$ 와 몰당 부피  $v_0$ 를 가지고 있었다고 하자. 이 기체가 온도  $T$ 와 몰당 부피  $v$ 를 가질 때 에너지를  $u(T, v)$  라고 하면,

$$\begin{aligned} u(T, v) - u(T_0, v_0) &= \int_{T_0}^T c_v(T') dT' + \int_{v_0}^v \frac{a}{v'^2} dv' \\ &= \int_{T_0}^T c_v(T') dT' - a \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) \end{aligned}$$

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

$c_v$ 가 상수라면,

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

즉, 교과서 72쪽 4번째 줄부터 6번째 줄까지 "물리적으로는 기체가 팽창된 후에는 기체 분자 사이의 평균 거리가 팽창되기 전보다 더 멀어지므로, 분자 사이의 퍼텐셜에너지가 증가하게 된다"는 이러한 맥락에서 도출된 결과이다.  $v$ 가 커질수록,  $u$ 는 증가한다.

마지막으로 몰당 엔트로피  $s$ 를 계산해보자.

$$ds(T, V) = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

$$c_v(T) = T \partial s / \partial T|_v, \quad \partial_T(-p)|_v = \partial_v(-s)|_T \text{ 이므로,}$$

$$\begin{aligned} ds(T, V) &= \frac{c_v(T)}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \\ &= \frac{c_v(T)}{T} dT + \frac{R}{v-b} dv \end{aligned}$$

양변 적분하면,

$$\begin{aligned} s(T, v) - s(T_0, v_0) &= \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + \int_{v_0}^v \frac{R}{v-b} dv \\ &= \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + R \ln \left( \frac{v-b}{v_0-b} \right) \end{aligned}$$

$c_v$ 가 상수라면,

$$s(T, v) = c_v \ln T + R \ln (v - b) + \text{const.}$$

**Van der waals 기체의 자유팽창** 위의 논의에서 우리는 Van der waals 기체의 몰당 에너지를 다음과 같이 나타낼 수 있다는 것을 알았다.

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

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

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

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^{T_1} c_v(T') dT' - \frac{a}{v_1} &= \int_{T_0}^{T_2} c_v(T') dT' - \frac{a}{v_2} \\ a \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) &= \int_{T_1}^{T_2} c_v(T') dT' \end{aligned}$$

$T_1, T_2$  의 간격이 아주 짧다면 기체의 몰비열  $c_v$ 의 temperature dependence를 무시할 수 있다. 즉 기체의 몰비열을 상수  $c_v$ 로 취급할 수 있다.

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

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

$v_2 > v_1$ 에서  $(1/v_1 - 1/v_2) > 0$  이므로  $T_2 < T_1$  이다. 다시말해, 온도가 낮아졌다. 따라서 기체를 냉각할 때 자유팽창과정을 유용하게 쓸 수 있다. 하지만 우리가 간과한 사실이 있다. 지금까지 용기의 열용량을 애써 무시해왔는데 실제 실험에서 우리가 자유팽창과정을 이용해 기체를 냉각시키려면 용기의 열용량  $C_c$ 를 고려해야 하기 때문이다. 즉, 실제 실험에서  $T_2$ 는

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

으로 아까보다는 냉각효과가 많이 작아졌다.