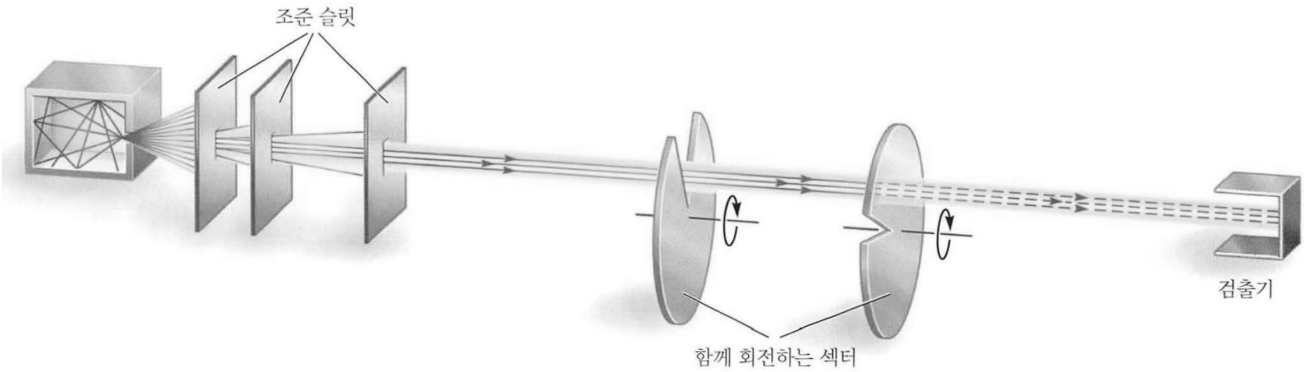
3. Maxwell-Boltzmann Distribution

Maxwell-Boltzmann Distribution은 단원자 이상 기체의 속력에 따른 확률분포를 표현

즉, x축을 단원자 이상 기체의 속력이라 한다면, y축은 확률밀도함수로 간주할 수 있다.

➡ 이때 확률밀도함수를 통해 기체 분자 운동에 관련된 다양한 사실을 유추할 수 있다.



분자의 속력은 살과 검출기를 통해서 측정

(1) Maxwell-Boltzmann 분포의 유도(derivation)

① 가정

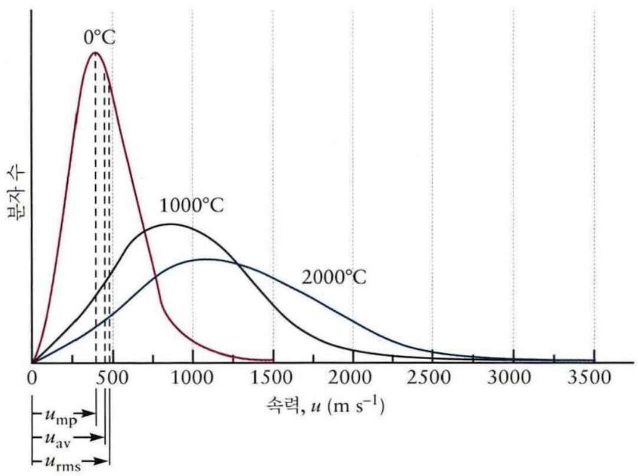
- 분자들 간의 상호작용은 무시한다 : 이상 기체로의 근사
- 기체 분자는 연속적인 에너지 준위를 가질 수 있다.
- 기체 분자의 에너지 준위를 더하면 내부 에너지 U와 동일하다.

② 유도 시작 – 에너지에 관한 분포함수 $f(E) = Ae^{-E/kT} = Ae^{-mv^2/2kT}$

➡ $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2 dx} = \sqrt{\pi}$임을 이용하면 위의 식에서 상수 $A = \sqrt{\dfrac{m}{2\pi kT}}$ $\therefore\ f(v_x) = \sqrt{\dfrac{m}{2\pi kT}}\, e^{-m(v_x)^2/2kT}$

이때 $x = \sqrt{\dfrac{m}{2kT}}\, v_x$이고, 구형껍질의 속력 성분은 $4\pi v^2 dv$이므로 $f(v_x) = 4\pi v^2 \left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x)^2/2kT}$

그림 9.14 세 가지 온도에서 질소 분자의 Maxwell-Boltzmann 속력 분포. 각 곡선의 정점은 가장 잦은 속력, u_{mp}를 나타내는데, 이는 근 제곱 평균 속력, u_{rms}보다 약간 작다. 평균 속력, u_{av}(분자들의 속력을 단순히 더해 분자 개수로 나눈 값)은 위의 두 속력의 사이값을 갖는다. 이 세 측정값들은 전형적인 분자 속력을 나타내며, 온도에 따라 이 속력들이 어떻게 증가하는지를 보여준다.



<🔎 Maxwell-Boltzmann 분포에서의 대푯값>

① 최빈속력(v_{mp}) : 미분하여 극값을 찾는다.

$$\frac{d}{dv}f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\exp(-mv^2/2kT)\left(2v - \frac{mv^3}{kT}\right)$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

② 평균값($\bar{v}$) : 확률분포에서의 기댓값으로 간주

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v)dv = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}dv$$

적분 부분만 부분적분으로 계산하면 $\left[v^2 - \frac{RT}{M}e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}\right]_0^\infty + \frac{RT}{M}\int_0^\infty 2ve^{-\frac{M}{2RT}v^2}dv$

= $\left[v^2 - \frac{RT}{M}e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}\right]_0^\infty - \frac{2R^2T^2}{M^2}\left[e^{-\frac{M}{2RT}v^2}\right]_0^\infty = \frac{2R^2T^2}{M^2}$

직접 넣어서 계산하면 $\bar{v} = 4\pi\frac{M}{2\pi RT}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\frac{2R^2T^2}{M^2}$

정리하면 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

2 Real Gases : Intermolecular Forces

1. 이상성으로부터의 이탈

① 이상 기체를 가지고 실험한 Data : $nRT = P_{ideal}V_{ideal}$ (편의상 P_I, V_I로 쓰자..)

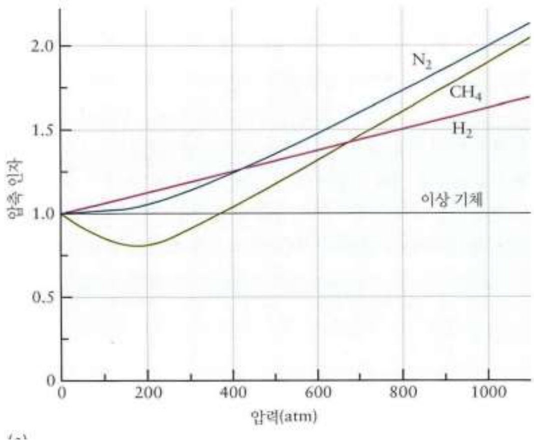
② 그러나.. 실제 기체의 경우 기체 분자의 부피도 있을 뿐더러,

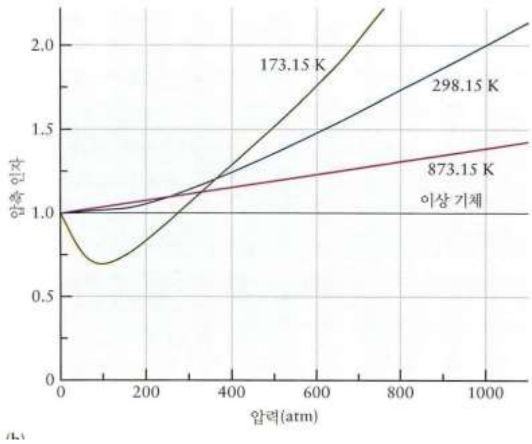
분자 간의 인력을 고려해야 하므로.. $P_RV_R \neq nRT$

이탈 정도를 따지기 위해 우리는 z인자(z factor, compressibility factor)를 도입한다. (=압축인자)

이상 기체를 기준으로 잡아 표현한다. 즉 $z = \frac{P_RV_R}{P_IV_I} = \frac{P_RV_R}{nRT}$

③ 압력에 따른 z인자 곡선





④ 그래프 해석 : 이상 기체를 만족하려면 저압, 고온의 상태여야 비슷해진다.

⑤ 오차의 해석

구간	해석
$z<1$인 경우	PV의 곱이 작아진다. (인력의 영향) ① 압력(P)이 예상보다 준다 : 기체 분자 사이의 인력이 작용 ② 부피(V)가 예상보다 준다 : 기체의 인력이 반영된 부피
$z=1$인 경우	기체가 이상성을 가지며 거동한다.
$z>1$인 경우	$V_{observation} = V_{empty} + V_{molecule}$ 압력이 과하게 올라가면 빈 공간이 줄어들어 $V_{molecule}$의 값이 무시할 수 없을 정도로 증가 + 접촉에 의한 반발력으로 인해 액체 이상으로 침투 (후반에 반발 영향력 증가)

2. 이상 기체의 방정식

(1) van der Waals 상태의 방정식

① 배경 : 실제 기체에 대수적인 조작을 통해 이상 기체식($PV=nRT$)와 비슷한 형태로 변형

- 실제 기체의 data를 이상 기체로 근사시키는 보정식의 원시적인 형태 중 하나

② 수식

$$\left(P+a\frac{n^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

보정의 종류	보정의 이유
부피 보정	실제 기체는 분자 자체의 부피가 존재 → 이상 기체 부피보다 조금 크다. $V=\frac{nRT}{P}+nb$ (nb : 실제 기체의 분자들이 차지하는 부피)
압력 보정	실제 기체는 분자 간 인력이 작용 → 이상 기체 압력보다 조금 작다. $P=\frac{nRT}{V-nb}-a\frac{n^2}{V^2}$ ($a\frac{n^2}{V^2}$: 분자 간 인력에 의해 감소된 압력)

③ van der Waals 상수의 차원 분석과 값

- 부피 보정에서.. nb는 실제 기체 분자의 부피이므로 b의 차원은 L, 즉, $b=L/mol$의 차원..

- 압력 보정에서.. $a\frac{n^2}{V^2}$은 압력이므로 a의 차원은 $\mathrm{atm\,L^2\,mol^{-2}}$

이름	화학식	$a(\mathrm{atm\,L^2 mol^{-2}})$	$b(\mathrm{L\,mol^{-1}})$
암모니아	NH_3	4.170	0.03707
아르곤	Ar	1.345	0.03219
이산화 탄소	CO_2	3.592	0.04267
수소	H_2	0.2444	0.04267
염화 수소	HCl	3.667	0.04081
산소	O_2	1.360	0.03183
물	H_2O	5.464	0.03049
이산화 황	SO_2	6.714	0.05636

(2) 비리얼 전개(Virial's Projection)

▷ 압축 인자를 부피와 압력에 대한 멱급수 형태로 표현한다.

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \ldots$$

$$z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots$$

이때 상수 B, B', C, C'를 비리얼 계수(Virial Coefficient)라 하고, 각 virial coefficient는 온도만의 함수이다.

<🔎 van der Waals equation과 compression factor(z)의 관계>

① van der Waals equation

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

▷ 이 식을 P에 대해서 정리해 보자.

$$P + a\frac{n^2}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb}, \quad P = \frac{V}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \therefore \quad z = \frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} - \frac{an}{VRT}$$

② taylor series $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \ldots$

$$z = 1 + \left(\frac{nb}{V}\right) + \left(\frac{nb}{V}\right)^2 + \ldots - \frac{an}{VRT}$$

➡ virial expansion(projection)과 Boyle's temperature의 관계

Boyle's temperature 정의 : 실제 기체가 이상 기체처럼 행동하도록 하는 온도

▷ virial expansion에서 멱급수 전개에서 2차항부터는 숫자가 매우 작아 매우 의미가 없다.

고로 일차항 $\frac{nb}{V} - \frac{na}{RTV}$가 0이 될 때의 온도를 Boyle's temperature(T_B)라 한다.

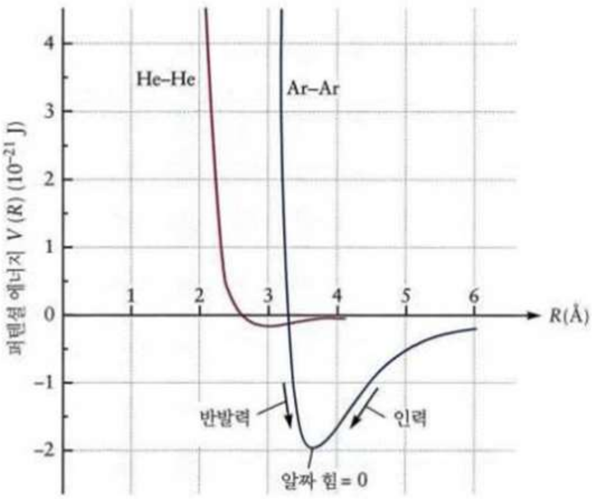
▷ 해당 온도를 계산하면 $T_b = \frac{a}{Rb}$이다.

<🔎 Lennard-Jones potential>

♤ 분자 간 힘과 Lennard-Jones potential

① 분자 간 거리와 에너지 : 두 원자가 가까워지면, 원자 중심 사이의 거리가 짧아져서 반발력이 중요해지기 전까지는 인력이 작용한다. 두 원자가 아주 가까워지면, 둘 사이의 거리가 줄어들어 반발력이 급격히 커져 서로 밀치게 된다.

② 퍼텐셜 에너지 곡선(potential energy curve)



③ Lennard-Jones potential

$$V_{LJ}(R)=4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right)$$

- ϵ : 퍼텐셜의 깊이에 해당하는 최솟값
- σ : $V(R)$이 0이 되는 거리 ▷ R^{-6}에 비례하는 인력 항과 R^{-12}에 비례하는 반발력의 항

[Problem 9.4] Lennard-Jones potential에서 potential이 가장 깊은 곳이 $r=\sigma$이고 이곳에서의 깊이가 $V_{LJ}(0)$이 되는 것임을 확인하라.

[Problem 9.5] 자료를 읽고 물음에 답하시오.

○ 실제 기체는 제한된 조건에서 이상 기체의 거동과 유사해지는 것으로 가정하고 이상 기체 상태 방정식을 여러 가지 방법으로 수정하여 표현한다. 다음과 같은 반데르발스 방정식은 널리 이용되는 상태 방정식이다.

$$\left(P+a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V-nb)=nRT$$

○ 입자 간의 상호작용은 반데르발스 상호 작용을 기본으로 하는 Lennard-Jones potential이 많이 이용된다. 다음 식은 Lennard-Jones가 발표한 두 입자 간의 상호 작용에 대한 근사식이다.

$$V_{LJ}(r)=4\epsilon\left(\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}-\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right)$$

여기서 r은 입자 간 거리를 의미한다.

Xe에서 $a=4.2\times10^{-1}\mathrm{Pa\,m^6mol^{-2}}$, $b=5.2\times10^5\mathrm{m^3mol^{-1}}$, $\epsilon=3.0\times10^{-21}\mathrm{J}$, $r_0=4.3\times10^{-10}\mathrm{m}$이다. 물음에 답하시오. [경희대 편입 2020]

(1) Xe 입자들 사이의 반발력과 인력이 균형을 이루어 가장 안정한 상태가 되는 평형 거리와 그 거리에서의 입자 간 상호작용을 논하라. ($\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt[3]{2}=1.26$, $\sqrt[6]{2}=1.12$이다.)

(2) Xe 입자 간 상호 작용으로 인력이 존재함에도 불구하고 상온에서 Xe이 단원자 기체 상태로 존재하는 이유에 대해 평균 운동 에너지를 이용하여 논술하시오. (단, 볼츠만 상수 $k=1.38\times10^{-23}JK^{-1}$이다.)

(3) 반데르발스 방정식에서 이용되는 b 값의 의미를 논술하고, Xe 입자 사이의 평형 거리로부터 추정되는 b 값에 대해 논술하시오.

(4) Xe 입자 사이의 평형 거리로부터 계산된 b 값과 실젯값($5.2\times10^{-5}\mathrm{m^3mol^{-1}}$)이 차이를 보이는 이유를 논술하고, 실젯값을 이용하여 Xe 입자 사이의 반발력이 작용하는 반지름에 대해 논술하시오. (단, $1.3^3=2.20$, $1.4^3=2.74$, $1.5^3=3.38$이다.)

(5) Ar 원자의 반지름이 Xe 원자의 반지름의 0.86배일 때 Ar에 적용되는 b값에 대해 논술하시오.

3 Molecular Collisions and Rate Processes

1. 분자-벽과의 충돌

① 충돌률(collision rate, Z_w) : 단위 시간 동안 면적 A에 대한 충돌 횟수

② 성질 s

$$Z_w = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\bar{u}A = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}A$$

성질	비례 관계
A가 n배되면 Z_w가 n배된다.	$Z_w \propto A$
분자의 속력이 n배되면 Z_w가 n배된다.	$Z_w \propto \bar{u}$
분자의 수밀도가 n배되면 Z_w도 n배가 된다.	$Z_w \propto N/V$

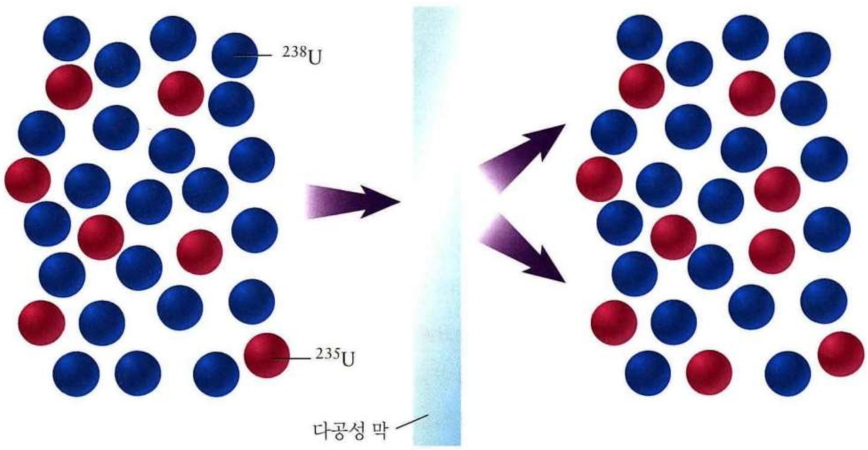
2. Graham's Law of Effusion

1864년 Graham은 기체가 작은 구멍을 통해 진공으로 분출되는 실험에서 그 속도는 분자량의 제곱근에 반비례함을 확인하였다. ▷ $Z_w \propto (\sqrt{M})^{-1}$

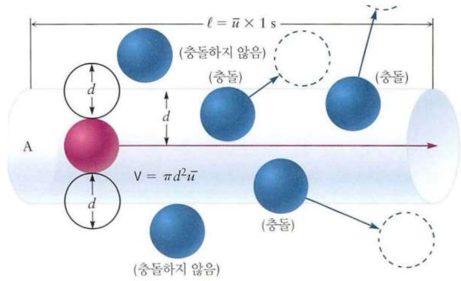
➡ 혼합물에서 $(\text{rate A effusion})/(\text{rate B effusion}) = \frac{N_A}{N_B}\frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}}$

3. porous barrier를 통한 gaseous diffusion

기체 혼합물을 다공성 장벽을 통해서 확산시키면, 통과된 기체 혼합물에는 가벼운 기체 A가 $\sqrt{M_B/M_A}$만큼 더 농축되어 있고, 남아있는 혼합물에는 무거운 성분이 농축되어 있다.



4. molecule-molecule collision



① 움직이는 분자가 1s 동안에 휩쓸고 지나간 부피

: $V_{cylinder} = \pi d^2 \bar{u}$

② 단위 시간 동안의 충돌 빈도

$$Z_w = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\bar{u}A = \frac{N}{V}\pi d^2 \bar{u}$$

③ 다른 분자들이 정지해 있는 것이 아니라 움직이고 있기 때문에 정확하게 계산하면 여분의 인자 $\sqrt{2}$를 얻게 된다. 여기에 계산하면 정확한 여분의 인자 $\sqrt{2}$를 얻을 수 있다.

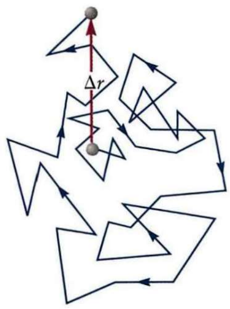
▷ 이하의 식에서 다음과 같이 정리된다.

$$Z_w = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\bar{u}A = \frac{N}{V}\pi d^2 \bar{u} = 4\frac{N}{V}d^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

[Example 9.10] $^{235}UF_6$와 $^{238}UF_6$ 기체 혼합물로부터 장벽 확산 과정을 거쳐 ^{235}U를 95% 순도까지 농축시키려고 할 때 이론적으로 필요한 단계 수를 계산하시오. ^{238}U의 자연계 존재량은 99.27%이고, ^{235}U는 0.72%이다. 원자량으로 각각 235.04와 238.05를 사용하시오.

5. 평균 자유 행로(mean free path, λ)와 확산(diffusion)

(1) 평균 자유 행로(mean free path, λ)



① Z^{-1}은 한 충돌과 다음 충돌 사이의 평균 시간에 해당한다. 해당 시간 동안 분자가 운동한 거리는 $\bar{u}Z^{-1}$이며, 해당 거리를 평균 자유 행로(λ)라 한다.

② 계산식

$$\lambda = \bar{u}Z_1^{-1} = \frac{\bar{u}}{\sqrt{2}(V/N)\pi d^2 \bar{u}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$

(2) 확산(diffusion) ▷ 확산 상수(D) : $\overline{\Delta r^2} = 6Dt$

[Example 9.12-13] 다음의 충돌 밀도, 평균 자유 행로, 확산 상수를 구하시오 : (1) 1.00atm과 25℃에서 산소 분자 1개의 충돌 빈도 (2) 온도가 30K이고 수밀도가 1.0×10^{10}개/m^3인 우주 공간에서 수소 분자 1개의 충돌 밀도 (단, 산소 분자의 지름은 2.92Å이고, 수소 분자의 지름은 2.34Å이다.)

Problem Set 13 : 9.41, 9.43, 9.47, 9.49, 9.51, 9.57, 9.77, 9.78, 9.79, 9.80