

Chapter 19. 기체운동론

기체의 거시적인 성질인(p, V, T)를 구성분자의 미시적인 운동으로 이해

Physics 1 1

기체운동론

- 고전 열역학: 물리계를 계의 상태변수 p, V, T, \dots 로 기술함.
- 질문: 기체의 거시적(**macroscopic**)인 특성인 **내부에너지**, **압력**이나 **온도** 등의 물리량을 기체를 구성하는 분자들의 운동 (**미시적인 관점: microscopic**)으로 이해할 수 있는가?
- → “기체 운동론”
 - ❖ **압력**: 기체를 담고 있는 용기와 그 안의 기체분자들의 충돌로 이해
 - ❖ **온도**: 용기 안의 기체분자들의 운동에너지로 이해..
 - ❖ **내부에너지**: 기체분자의 에너지의 합



- 기체의 (거시적인) 법칙들이 기체분자들의 미시적인 운동에 뉴턴의 법칙의 적용하면 얻을 수 있음을 보여준다.
- 실험적으로 관찰된 어떤 기체의 성질이 기체법칙과 다르면 뉴턴의 운동법칙이 틀림을 의미한다
→ 새로운 물리가 필요함!!

Physics 1 2

아보가드로 수

- **Avogadro 법칙**: 온도와 압력이 일정할 때, 같은 부피의 기체 속에는 같은 수의 분자를 포함한다. 얼마나?
 - ❖ 모든 기체는 분자의 종류에 관계 없이 0℃, 1기압에서 22.4L의 부피 속에 6.02×10^{23} 개의 분자를 포함한다
- **몰(mole ▶ mol)**: 물질의 양의 나타내는 SI 단위
 - ❖ 1 몰(mol) \equiv ^{12}C 12g 속에 든 원자의 수와 같은 양 $\rightarrow 6.02 \times 10^{23}$ 개
 - ❖ 아보가드로 수: $N_A \equiv 6.02 \times 10^{23} \text{개/mol}$ (by Perrin, 1909)
 - ❖ 몰수: $n = N / N_A$, N = 물질의 분자 수

● 시료의 질량 ($M_{\text{시료}}$)을 아는 경우 몰수 계산:

$$\text{몰수: } n = \frac{M_{\text{시료}}}{M} = \frac{M_{\text{시료}}}{m N_A} \quad \begin{cases} M = \text{분자량} \\ m = \text{한 분자의 질량} = \text{분자량} \end{cases}$$

- 분자 1개의 질량 (m)을 알 때

$$\text{분자량}(M) = m N_A$$

Physics 1 3

부피가 0.01m^3 인 헬륨풍선이 0.4mol 의 헬륨기체를 담고 있다.
 헬륨원자 사이의 평균거리는?

- 풍선 속 He원자 갯수:

$$N = n N_A = (0.4)(6.02 \times 10^{23}) = 2.4 \times 10^{23} \text{개}$$

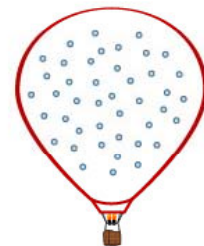
- He원자 1개 당 공간:

$$\frac{V}{N} = \frac{0.01\text{m}^3}{2.4 \times 10^{23}} = 4.2 \times 10^{-26} \text{m}^3$$

- 헬륨원자 1개 당 공간 := 구로 생각

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi r^3}{3} \cong 4r^3$$

$$\rightarrow r \cong \left(\frac{V}{4N} \right)^{1/3} = 2.2 \times 10^{-9} \text{m} = 2.2 \text{nm}$$

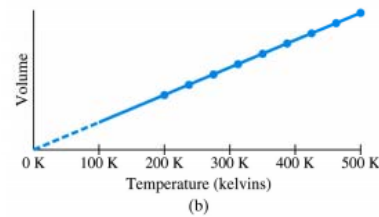
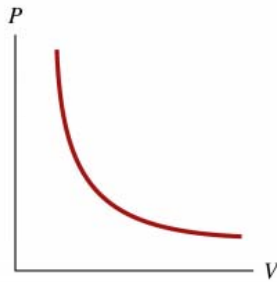


- 중심 간 평균거리
 = 원자 사이거리
 $d = 2r \approx 4 \text{nm}$

Physics 1 4

기체의 상태방정식

- 기체의 상태변수인 온도, 압력, 부피 사이에는 일정한 관계를 가진다는 것은 실험적으로 알려져 있다 → 기체의 상태방정식
 - ❖ Boyle 법칙: $P V = \text{const}$ ($T=\text{일정}$)
 - ❖ Charles 법칙: $V / T = \text{const}$ ($P=\text{일정}$)
 - ❖ Gay-Lussac 법칙: $P / T = \text{const}$ ($V=\text{일정}$)



Physics 1 5

이상기체 (Ideal Gas)

- 이상기체: 탄성 충돌 이외의 다른 상호작용을 하지 않는 점입자 (부피=0)로 이루어진 가상적인 기체이다.
 - ❖ 실제의 기체들은 충분히 낮은 압력과 높은 온도에서 이상기체와 거의 유사한 성질을 나타낸다.
 - ❖ 이상기체 상태방정식: 이상기체의 부피, 압력, 절대 온도, 기체의 몰수 사이에 다음과 같은 관계

● 이상기체 상태방정식: 실험적으로 입증 (보일법칙, 샤를법칙)

$$PV = nRT \quad \begin{cases} P = \text{절대압력} \\ n = \text{기체의 몰수} (= N / N_A) \\ R = \text{기체상수} (8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \\ T = \text{절대온도 (K)} \end{cases}$$

$$\text{Boltzmann 상수: } k \equiv \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\rightarrow nR = \frac{N}{N_A} R = Nk$$

$$PV = NkT$$

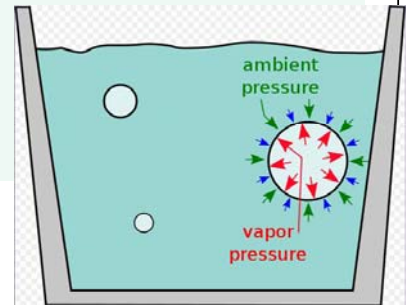
열역학의 가장 중요한 상수

Physics 1 6

Ex. 공기방울의 크기는?

- 40미터 (온도 : 4°C) 깊이에서 생긴 공기방울이 수면(20°C)에 올라왔을 때 크기는?

- 올라오는 도중에 주변의 물의 온도와 항상 같다.
- 공기방울의 표면장력은 무시
- 공기방울 속 기체 → 이상기체



- 깊이에 따른 공기방울 부피

$$\left. \begin{aligned} h = 4 \text{ m} : P_{40} V_{40} &= nRT_{40} \\ \text{수면} : P_0 V_0 &= nRT_0 \end{aligned} \right\} \text{ and } P_{40} = P_0 + \rho gh$$

$$\Rightarrow \frac{V_0}{V_{40}} = \frac{P_{40}}{P_0} \frac{T_0}{T_{40}} = \left(1 + \frac{\rho gh}{P_0} \right) \frac{T_0}{T_{40}}$$

$$\rightarrow \frac{V_0}{V_{40}} = \left(1 + \frac{(10^3 \text{ kg/m}^3)(9.8 \text{ m/s}^2)(40 \text{ m})}{10^5 \text{ Pa}} \right) \frac{(273 + 20) \text{ K}}{(273 + 4) \text{ K}} = 53$$

$$\therefore \frac{r_0}{r_{40}} = \left(\frac{V_0}{V_{40}} \right)^{1/3} = 3.76$$

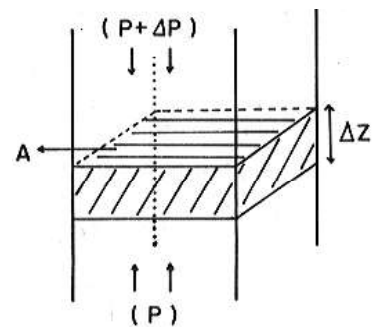
Physics 1 7

높이에 따른 공기밀도?

위로 올라갈수록 공기의 밀도가 낮아짐(대기온도=일정임을 가정)

$$PV = NkT \Rightarrow P = \frac{N}{V} kT = nkT$$

note: $\begin{cases} P(z), \\ n(z) : \# \text{ density} \end{cases} \rightarrow \text{높이 } (z) \text{의 함수}$
 $\xrightarrow{T=\text{일정}} dP = kTdn \dots (*)$



밀도: $\rho = m n$, m = 공기분자질량

- 공기 slab 이 받는 알짜힘 = 0

위-아래압력차 = slab 의 무게;

$$\Rightarrow dPA = -\rho g A dz = -mgnAdz$$

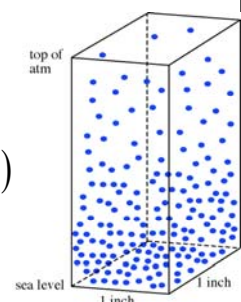
$$dP = -mgnAdz \dots (**)$$

(z - 높이에서 압력: $P(z) = P_0 - \rho gz$)

$$(*), (**) \Rightarrow \frac{dn}{dz} = -\frac{mg}{kT} n$$

$$\therefore n(z) = n_0 e^{-mgz/kT} \quad (\text{대기법칙})$$

$$\text{단, } T(z) = \text{const}$$



Physics 1 8

$$PV = nRT$$

- 이상기체 상태방정식은 온도(T), 압력(P), 부피(V)와 같은 기체의 상태변수(state variable) 3개 사이에 하나의 관계식을 주므로, 이상기체의 상태는 P-V도 상에서 한 점으로 표현할 수 있다.
- 기체의 상태변화는 p-V 도에서 곡선으로 표시된다. 이 곡선을 이용하면 이상기체가 한 상태에서 다른 상태로 변하는 과정에서 한 일을 계산할 수 있다
 - ✓ 등온과정: 온도가 일정
 - ✓ 등적과정(정적과정): 부피가 일정
 - ✓ 등압과정(정압과정): 압력이 일정
 - ✓ 단열과정: 열의 출입이 없음.
 - ✓ 순환과정: 상태도 상에서 폐곡선을 그림.

이상기체의 등온과정에서 일

- 등온과정 (isothermal process): (열원에 접촉시켜) 기체의 온도를 일정하게 유지하면서 압력과 부피를 변화시킴:

$$✓ (P_i, V_i, T) \rightarrow (P_f, V_f, T)$$

- 등온팽창 ($V_i \rightarrow V_f$)에서 이상기체가 한 일:

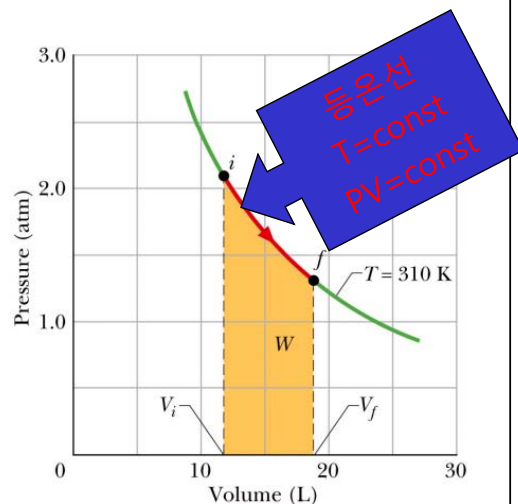
$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad : P \text{ 를 } V \text{ 의 함수로 표현}$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV \quad : T = \text{일정}$$

$$= nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (\text{등온과정})$$



T=310K로 일정한 온도로 기체를 팽창시킬 때.

팽창: $V_f > V_i \Rightarrow W > 0$

수축: $V_f < V_i \Rightarrow W < 0$

등적과정/등압과정에서 일

- **등적과정:** 기체의 부피를 일정하게 유지시키면서 온도, 압력을 변화시킴
 $(p, V, T) \rightarrow (p+\Delta p, V, T+\Delta T)$

- 등적과정($V = \text{일정}$)에서 기체가 한 일:

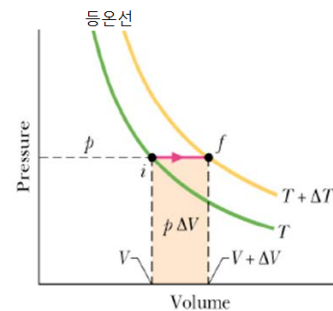
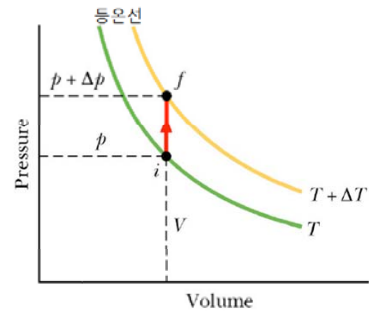
$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0 \quad : \text{등적과정}$$

- **등압과정:** 기체의 압력을 일정하게 유지시키면서 온도, 부피를 변화시킴
 $(p, V, T) \rightarrow (p, V+\Delta V, T+\Delta T)$

- 등압과정($p = \text{일정}$)에서 기체가 한 일:

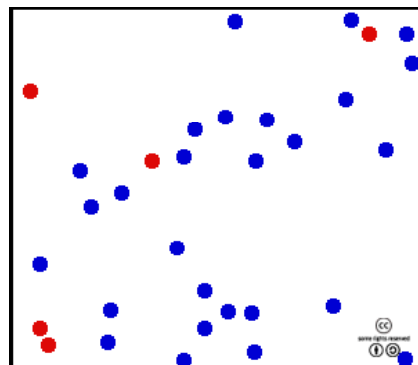
$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} 1 dV = p(V_f - V_i)$$

$$W = p\Delta V \quad (\text{등압과정})$$



- 기체의 상태는 압력, 부피, 온도등과 같은 거시적인 상태변수로 설명할 수 있다. 이러한 **거시변수(macroscopic variables)**과 기체를 구성하는 분자들의 **미시(microscopic) 운동상태**와 어떤 관련이 있는가?

→기체분자 운동론.



기체의 압력은 기체분자의 운동과 어떤 관계가 있는가?

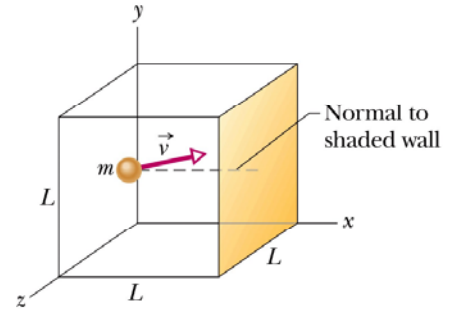
- **이상기체**: 기체를 구성하는 분자 사이에 상호작용은 없다.
- **기체의 압력의 근원은?**
 - ❖ 기체분자의 열 운동때문이다.
 - ❖ 기체가 담긴 그릇의 벽면이 받는 압력은 열 운동하는 기체분자가 벽면과 부딪치면서 전달하는 운동량으로부터 생긴다.
 - ❖ 한 변의 길이가 L 인 정육면체에 갇힌 기체 분자의 경우.

- 속도가 \vec{v} 인 분자 1개가 용기벽면에 충돌할 때:

$$\begin{cases} x\text{-방향 운동량 변화: } \Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x \\ \text{충돌간격: } 2L \text{을 움직인 후 충돌하므로 } \Delta t = 2L/v_x \end{cases}$$

● (오른쪽)벽이 받는 힘: $F_x = \left| \frac{\Delta p_x}{\Delta t} \right| = \frac{mv_x^2}{L}$

∴ 분자 1개의 충돌로 생기는 압력: $P_x = \frac{F_x}{L^2} = \frac{mv_x^2}{L^3}$



Physics 1 13

- N 개 분자의 충돌로 생기는 압력:

$$P_x = \sum_{i=1}^N P_{x,i} = \left(\frac{m}{L^3} \right) (v_{x1}^2 + \dots + v_{xN}^2) = \left(\frac{m}{L^3} \right) (N \overline{v_x^2})$$

$$\begin{cases} x\text{-방향 속도 제곱의 평균: } \overline{v_x^2} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \\ N = nN_A, \quad M = N_A m = \text{몰 질량}, \quad V = L^3 \end{cases} \Rightarrow P_x = \frac{Nm}{L^3} \overline{v_x^2} = \frac{nN_A m}{V} \overline{v_x^2} = \frac{nM}{V} \overline{v_x^2}$$

● 속도 제곱의 평균: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$ ($\because x, y, z$ 동일) $\Rightarrow \boxed{\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}}$

- 기체의 압력은 어느 면에서나 동일하므로:

$$P_x = P_y = P_z = P \Rightarrow P = \frac{nM}{V} \frac{\overline{v^2}}{3}$$

$v_{rms} \equiv \sqrt{\overline{v^2}}$: 속도 제곱평균의 제곱근
(rms = root mean square)

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{1}{3} \left(\frac{nM}{V} \right) v_{rms}^2}$$

∴ **압력** 이 **분자의 속력에** 의해서 결정됨을 보임
거시적 물리량 미시적인 물리량

$$\begin{aligned} \therefore v_{rms} &= \sqrt{\frac{3PV}{nM}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \\ &\Rightarrow \begin{cases} \text{온도가 높을수록} \\ \text{몰질량이 작을수록} \end{cases} \uparrow \end{aligned}$$

Physics 1 14

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \Rightarrow v_{rms} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

표 20.1 실온 ($T = 300 \text{ K}$)에서의 분자들의 rms 속력

기 체	물질량 (10^{-3}kg/몰)	rms 속력(m/s)
수소(H_2)	2.02	1920
헬륨(He)	4.0	1370
수증기(H_2O)	18.0	645
질소(N_2)	28.0	517
산소(O_2)	32.0	483
이산화탄소(CO_2)	44.0	412
이산화황(SO_2)	64.1	342

- 분자량이 작은 분자의 rms 속력이 크다!
- 분자량이 작은 기체가 확산속도가 더 큼

기체의 온도는?

- 기체분자 하나의 평균 병진운동에너지:

$$K_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2$$

- 물질량으로 표현 ($m = \frac{M}{N_A}$, $v_{rms}^2 = \frac{3RT}{M}$)

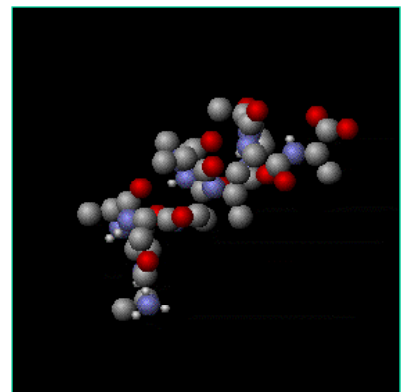
$$K_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2N_A}$$

- Boltzman 상수 : $k = R / N_A$ 을 써서

$$\Rightarrow K_{\text{avg}} = \frac{3}{2} kT$$

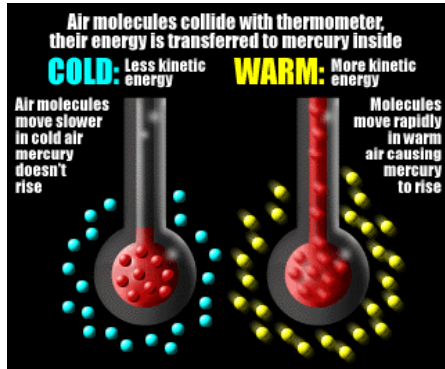
- 이상기체의 평균 병진운동 에너지는 질량에 상관없이

$$\frac{3}{2} kT \text{ 로 주어진다 (x, y, z 방향당 } \frac{1}{2} kT \text{ 씩)}$$

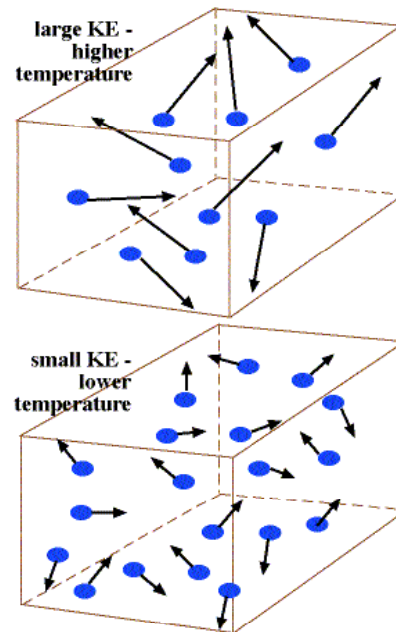


• 기체의 온도 \equiv 기체의 평균 병진운동 에너지를 나타내는 척도!

뜨겁다는 것은 분자의 평균 병진운동에너지가 높음을 의미한다.



$$K_{\text{avg}} = \frac{3}{2} kT$$



Physics 1 17

Mean Free Path

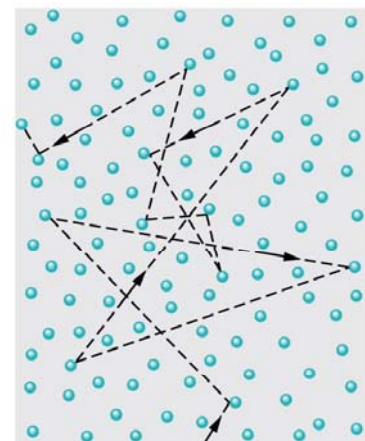
- 기체분자가 한 번의 충돌이 끝난 후 다음 번 충돌할 때까지 움직인 거리는 얼마인가?
 - ❖ 기체분자는 다른 분자와 충돌하기 전에는 직선경로를 따라 움직임
 - ❖ 그러나 random하게 움직인다.
- **평균자유거리(Mean Free Path):** 기체분자가 다른 분자와 충돌이 없이 움직이는 거리의 평균값
 - ❖ 기체의 밀도(N/V)가 클수록 짧아진다
 - ❖ 분자의 단면적(πd^2)이 클수록 짧아진다
 - ❖ 공기분자의 평균자유행로:
 0.1 mm : 해수면 0m),
 16 cm : 고도 100km),
 20km : 고도 300km)

● *mean free path:*

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N/V}$$

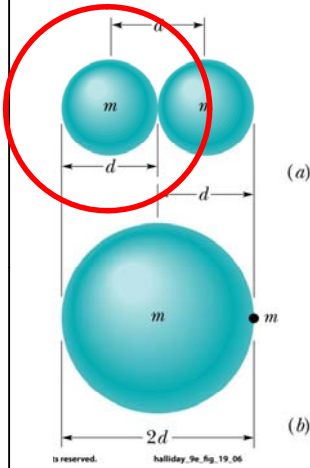
(분자지름 = d)

← 기체분자의 운동



Physics 1 18

평균자유거리 계산



1. 지름이 d 인 두 분자가 충돌하려면, 중심간 거리가 $2d$ 보다 작아야 한다.
 - 두 분자의 충돌은 지름이 $2d$ 인 분자와 점 모양의 분자와의 충돌로 볼 수 있음(b)
2. Δt 동안 충돌 횟수: 지름이 $2d$ 인 구가 휩쓸고 지나간 실린더 속의 점의 갯수 (다른 분자는 정지했다고 가정)
 - (충돌로 경로가 휘더라도 상관없다.)

$$\begin{aligned} \bullet \text{충돌 횟수} &= \text{실린더안의 입자수} \\ &= \underbrace{(\pi d^2)(v\Delta t)}_{\text{체적}} (\text{단위체적당 입자수}) \\ &= (\pi d^2)(v\Delta t)N/V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet \lambda &= \frac{\Delta t \text{ 동안 간 경로길이}}{\Delta t \text{ 동안 충돌횟수}} = \frac{v\Delta t}{\pi d^2 v \Delta t N/V} \\ &= \frac{1}{\pi d^2 N/V} \quad \left(\text{정확한 계산과 } \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 만큼 차이} \right) \end{aligned}$$

Physics 1 19

상온, 대기압하에서 질소분자 의 초당 충돌 횟수

- 질소분자의 지름 $d = 0.3\text{nm}$ 임

$$\bullet N_2 \text{의 밀도} = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{10^5 \text{ Pa}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})} = 2.5 \times 10^{25} \text{ 개/m}^3$$

- N_2 의 평균자유거리:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (3 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})} = 10^{-7} \text{ m} = 0.1 \mu\text{m}$$

[Note] 분자간 평균거리 $\approx 1/\sqrt{N/V} \sim 4\text{nm} \rightarrow \lambda$ 가 25배 정도 큼

$$\bullet v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{N_2}}} \approx 500 \text{ m/s}$$

$$\bullet t = \text{충돌간격} = \frac{\lambda}{v_{rms}} = 2 \times 10^{-10} \text{ s} = 0.2 \text{ ns}$$

$$\bullet \text{충돌 횟수} : \frac{1}{t} = 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

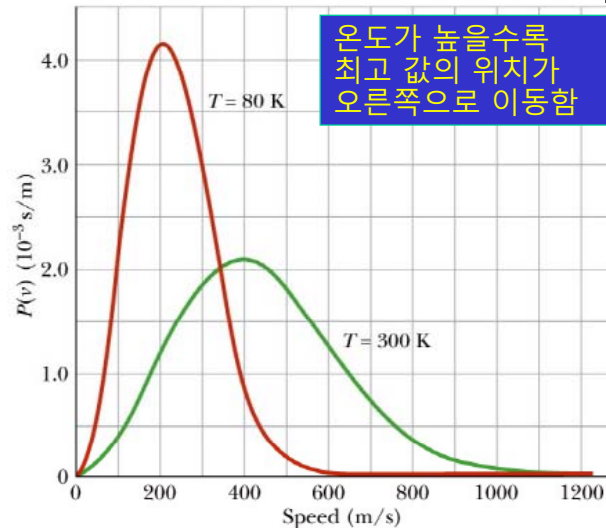
Physics 1 20

분자의 속력분포

1. 기체에서 분자들의 평균속력은 온도의 제곱근에 비례함
2. 그러면 특정한 기체에서 특정한 속력을 갖는 분자를 발견할 확률은 어떻게 되는가?
 - ❖ 1860년 James Clerk Maxwell이 유도함 → 60년 뒤 입증됨
 - ❖ 기체의 압력, 확산 과 같은 기본적인 성질을 설명하는 기체 운동 이론의 기본을 형성

- Maxwell - Boltzaman 분포함수
온도 T 인 이상기체(물질량 = M)에서 v 의 속력을 갖는 기체분자를 찾을 확률밀도함수:

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$



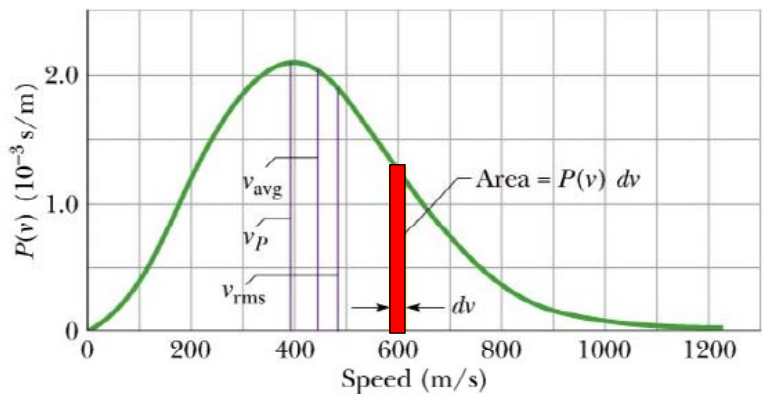
Physics 1 21

평균속력, rms 속력, 최빈속력

- $[v, v+dv]$ 의 속력범위를 갖는 기체분자를 찾을 확률 := $P(v)dv$

• Note: $\int_0^\infty P(v)dv = 1$ (확률)

- $[v_1, v_2]$ 구간의 속력을 갖는 분자를 발견할 확률 := $\int_{v_1}^{v_2} P(v)dv$



• $v_{rms} > v_{avg} > v_p$

❖ Maxwell-Boltzman분포에서 3가지 특성 속력;

• 평균속력:

$$v_{avg} = \int_0^\infty vP(v)dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_{avg} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

• 최빈속력:

$$\frac{dP}{dv} = 0 \Rightarrow$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

• rms 속력:

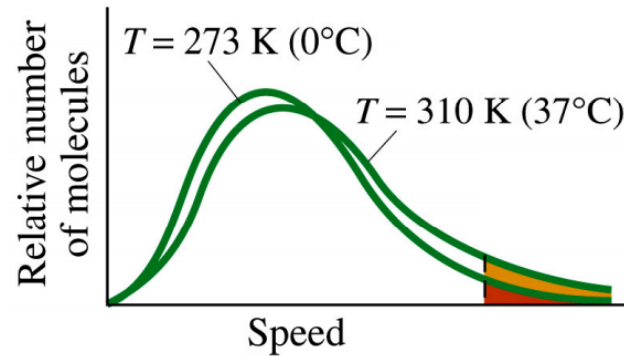
$$v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{avg}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 P(v)dv} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$v_{rms} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

Physics 1 22

액체가 증발할 때 차가워지는 이유

- 액체 속의 분자들의 속력분포도 Maxwell 분포와 유사
- 끓는 점 이하의 온도에서도 빠르게 움직이는 분자들이 존재
- 빠른 분자들은 액체 분자 사이의 인력을 이기고 액체에서 탈출 → 증발
- 남은 액체 분자들의 평균운동에너지는 줄어 듦 → 온도가 낮아짐
 - ❖ 알코올 솥의 알코올이 증발할 때 차가워지는 이유!



Physics 1 23

상온에서 O₂ 분자

- 상온(20°C)에서 산소분자의 rms 속력?

● 평균운동에너지: $K_{avg} = \frac{1}{2}mv_{rms}^2 = \frac{3}{2}kT$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.32 \times 10^3)(273 + 20)}{32}} = 478 \text{ m/s}$$

- 공기 중에서 소리는 공기분자의 충돌로 전파되므로 소리속력(343m/s) ~ 분자의 rms 속력임을 추정할 수 있다.

Physics 1 24

특정한 속력구간에 있는 산소분자의 비율은?

- 실온(300K)의 산소기체가 있다. 속력이 599~601m/s 사이에 있는 분자들의 비율은?

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

- [599,601]m/s 속력구간에서 분자를 발견할 확률:

$$\text{Pr} = \int_{599}^{601} P(v) dv \approx P(v = 600\text{m/s}) \cdot \Delta v, \quad \Delta v = 601 - 599 = 2\text{m/s}$$

$$A := \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} = \left(\frac{0.032}{(2\pi)(8.31)(300)} \right)^{3/2} = 2.92 \times 10^{-2} \text{ s}^3 / \text{m}^3$$

$$B := \frac{Mv^2}{2RT} = \frac{0.032(600\text{m/s})^2}{(2)(8.31)(300)} = 2.31$$

$$\therefore \text{Pr} = (4\pi)(A)(v^2)(e^{-B})(\Delta v) = 2.62 \times 10^{-3}$$

이상기체의 내부에너지

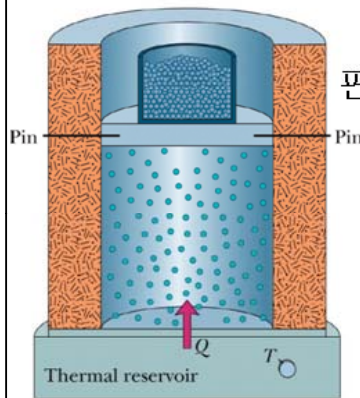
- 이상기체는 내부에너지 = 기체의 분자들의 병진 운동에너지뿐
 - ✓ 기체 사이의 상호작용 무시 → 위치에너지 = 0
 - ✓ 단원자 분자 가정 → 회전운동에너지 = 0

$$E_{\text{int}} = NK_{\text{avg}} = nN_A \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} nRT$$

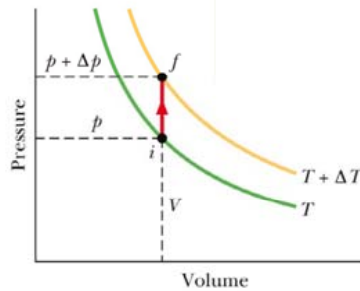
이상기체의 내부에너지는 오직 온도에만 의존한다

- 이상기체의 온도변화를 주기 위해서는 내부에너지는 변화시켜야
- 기체에 열을 주면 일부는 기체의 내부에너지로 저장되고, 일부는 팽창과정에 필요한 일로 사용된다(열역학 제 1법칙)
- 기체가 놓인 조건에 따라 동일한 온도를 올리는데 필요한 열량이 달라짐.
- 몰비열(molar heat capacity): 기체 1몰을 온도 1°C를 올리는데 필요한 열량
 - ✓ 압력을 일정하게 유지한 경우: 정압몰비열 C_p
 - ✓ 체적이 일정하게 유지한 경우: 정적몰비열 C_v

등적 몰비열 ($V=\text{일정}$)



핀으로 고정: $V=\text{일정}$



- PV 상태도에서 변화: $V = \text{일정}$
 $(P, V, T) \rightarrow (P + \Delta P, V, T + \Delta T)$
 기체가 한 일: $W = \int P dV = 0$

• $Q \equiv nC_V \Delta T \Big|_{\text{일정부피}} \Leftarrow C_V$ 정의

• 열역학 1 법칙: $Q = \Delta E_{\text{int}} + W = \Delta E_{\text{int}}$ (등적: $W = 0$)

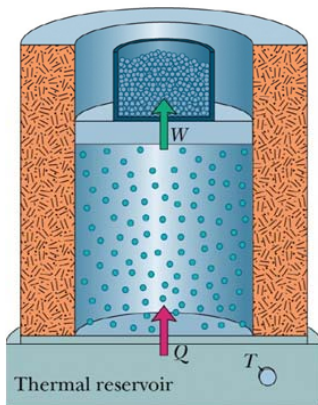
and $\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nR \Delta T$ (단원자 분자: $E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nRT$)

$$\Rightarrow C_V \equiv \frac{Q}{n \Delta T} \Big|_{V=\text{일정}} = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{n \Delta T} = \frac{3}{2} R$$

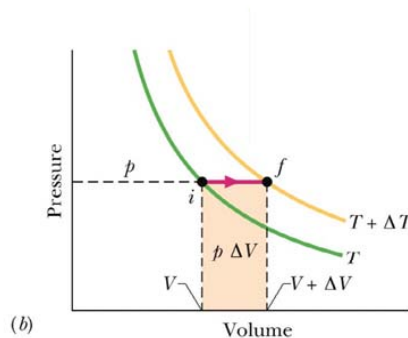
$C_V = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol.K}$
 (단원자 이상기체)

Physics 1 27

등압 몰비열 ($p=\text{일정}$)



납알의 무게가 일정한 압력을 만들어 준다



- PV 상태도에서 변화: $P = \text{일정}$
 $(P, V, T) \rightarrow (P, V + \Delta V, T + \Delta T)$

• $Q \equiv nC_P \Delta T \Big|_{\text{압력일정}} \Leftarrow C_P$ 정의

• 열역학 1-법칙: $Q = \Delta E_{\text{int}} + W$

$$\begin{cases} W = p \Delta V = nR \Delta T & (pV = nRT) \\ \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T & (C_V \text{ 정의}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_P \equiv \frac{Q}{n \Delta T} \Big|_{\text{압력일정}} = \frac{\Delta E_{\text{int}} + W}{n \Delta T} = C_V + R$$

$\therefore C_P = C_V + R$

같은 온도변화를 일으키는 데
필요한 열은 등압과정이
등적과정보다 크다.

Physics 1 28

표 20.2 등적 몰비열 값

분자	기체의 종류	C_V (J/mol K)
단원자	이상	$\frac{3}{2}R = 12.5$
	실제 헬륨(He)	12.5
	실제 아르곤(Ar)	12.6
이원자	이상	$\frac{5}{2}R = 20.8$
	실제 질소(N ₂)	20.7
	실제 산소(O ₂)	20.8
다원자	이상	$3R = 24.9$
	실제 암모니아(NH ₃)	29.0
	실제 이산화탄소(CO ₂)	29.7

다원자 기체의 C_V
 $C_V(\text{다원자}) > C_V(\text{단원자})$

$$C_p = C_v + R$$

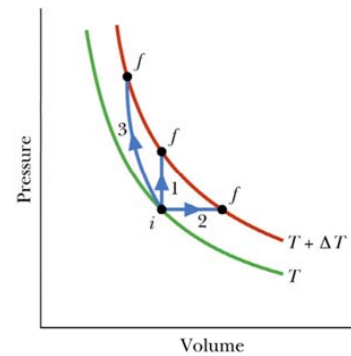
다원자 분자에도 그대로 성립함

- C_V 를 아는 경우 다원자 분자 이상기체

$$\Rightarrow \text{내부에너지: } E_{\text{int}} = nC_V T$$

$$\Rightarrow \text{내부에너지 변화: } \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$$

내부에너지 변화는
온도차에만 의존



3개의 과정에서 Q, W은
다르지만 온도변화가
같으므로 ΔE_{int} 는 같다

자유도와 몰비열

- 분자의 정적비열 측정 실험에 의하면 정적비열 $C_V = 3R/2$ 는 단원자에서 잘 맞지만 이원자(diatomic) 이상 분자에서는 잘 맞지 않음
 - $C_V = 3R/2 \rightarrow$ 분자의 병진운동만이 E_{int} 에 기여한다는 조건으로부터 얻음.
 - 내부에너지 표현에 문제가 있음
 - 이원자 분자이상의 경우에는 CM의 병진운동 이외에 다른 운동에너지를 가질 수 있다.
- 분자는 몇 개의 독립적인 운동을 가질 수 있는가?
- 자유도(degree of freedom): 분자의 독립적인 운동의 상태의 수
 - 병진운동 $\rightarrow x, y, z$ 축 방향의 개별 병진운동은 독립적 $\rightarrow 3$ 개
 - 회전운동 $\rightarrow x, y, z$ 축에 대한 개별 회전운동은 독립적 $\rightarrow 3$ 개
 - 진동운동 \rightarrow 운동E = 위치E $\rightarrow 2$ 개 (이 경우 위치에너지가 있음)
- 따라서, 이원자 이상의 분자에서는 회전 및 진동운동도 내부에너지 기여하므로 비열에도 기여한다.
 - 일반적으로 낮은 온도에서는 병진운동에 주된 내부에너지의 기여이고 온도가 올라감에 따라서 회전과 진동운동의 기여가 나타난다.

자유도와 몰비열

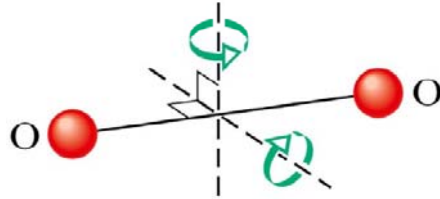
분자를 구성하는 원자 수에 따른 자유도.



He

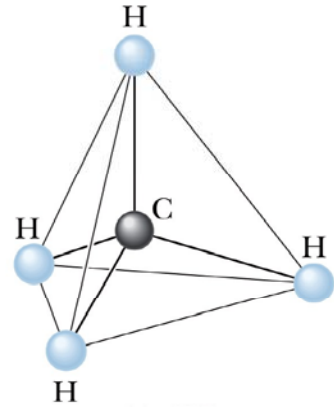
(a) He

- 병진=3
- 회전=0
- $f = 3$



(b) O₂

- 병진 = 3
- 회전 = 2 (아령 축방향:x)
- $f = 5$



(c) CH₄

- 병진 = 3
- 회전 = 3
- $f = 6$

Physics 1 31

자유도에 따른 몰비열

- 기체분자의 각각의 자유도(f)에 해당하는 운동상태는 기체의 내부에너지(E_{int})에 얼마나 기여하는가?
- 에너지 등분배 정리: 기체의 온도가 T 일 때 분자는 각 운동의 자유도마다 평균적으로 $\frac{1}{2} kT$ 의 에너지를 기여한다.
 - ❖ 단원자의 평균운동에너지가 $\frac{3}{2} kT$ 이고, 3개의 자유도가 있음에서 추정할 수 있다.

- 에너지 등분배 정리: ($N = nR$)

$$E_{\text{int}} = N \times (\text{자유도}) \times \frac{1}{2} kT$$

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} nR f T$$

$$\bullet E_{\text{int}} = nC_V T \Rightarrow C_V = \frac{f}{2} R = 4.14 f \text{ J/mol.K}$$

$$(C_P = C_V + R)$$

Degrees of Freedom for Various Molecules

Molecule	Example	Degrees of Freedom			Predicted Molar Specific Heats	
		Translational	Rotational	Total (f)	C_V (Eq. 19-51)	$C_P = C_V + R$
Monatomic	He	3	0	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Diatomic	O ₂	3	2	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Polyatomic	CH ₄	3	3	6	$3R$	$4R$

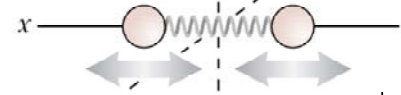
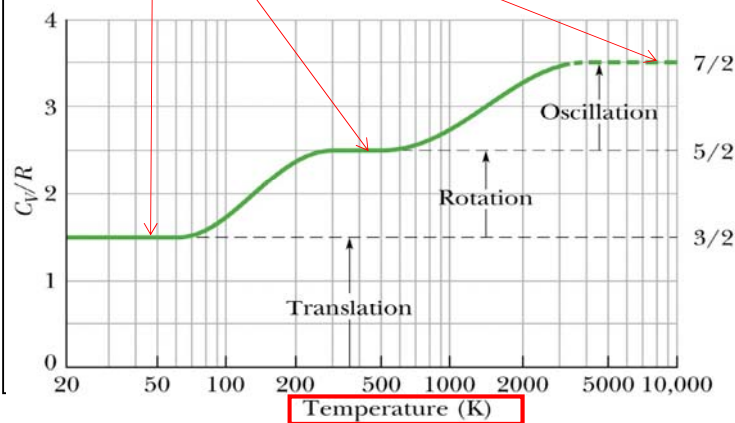
Physics 1 32

❖ 병진운동 이외에는 온도가 일정 이상이 되어야 내부에너지에 기여함

ex) 이원자 분자(H_2) :

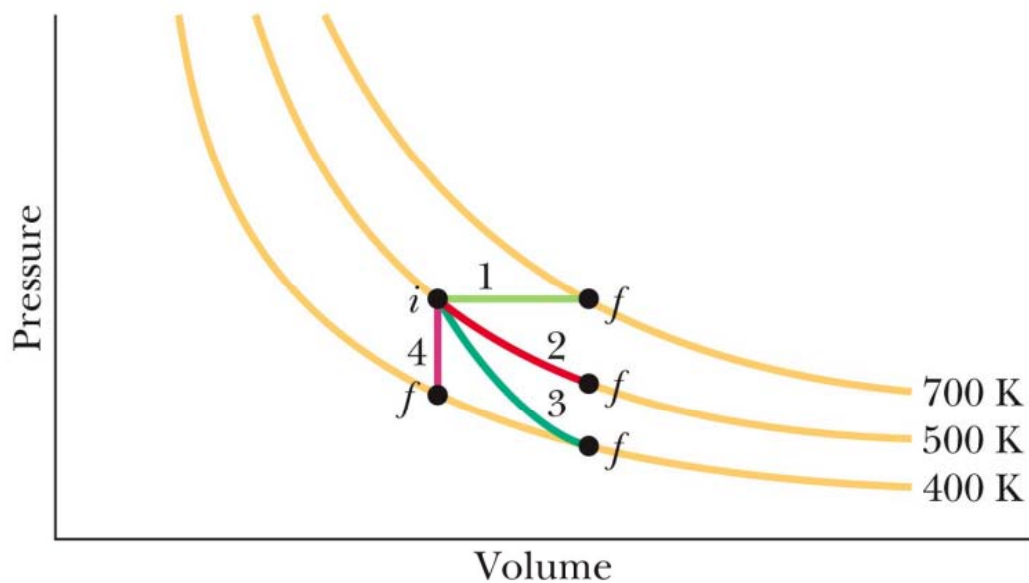
1. 온도가 낮으면 → **단원자처럼 행동(병진운동만)** : $f = 3$
2. 온도가 올라가면 → **회전 운동 추가** : $f = 3 + 2 = 5$
3. 온도가 더 올라가면 → **수소원자들의 진동** : $f = 3 + 2 + 2 = 7$

- 온도가 조금씩 증가하면 회전운동(진동)도 느리더라도 조금씩 기여해서 C_V 의 **평탄한 영역**이 없어야 되지 않을까?
- 원자/분자의 회전운동이나 진동은 "**양자물리**"의 법칙에 따라서 임의의 값을 취할 수 없고 **일정한 에너지 이상**이 되어야만 가능함. (회전/진동운동의 에너지는 "**양자화**"되어 있다.)



Physics 1 33

내부에너지 변화가 가장 큰 이상기체의 상태변화는?



Physics 1 34

예: 일정한 압력으로 풍선가열

- 20°C, 1기압의 헬륨기체 (8.5m³)로 채워진 풍선을 55°C까지 대기압 하에서 가열한다. 헬륨풍선에 들어간 열량은?

- 이상기체법칙을 사용하면:

$$\text{몰수: } n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1 \times 10^5 \text{ Pa})(8.5 \text{ m}^3)}{(8.31 \text{ J/K.mol})(293 \text{ K})} = 352.6 \text{ mol}$$

- 대기압 하에서 가열: 등압과정 $\rightarrow Q = nC_p \Delta T$

- 헬륨분자: 단원자기체 $\Rightarrow C_p = C_v + R = \frac{5}{2} R$

- $\Delta T = 55^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 35 \text{ K}$

$$\therefore Q = (352.6 \text{ mol}) (2.5 \times 8.31 \text{ J/K.mol})(35 \text{ K}) \\ = 256 \text{ kJ}$$

- 내부에너지 변화: $\Delta E_{\text{int}} = nC_v \Delta T$

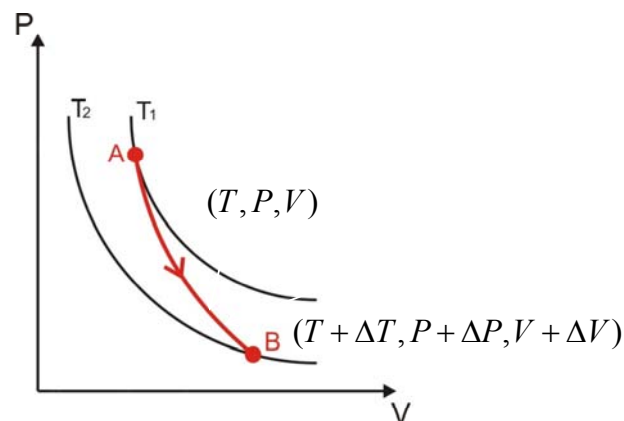
$$\Delta E_{\text{int}} = (352.6 \text{ mol}) (8.31 \text{ J/K.mol})(35 \text{ K}) \\ = 102.6 \text{ kJ}$$



Q 만약에 공기로 채운다면?
(O₂와 N₂를 이원자 분자로 취급)

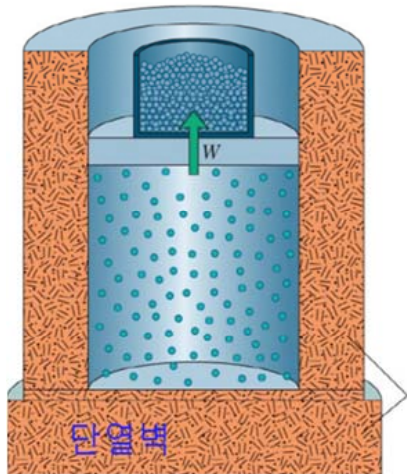
Physics 1 35

이제 이상기체에 대해서 내부에너지 표현을 얻을 수 있으므로 단열과정에서 기체가 한 일에 대한 공식을 유도할 수 있다!

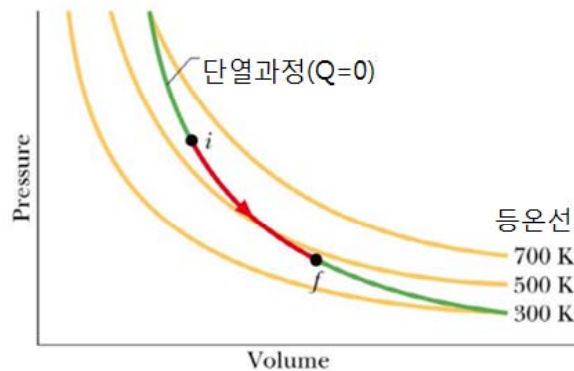


Physics 1 36

이상기체의 단열과정



납알을 더하거나 줄여서 압력을 변화시킨다.



- 열의 출입이 없다: $Q = 0$
- 온도가 변함 : 내부에너지를 일을 하는데 사용함
- 등온과정보다 더 급격히 압력이 변함
- 열역학 1법칙: $Q = 0 \rightarrow \Delta E_{\text{int}} = -W$

Physics 1 37

단열과정: $pV^\gamma = \text{const}$ 증명

- $(p, V, T) \rightarrow (p + \Delta p, V + \Delta V, T + \Delta T)$ 로 상태가 변할 때

• $\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$ (정의)

열역학 1법칙: 단열과정

$Q = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = -W = -p\Delta V$

$$\therefore \Delta T = -\frac{p\Delta V}{nC_V}$$

- $pV = nRT$ 를 써서 ΔT 를 다른 변수로

$$\Delta(pV) = nR\Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta pV + p\Delta V = nR\Delta T$$

$$\therefore \Delta T = \frac{\Delta pV + p\Delta V}{nR} = \frac{\Delta pV + p\Delta V}{n(C_P - C_V)}$$

• ΔT 소거: $-\frac{p\Delta V}{nC_V} = \frac{\Delta pV + p\Delta V}{n(C_P - C_V)}$

$$\therefore \frac{\Delta p}{p} + \frac{C_P}{C_V} \frac{\Delta V}{V} = 0$$

- $\gamma \equiv C_P / C_V$: 몰비열 비(> 1)

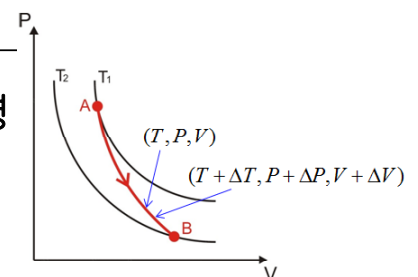
$$\therefore \frac{\Delta p}{p} = -\gamma \frac{\Delta V}{V}$$

• 적분: $\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$

$$\Rightarrow \ln p + \gamma \ln V = \text{상수}$$

$$\therefore pV^\gamma = \text{const} \quad (\text{단열과정, } \gamma > 1)$$

(* 등온과정: $pV = \text{const}$)



Physics 1 38

단열팽창

• $pV = nRT$ 사용

$$pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

• 단열과정: $(T_i, p_i, V_i) \rightarrow (T_f, p_f, V_f)$

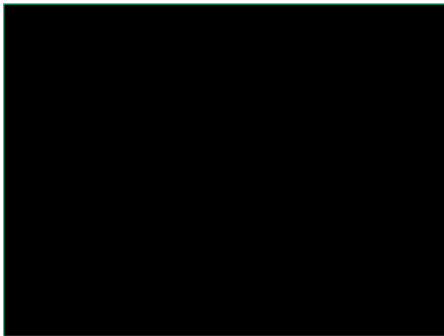
$$\Rightarrow T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$\bullet \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \begin{cases} \text{단열 팽창: } V_i < V_f \Rightarrow T_f < T_i \\ \text{단열 압축: } V_i > V_f \Rightarrow T_f > T_i \end{cases}$$

• 단열 팽창하면 내부에너지를 사용하여
외부에 일을 하므로 내부에너지 $\downarrow \Rightarrow$ 온도 \downarrow

• 사이다 병을 열었을 때 차가워지는 현상:

❖ 매우 빠르게 사이다의 기체가 팽창(\rightarrow 주위로 열이 확산될 시간이 없음) =
단열 팽창 \rightarrow 온도 내려감



Physics 1 39

물속에서 총알



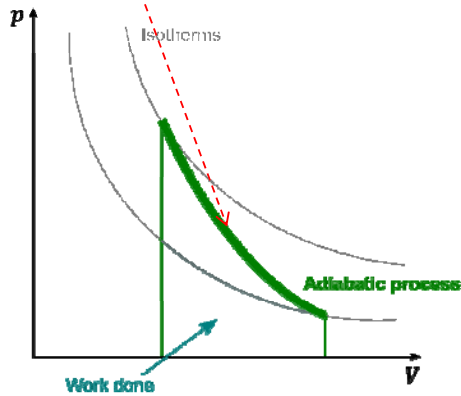
Physics 1 40

단열과정에서 이상기체가 한 일

- $pV^\gamma = \text{const} = p_i V_i^\gamma$
 $\Rightarrow p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$: 단열과정

- $W = \int_i^f p dV = p_i V_i^\gamma \int_i^f p^{-\gamma} dV = \frac{p_i V_i^\gamma}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma})$

$W = \frac{1}{1-\gamma} (p_f V_f - p_i V_i)$: 단열과정 ($\Leftarrow p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$)



• 다른 방법:

단열: $dQ = 0 \Rightarrow dE_{\text{int}} = -dW$

$\Rightarrow -nC_V dT = dW$

$\therefore W = -nC_V (T_f - T_i)$

• Using: $pV = nRT$

$$W = -nC_V (T_f - T_i) = -nC_V \frac{p_f V_f - p_i V_i}{nR}$$

$\left\{ \begin{array}{l} C_p = C_V + R \\ \rightarrow \gamma = C_p / C_V = 1 + R / C_V \end{array} \right.$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (p_f V_f - p_i V_i) : \text{단열과정}$$

Physics 1 41

소리의 경우

- 소리가 전달되는 과정이 공기의 압축/팽창이 단열과정이라면...
 ✧ 빠르게 진동하므로 가능함..

• $pV^\gamma = \text{const}$ 이므로 양변을 V 로 미분하면

$$\frac{dp}{dV} V^\gamma + \gamma p V^{\gamma-1} = 0$$

\therefore 부피탄성율: $B = -V \frac{dp}{dV} = \gamma p$

• 따라서 소리의 속력은

$$v_{\text{sound}} = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

분자량이 큰 작을수록

온도가 높을수록 더 속력이 크다

분자량이 작은 He가스를 마시면
 목소리가 높아지는 (=진동수가
 커지는) 이유....

Physics 1 42

단열팽창 후 산소기체의 온도는?

1 mol of oxygen (assumed to be an ideal gas) has temperature 310 K and volume 12 L. We will allow it to expand to volume 19 L. What would be the final temperature if the gas expands adiabatically?

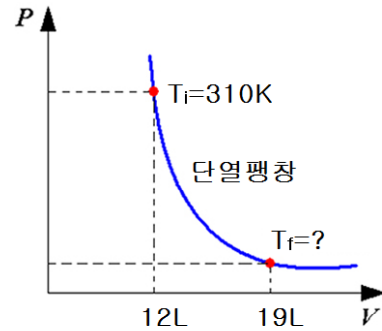
- $\gamma = ?$ O_2 : diatomic

$$C_V = 3 \times \text{병진} + 2 \times \text{회전} = 3 \times \left(\frac{1}{2}R\right) + 2 \times \left(\frac{1}{2}R\right) = \frac{5}{2}$$

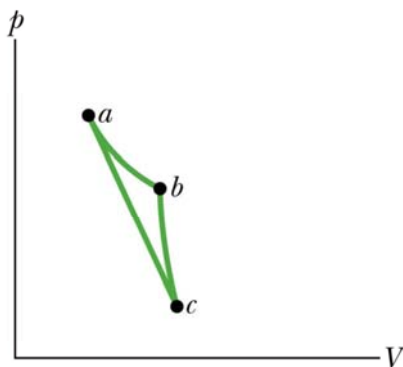
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2} + R}{\frac{5}{2}} = \frac{7}{5} = 1.4$$

$$\bullet T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = (310 \text{ K}) \left(\frac{12 \text{ L}}{19 \text{ L}} \right)^{0.4} = 258 \text{ K}$$



기체의 내부에너지 변화는?



그림의 p-V상태도에서 기체가 a에서 c를 잇는 직선경로를 따라 상태가 변할 때 내부에너지는 얼마나 변하는가?

$$\bullet a \rightarrow b: \text{등온선}, W_{ab} = 5 \text{ J}$$

$$\bullet b \rightarrow c: \text{단열선}, W_{bc} = 4 \text{ J}$$

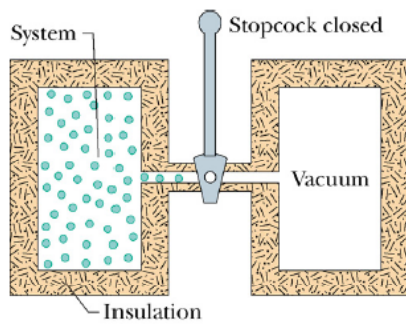
• 내부에너지는 상태변수이므로 중간과정에 상관없이 처음과 나중 상태가 같으면 변화량도 같다.

$$\Delta E_{ac} = \Delta E_{abc} = \Delta E_{ab} + \Delta E_{bc}$$

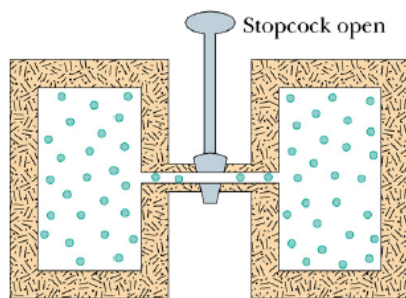
$$\bullet \Delta E_{ab} = 0 \quad \because \text{등온과정}$$

$$\bullet \Delta E_{bc} = Q_{bc} - W_{bc} = -W_{bc} = -4 \text{ J} \quad \because \text{단열과정}$$

$$\therefore \Delta E_{ac} = -4 \text{ J}$$



(a) Initial state i



(b) Final state f

자유팽창

- 열의 출입 = 0
- 기체가 (외부에) 한 일 = 0 (밀어낼 외부의 기체가 없다)
- 열역학 1법칙: 내부에너지 변화 = 0

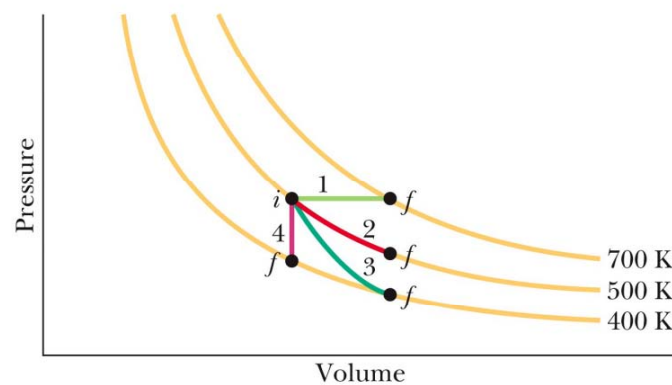
• $\Delta E_{\text{int}} = 0 \Rightarrow T_i = T_f$ (자유팽창)

• 이상기체상태방정식: $pV = nRT$

$\Rightarrow p_i V_i = p_f V_f$ (자유팽창)

- 내부에너지가 변하지 않았으므로 기체가 처음에 한 쪽에 몰린 상태로 다시 모이는 것이 가능한가?
- 어떤 법칙이 변화의 방향을 알려주는가?

Summary



Path in Fig. 19-16	Constant Quantity	Process Type	Some Special Results
			($\Delta E_{\text{int}} = Q - W$ and $\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$ for all paths)
1	p	Isobaric	$Q = nC_p \Delta T; W = p \Delta V$
2	T	Isothermal	$Q = W = nRT \ln(V_f/V_i); \Delta E_{\text{int}} = 0$
3	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}$	Adiabatic	$Q = 0; W = -\Delta E_{\text{int}}$
4	V	Isochoric	$Q = \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T; W = 0$