

## Physical Chemistry 2 Exam #1 Solutions

1.

가정 1) 기체는 연속적인 random motion인 질량이  $m$ 인 분자로 되어 있다.

2) 이 분자들은 상호작용 사이에 날아가는 평균거리에 비해 대단히 작은 지름을 가지기 때문에 분자의 크기는 무시할 수 있다.

3) 분자간의 충돌은 탄성충돌이다.

$$M \text{ (분자의 몰질량)} = mN_A, \quad c(\text{root mean square speed}) = \langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$$

$x$ 축과 평행하게 속도  $v_x$ 로 움직이는 질량  $m$ 인 분자가 벽면에 충돌할 때의 운동량  $mv_x$ , 충돌후 운동량  $-mv_x$ 이므로 매 충돌시  $2mv_x$ 만큼 변한다.

속도  $v_x$ 로 움직이는 분자의  $\Delta t$ 시간 동안 움직인 거리  $v_x\Delta t$

충돌 단면적이  $A$ 라면  $Av_x\Delta t$ 안의 모든 분자는 충돌을 일으킨다.

부피  $V$ 의 용기 안에 들어있는 물질의 몰수를  $n$ 이라고 하면 number density가  $\frac{nN_A}{V}$ 이며, 따라서  $Av_x\Delta t$ 속에 들어있는 분자의 개수는  $\frac{nN_A}{V} \times Av_x\Delta t$

어떤 한 순간 분자들의 반은 오른쪽, 나머지 반은 왼쪽으로 움직이므로  $\Delta t$ 사이의 평균 충돌수는  $\frac{1}{2} \frac{nN_A}{V} \times Av_x\Delta t$

따라서  $\Delta t$ 시간 동안 총 운동량의 변화는

$$\text{운동량 변화} = \frac{nN_A Av_x \Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{nmAN_A v_x^2 \Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2 \Delta t}{V}$$

$$\text{시간에 따른 운동량 변화율} = \frac{nMAv_x^2}{V} = f(\text{힘}) \text{ (뉴턴의 운동 제 2법칙에 의해)}$$

$$\text{압력 } p = \frac{f}{A} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

분자가 모두 동일한 속도로 움직이는 것이 아니기 때문에

$$p = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

단일 분자의 속도  $v$ 에 관해  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$c = \langle v_x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \text{ 이므로}$$

$$c^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

그런데 분자들은 무질서하게 움직이므로 세 방향의 속도의 평균치는 동일하다. 따라서

$$c^2 = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$v_x^2 = \frac{1}{3} c^2$$

따라서  $v_x^2$ 값을 압력에 관한 식에 대입하여 정리하면

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2 \text{ 이다.}$$

## 2.

$$Z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

또한  $\frac{dN}{dt} = -Z_w A_0$  ( $A_0$  = 구멍 면적) (밖은 진공이므로 밖에서 안으로 들어오는 양 무시)

그런데  $\frac{dp}{dt} = \frac{d(\frac{nRT}{V})}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt}$  이므로

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{kT} \frac{dp}{dt} = -\frac{pA_0}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$\therefore \frac{dp}{p} = -\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_0}{V} dt$$

양변 적분하면

$$\int_{1}^{0.5} \frac{dp}{p} = - \int_0^t \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_0}{V} dt$$

$$\ln \frac{0.5}{1} = -\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{A_0}{V} t$$

$$\therefore t = -\left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{V}{A_0} \ln 0.5 = -\left(\frac{2\pi M}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{V}{A_0} \ln 0.5$$

$$= -\left(\frac{2\pi \times 70.9 \text{ g mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}\right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\pi (0.1 \times 10^{-6} \text{ m})^2} \times \ln 0.5$$

$$= 2.95 \times 10^8 \text{ s}$$

$$= 8.19 \times 10^4 \text{ hr}$$

## 3.

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{k} Q \quad (Q = \frac{l}{A})$$

$$k = cA_m = \frac{Q}{R}$$

HCl의 경우

$$k = \frac{Q}{R} = cA_m = 0.1 \text{ mol L}^{-1} \times 129 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 1.29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$$

$$Q = 1.29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \times 28.44 \Omega = 0.367 \text{ cm}^{-1}$$

HCOOH에 대해

$$k = \frac{0.367 \text{ cm}^{-1}}{444 \Omega} = 8.27 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$

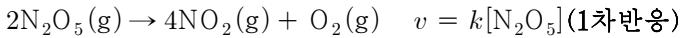
$$\therefore A_m = \frac{k}{c} = \frac{8.27 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}}{0.025 \text{ mol L}^{-1}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 33.1 (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$

$$\alpha = \frac{A_m}{A_m^0} = \frac{A_m}{\nu^+ \lambda^+ + \nu^- \lambda^-} = \frac{33.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{(1 \times 349.6 + 1 \times 54.6) \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.082$$

$$K_a = c \times \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 0.025 \times \frac{0.082^2}{1 - 0.082} = 1.8 \times 10^{-4}$$

#### 4.

(1) 1차반응. (속도상수의 단위를 보면 알 수 있다.)



$$\text{N}_2\text{O}_5 \text{의 소멸속도} = 2v = 2k[\text{N}_2\text{O}_5], \quad \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

적분법을 이용하면,  $[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 e^{-2kt} \quad (0 \rightarrow t, [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \rightarrow [\text{N}_2\text{O}_5])$

$$\frac{1}{2} = e^{-2kt_{1/2}} \quad (t_{1/2} \text{ 일 때}, [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{2}[\text{N}_2\text{O}_5]_0)$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = \frac{\ln 2}{2 \times (3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})} = 1.03 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(2) \text{ A} \rightarrow \text{P}, \quad \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]^n$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^n} = -k dt &\rightarrow \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^n} = \int_0^t -k dt \\ -\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[\text{A}]^{n-1}} \right)_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} &= -kt, \quad \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[\text{A}]^{n-1}} - \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt \end{aligned}$$

반감기일 때  $[\text{A}] = \frac{1}{2}[\text{A}]_0$  이므로 위 식에 대입하면,

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{\left(\frac{1}{2}[\text{A}]_0\right)^{n-1}} - \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt_{1/2}, \quad \therefore t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[\text{A}]_0}$$

$$(3) \text{ Arrhenius equation, } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad E_a = RT \ln \frac{A}{k}$$

주어진 조건일 때 활성화에너지  $E_{a,1} = RT \ln \frac{A}{k_1}$ , 측매 사용시 활성화에너지  $E_{a,2} = RT \ln \frac{A}{k_2}$

$$\Delta E_a = E_{a,2} - E_{a,1} = RT \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$\therefore 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{1.23 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = -14,609.98 \text{ J mol}^{-1} = -14.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### 5.

(1) ①: 충돌빈도를 나타내는 Arrhenius equation의 항이다. Frequency factor라고도 불리는데 분자들이 반응 할 때 기본적으로 필요한 충돌이 얼마나 자주 일어나느냐를 알 수 있는 factor이며 기체속에서의 충돌밀도에 비례하는 값이다. 이 항은 온도의 제곱근에 비례하므로 에너지 의존도도 있다고 할 수 있으나 뒤의 지수인자의 온도의존도가 훨씬 크므로 거의 무시할 수 있다.

②: 반응속도식을 좀 더 쉽게 표현하기 위해 사용된다. 실제로 steady-state 상태는 아니나 반응이 초기 유도 기간을 지나면 모든 반응중간체의 농도가 0으로부터 증가하여, 반응이 진행되는 동안에는 이 농도가 거의 변하지 않는다고 가정하는 것을 말한다.

③: 복잡한 여러 반응 메카니즘에는 반응속도가 매우 빠른 것부터 느린 것까지 다양하게 나타난다. 속도 결정 단계는 반응 메카니즘 중의 속도가 가장 느린 단계로서, 전체 반응의 속도를 지배하는 것을 말한다.

④:  $\text{A} \xrightarrow{k_a} \text{B} \xrightarrow{k_b} \text{C}$  반응처럼 순차적으로 진행될 때, A로부터 B로 가는 속도가 빠르고 B로부터 C로 가는 속도가 느리면, 즉  $k_a \gg k_b$ 이면, 생성물 C의 시간에 따른 농도변화 그래프를 보면 반응 초기에 S형태를 띄게 된다. 반응초기의 C가, 중간생성물 B의 농도정상반응 가능한 한계치에 도달될 때까지 기다리는 구간을 말한다.

$$(2) \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_a[A] + k'_a[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_a[A] - k'_a[B] - k_b[B] + k'_b[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_b[B] - k'_b[C] \end{aligned}$$

Steady-state approximation을 반응중간체 속도인 두 번째 식에 적용하면,

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k'_a[B] - k_b[B] + k'_b[C] = 0$$

$$k_a[A] + k'_b[C] = k'_a[B] + k_b[B], \quad \therefore [B] = \frac{k_a[A] + k'_b[C]}{k'_a + k_b}, \text{ 이를 첫째 식에 대입하면,}$$

$$\therefore \frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_a k_b}{k'_a + k_b}[A] + \frac{k'_a k'_b}{k'_a + k_b}[C] = -\frac{1}{k'_a + k_b}(k_a k_b[A] - k'_a k'_b[C])$$