

제4장 거시적 변수와 측정

거시적 계를 기술하는데 통상적으로 이용되는 물리량(상태변수)들의 측정에 의한 조작적 정의(operational definition)

- 상태변수 : 내부에너지, 절대온도, 엔트로피, 압력 등
 - ✓ 3장에서는 이들 상태변수들을 미시적 역학개념(미시상태의 입자들에 역학적 개념을 적용)으로 정의하였고
 - ✓ 또 그들의 성질과 관계를 미시이론(microscopic theory)의 토대위에서 확립하였다.
- 이제 계의 상태변수들을, 적절한 거시적 측정에 의해 조작적으로 어떻게 결정할 것인가를 검토한다.
- 이것은 이론적 체계와 예측을, 잘 정의된 실험을 통한 측정으로 검토하고 입증하는 문제이다.

4.1 일과 내부에너지

거시적 일은 계의 '외부변수'들의 측정과 그에 연관된 '평균 일반화 힘'으로 쉽게 결정된다.

- 외부변수가 부피이고 일반화 힘이 평균압력인 경우 계가 외부로 한 일

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \bar{p}(V) dV \quad \text{준정적과정}$$

- 내부 에너지의 결정은 거시적 일의 측정으로 환원된다.

단열계 : $Q = 0$

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_b - \bar{E}_a = -W_{ab} = -\int_a^b \bar{d}W$$

- ✓ 내부에너지는 차이($\Delta \bar{E}$)만이 의미를 갖는다.

$\bar{E}_a = 0$: 내부에너지의 기준점. 편의에 의해 임의로 정한다.

$$\bar{E}_b = -W_{ab} = W_{ba}$$

- ✓ 거시상태의 내부에너지는 유일한 (측정)값을 갖는다. 경로에 무관 \rightarrow 상태변수
- ✓ W_{ab} 의 계산을 통해 계의 내부에너지를 결정 \rightarrow 내부에너지의 실제적 측정 방법
- 계의 거시상태(a, b)의 특성을 조작적으로 측정 가능한 내부에너지(상태변수) 값(\bar{E}_a, \bar{E}_b)으로 기술할 수 있게 한다.
 - ✓ W_{ab} 는 다양한 방법으로 계산가능 (역학, 전자기, 등)

[Ex 1] 액체가 채워진 용기 내에 회전 수차로 구성된 계 [Fig.2.7.5]

$\bar{p} = \text{constant}$

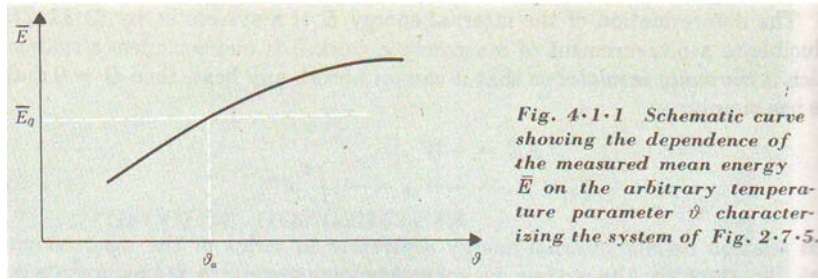
- 이 계의 거시상태는 내부에너지 \bar{E} 나 온도 ϑ (임의의 온도계로 측정 가능)에 의해 완전히 규정된다.

$$\bar{E} = \bar{E}(\vartheta)$$

- ✓ 내부에너지는 온도만의 함수

\mathscr{W} : 외부에서 계에 해준 역학적 일

$$\bar{E} = \bar{E}_a + \mathscr{W}$$



✓ 측정된 \mathcal{W} 와 ϑ 에 의해 내부에너지가 온도의 함수로 구해진다.

[Ex 2] 백금 선 저항으로 구성된 계

일정 압력하에서

✓ 임의의 온도변수로 거시상태가 온전히 규정된다.

✓ 전지를 연결하여 전기적 일을 가할 수 있다.

$$\bar{E} = \bar{E}_a + \mathcal{W}$$

$$\bar{E} = \bar{E}(\vartheta)$$

[Ex 3] 기체로 채워진 cylinder

상태변수 : \bar{E}, V, \bar{p} . 이중 2만이 독립

▪ 실험적으로 \bar{E}_b 구하기

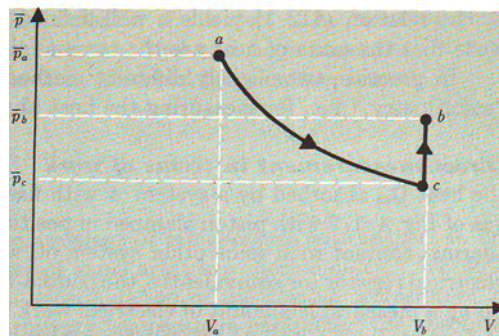
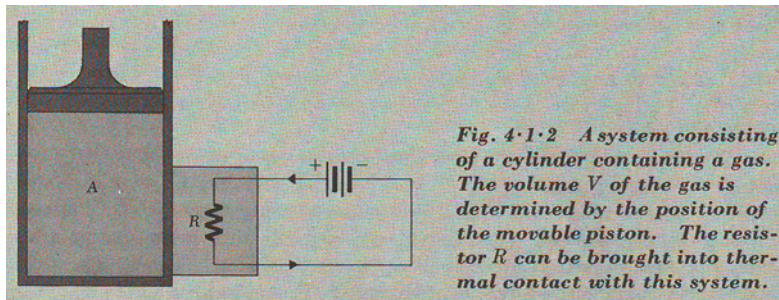
1. 피스톤을 움직여 V_b 를 만든다.

☞ 그러나 \bar{p}_b 가 아니다.

2. 전기저항과 열 접촉시켜서 \bar{p}_b 에 도달한다.

$$\bar{E}_b = \bar{E}_a - W_{ac} + (\mathcal{W} - \Delta\bar{\epsilon})$$

☞ $\Delta\bar{\epsilon}$: 저항의 내부에너지 변화



✓ 내부에너지는 유일한 값을 갖는다. → 상태변수

✓ Q 와 W 는 상태변수가 아니다.

4.2 열

거시상태 a 로부터 거시상태 b 로 가면서 흡수한 열

$$Q_{ab} = (\bar{E}_b - \bar{E}_a) + W_{ab}$$

⊙ 계에 흡수되는 열량을 측정하는 방법

1. 외부변수가 고정된 조건에서 계 A 를 다른 계와 열 접촉 시킴

저항이 열을 전달하는 다른 계라면 : $\mathcal{W} = I^2 R \cdot \Delta t$

$$\mathcal{W} = \Delta \bar{E} + \Delta \bar{\epsilon}$$

✓ $\Delta \bar{E}$: A 의 내부 에너지 변화, $\Delta \bar{\epsilon}$: 저항의 내부에너지 변화

$$Q_{ab} = \Delta \bar{E} = \mathcal{W} - \Delta \bar{\epsilon}$$

✓ $\Delta \bar{\epsilon} \ll \Delta \bar{E}$ 이면 $Q_{ab} \simeq \mathcal{W}$

2. 비교법 혹은 혼합법

A : 관찰계, B : 내부에너지를 알고 있는 계

$$Q_{tot} = Q_A + Q_B = \Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B = 0$$

$$Q_A = -Q_B$$

4.3 절대온도

⊙ 통계적 정의

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = \frac{1}{kT}, \quad S = k \ln \Omega$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} S$$

✓ $\beta > 0$ 이므로 $T > 0$

⊙ 절대온도의 주요특성

1. 온도 측정에 이용되는 특정 온도계의 특성에 의존하지 않는 온도변수

2. 모든 이론 방정식에 포함되는 근본적인 물리량

⊙ 절대온도의 결정

T 를 포함하는 방정식(이론적 관계)이면 모두 T 의 실험적 결정에 이용될 수 있음

a. 미시적 이론에 기반을 둔 관계식

$$\bar{p}V = \nu RT$$

✓ 통계이론으로부터 구한 이상기체의 상태방정식

b. 거시적 이론에 기반을 둔 관계식

$$dS = \frac{1}{T} dQ$$

⊙ 정적기체온도계와 삼중점을 이용한 절대온도의 조작적 정의

이상기체 상태방정식

$$\bar{p}V = NkT$$

$$\bar{p}V = \nu RT$$

$$R \equiv N_A k$$

▪ 이상기체 : 분자 간 상호작용을 무시할 수 있는 기체

✓ 매우 희박한 기체.

- ✓ 분자간 거리가 멀다. 평균 de Broglie 파장에 비해 분자간 거리가 크다.
- ✓ 양자역학 효과는 중요하지 않다.
- ✓ 기체의 종류별 특성이 사라진다.

⊙ 정적기체온도계(constant volume gas thermometer)

$$V : \text{constant}$$

$$\bar{p} \propto T$$

- ✓ \bar{p} 를 측정하여 T 를 결정

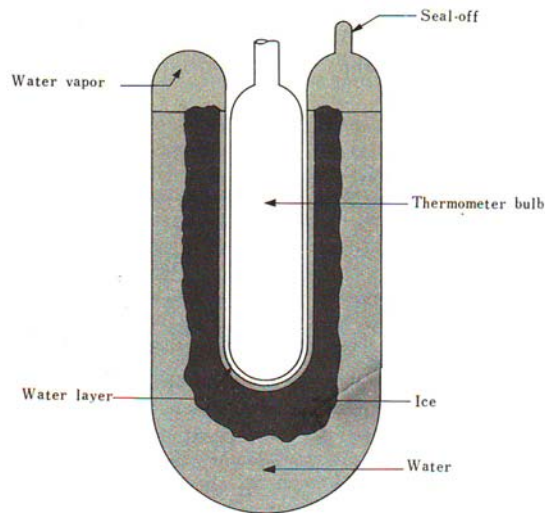
정적기체온도계를 A , B 계와 열접촉하여 평형에 이르러 \bar{p}_A , \bar{p}_B

$$\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

- ✓ T_B : 표준계의 절대온도

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} \rightarrow \text{constant independent of nature of gas}$$

- ✓ 온도계내의 기체가 충분히 희박하면 기체의 종류에 의존하지 않는다.



⊙ 삼중점(Triple point)

- ✓ 얼음, 물, 수증기가 평형을 이루는 온도와 압력
- ✓ $T_t = 273.16\text{K}$, \bar{p} = 포화 수증기압
- ✓ 절대온도 눈금을 메기는 표준 계(standard system)

$$T_t \equiv 273.16\text{K} \quad \text{exactly}$$

$$T_A = 273.16 \frac{\bar{p}_A}{p_t}$$

기체상수의 결정

$$R = 8.3143 \pm 0.0012 \frac{\text{joules}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

- ✓ $\bar{p}V = \nu RT$: 삼중점에서의 \bar{p} , V , ν 로부터

Boltzmann 상수의 결정

$$k_B = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\checkmark N_A = 6.02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Celsius temperature

$$\theta \equiv T - 273.15$$

⊙ 역사적 전개

$T_i = 273.16\text{K}$ 로 정하게 된 역사적 이야기

Celsius Temp. : \bar{p} 의 1차 함수

$$\theta = a\bar{p} + b$$

1. 물이 어는 점 $\theta_i = 0$ (ice point)
2. 물이 끓는 점 $\theta_s = 100$ (steam point)

$$0 = a\bar{p}_i + b$$

$$100 = a\bar{p}_s + b$$

$$\rightarrow \theta = 100 \frac{\bar{p} - \bar{p}_i}{\bar{p}_s - \bar{p}_i}$$

$$\bar{p} = \bar{p}_i \left(1 + \frac{\theta}{\theta_0} \right) \quad : \quad \theta_0 \equiv 100 \left(\frac{\bar{p}_s}{\bar{p}_i} - 1 \right)^{-1}$$

$$\theta_0 = 273.15$$

$$\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B} = \frac{\theta_0 + \theta_A}{\theta_0 + \theta_B}$$

절대온도

$$T \equiv \theta_0 + \theta \quad : \quad \text{절대온도}$$

삼중점

$$\theta \approx 0.01 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T \approx 273.16\text{K}$$

4.4 열용량과 비열

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \equiv C_y \quad : \quad \text{열용량}$$

$$\checkmark C_y : \text{계의 크기에 따라 변화, } C_y = C_y(T, y)$$

⊙ 비열 : 물질의 단위량에 대한 열용량

몰비열

$$c_y = \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y$$

질량비열

$$c_{y'} \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y$$

⊙ 정적 및 정압비열 : c_V, c_p

1. 정적비열

$$W = 0$$

$$dQ = d\bar{E} = c_V dT$$

✓ 내부에너지의 변화량은 정적비열과 온도변화를 알면 결정

2. 정압비열

$$\delta Q = d\bar{E} + \bar{p}dV = c_V dT + \bar{p}dV = c_p dT$$

✓ $c_p > c_V$

⊙ 엔트로피와의 관계

$$\delta Q = TdS|_y = C_y dT$$

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y$$

▪ 모든 외부변수가 고정되면

$$\delta W = 0, \quad \delta Q = d\bar{E}$$

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

✓ $\frac{\partial T}{\partial E} \geq 0$ 이므로 $C_V > 0$

⊙ 물의 비열

Joule의 실험(1843-1849)

물의 질량 비열 = 4.18 J/K·g

▪ calorie

✓ 열량이 역학적 에너지와 동일한 물리량임이 밝혀지기 전 정해진 열량의 단위.

✓ 대기압에서 14.5°C, 1g의 물의 온도를 1°C 높이는데 드는 열 에너지

1 cal ≡ 4.1840 J : 열의 일당량

[Ex] 비열의 측정

서로 다른 두 물질 $A(m_A, c_{A'})$, $B(m_B, c_{B'})$ 의 일정 압력하의 열 접촉

열접촉 전의 온도 T_A , $T_B \Rightarrow$ 접촉 후의 열평형일 때의 온도 T_f

$W=0$ $A+B$: 고립계

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$Q_A = \int_{T_A}^{T_f} m_A c_{A'} dT$$

$$Q_B = \int_{T_B}^{T_f} m_B c_{B'} dT$$

$c_{A'}$, $c_{B'}$: 상수이면

$$Q_A = m_A c_{A'} (T_f - T_A), \quad Q_B = m_B c_{B'} (T_f - T_B)$$

$$m_A c_{A'} (T_f - T_A) + m_B c_{B'} (T_f - T_B) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{m_A c_{A'} T_A + m_B c_{B'} T_B}{m_A c_{A'} + m_B c_{B'}}$$

4.5 엔트로피

준정적 과정의 엔트로피의 변화

$$S_b - S_a = S(T_b) - S(T_a) = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} = \int_a^b \frac{C_y(T')}{T'} dT' \quad (4.5.2)$$

C_y 가 T 에 대해 일정하면

$$S(T_b) - S(T_a) = C_y \ln \frac{T_b}{T_a}$$

[Ex] 4.4절의 보기

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= S_A(T_f) - S_A(T_A) = m_A c_{A'} \ln \frac{T_f}{T_A} \\ \Delta S_B &= S_B(T_f) - S_B(T_B) = m_B c_{B'} \ln \frac{T_f}{T_B} \\ \Delta S_A + \Delta S_B &= m_A c_{A'} \ln \frac{T_f}{T_A} + m_B c_{B'} \ln \frac{T_f}{T_B} \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

고립계(A+B)의 엔트로피의 변화

▪ ***Appendix A8***

$$\ln x \leq x - 1 \quad \text{hence} \quad -\ln x \geq -x + 1$$

$$\text{putting } y = 1/x \quad \ln y \geq 1 - \frac{1}{y}$$

식(4.5.4)는

$$\begin{aligned} \Delta S_A + \Delta S_B &\geq m_A c_{A'} \left(1 - \frac{T_A}{T_f}\right) + m_B c_{B'} \left(1 - \frac{T_B}{T_f}\right) \\ &= T_f^{-1} [m_A c_{A'} (T_f - T_A) + m_B c_{B'} (T_f - T_B)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

따라서

$$\Delta S_A + \Delta S_B \geq 0$$

⊙ 식(4.5.2)는 두 다른 정보 형태의 명확한 관련을 보여준다.

$$S_b - S_a = S(T_b) - S(T_a) = \int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^b \frac{C_y(T')}{T'} dT' \quad (4.5.2)$$

☞ $C(T)$: 거시적 열의 흡수를 측정하여 결정

☞ $S(T)$: 양자상태의 미시적 정보로부터 결정 ← first principle로부터 계산되
어지거나, 분광학적 data와 같은 실험적 정보로부터 결정

[Ex] spin $\frac{1}{2}$ 인 N 입자계

$T \rightarrow 0 \quad \Omega \rightarrow 1$: 충분히 낮은 온도에서 스핀은 완전히 배열

$$S(0) = k \ln \Omega = 0$$

$T \rightarrow \infty \quad \Omega = 2^N$: 충분히 높은 온도에서 완전히 무작위 배열

$$S(\infty) - S(0) = k \ln \Omega = k N \ln 2 = \int_0^\infty \frac{C(T')}{T'} dT'$$

☞ 강자성의 상세한 거동에 무관

☞ $C(T')$ 의 온도 의존성에 무관

4.6 엔트로피의 절대적 정의의 결과

⊙ 열역학 제3법칙 : $T \rightarrow 0$ 이면 $S \rightarrow S_0$: 엔트로피가 유일하게 정의된다.

✓ \bar{E} : 계의 내부에너지는 임의의 상수가 더해질 수 있다.

[Ex1] 주석의 잠열계산

Heat of transformation, latent heat(잠열)

Sn(tin) : 주석

$$T_0 = 292 \text{ K}$$

$T < T_0$: 회색 반도체

$T > T_0$: 흰색 금속

✓ $T < T_0$ 일 때 white tin(흰색 주석)은 불안정한 상태지만 회색으로의 변환이 매우 느려 거의 안정상태로 간주할 수 있음.

$C^{(w)}(T), C^{(g)}(T)$: $T < T_0$ 일 때 흰색 및 회색 주석의 열용량

$$S_0 = k \ln \Omega_s : T \rightarrow 0 \text{ 일 때의 엔트로피}$$

✓ $T \rightarrow 0$ 에서의 엔트로피는 같은 수, 같은 종류의 원자로 구성되어 있으므로

$$S^{(w)}(T) \rightarrow S_0 \quad \text{and} \quad S^{(g)}(T) \rightarrow S_0 \quad (\text{열역학 제3법칙})$$

$$S^{(w)}(0) = S^{(g)}(0) \quad (4.6.1)$$

1. 1 mole의 흰색 주석을 준정적으로 $T=0 \rightarrow T=T_0$

$$S^{(w)}(T_0) = S^{(w)}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^{(w)}(T')}{T'} dT'$$

2. 1 mole의 회색 주석을 준정적으로 $T=0 \rightarrow T=T_0$.

→ 준정적으로 회색 주석을 흰색 주석으로 변환

$$S^{(w)}(T_0) = S^{(g)}(0) + \int_0^{T_0} \frac{C^{(g)}(T')}{T'} dT' + \frac{Q_0}{T_0}$$

(4.6.1)에 의해

$$\frac{Q_0}{T_0} = \int_0^{T_0} \frac{C^{(w)}(T')}{T'} dT' - \int_0^{T_0} \frac{C^{(g)}(T')}{T'} dT'$$

$$Q_0(\text{calculation}) = 2130 \text{ J} \quad Q_0(\text{experiment}) = 2240 \text{ J}$$

✓ 열역학 제3법칙의 적용이 없었다면 이 계산은 불가능!

4.7 Extensive and intensive parameters

y_1, y_2 : 어떤 두 계가 분리되어 있을 때의 변수 값. y : 합쳐질 때의 변수 값

- extensive parameter(크기변수)

$$y = y_1 + y_2$$

✓ 보기 : 부피, 질량, 몰수, 내부에너지, 열용량, 엔트로피 등

- intensive parameter(세기변수)

$$y = y_1 = y_2$$

✓ 보기 : 밀도, 압력, 온도(평형에서), 비열 등