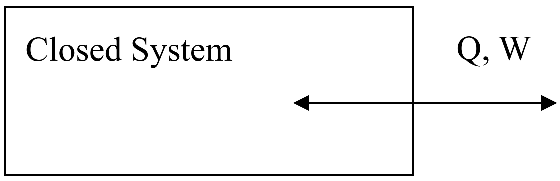
Thermodynamic Properties of Fluids

이번 장에서는 열역학적 함수들을 계산하는 방법에 대해서 알아보고자 합니다. 여기서 열역학적 함수들이란 U.H,S,A,G를 의미합니다. 이러한 함수들은 열역학 제 1법칙과 제 2법칙을 통해 정의되기 때문에 열역학 제1법칙과 제2법칙의 수학적인 형태를 외우지 않으면 위 함수들을 유도해 낼 수 없습니다. 본 장에서는 일반적으로 측정하기 쉬운 온도, 압력, 부피를 통해서 측정하기 어려운 위 함수들을 얻는 것을 목적으로 하고 있습니다.

Property Relations for Homogeneous Phase

열역학 제 1법칙에 의하면 닫힌 계에 대해서는 다음과 같은 식이 성립합니다.(편의상 여기에서 함수들은 몰당 함수로 정의합니다.)



$dU = dQ + dW$

가역공정(Reversible Process)인 경우에는
dQ_{res}=TdS
dW_{res}=-PdV 가 성립하므로 결과적으로 $dU = TdS - PdV$를 얻을 수 있습니다.
하지만 **State1에서 State2로 갈 때 상태 함수들의 변화는 과정에 의존하지 않기 때문에** 위 식은 일반적인 경우(Real Process)에도 적용된다고 할 수 있습니다. 그러므로 어떤 공정에 대해서도

$dU = TdS - PdV$

라 할 수 있습니다.

Fundamental property relations

앞에서 말한 H, S, A, G는 다음과 같은 관계식을 가집니다.

H(Enthalpy) = U + PV

A (Helmholtz Energy) = U – TS

G (Gibbs Energy)= H – TS

그러므로 위 관계식에서 우리는 다음과 같은 fundamental property relations 를 유도해 낼 수 있습니다.

$$dU = TdS - PdV$$
$$dH = TdS + VdP$$
$$dA = -PdV - SdT$$
$$dG = VdP - SdT$$

위 식이 중요한 이유는 위식을 통해서 우리가 측정하기 어렵다고 느끼는 U.H,A,G값들을 측정하기 쉬운 P,V,T를 통해 얻어낼 수 있기 때문입니다. 즉 위 관계식에 의하면 U,H,A,G의 변수들을 나눌 수 있습니다.

U = U(S,V) : Function of S and V

H = H(S,P) : Function of S and P

A = A(V,T) : Function of V and T

G = G(P,T) : Function of P and T

위 관계식에서 A와 G를 제외하고는 U와 H는 S의 함수이기 때문에 쉽게 측정하기는 어렵습니다. 하지만 Maxwell relations을 이용하면 측정하기 쉬운 변수들의 형태로 나타낼 수 있습니다. 즉 아래의 형태로 바꿀 수 있습니다.

H(S,P) ►H(T,P)

S(U,V) ►S(T,P)

Maxwell's Relations

어떤 함수 $F = F(x,y)$인 두 변수의 함수일 때 이 함수의 상미분 (ordinary differential)은 다음과 같이 표현될 수 있습니다.

$$dF = (\frac{\partial F}{\partial X})_Y dX + (\frac{\partial F}{\partial Y})_X dY$$

$$M = (\frac{\partial F}{\partial X})_Y, N = (\frac{\partial F}{\partial Y})_X \text{라 한다면}$$

$$(\frac{\partial N}{\partial X})_Y = (\frac{\partial M}{\partial Y})_X \text{가 성립한다.}$$

$$\because \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 F}{\partial Y \partial X}$$

그러므로 Maxwell's relation에 의하면 fundamental property relations에서 다음과 같은 네 개의 관계를 얻을 수 있습니다.

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

위 관계식을 알면 H=H(T,P)와 S=S(T,P)의 형태를 구해낼 수 있습니다. 즉 원래 H=H(S,P)이었지만 위 관계식은 전환을 가능하게 해 준다는 의미입니다.
좀 더 자세하게 설명하도록 하겠습니다.
엔탈피 H는 H(S,P)로 Entropy와 Pressure의 함수입니다. 하지만 Maxwell's Relation을 써서 H=H(T,P)가 될 때 어떠한 형태로 나타날 수 있는지 보이도록 하겠습니다.

$$dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial H}{\partial P})_T dP$$

1) $(\frac{\partial H}{\partial T})_P = C_P$

2) $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$: ?

$dH = TdS + VdP$ 이므로 양변을 dP로 나누면

$$\rightarrow (\frac{\partial H}{\partial P})_T = V + T(\frac{\partial S}{\partial P})_T$$

$$\rightarrow (\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

그러므로

$$dH = C_P dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P]dP$$

$$dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial S}{\partial P})_T dP$$

1) $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$

2) $(\frac{\partial S}{\partial T})_P = ?$

$dH = TdS$ (*압력이 일정할때*)

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_P = C_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P$$

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - (\frac{\partial V}{\partial T})_P dP$$

액체의 경우에는 volume expansivity와 Isothermal compressibility를 사용하면 다음과 같이 나타낼 수 있습니다.

$$\beta = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P, \quad k = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \beta T)dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

<u>Generating function</u>

위 함수들은 앞에서 주어진 관계식들에서 보듯이 서로 연관되어 있습니다. 그러므로 어느 하나의 함수는 다른 함수를 알 수 있도록 도와 줍니다. 그 중에서도 대표적인 것이 G입니다.

일명 Gibbs Free Energy라고도 하는데 이 Gibbs Energy를 통해 다른 함수들을 얻을 수 있습니다.

$$d(\frac{G}{RT}) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

$$dG = VdP - SdT, \quad G = H - TS$$

$$\rightarrow d(\frac{G}{RT}) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$$

따라서 G/RT의 값에서 V와 H를 다음과 같이 구합니다.

$$\frac{V}{RT}=\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right]_T, \quad \frac{H}{RT}=-T\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_P$$

그러므로 위 V와 H를 통해서 각각 S와 U를 얻을 수 있습니다.

$$\frac{S}{R}=\frac{H}{RT}-\frac{G}{RT}$$
$$\frac{U}{RT}=\frac{H}{RT}-\frac{PV}{RT}$$

요지는 이겁니다. 만일 우리가 G/RT를 온도와 압력의 함수형태로 구할 수 있다면 각각의 편미분을 통해서 V와 H를 구할 수 있고 여기서 다시 S와 U를 얻을 수 있습니다. 즉 G/RT하나에서 여러 다른 값들을 얻을 수 있기 때문에 이 G/RT를 Generating Function이라고 합니다. 이러한 Generating Function은 비단 G/RT뿐만 아니라 A/RT도 이에 해당합니다. 자세하게 유도하지는 않겠지만 다음과 같습니다.

$$d\left(\frac{A}{RT}\right)=-\frac{P}{RT}dV-\frac{U}{RT^2}dT$$
$$\frac{P}{RT}=-\left[\frac{\partial(A/RT)}{\partial V}\right]_T$$
$$\frac{U}{RT}=-T\left[\frac{\partial(A/RT)}{\partial T}\right]_V$$
$$\frac{S}{R}=\frac{U}{RT}-\frac{A}{RT}$$
$$\frac{H}{RT}=\frac{U}{RT}+\frac{PV}{RT}$$

Residual Properties

Residue는 나머지라는 의미입니다. 갑자기 이 말이 왜 나왔는지 궁금해 하실 것이라고 생각됩니다. 열역학적 함수들 중 U.H.S,G는 절대적인 값을 가질 수

없습니다. 즉 상대적인 값으로만 존재합니다. 그러므로 상대적인 값으로 존재한다면 기준이 되는 값이 필요한데 Residual Property는 기준값으로 이상기체를 잡았을 때의 차이값입니다.

즉 Residual Properties는 다음과 같이 정의됩니다.

$$M^R = M^{real} - M^{ig}$$

이 Residual Property는 이 값을 통해서 M^{real}의 값을 얻게 해준다는데 의미가 있습니다. 예로 H는 H^R과 H^{ig}라는 값을 알면 얻을 수가 있는데 H^R은 다음과 같은 일련의 과정을 통해서 얻어집니다.

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT$$

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}\right]_T, \quad \frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_P$$

At Constant Temperature,

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP$$

$$\rightarrow \frac{G^R}{RT} = \int_O^P \frac{V^R}{RT}dP$$ 가 성립합니다. 여기서 P→0일 때는 이상기체에 가까우므로 적분항인 $G^R(P\rightarrow 0)$은 0이 됩니다.

At Constant Pressure,

일정한 온도에서는 $\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$ 가 되므로

$$\frac{H^R}{RT} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

$$\frac{S^R}{R} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$$ 가 됩니다.

그러므로 Compressibility factor인 Z를 알면 그 값에서 H^R와 S^R을 구할 수 있습니다. 만일 어떤 기준조건을 T^o와 P^o라 한다면 이상기체상태에서의 H와 S는 다음과 같습니다.

$$H^{ig} = H_o^{ig} + \int_{T_o}^{T} C_P^{ig} dT$$

$$S^{ig} = S_o^{ig} + \int_{T_o}^{T} C_P^{ig} - R \ln \frac{P}{P_o}$$

위 식에서 이상기체 일 때의 값을 알 수 있으므로 우리가 원하는 H와 S는 다음과 같이 얻어집니다.

$$H = H_o^{ig} + \int_{T_o}^{T} C_P^{ig} dT + H^R$$

$$S = S_o^{ig} + \int_{T_o}^{T} C_P^{ig} - R \ln \frac{P}{P_o} + S^R$$

이러한 Residual Properties는 Ideal Gas일 때의 값에 비해 작습니다. 기체일 때는 $H^R << H^{ig}$ (S도 역시 작음)이기 때문에 그리 큰 영향을 미치지 못하지만 액체일 때는 $H^R < H^{ig}$ 이나 기체처럼 무시할 정도로 작진 않습니다.
다음 장에서는 상태방정식을 통해 기체의 H와 S를 어떻게 구하는지를 보이도록 하겠습니다.