

### 줄-튐슨 효과와 분자간 힘 이상기체의 경우

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

에서 J-T coefficient가 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,

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

위와 같은 표현을 ‘virial expansion’이라고 부르고,  $B_2, B_3, \dots$  들을 ‘virial coefficient’라고 한다. 특별히 이상기체의 경우, 이 virial coefficient가 전부 0이어야 한다.(해보면 금방 알 수 있다.) Virial expansion에서  $n$ 에 대한 이차항까지만 살리면,

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

가 된다. 여기서  $B_2$ 의 의미는 무엇일까

기체 분자는 서로 멀리 떨어져 있을 때 약하게 서로를 당기고(weak long-range attraction) 너무 가까이 있을 때 강하게 서로를 밀친다(strong short-range repulsion interaction).

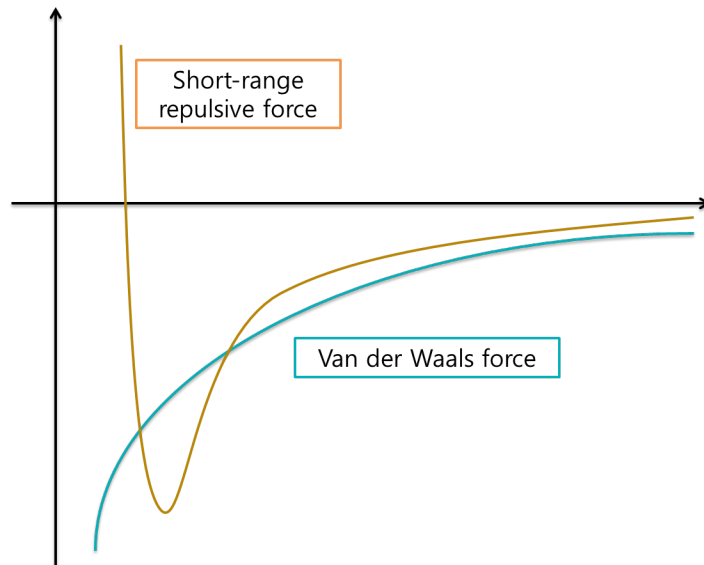


Figure 1: molecular force

낮은 온도에서는 분자의 운동에너지가 작기 때문에 상대적으로 weak long-range attraction이 우세해진다. 이 경우 분자들이 서로를 약하게 당기기 때문에 이상기체의 경우와 비교해서 기체의 압력이 조금 줄어드는 효과를 보여준다. 즉  $(1 + NB_2/V)$  부분이 1보다 작아져야 하므로 낮은 온도에서의  $B_2(T)$ 는 음수일 것으로

예측 가능하다.

반면 높은 온도에서는 분자의 운동에너지가 weak long-range attraction에 비해서 매우 커지므로 이 효과는 무시할 수 있게된다. 이 경우 분자간 힘에는 strong short-range repulsion이 우세해서 이상기체와 비교했을 때 압력이 증가하는 효과를 보인다. 따라서  $(1 + NB_2/V)$  부분이 1보다 커져야 하므로 높은 온도에서의  $B_2(T)$ 는 양수일 것이다.

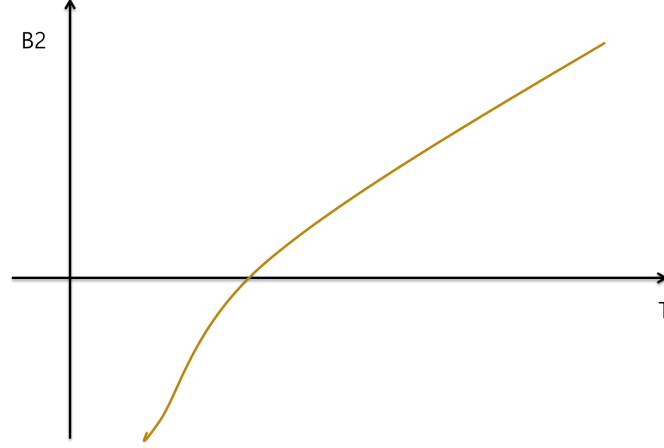


Figure 2:  $B_2$ -example

이제 virial coefficient  $B_2$ 에 대한 논의를 바탕으로 J-T 효과를 설명해보자. J-T coefficient에 대한 식은 다음과 같다.

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left( T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right)$$

2차항까지만 살린 virial expansion은

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

즉,

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

따라서 J-T coefficient는

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{C_p} \left( T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{Nk_B}{p} + N \frac{\partial B_2}{\partial T} \right) - N \left( \frac{k_B T}{p} + B_2 \right) \right] \\ &= \frac{N}{C_p} \left( T \frac{\partial B_2}{\partial T} - B_2 \right) \end{aligned}$$

Figure 2에서도 볼 수 있듯이  $B_2$ 의  $T$ 에 대한 기울기는 항상 양수이다. 온도가 낮아서 long-range attraction이 우세할 때  $B_2$ 는 음수가 되고 따라서  $\mu$ 는 양수가 된다. 온도가 충분히 높아져서 short-range repulsion이 우세할 때는  $B_2 > 0$  이기 때문에  $\mu$ 가 0을 거쳐서 음수로 향한다. 반전곡선(inversion curve)는 attraction과

repulsion 둘의 관계가 뒤치닥거리면서 일어난 결과다. ( the competing effects between molecular attraction and repulsion)