

19장: 기체 분자 운동론

The Kinetic Theory of Gases

이번 장에서 배울 내용

- 이상기체 법칙(ideal gas law) : $pV = nRT = NkT$
- 압력과 온도의 미시적 해석 : 벽 충돌 \rightarrow 압력, $K_{\text{avg}} = \frac{3}{2}kT$
- 평균 자유 경로(mean free path) : 분자 간 충돌 사이의 평균 거리
- 에너지 등분배 정리(equipartition theorem) : 자유도와 비열의 관계
- 이상기체의 몰비열과 단열 팽창 : $C_V, C_p = C_V + R,$
 $pV^\gamma = \text{const}$
- 맥스웰 속력 분포(Maxwell speed distribution) : $v_p, v_{\text{avg}},$
 v_{rms}

19.1 아보가드로 수와 이상기체

기체 분자 운동론이란?

기체의 **거시적 성질** (압력, 온도, 부피)을 **미시적 성질** (분자의 속력, 운동에너지, 충돌)로 설명하는 이론이다.

자동차 엔진의 연소 가스, 제빵 시 발생하는 발효 가스, 잠수부의 감압병(질소 기포). 모두 기체 분자 운동론의 응용이다.

아보가드로 수

몰(mole) 은 SI 기본 단위 중 하나이다. 1몰은 탄소-12의 12 g에 들어 있는 원자 수와 같다.

아보가드로 수(Avogadro's number) :

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

시료의 몰 수 n 과 분자 수 N 의 관계:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{M_{\text{sam}}}{M} = \frac{M_{\text{sam}}}{mN_A}$$

- M_{sam} : 시료의 질량
- M : 몰 질량 (1몰의 질량), m : 분자 1개의 질량

이상기체 법칙

충분히 밀도가 낮은 기체는 종류에 관계없이 다음 관계를 만족한다:

$$pV = nRT$$

- p : 압력 (Pa), V : 부피 (m^3), T : **절대 온도** (K)
- n : 몰 수
- $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ (기체 상수)

볼츠만 상수(Boltzmann constant) :

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

분자 수 N 으로 표현하면:

$$pV = NkT$$

주의 : $pV = nRT$ 는 몰수 n , $pV = NkT$ 는 분자 수 N 을 사용한다. 혼동하지 않도록!

등온 과정에서 기체가 한 일

온도 T 를 일정하게 유지하면서 부피를 V_i 에서 V_f 로 바꾸면:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

T 가 일정하므로:

$$\boxed{W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}} \quad (\text{등온 과정})$$

- 팽창 ($V_f > V_i$): $W > 0$. 기체가 외부에 일을 한다
- 압축 ($V_f < V_i$): $W < 0$. 외부가 기체에 일을 한다

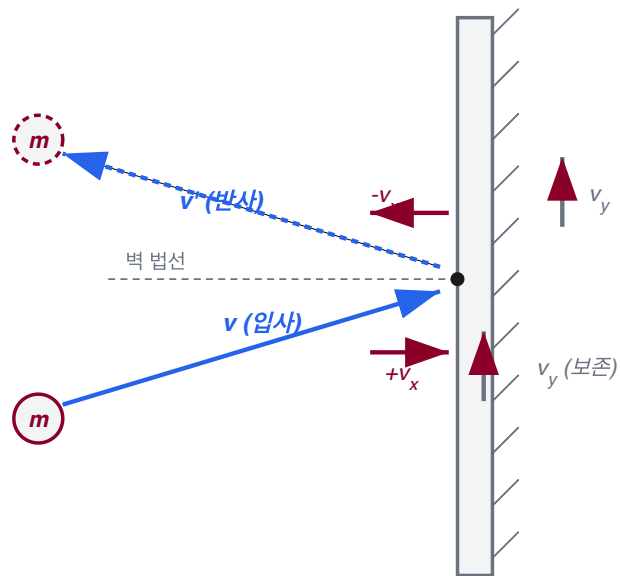
등적 과정에서는 $W = 0$, 등압 과정에서는 $W = p\Delta V = nR\Delta T$ 이다.

19.2 압력, 온도, rms 속력

압력의 미시적 기원

기체 분자가 용기 벽에 충돌하며 **운동량을 전달** 한다. 이것이 압력의 미시적 기원이다.

분자-벽 탄성 충돌

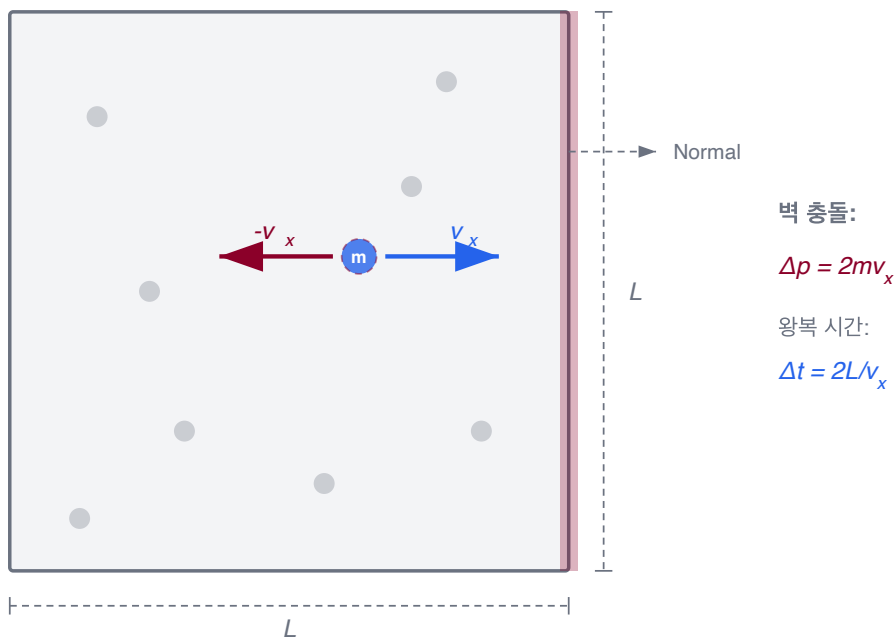


탄성 충돌: v_x 부호 반전, v_y 보존

$$\Delta p_x = -2mv_x \quad (\text{벽이 받는 운동량} = +2mv_x)$$

압력 유도

기체 분자의 벽 충돌 (탄성 충돌)



한 변의 길이가 L 인 정육면체 용기 안에 N 개의 분자가 있다. 질량 m 인 분자 하나가 x 방향 속도 v_x 로 오른쪽 벽에 탄성 충돌하면:

$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$$

벽이 받는 운동량: $+2mv_x$

왕복 시간: $\Delta t = 2L/v_x$

단일 분자가 벽에 가하는 평균 힘:

$$F_1 = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

모든 분자의 기여

N 개 분자 전체가 벽에 가하는 힘:

$$F = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{Nm}{L} (v_x^2)_{\text{avg}}$$

등방성 조건: 분자가 모든 방향으로 균등하게 움직이므로

$$(v_x^2)_{\text{avg}} = (v_y^2)_{\text{avg}} = (v_z^2)_{\text{avg}} = \frac{1}{3} (v^2)_{\text{avg}}$$

압력 $p = F/L^2$ 이고 $L^3 = V$ 이므로:

$$p = \frac{Nm(v^2)_{\text{avg}}}{3V} = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3V}$$

(분자 1개 질량 m 과 물질량 M 사이 관계 $M = mN_A$ 를 이용해 $Nm = (nN_A)m = nM$.)

여기서 **제곱평균제곱근 속도(root-mean-square speed)** :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(v^2)_{\text{avg}}}$$

rms 속력과 온도

$pV = nRT$ 와 $p = nMv_{\text{rms}}^2/(3V)$ 를 결합하면:

$$nRT = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

실온(300 K)에서의 예:

기체	몰 질량 (g/mol)	v_{rms} (m/s)
H ₂	2.0	1920
He	4.0	1370
N ₂	28	517
O ₂	32	483

수소 분자의 rms 속력은 약 1920 m/s. 총알보다 빠르다!

19.3 병진 운동에너지

분자의 평균 운동에너지

분자 하나의 평균 병진 운동에너지:

$$K_{\text{avg}} = \frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2$$

$v_{\text{rms}}^2 = 3RT/M$ 이고 $M/m = N_A$, $R/N_A = k$ 이므로
 $v_{\text{rms}}^2 = 3kT/m$:

$$K_{\text{avg}} = \frac{1}{2}m \cdot \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2}kT$$

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

놀라운 결과: 같은 온도에서 모든 이상기체 분자는 질량에 관계없이 같은 평균 병진 운동에너지를 갖는다.

온도를 재는 것은 곧 분자의 평균 운동에너지를 재는 것이다!

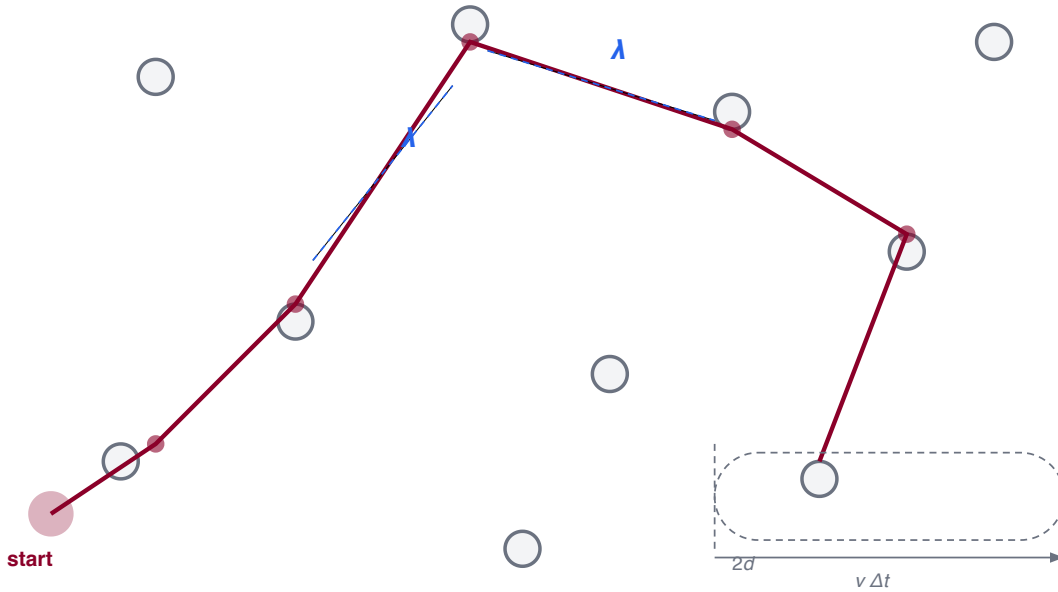
19.4 평균 자유 경로

분자 사이의 충돌

분자들은 매우 빠르게 움직이지만, 향수병을 열어도 냄새가 방 건너편까지 도달하는 데 시간이 걸린다. 이유는 분자들이 서로 끊임없이 **충돌** 하기 때문이다.

Mean Free Path

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



평균 자유 경로 유도

평균 자유 경로(mean free path) λ : 분자가 연속 충돌 사이에 이동하는 평균 거리

분자 지름 d 인 분자가 시간 Δt 동안 이동하면, 단면적 πd^2 , 길이 $v\Delta t$ 인 원통을 쓸고 지나간다.

이 원통 안의 분자 수 = 충돌 횟수:

$$\text{충돌 수} = \frac{N}{V} \pi d^2 v \Delta t$$

상대 속도를 보정하면 ($v_{\text{rel}} = \sqrt{2} v_{\text{avg}}$):

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

이상기체 법칙 $N/V = p/(kT)$ 를 대입하면:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

평균 자유 경로의 의미

해수면($p = 1 \text{ atm}$, $T = 300 \text{ K}$)에서 산소 분자($d \approx 2.9 \times 10^{-10} \text{ m}$):

$$\lambda \approx 1.1 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 0.1 \mu\text{m} \approx 380 \times d$$

충돌 사이 평균 시간: $t = \lambda/v_{\text{avg}} \approx 0.24 \text{ ns}$

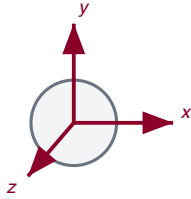
충돌 빈도: $f = 1/t \approx 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. 초당 약 **40억 회** 충돌!

해발 100 km에서는 $\lambda \approx 16 \text{ cm}$, 300 km에서는 $\lambda \approx 20 \text{ km}$ 까지 증가한다.

19.5 에너지 등분배 정리

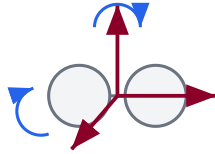
자유도와 에너지

단원자
(He, Ne, Ar)



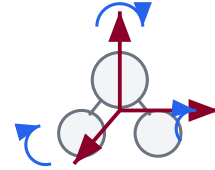
$f = 3$
병진 3
 $C_V = 3/2 R$

이원자
(N_2 , O_2 , H_2)



$f = 5$
병진 3 + 회전 2
 $C_V = 5/2 R$

다원자
(H_2O , CO_2 , NH_3)



$f = 6$
병진 3 + 회전 3
 $C_V = 3R$

→ 병진 자유도 ↻ 회전 자유도
에너지 등분배: 각 자유도마다 $\frac{1}{2}kT$

등분배 정리

에너지 등분배 정리(equipartition theorem) :

열평형 상태에서, 에너지의 각 **자유도(degree of freedom)**에 평균 $\frac{1}{2}kT$ 의 에너지가 배분된다.

- **단원자 분자** (He, Ne, Ar): 병진 3개 자유도 $\rightarrow K_{\text{avg}} = \frac{3}{2}kT$
- **이원자 분자** (N₂, O₂, H₂): 병진 3 + 회전 2 = 5개 자유도 $\rightarrow E_{\text{avg}} = \frac{5}{2}kT$
- **선형 다원자** (CO₂): 이원자처럼 회전 2개 \rightarrow 병진 3 + 회전 2 = 5
- **비선형 다원자** (H₂O, NH₃): 회전 3개 \rightarrow 병진 3 + 회전 3 = 6 $\rightarrow E_{\text{avg}} = 3kT$

이원자(및 선형 다원자) 분자의 회전 자유도가 2인 이유: 결합축 방향 회전은 관성 모멘트가 거의 0이므로 양자역학적으로 여기되지 않는다. (진동 자유도는 상온에서 대부분 동결되어 일반물리에서는 무시.)

자유도의 양자역학적 동결

실제로 이원자 분자의 C_V 는 온도에 따라 변한다. 수소(H_2)의 경우:

- **극저온** ($T < 80$ K): 회전 에너지 준위 간격이 kT 보다 크다 → 회전이 여기되지 않음 → $f = 3, C_V = \frac{3}{2}R$
- **상온** ($80 < T < 1000$ K): 회전은 여기되지만 진동은 아직 동결 → $f = 5, C_V = \frac{5}{2}R$
- **고온** ($T > 1000$ K): 진동 자유도(운동에너지 + 위치에너지)도 여기 → $f = 7, C_V = \frac{7}{2}R$

이것은 고전 물리학으로는 설명할 수 없으며, 에너지가 양자화되어 있기 때문에 나타나는 현상이다.

19.6 이상기체의 몰비열

내부 에너지

n 몰의 이상기체의 내부 에너지:

$$E_{\text{int}} = nN_A \cdot \frac{f}{2}kT = \frac{f}{2}nRT$$

여기서 f 는 자유도 수이다. 일반적으로:

$$E_{\text{int}} = nC_V T$$

이상기체의 내부 에너지는 **온도에만** 의존하고, 압력이나 부피에 의존하지 않는다.

정적 몰비열 (C_V)

부피를 일정하게 유지하면서 열 Q 를 가하면 ($W = 0$):

$$Q = \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$$

$$C_V = \frac{f}{2}R$$

분자 유형	f	C_V	예시
단원자	3	$\frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	He, Ar
이원자·선형 다원자	5	$\frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	N ₂ , O ₂ , CO ₂
비선형 다원자	6	$3R = 24.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	H ₂ O, NH ₃

정압 몰비열 (C_p)

압력을 일정하게 유지하면서 열을 가하면, 기체가 팽창하며 외부에 일을 한다.

열역학 제1법칙:

$$Q = \Delta E_{\text{int}} + W$$

$$nC_p \Delta T = nC_V \Delta T + p \Delta V$$

이상기체이므로 $p \Delta V = nR \Delta T$:

$$nC_p \Delta T = nC_V \Delta T + nR \Delta T$$

$$\boxed{C_p = C_V + R}$$

$C_p > C_V$ 인 이유: 정압 과정에서는 온도를 올리는 데 필요한 에너지 외에 팽창 일까지 해야 하므로 더 많은 열이 필요하다.

비열비

비열비(ratio of specific heats):

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{2}{f}$$

분자 유형	f	C_V	C_p	γ
단원자	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$5/3 = 1.67$
이원자·선형 다원자	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$7/5 = 1.40$
비선형 다원자	6	$3R$	$4R$	$4/3 = 1.33$

핵심: $\Delta E_{\text{int}} = nC_V\Delta T$ 는 **모든 과정**에서 성립한다 (이상기체의 경우). 경로에 관계없이 같은 ΔT 이면 같은 ΔE_{int} 이다.

19.7 이상기체의 단열 팽창

단열 과정

단열 과정(adiabatic process) : 열 교환이 없는 과정 ($Q = 0$)

열역학 제1법칙에서:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W = -W$$

단열 팽창 $\rightarrow W > 0 \rightarrow \Delta E_{\text{int}} < 0 \rightarrow$ 온도가 내려간다

단열 압축 $\rightarrow W < 0 \rightarrow \Delta E_{\text{int}} > 0 \rightarrow$ 온도가 올라간다

디젤 엔진은 먼저 공기를 단열 압축해 온도를 올린 뒤 연료를 분사하여 자연 발화시킨다.

단열 과정의 p - V 관계 유도

$dE_{\text{int}} = -p dV$ 에서:

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

$R/C_V = \gamma - 1$ 이므로 양변을 적분하면:

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}$$

단열 과정의 p - V 관계

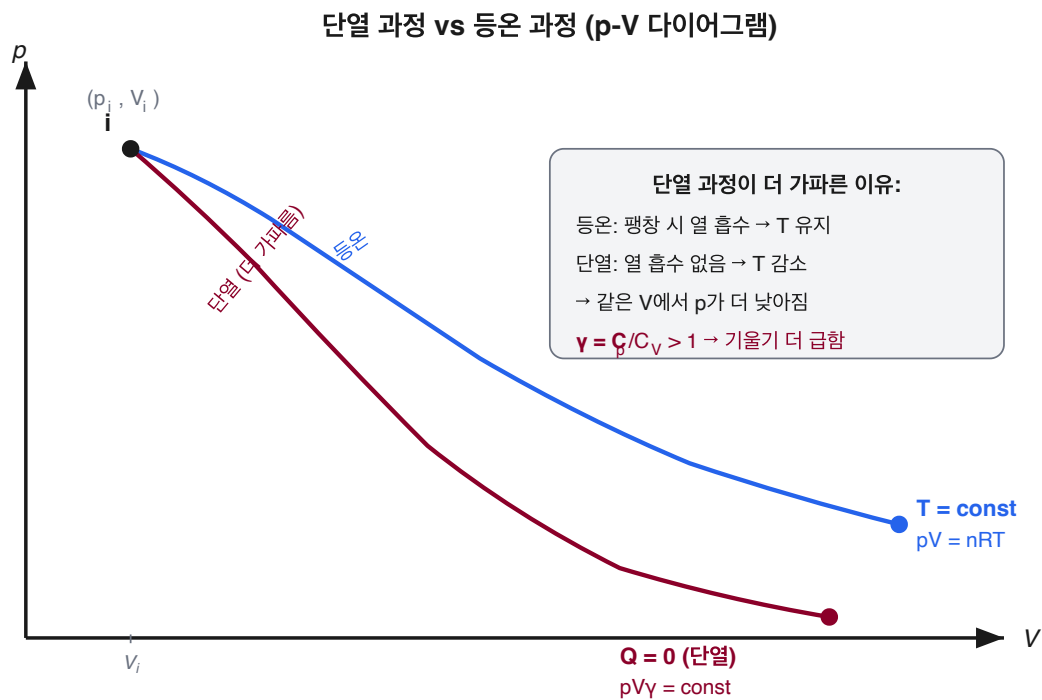
따라서:

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

$pV = nRT$ 를 이용하면:

$$pV^{\gamma} = \text{const}$$

등온선($pV = \text{const}$)보다 단열선이 p - V 다이어그램에서 더 가파르다 ($\gamma > 1$).



단열 과정에서의 일

$$W = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1} = nC_V(T_i - T_f)$$

자유 팽창

이상기체가 진공 속으로 자유 팽창하면:

- $Q = 0$ (단열벽), $W = 0$ (진공에 대한 팽창)
- $\Delta E_{\text{int}} = 0 \rightarrow \Delta T = 0$

이상기체의 자유 팽창에서는 **온도가 변하지 않는다**.

자유 팽창은 $pV^\gamma = \text{const}$ 가 적용되지 **않는다** (비가역 과정).

19.8 맥스웰 속력 분포

속력 분포 함수

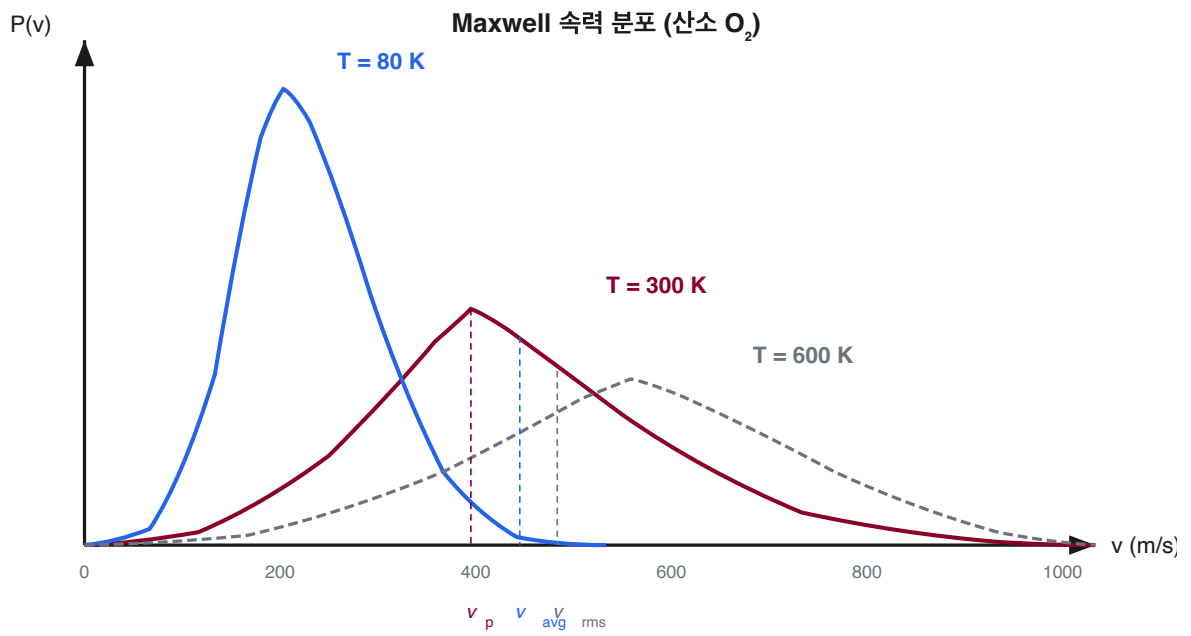
모든 분자가 같은 속력을 갖지 않는다. 1852년 James Clerk Maxwell이 속력의 분포를 이론적으로 유도했다.

맥스웰의 속력 분포 법칙(Maxwell speed distribution law) :

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

$P(v) dv =$ 속력 $v \sim v + dv$ 구간에 있는 분자의 비율

맥스웰 분포의 특성



세 가지 특성 속도

최빈 속도(most probable speed). $P(v)$ 가 최대인 속도:

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

평균 속도(average speed) :

$$v_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

rms 속도(root-mean-square speed) :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

항상 $v_p < v_{\text{avg}} < v_{\text{rms}}$ 순서이다.

산소 분자 ($M = 0.032 \text{ kg/mol}$, $T = 300 \text{ K}$):

속력	값 (m/s)
v_p	395
v_{avg}	445
v_{rms}	483

맥스웰 분포의 의미

온도가 높아지면:

- 분포 곡선이 오른쪽으로 이동 (평균 속도 증가)
- 곡선이 넓어지고 낮아진다 (속도 분산 증가)
- 전체 면적은 항상 1 (확률 보존)

질량이 작은 분자일수록 같은 온도에서 더 빠르다.

태양의 대기에서 가벼운 수소가 탈출하는 것, 지구 대기에서 헬륨이 드문 것 모두 맥스웰 분포의 고속 꼬리(high-speed tail) 때문이다.

시뮬레이션: 이상기체 분자 운동 시뮬레이션 분자 운동과 Maxwell
분포 시뮬레이션

Review & Summary

핵심 공식 (1)

개념	공식
이상기체 법칙	$pV = nRT = NkT$
등온 과정의 일	$W = nRT \ln(V_f/V_i)$
rms 속력	$v_{\text{rms}} = \sqrt{3RT/M}$
평균 운동에너지	$K_{\text{avg}} = \frac{3}{2}kT$
평균 자유 경로	$\lambda = 1/(\sqrt{2} \pi d^2 N/V)$

핵심 공식 (2)

개념	공식
정적 몰비열	$C_V = \frac{f}{2}R$
정압 몰비열	$C_p = C_V + R$
비열비	$\gamma = C_p/C_V = 1 + 2/f$
단열 과정	$pV^\gamma = \text{const}, TV^{\gamma-1} = \text{const}$
맥스웰 분포	$P(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2e^{-Mv^2/2RT}$

기억할 것:

- **온도** 는 분자의 평균 병진 운동에너지의 척도이다
- 같은 온도에서 **모든 기체 분자는 같은 평균 K** 를 갖는다
- $C_p > C_V$: 정압 과정에서 팽창 일이 추가로 필요
- 단열 팽창 \rightarrow 온도 하강, 단열 압축 \rightarrow 온도 상승
- $v_p < v_{\text{avg}} < v_{\text{rms}}$