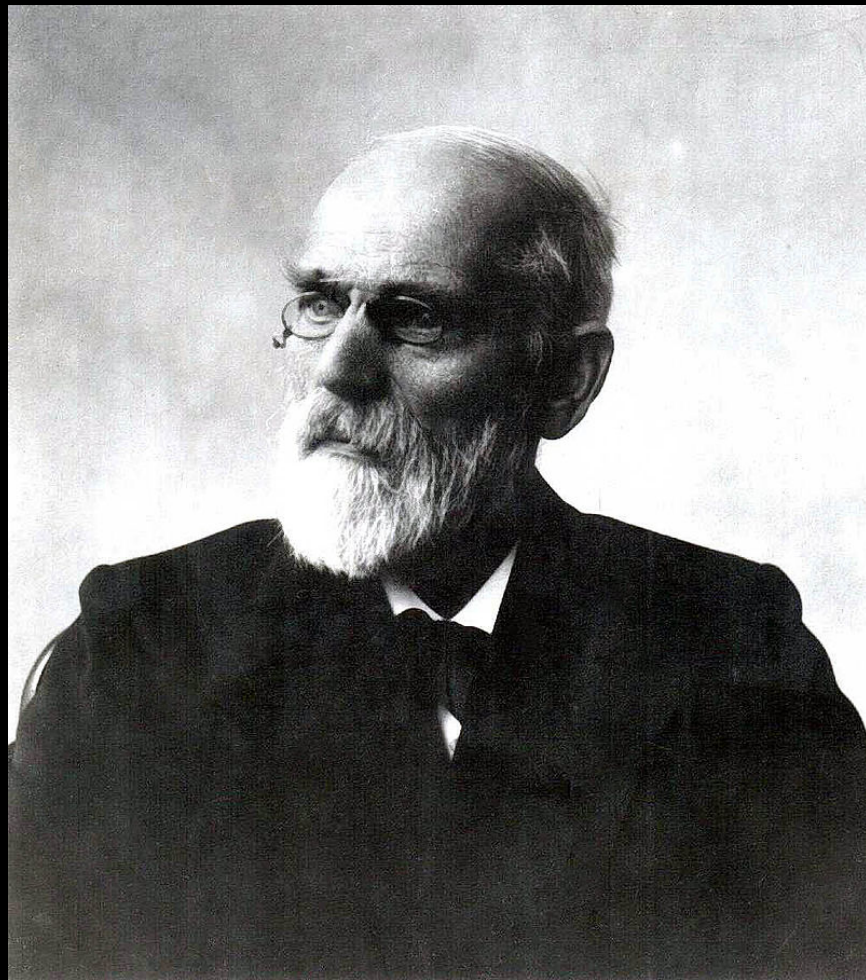


제18강

실제 기체

이제 이상 기체를 넘어서
좀 더 현실적인 기체들을 조사해 봅시다.



요하네스 디데릭 반데르발스

반데르발스는 거의 독학으로 과학을 공부해서
학교 교사가 되었습니다.

라틴어나 그리스어를 할 수 없어서 박사과정을 위한
정규 시험을 볼 수 없었으나,
운 좋게 법이 개정되어서 박사 학위를 할 수 있게 되었습니다.

반데르발스가 1873년 제출한 학위 논문의 제목은
“액체와 기체의 연속성에 대해” 였습니다.

1873년, 이 논문을 읽은 맥스웰은 다음과 같이 평가했습니다.

“...There can be no doubt that the name of Van der Waals will soon be among the foremost in molecular science.”

“반데르발스라는 이름은 곧 분자 과학의 최전선에 속하게 될 것이다.”

그리고 그는 1910년 노벨물리학상을 수상하게 됩니다.

실제 기체를 기술하기 위해 가장 많이 사용되는 모형은
반데르발스 기체 Van der Waals gas입니다.

$$pV = NkT$$

이상 기체의 상태 방정식

$$pV = RT$$

V 를 몰 당 부피로 생각하면, 위와 같이 쓸 수 있습니다.

$$pV = RT$$

지금까지는 분자의 크기와 분자간의 상호작용이
미치는 효과를 고려하지 않았습니다.

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

지금까지는 분자의 크기는 사실상 전체 부피를 줄이게 되고,
분자간의 상호작용은 사실상 압력을 증가시키게 됩니다.
이에 따른 위와 같은 식을 반데르발스 상태 방정식이라고 합니다.

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V - nb}{\lambda_{th}^3} \right)^N e^{\beta a n^2 / V}$$

반데르발스 상태 방정식은
위와 같은 분배 함수로부터 유도될 수 있습니다.

$$p(V - b) = RT e^{-a/RTV}$$

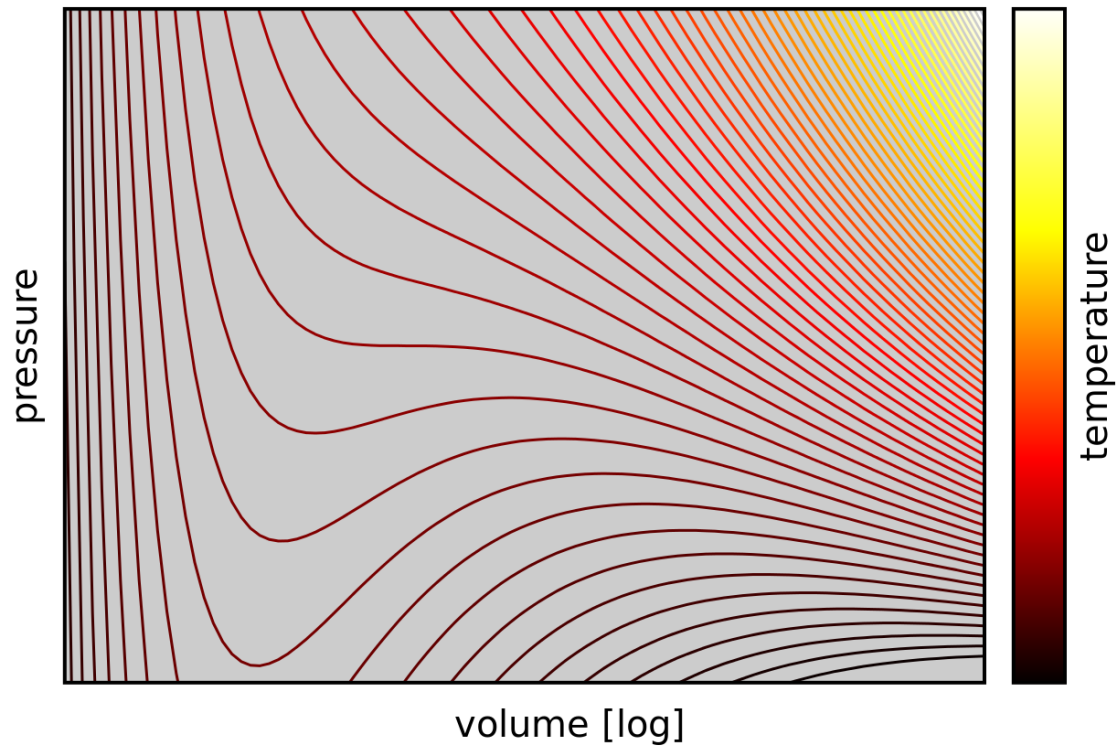
반데르발스의 방법이 실제 기체를 다루는 유일한 방법은 아닙니다.
예를 들어, 디테리치는 위와 같은 상태 방정식을 제안하였습니다.
이것을 **디테리치 방정식** Dieterici equation 이라고 합니다.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$$

이상 기체를 확장하는 또 다른 방법으로는
위와 같은 비리알 전개^{virial expansion}를 사용하는 것입니다.

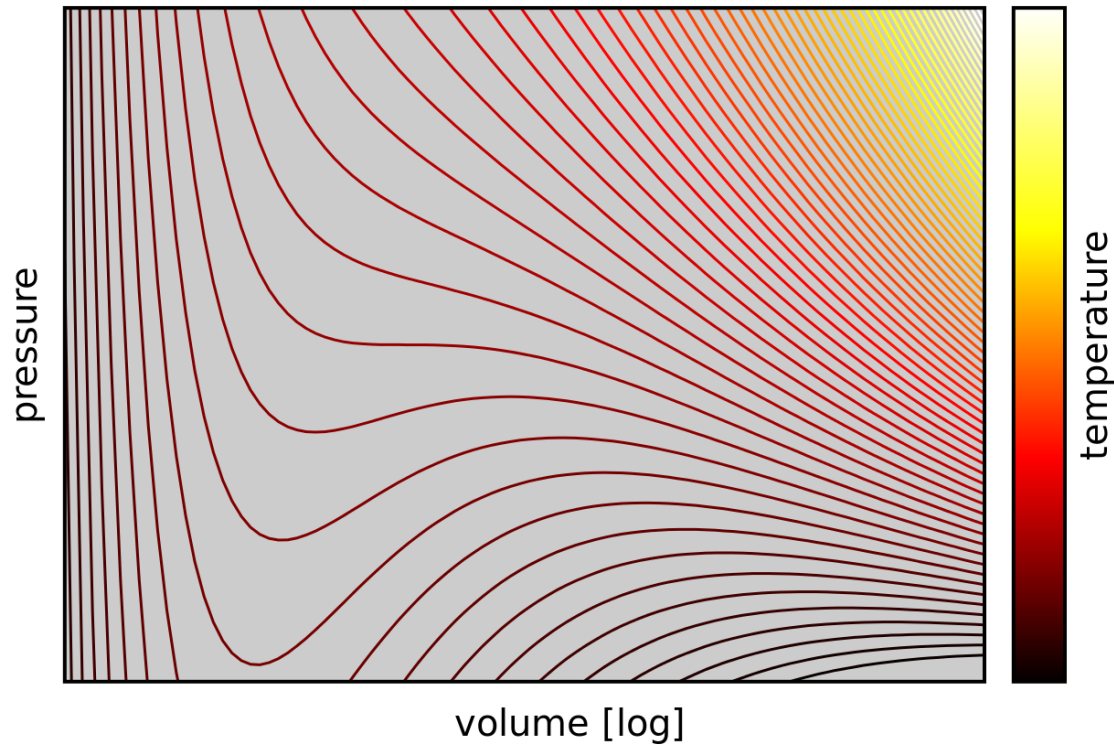
중요한 사실은 우리가 상태 방정식을 가정함으로서
무엇을 설명할 수 있는지,
즉 우리가 가설로 도입한 방정식을
어떻게 해석할 것인가에 대한 것입니다.

Van der Waals Isotherms

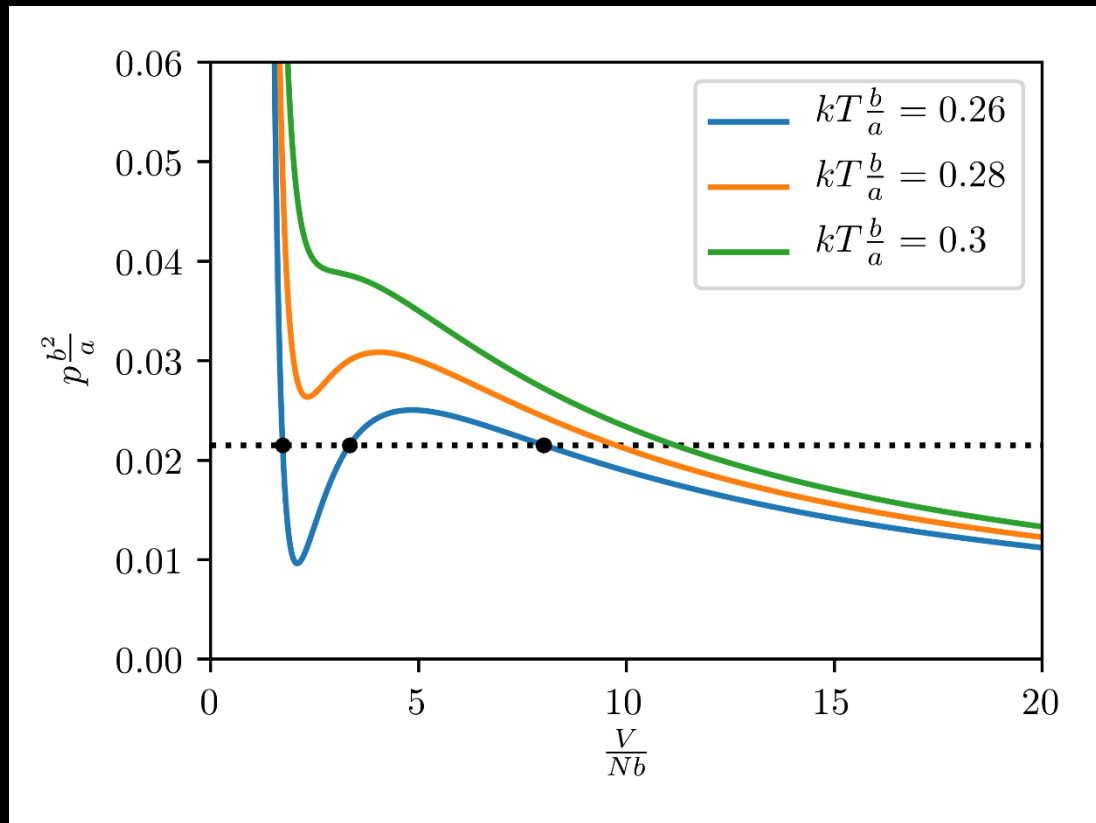


반데르발스 상태 방정식의 등온 곡선은 위와 같습니다.

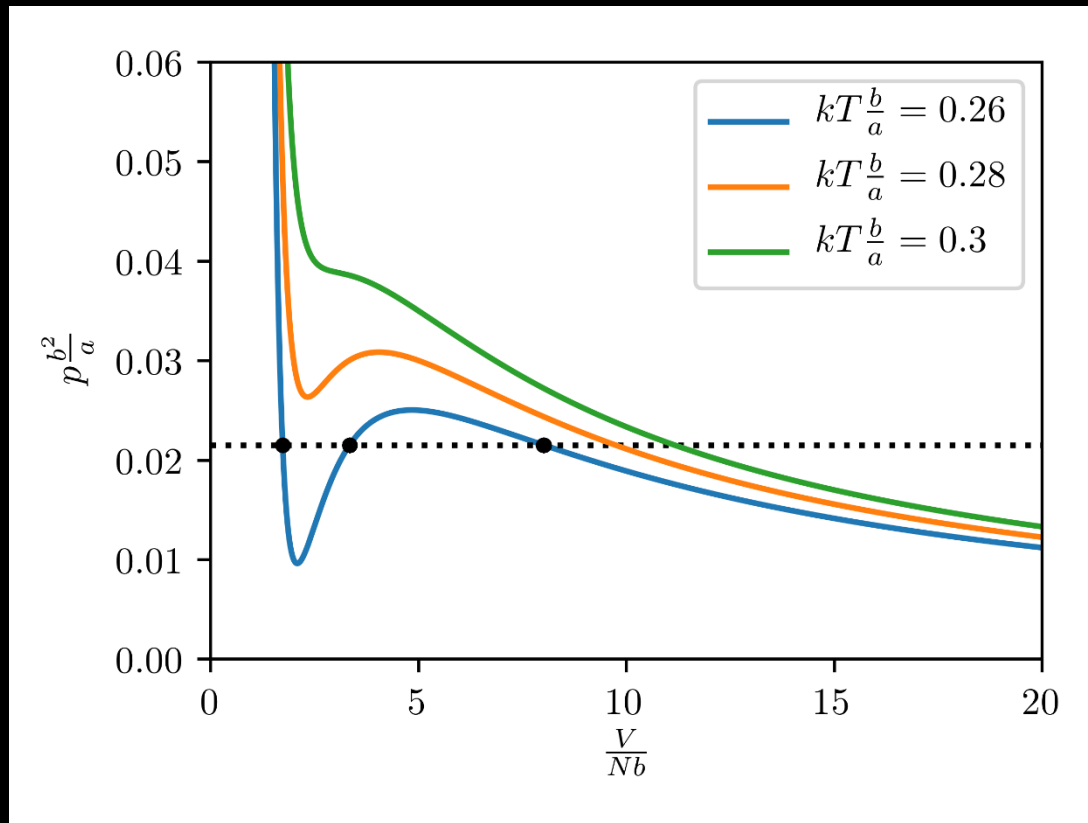
Van der Waals Isotherms



고온에서는 압력과 부피가 이상 기체와 같이 반비례하지만,
저온 영역에서는 **압력이 증가할 때**
부피가 증가하는 영역이 나타납니다.



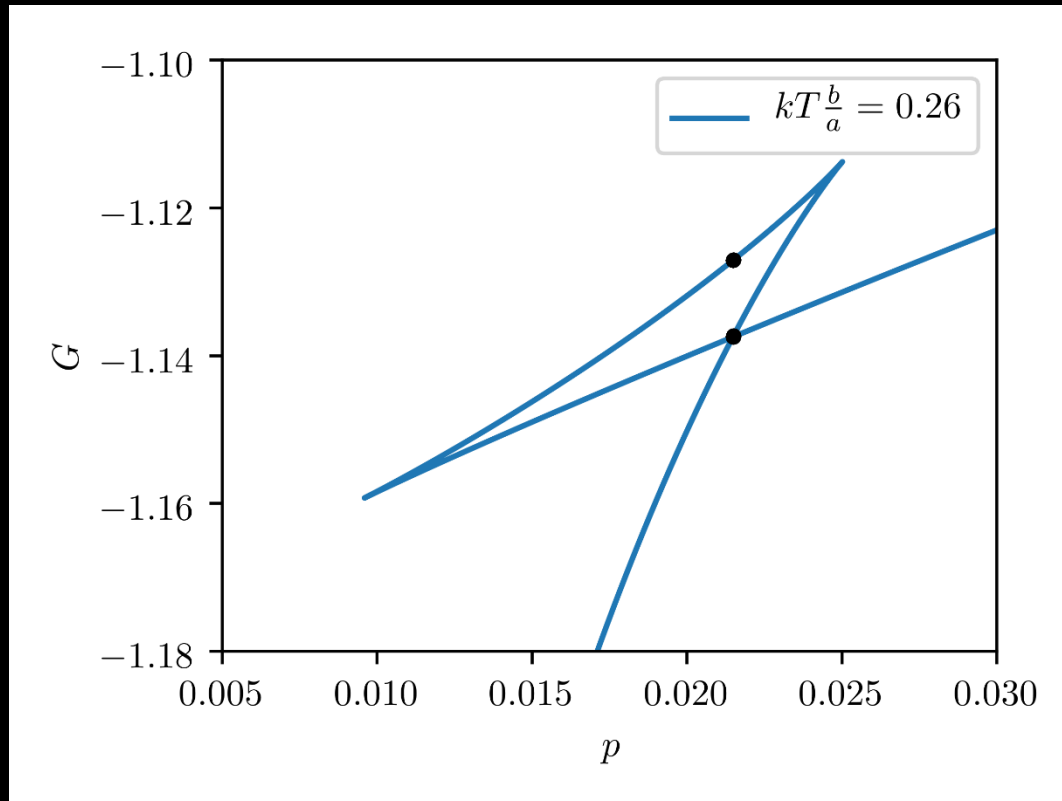
고온에서는 압력과 부피가 이상 기체와 같이 반비례하지만,
저온 영역에서는 **압력이 증가할 때**
부피가 증가하는 영역이 나타납니다.



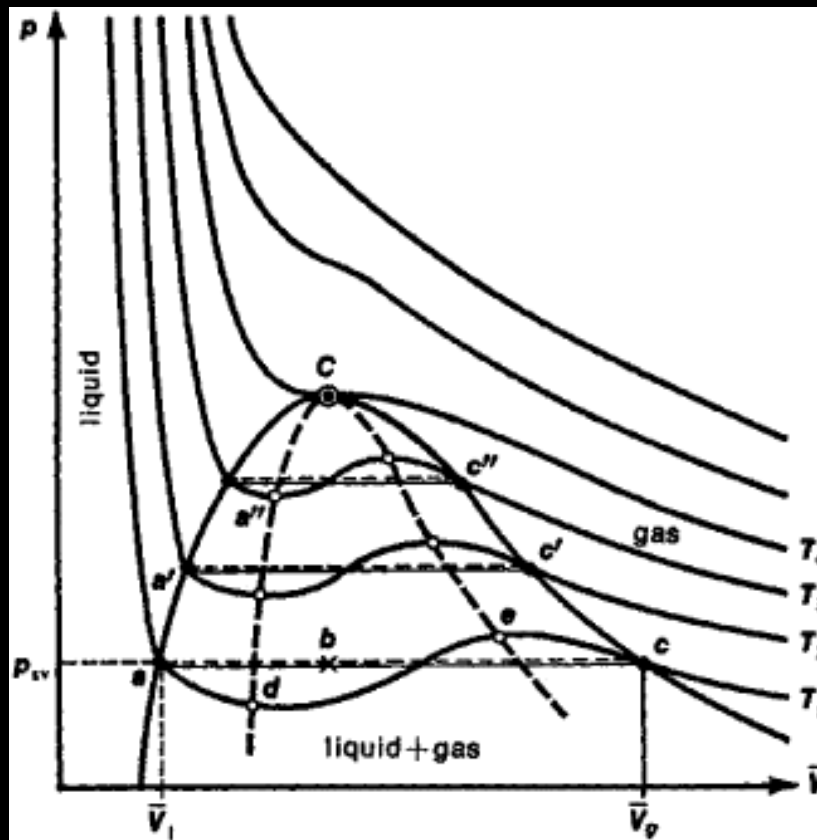
압력이 증가할 때 부피가 증가한다는 것,
 즉 압축률이 음수가 된다는 것은 물리적으로 옳지 않아 보입니다.
 이에 대한 반데르발스의 해석을 살펴봅시다.

$$G = f(T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} + pV$$

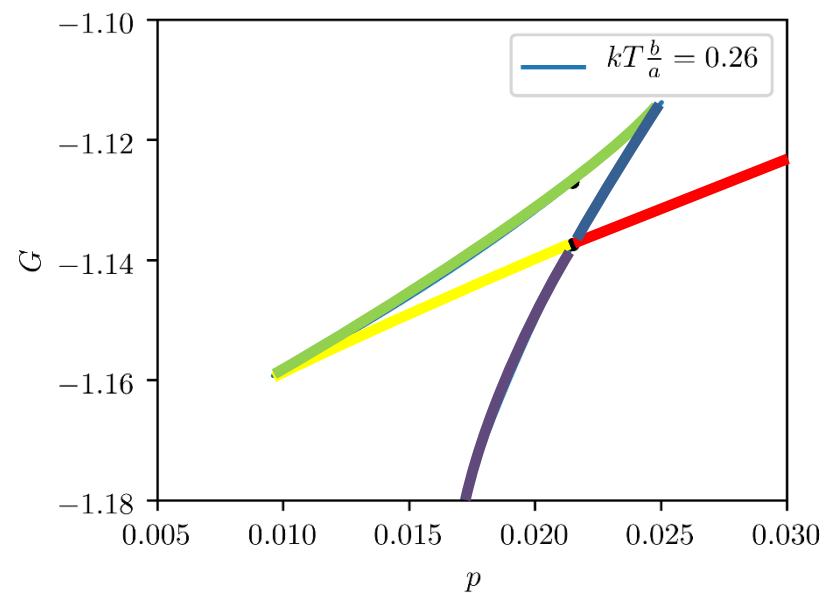
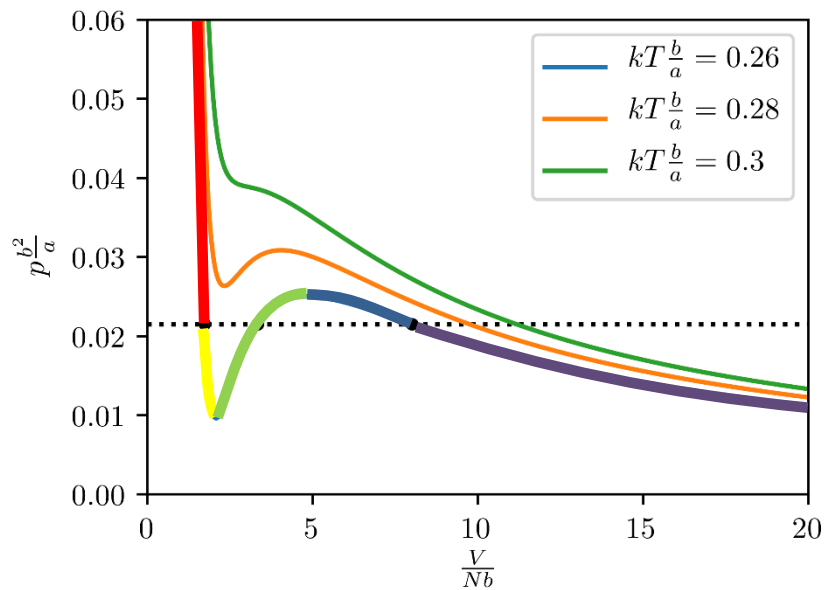
대부분 실험에서의 제약조건은 일정 압력과 온도이므로,
반데르발스 기체에 대한 **깁스 함수**를 조사해 봅시다.



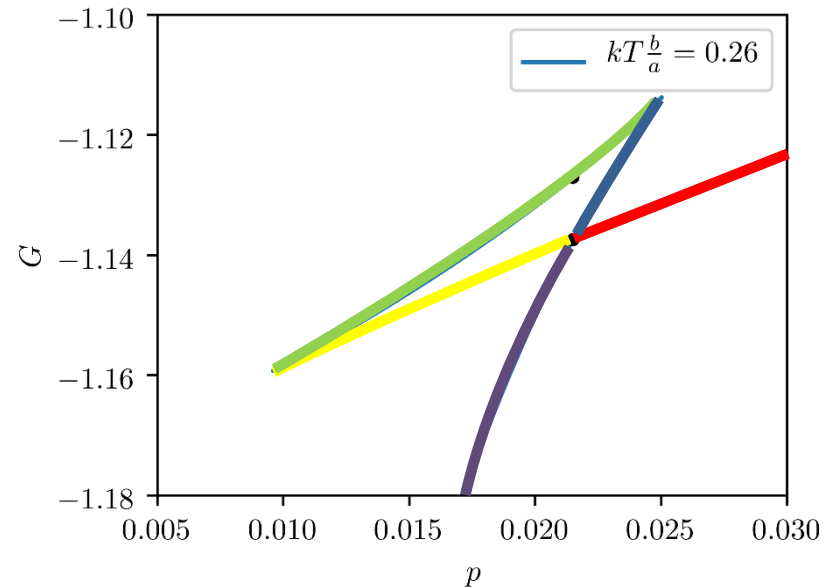
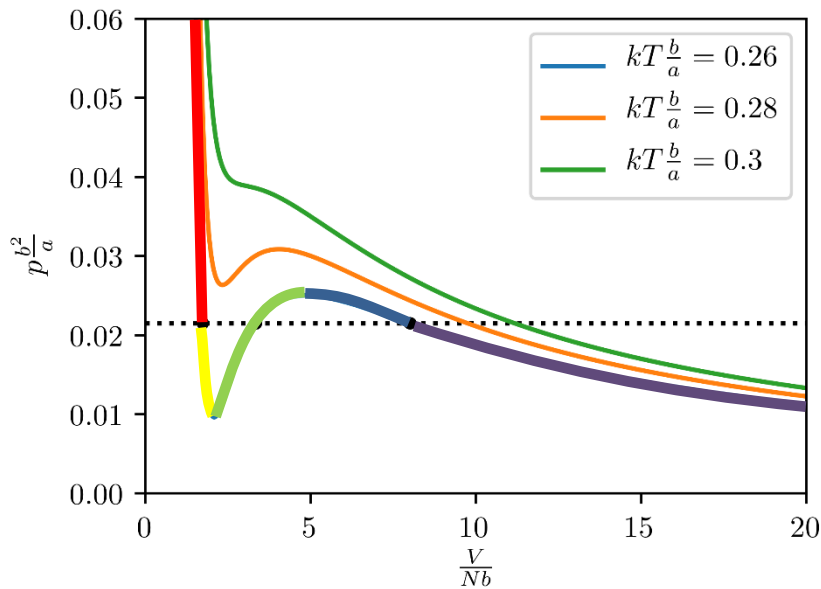
중요한 점은 어떤 특정 압력에 대해서
 깁스 함수가 서로 다른 값을 가질 수 있다는 것입니다.
 따라서 깁스 함수가 큰 쪽은 **준안정**metastable**상태**이며
 깁스 함수가 가장 작은 쪽이 **안정적**이게 됩니다.



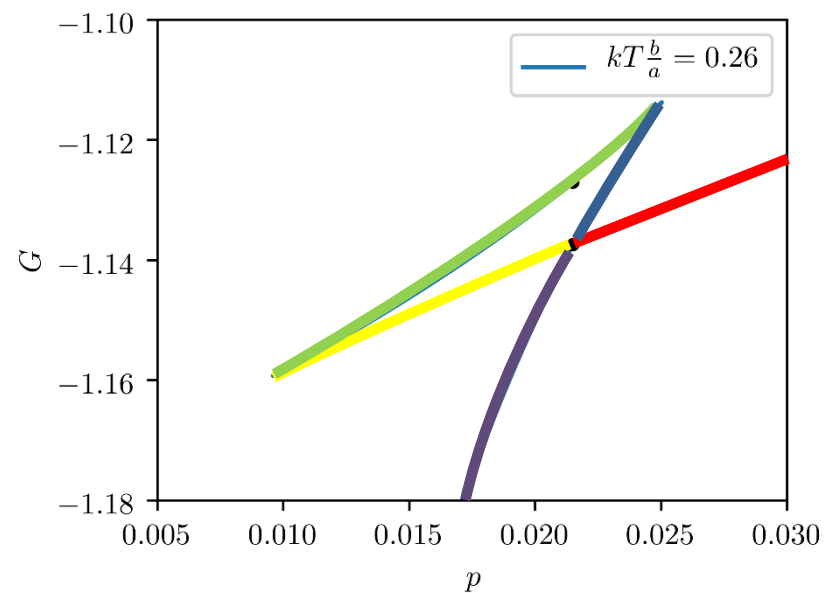
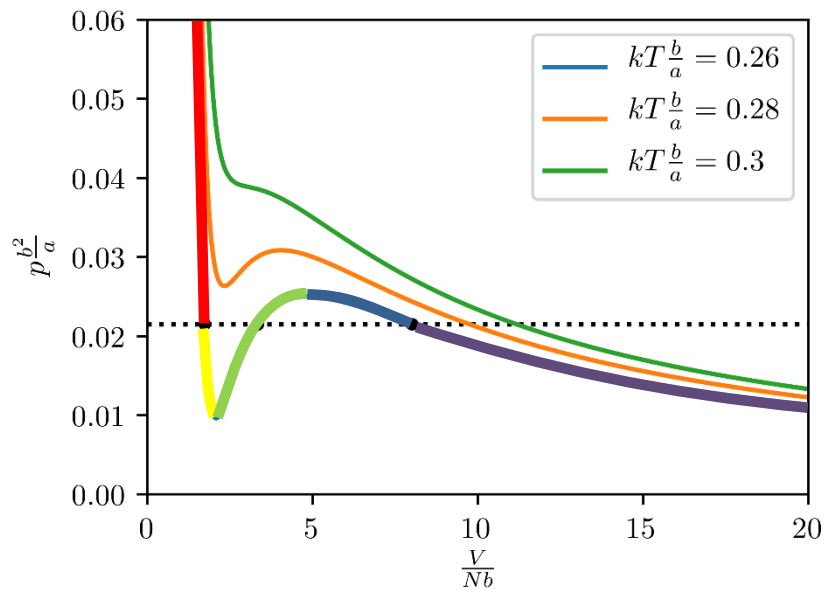
깁스 에너지가 동일해지는 지점을 찾는 가장 쉬운 방법은
맥스웰 작도법을 따르는 것입니다.



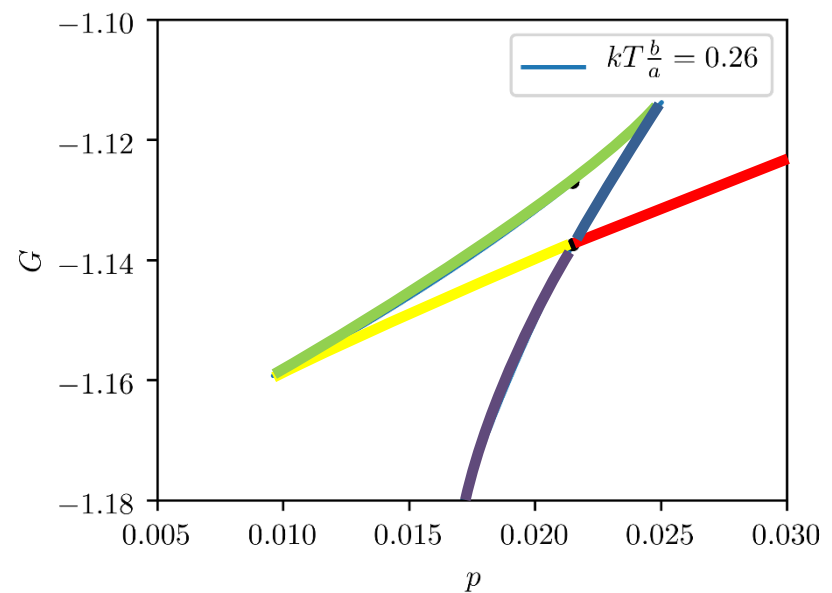
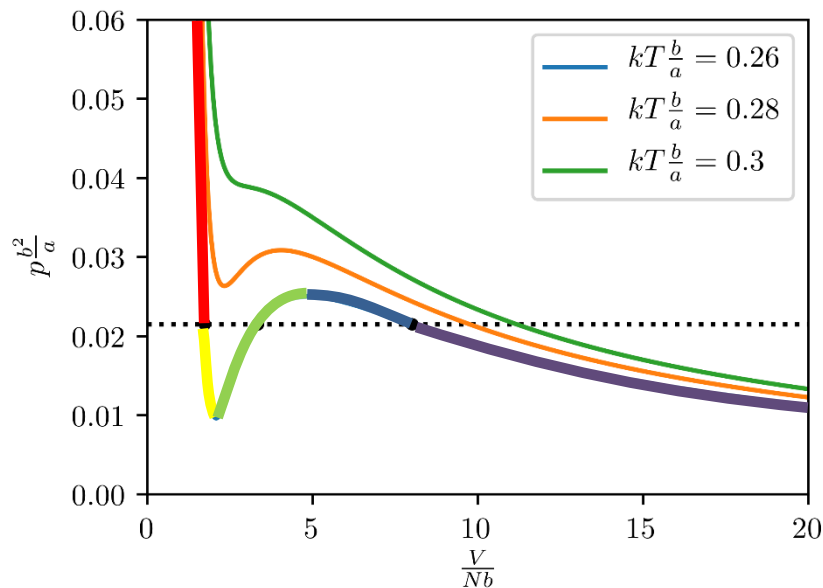
다시 한 번 둘을 비교해 보면,
빨강, 노랑, 연두, 파랑, 보라의 순서로 해당됩니다.



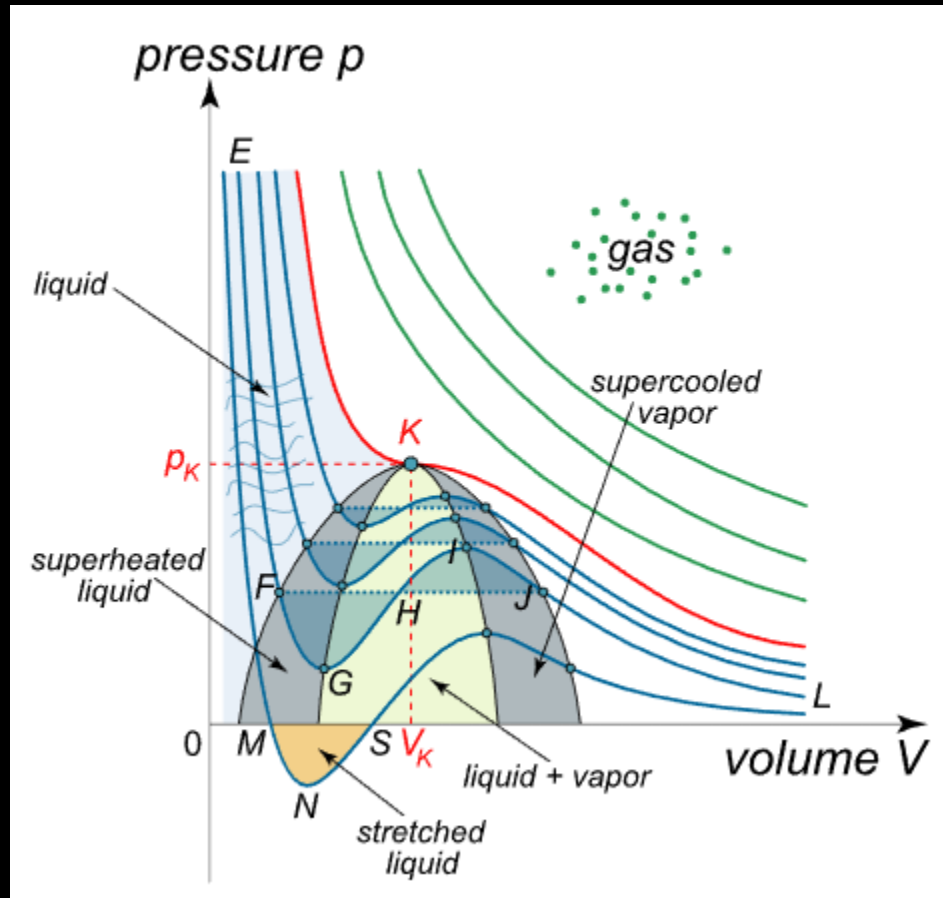
먼저 **빨강**과 **보라** 영역만이 **안정적**이고 나머지는 **준안정적**입니다.
 여기에서 **빨강** 영역은 압축률이 작으므로 **액체**로 해석할 수 있고,
보라 영역은 압축률이 크므로 **기체**로 해석할 수 있습니다.



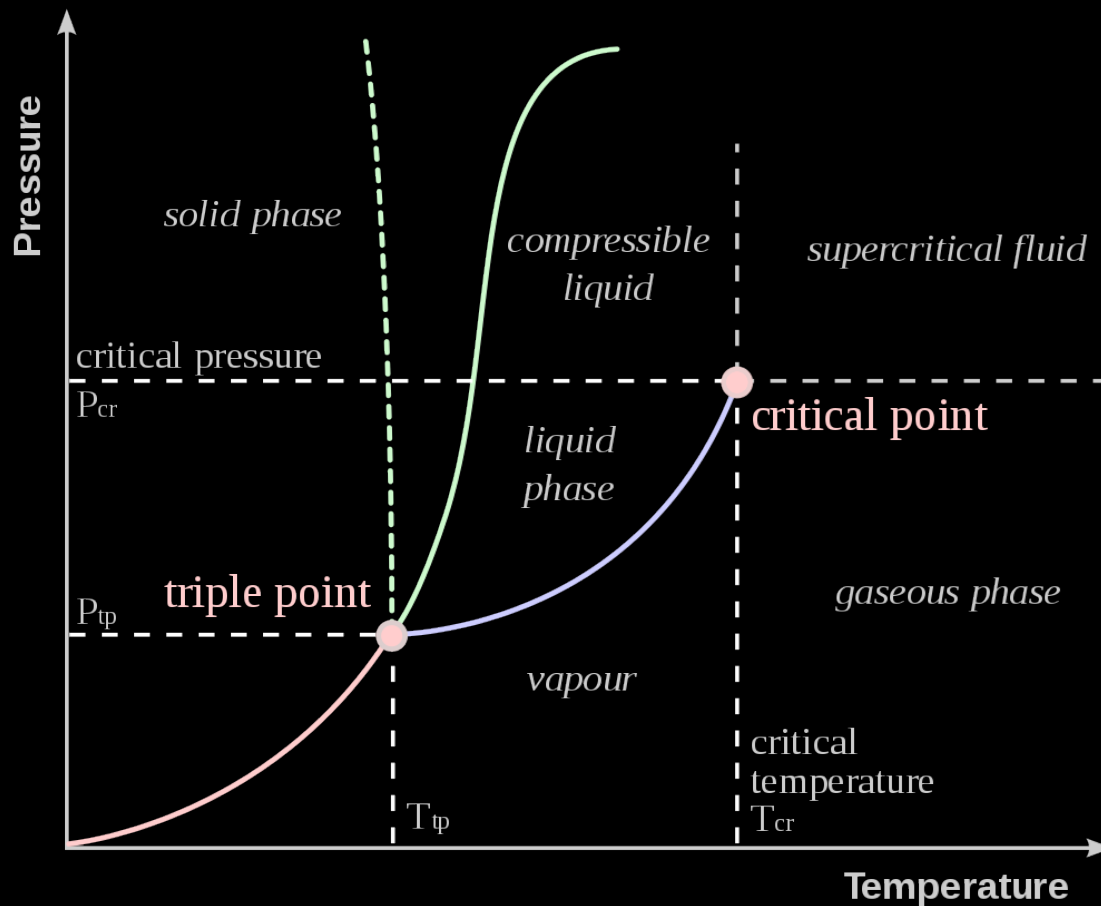
그러면 노랑과 파랑은 각각
과가열 액체 및 과냉각 기체로 해석할 수 있습니다.



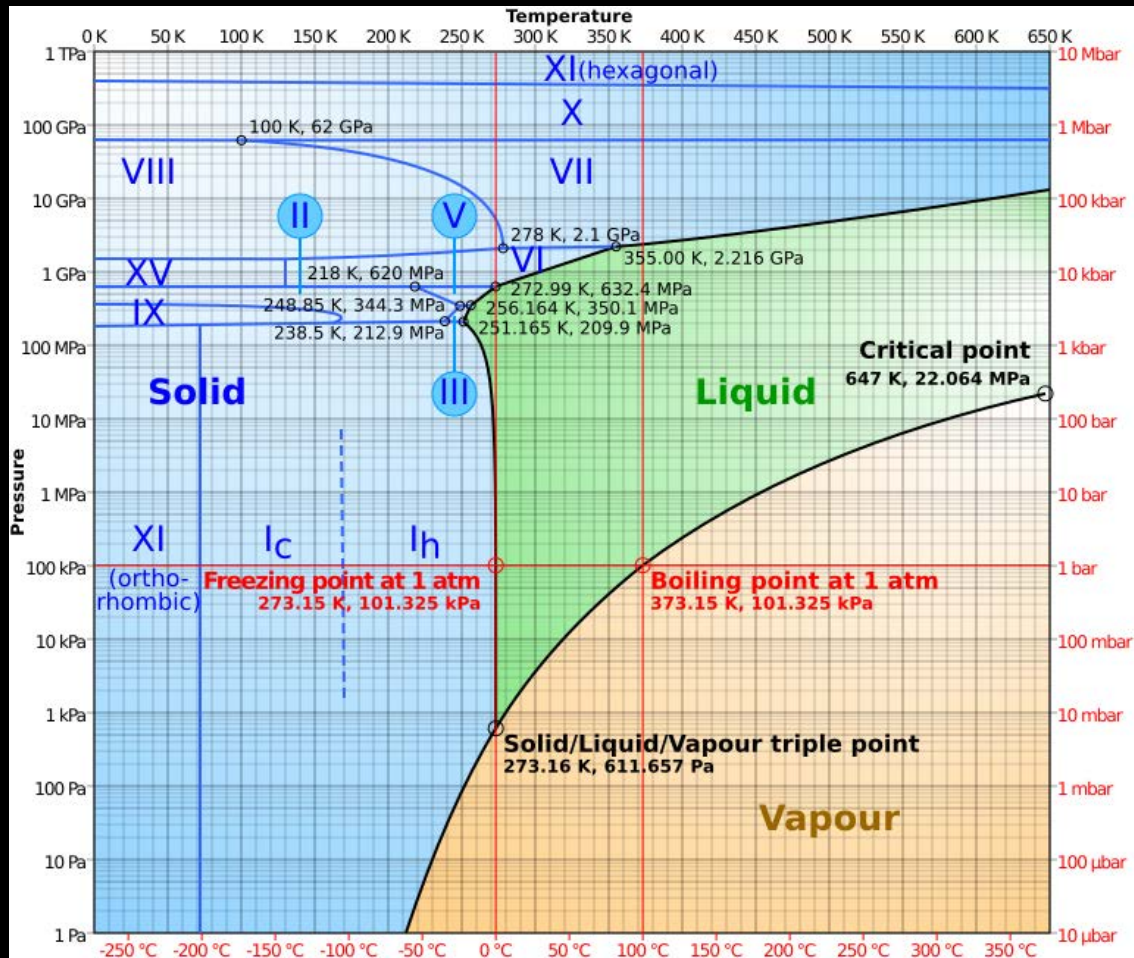
평형 상태는 빨강과 보라에만 가능하므로,
실제로는 액체에서 기체로 상전이가 일어나고,
빨강과 보라가 만나는 곳에는 액체와 기체가
공존한다고 할 수 있습니다.



이 결과는 위와 같이 정리할 수 있습니다.



좀 더 일반적으로 고체, 액체, 기체의 상 변화는 위의 그림과 같이 표현될 수 있습니다.



특히 물의 경우는 위와 같습니다.

반데르발스의 간단한 모형은
상당히 많은 기체에 적용할 수 있습니다.

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) (3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}$$

임계점에서의 값으로 $\bar{p} = p/p_c$, $\bar{V} = V/V_c$, $\bar{T} = T/T_c$ 등을 도입해
반데르발스 상태 방정식을 다시 정의할 수 있습니다.

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) (3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}$$

이 방정식은 물질의 특성에 의존하지 않습니다.
실제로 다양한 기체가 근사적으로 이런 관계식을 따르고 있습니다.

특히 실제 기체는 냉각과정과 깊은 관련을 가지고 있습니다.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E$$

줄 팽창은 기체가 진공으로 자유팽창을 하는 과정입니다.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E$$

위와 같은 **줄 계수** Joule coefficient는 부피의 변화에 따라 온도가 얼마나 변했는가를 보여주는 지표입니다.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E$$

줄 팽창은 일을 하지 않으므로 내부에너지가 일정하게 됩니다.

$$\mu_J = - \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

줄 계수는 위와 같이 전개됩니다.

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

한편 열역학 제1법칙과 맥스웰 관계식으로부터
위의 관계를 얻습니다.

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]$$

따라서 줄 계수는 위와 같이 정리할 수 있습니다.

$$\mu_J = - \frac{a}{C_V V^2}$$

이상 기체의 경우는 줄 계수가 0이 되어서 생각되지 않지만,
반데르발스 기체와 같은 실제 기체의 경우는 생각이 가능합니다.

줄 팽창이 내부에너지를 일정하게 하는 과정이라면,
줄-켈빈 팽창Joule-Kelvin expansion은
엔탈피를 일정하게 하는 과정입니다,

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

줄-켈빈 계수Joule-Kelvin coefficient는 위와 같이 정의됩니다.

$$\mu_{JK} = - \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

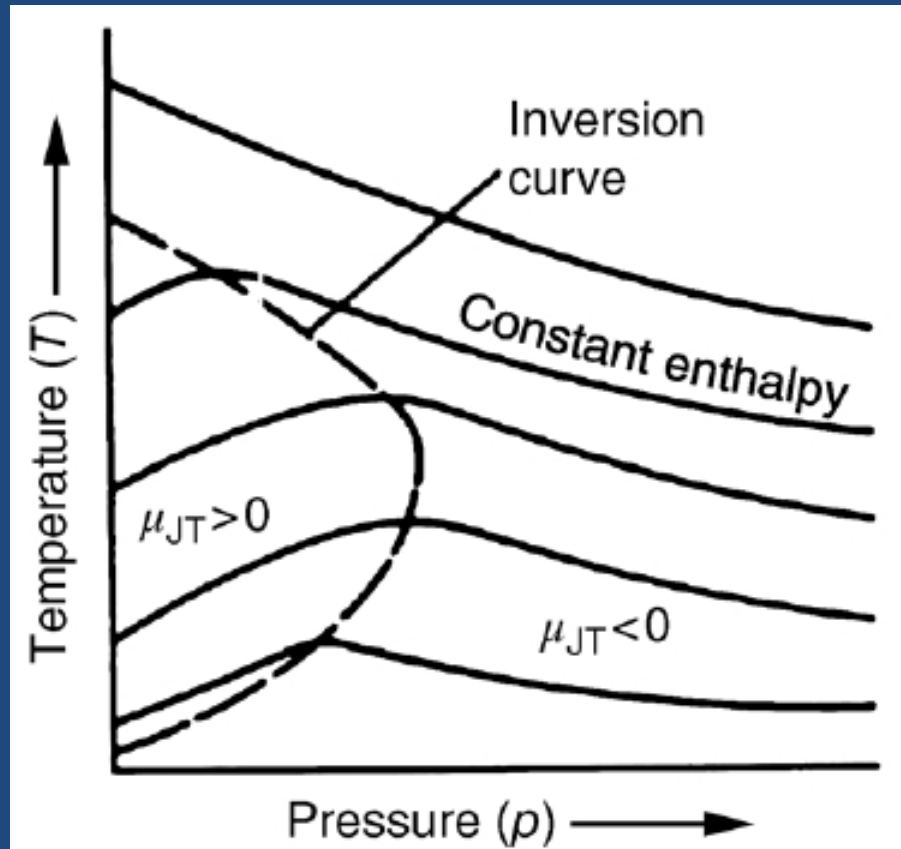
줄-켈빈 계수는 위와 같이 전개됩니다.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\end{aligned}$$

한편 엔탈피의 전미분 $dH = TdS + Vdp$ 및 맥스웰 관계식으로부터 위의 관계를 얻습니다.

$$\mu_{JK} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

따라서 줄-켈빈 계수는 위와 같이 정리할 수 있습니다.



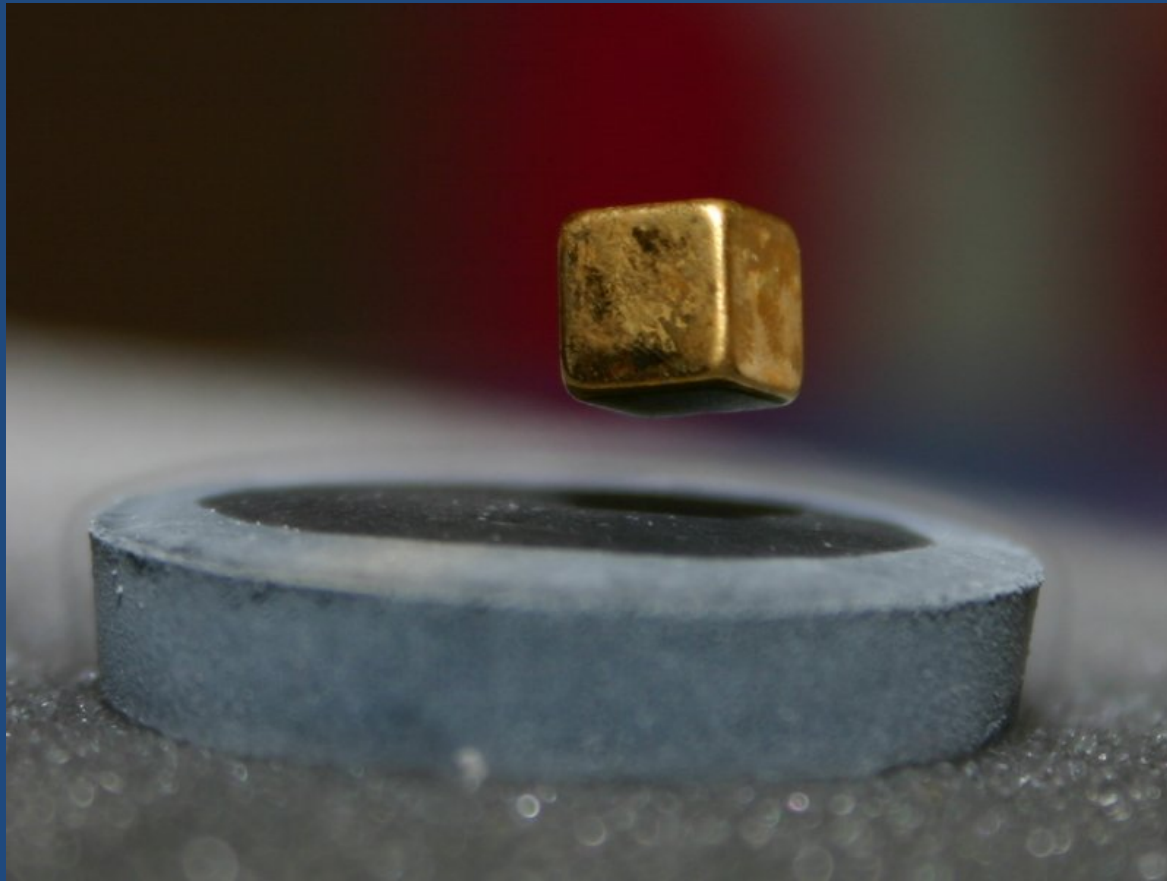
기체가 줄-켈빈 팽창시 등엔탈피 선을 따른다는 것을 고려하면,
 팽창을 할 때 (즉 압력이 감소할 때) 냉각이 일어나는 곳은
 반전 곡선inversion curve의 내부에 존재합니다.

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

반전 곡선의 조건($\mu_{JK} = 0$)은 위와 같습니다.

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

이러한 반전 곡선의 조건이
가장 효율적인 냉각의 조건이 됩니다.



기체의 냉각을 통해 우리는 극저온에서의
물리적 특성에 대해 연구할 수 있게 되었습니다.

감사합니다