

제9강

열역학 퍼텐셜

오늘은 먼저 열역학 퍼텐셜을 다루는 법을 살펴봅시다.

나중에 이 논의가
통계역학과 깊은 관계를 가진다는 것을
알게 될 것입니다.

$$E = E(S, V)$$

내부 에너지 E 는 크기 변수인 엔트로피 S 와 부피 V 의
함수라고 가정합시다.

그리고 각각은 상태 함수라고 가정합시다.
(물론 우리는 이것을 앞에서 충분히 살펴봤습니다.)

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$
$$= TdS - pdV$$

그러면 전미분에 의해 위와 같이 전개됩니다.
그리고 각 항들의 물리적 의미도 우리가 알고 있습니다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$

$$= T dS - p dV$$

특히 첫 번째 줄과 두 번째 줄을 비교해서
온도와 압력을 에너지의 미분을 통해 얻을 수 있게 됩니다.

에너지 함수를 변수를 조절해가며 관찰하는 것과
실험적으로 측정 가능한 물리적 양을 연관 짓는 것은
열역학적 현상을 설명하는데
아주 유용하게 사용됩니다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$
$$= TdS - pdV$$

내부 에너지가 엔트로피와 부피의 함수라면
엔트로피가 일정^{adiabatic}하고 부피가 일정^{isochoric}한 경우에는
내부 에너지가 최소화 됩니다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$
$$= TdS - pdV$$

그러나 현실적인 실험에서는
이러한 구속조건이 적용되지 않을 수도 있습니다.

$$E = E(S, V)$$

그렇다면 다른 구속조건에서는
어떤 함수를 사용하는 것이 유용할까요?
즉, 다른 구속조건에서는 어떤 함수를 최소화 할까요?

에너지 함수의 변수를 바꾸기 위해
르장드르 변환 Legendre transformation을 도입합니다.



아드리앵마리 르장드르의 현존하는 유일한 초상화(캐리커처)

$$E = E(S, V)$$

$$H = H(S, p)$$

$$F = F(T, V)$$

$$G = G(T, p)$$

에너지 함수는 다음의 네 가지 조합이 가능합니다.

$$E = E(S, V)$$

내부 에너지: E

$$H = H(S, p)$$

$$F = F(T, V)$$

$$G = G(T, p)$$

먼저 내부 에너지가 정의되는 것은 앞에서 확인했습니다.

$$E = E(S, V)$$

내부 에너지: E

$$H = H(S, p)$$

엔탈피: $H = E + pV$

$$F = F(T, V)$$

$$G = G(T, p)$$

내부 에너지에서 부피 V 와 압력 p 를 르장드르 변환하면
엔탈피 *enthalpy* H 를 얻습니다.

$$E = E(S, V)$$

내부 에너지: E

$$H = H(S, p)$$

엔탈피: $H = E + pV$

$$F = F(T, V)$$

헬름홀츠 자유 에너지:
 $F = E - ST$

$$G = G(T, p)$$

내부 에너지에서 엔트로피 S 와 온도 T 를 르장드르 변환하면
헬름홀츠 자유 에너지 Helmholtz free energy F 를 얻습니다.

$$E = E(S, V)$$

내부 에너지: E

$$H = H(S, p)$$

엔탈피: $H = E + pV$

$$F = F(T, V)$$

헬름홀츠 자유 에너지:
 $F = E - ST$

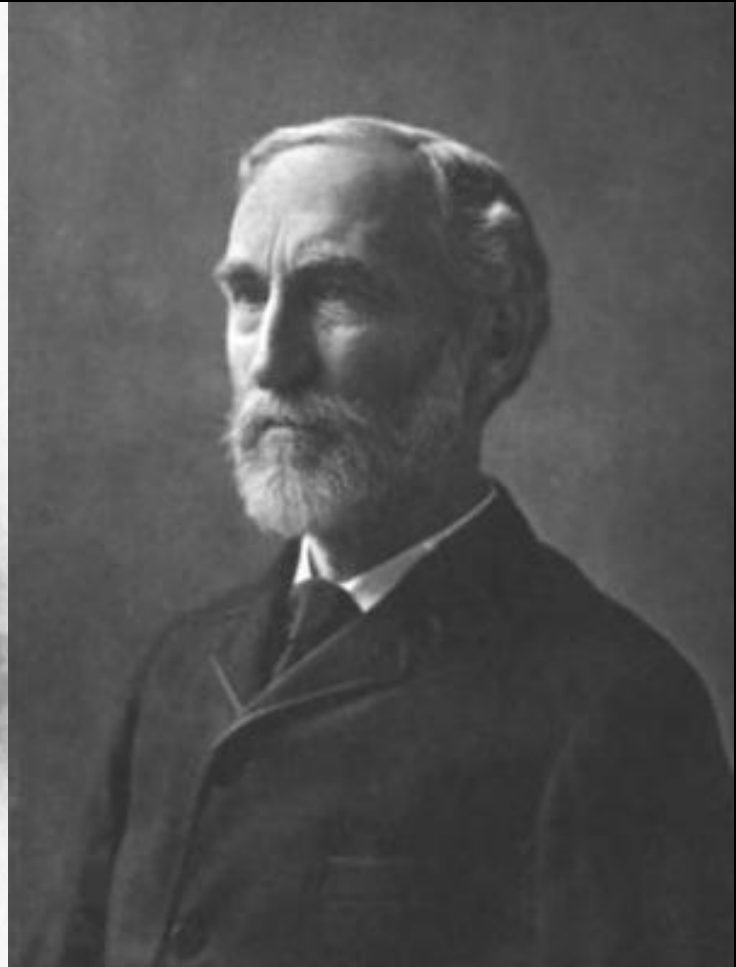
$$G = G(T, p)$$

깁스 자유 에너지:
 $G = E - ST + pV$

내부 에너지에서 S 와 T 및 V 와 p 를 르장드르 변환하면
깁스 자유 에너지 Gibbs free energy G 를 얻습니다.



헤르만 폰 헬름홀츠



조사이어 윌러드 깁스

전미분과 르장드르 변환이라는 두 단서를 사용해서
에너지 함수들의 미분과
다양한 변수들의 관계를 조사합시다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$
$$= TdS - pdV$$

내부 에너지: $E = E(S, V)$
단열 adiabatic 및 등적 isochoric 과정에서 최소화가 됩니다.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$
$$= TdS + Vdp$$

엔탈피: $H = H(S, p) = E + pV$
단열 adiabatic 및 등압 isobaric 과정에서 최소화됩니다.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$
$$= -SdT - pdV$$

헬름홀츠 자유 에너지: $F = F(T, V) = E - ST$
등온 isothermal 및 등적 isochoric 과정에서 최소화가 됩니다.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$
$$= -SdT + Vdp$$

깁스 자유 에너지: $G = G(T, p) = E - ST + pV$
등온 isothermal 및 등압 isobaric 과정에서 최소화가 됩니다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$

$$= T dS - p dV$$

윗 줄과 아랫 줄을 비교해서 관계식을 얻습니다.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$
$$= T dS + V dp$$

윗 줄과 아랫 줄을 비교해서 관계식을 얻습니다.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$
$$= -SdT - pdV$$

윗 줄과 아랫 줄을 비교해서 관계식을 얻습니다.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$
$$= -SdT + Vdp$$

윗 줄과 아랫 줄을 비교해서 관계식을 얻습니다.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

그러면 우리는 네 변수 S, V, T, p 에 대한
여덟 가지 관계식을 갖게 됩니다.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

참고로, S 와 T 및 V 와 p 는 미분에 의해 반드시 짝지어지게 됩니다.

$$\left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S E = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V E$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_S H = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_p H$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T F = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V F$$

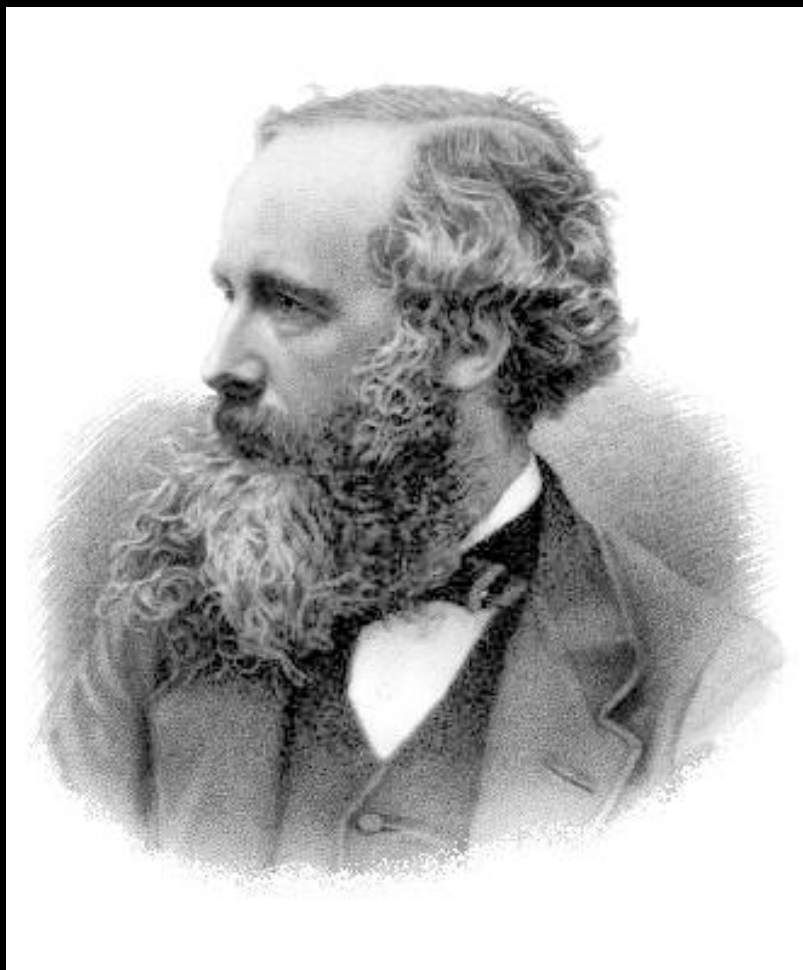
$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T G = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p G$$

한편 우리는 미분에 관해
위와 같은 성질이 있다는 것을 알고 있습니다.

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

앞의 여덟 가지 관계식을 대입해서
네 가지 **맥스웰 관계식** Maxwell's equations을 얻습니다.



제임스 클러크 맥스웰

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

그리고 역수 정리reciprocal theorem와 역 정리reciprocity theorem를
적용해서 다양한 관계식을 유도합니다.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

정적/정압 열용량

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta_p$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \beta_S$$

등압/단열 팽창률

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \kappa_T$$

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \kappa_S$$

등온/단열 압축률

이러한 미분들을 사용해서 우리가 알고자 하는 값과
실험적으로 측정될 수 있는 값들을 연결시킬 수 있습니다.

이러한 열역학적 함수들의 관계식이
아주 다양한 예들에 적용된다는 것을
살펴볼 수 있습니다.

감사합니다