학습 보고서

활동날짜	
활동장소	
스터디 참석자	
학습주제	5장 연습문제 풀이 (6~10번) Van der waals 기체의 pv 그래프 Joule-Thomson 효과와 분자간의 힘/ Van der waals 기체의 Joule-Thomson coefficient
학습내용	1. TdS, 즉 열의 변화를 등온압축률과 등압팽창률로 나타내기 5장 연습문제 10번 문제는 열의 변화를 등온압축률 χ 와 등압팽창률 β 로 나타내어보는 문제다. 겉보기에는 만만해 보이지만 사실 복잡한 사고를 요구하는 문제다. 소성씨는 TdS를 Cp(dT/dV)_pdV+Cv(dT/dP)_vdP 까지 변환시키는 것까지는 성공적으로 해냈다. 그러나 그 다음 단계인 (dT/dV)_p을 1/βV으로, (dT/dP)_v을 χ/β으로 바꾸는 과정에서 문제가 생겼다. (dV/dT)_p=Vβ 일 때, 우리는 아무 거리낌 없이 1/Vβ=(dT/dV)_p라고 쓸 수 있을까? 충분히 있을 수 있는 의문이다. 보기엔 그대로 뒤집으면 될 것이 아닌가? 라고 생각할 수 있지만 사실 간단한 문제가 아니다. 이 미분에 연관된 변수들을 고려해야 하기 때문이다. 그러나 결과적으로 이 경우 우리는 조심스럽게 1/Vβ=(dT/dV)_p라고 써 낼 수 있다. 이유는 V에 연관되어 있는 변수가 T와 P 뿐이기 때문이다. 다행히 P값을 고정시켜 놓았으니 dV/dT를 뒤집는다고 해서 값이 변하지 않을 것이다. (dT/dP)_v를 생각하는 것은 전혀 다른 문제다. 그러나 이것도 쉽게 풀릴 수 있다. 여기서 우리는 V의 값을 고정시켰다. 즉 T의 전미분(total derivative)은 0이다. 따라서 dV(T,P)=(dV/dT)_p dT+(dV/dP)_t dP=0 이고, (dV/dT)_p dT=-(dV/dP)_t dP 이므로 (dT/dP)_v는 저 둘의 비로 나타낼 수 있다. 한편 이 둘의 비는 χ/β 로 험난했지만 마지막 단계까지 안전하게 도착했다! 2. 단열압축률 구하기 7번 문제도 석연치 않은 구석이 있어 함께 생각해보았다. $$\chi = -\frac{1}{V_o}\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_{ao} = -\frac{1}{V_o}\frac{\partial[(P_o^{\frac{1}{\gamma}} V)P^{-\frac{1}{\gamma}}]}{\partial P}\Bigg)_{ao}$$ 맨 오른쪽 식의 분자부분이 말이 되지 않아서 의문이 생겼다. 여러 이야기가 오간 끝에, 단순 오타로 인한 혼란으로 결론 내렸다. 아래와 같이 고치면 문제없다. $$\chi = -\frac{1}{V_o}\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_{ao} = -\frac{1}{V_o}\frac{\partial[(P^{\frac{1}{\gamma}} V)P^{-\frac{1}{\gamma}}]}{\partial P}\Bigg)_{ao}$$ 3. 열용량이 C로 일정한 고열원과 저열원을 이용한 카르노 엔진 9번 문제는 문제의 풀이 자체는 간단하지만 상황이 오묘해서 함께 이야기해 보았다. 이 상상속의 카르노 엔진은 heat reservoir를 쓰는 이상적인 엔진과는 다르게 열용량이 한

정적이라 사이클을 반복할 때마다 온도가 변하는 상태다. 즉 저열원은 온도가 서서히 높아지고, 고열원은 온도가 점점 낮아진다. 결국 이 둘이 만나게 될 때, 엔진은 더 이상 일을 하지 않게 된다. 고열원과 저열원의 온도 차이가 없기 때문이다. PV그래프를 그리면 다음과 같다.

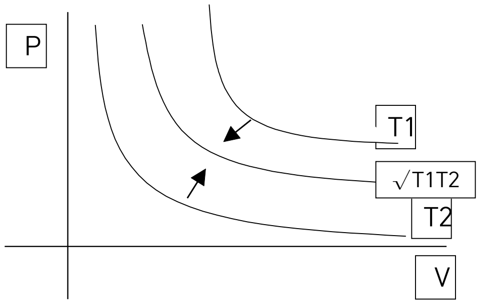


그림 1 문제 9번의 상황

4. Van der waals 기체의 P-V그래프

다양한 경우의 Van der waals기체의 P-V 그래프에 대해서 알아보았다. 그래프는 Mathematica의 Plot 기능을 이용해서 그렸다.

- Ideal gas (x axis->v, y axis ->p)

```
ContourPlot[T[p, v, 0, 0], {v, 0, 20}, {p, 0, 20}, Contours → 10,
 PlotLegends → BarLegend[Automatic, LegendMarkerSize → 180,
   LegendFunction → "Frame", LegendMargins → 5, LegendLabel → "Temperature(K)"]]
```

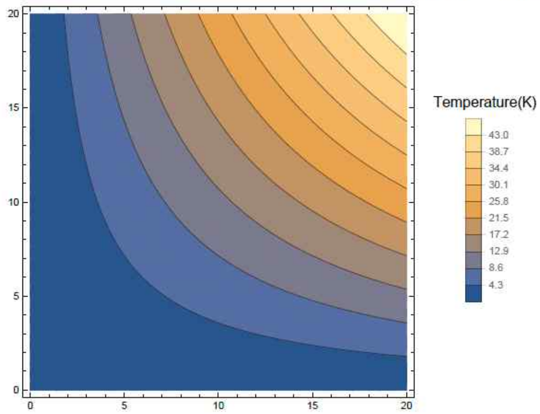


그림 2 이상기체 플롯

```
ContourPlot[T[p, v, 10, 0], {v, 0, 20}, {p, 0, 20}, Contours → 10,
 PlotLegends → BarLegend[Automatic, LegendMarkerSize → 180,
   LegendFunction → "Frame", LegendMargins → 5, LegendLabel → "Temperature(K)"]]
```

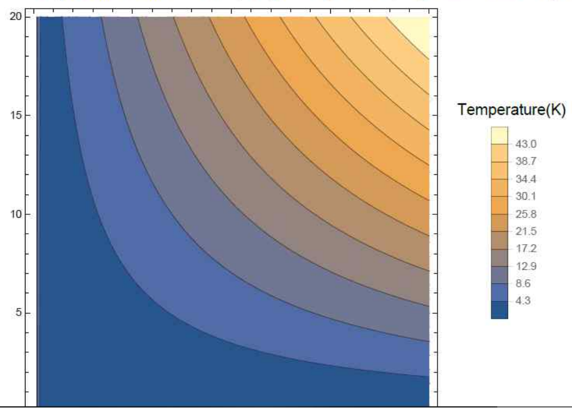


그림 3 interaction term=10인
van der waals gas

```
ContourPlot[T[p, v, 10, 0], {v, 0, 5}, {p, 0, 10}, Contours → 20,
 AspectRatio → Automatic, PlotLegends → BarLegend[Automatic, LegendMarkerSize → 180,
   LegendFunction → "Frame", LegendMargins → 5, LegendLabel → "Temperature(K)"]]
```

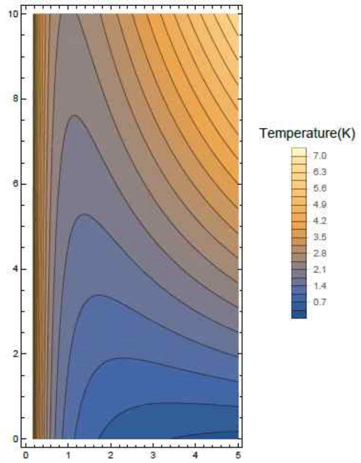


그림 3-1
그림 3 부분 확대
v: 0~ 5

```
ContourPlot[T[p, v, 0, 10], {v, 0, 20}, {p, 0, 20}, Contours → 10,
 PlotLegends → BarLegend[Automatic, LegendMarkerSize → 180,
   LegendFunction → "Frame", LegendMargins → 5, LegendLabel → "Temperature(K)"]]
```

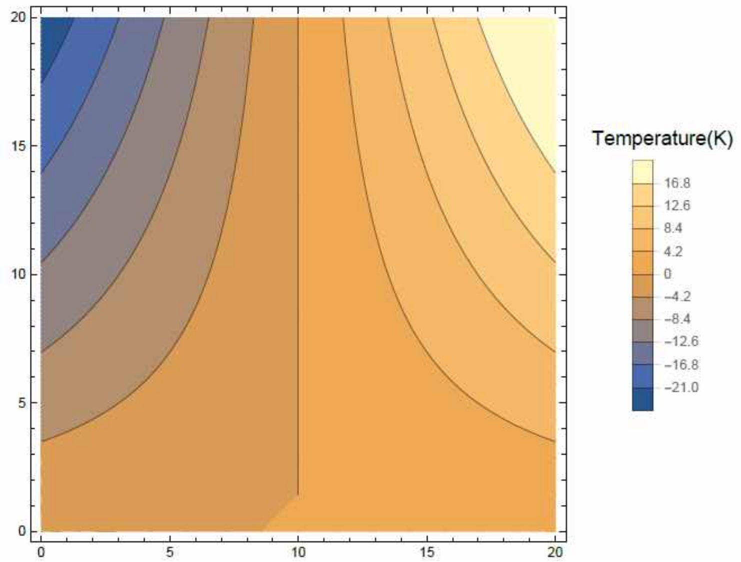


그림 4 repulsive term=10일 때
van der waals gas

5. Joule-Thomson 효과와 분자간의 힘

이상기체의 경우

$$\frac{T}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\bigg)_p = \frac{T}{V}\frac{Nk_B}{P} = 1$$

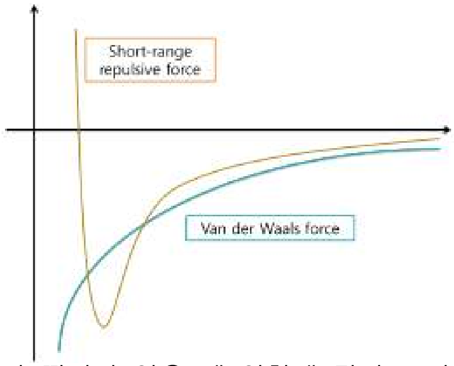
에서 줄 톰슨 계수가 0이다. 즉 이상기체는 압력을 바꿔준다고 해서 온도가 변하지 않는다. 따라서 free expansion이나 throttling process는 실제 기체들에게만 의미있는 과정이다. 실제 기체의 상태방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있는데,

$$p = k_B T(n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \cdots) \quad \text{where } n \equiv N/V \text{ (단위부피당 분자수)}$$

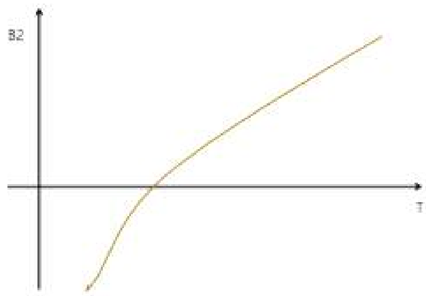
이와같은 표현을 'virial expansion'이라고 부르고 각각의 계수 Bn들을 ‘virial coefficient’라고 한다. 특별히 이상기체의 경우 virial coefficient가 전부 0이다. Virial expansion에서 n에 대한 이차항까지만 살리면

$$p = \frac{N}{V} k_B T \left(1 + \frac{N}{V} B_2(T)\right)$$

이다. 여기서 B2의 의미는 무엇일까?



기체 분자는 서로 멀리 떨어져 있을 때 약하게 당기고 너무 가까이 있을 때 강하게 밀친다. 위의 그림은 분자간 힘을 나타낸 그래프이다. 기체 분자의 내부에너지가 변치 않는다고 하면 (즉 고립계이다.) 온도가 낮아지면 분자의 운동에너지가 작아지기 때문에 포텐셜 에너지가 커지고, 분자사이의 평균 거리가 길어진다. 따라서 온도가 낮아지면 약하게 당기는 힘이 우세하다. 즉 이상기체와 비교했을 때 기체의 압력이 조금 줄어드는 효과를 보인다. 이때 (1+NB2/V)부분이 1보다 작아져야 하므로 낮은 온도에서 B2는 음수일 것이다. 반면에 온도가 높아지면 운동에너지가 커지고, 약하게 당기는 힘은 이에 비해 아주 작기 때문에 무시할 수 있다. 따라서 온도가 높아지면 강하게 당기는 힘이 우세하다. 이때는 이상기체에 비해 압력이 증가하는 효과가 있으므로 (1+NB2/V)부분이 1보다 커진다. 즉 B2는 다음과 같은 모양이다.



이렇게 virial coefficient B2를 알고 있다면 온도에 따른 줄 톰슨 계수의 변화를 정성적으로 설명할 수 있다.

활동성찰

이제 스터디도 불과 2주가 남았다. 12월 10일까지 영수증을 내야해서 다음 주 목요일에 마지막 회식을 하기로 했다. 아직 뭘 먹을지는 정하지 않았다. 기말고사 전까지 7장까지 진도가 나갈 터인데, 우리는 2주에 한 장을 끝내니 7장은 스터디에서 커버할 수 없을 것이다. 벌써 시간이 11월 중반을 넘어가고 있다. 마지막까지 초심을 잃지 말자..