

Physical Chemistry 2 Exam #2 Solutions

1. 1) 기상반응



위와 같은 2분자 반응에 관하여 반응속도 v 는 충돌속도에 비례해야 하며, 이 충돌속도는 분자의 평균속력 $\bar{c} \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$, 충돌 단면적 σ , 그리고 반응입자의 number density에 비례할 것이다.

$$v = k_2[A][B] \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} N_A N_B \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$$

한편, 충돌이 반응으로 이어지기 위해서 운동에너지가 활성화에너지보다 커야하며, 이는 Boltzmann 인자 $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 에 비례함을 의미한다.

$$\therefore k_2 \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

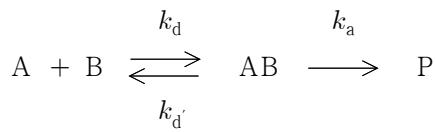
그러나 충돌시 에너지 조건만 만족시킨다고 해서 반응이 일어나는 것은 아니며 충돌시 분자들의 배향도 적합해야 한다. 따라서 이 입체적 조건을 충족시켜 주기 위한 인자 P 를 넣어 주어야 한다.

$$\therefore k_2 \propto P \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

2) 액상반응

액상반응은 기상과는 달리 입자들의 충돌빈도가 매우 작을 뿐만 아니라 한 위치에서 다른 위치로 빠져 나가는 속도도 느리다. 또한 반응이 일어나기 위해서 일단 두 분자가 만나 충돌이 일어나야 하며 충돌시 운동에너지가 활성화에너지보다 커야 한다. 기상반응과는 달리 분자의 운동이 느리기 때문에 두 분자가 확산에 의해 충돌하기까지 많은 시간이 소요되며 cage effect에 의해 분자들이 한곳에 머물게 되고 그 과정에서 반응에 필요한 에너지를 축적하게 된다.

따라서 반응은 확산이 반응속도를 지배하는 확산지배반응과 반응에 필요한 활성화에너지를 갖는 단계가 반응속도를 지배하는 활성화지배반응으로 나누게 된다.



[AB]에 대해 정상상태근사법을 이용하면

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_{d'}[AB] - k_a[AB] = 0$$

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k_{d'}}$$

생성물의 생성속도는

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] = k_2[A][B]$$

$$\therefore k_2 = \frac{k_a k_d}{k_a + k_{d'}}$$

● 확산지배 반응일 경우 ($k_{d'} \ll k_a$)

$$k_2 = \frac{k_a k_d}{k_{d'}} = k_d$$

● 활성화지배 반응일 경우 ($k_a \ll k_{d'}$)

$$k_2 = \frac{k_a k_d}{k_{d'}} = k_a K \quad \left(K = \frac{k_d}{k_{d'}} \right)$$

2. $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)$$

$\frac{1}{T} (\text{K}^{-1})$	4.027×10^{-3}	3.962×10^{-3}	3.904×10^{-3}	3.844×10^{-3}	3.785×10^{-3}
$\ln K$	-9.01	-8.37	-7.73	-7.07	-6.55

최소자승법을 사용하여 plot하면

$$\ln K = 32.6 - 10,311\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln A = 32.6 \quad A = 1.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{E_a}{R} = 10,311 \text{ K}$$

$$\therefore E_a = 10,331 \text{ K} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 85,892 \text{ J mol}^{-1}$$

용액 안에서 $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$

$$\therefore \Delta H_m^\ddagger = 85,892 \text{ J mol}^{-1} - 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 258 \text{ K} = 83,746 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{1차반응에서의 } k_{\text{eff}} &= \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \\ &= \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \\ &= \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) e^1 \quad (\because \Delta H^\ddagger = E_a - RT) \\ &= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S_m^\ddagger &= R \left[\ln\left(\frac{hA}{kT}\right) - 1 \right] \\ &= 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \left[\ln\left(\frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 1.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 258 \text{ K}}\right) - 1 \right] \\ &= 19.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G_m^\ddagger &= \Delta H_m^\ddagger - T \Delta S_m^\ddagger \\ &= 83,746 \text{ J mol}^{-1} - 258 \text{ K} \times 19.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 78,844 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. W가 bcc구조이므로 W(100)의 경우, 단위격자 한 면 $(316\text{ pm})^2$ 당 W원자 1개가 존재한다.

따라서 1 m^2 에는 $\frac{1\text{ m}^2}{(316\text{ pm})^2} = 1.0 \times 10^{19}$ 개의 W원자가 들어 있다.

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{N_A p}{(2\pi MRT)^{1/2}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ 개 mol}^{-1} \left(\frac{2 \times 10^{-9} \text{ Torr}}{760 \text{ Torr}} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \right)}{\{2\pi(28\text{ g mol}^{-1})(10^{-3}\text{ kg g}^{-1})(298\text{ K})(8.314\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\}^{1/2}}$$

$$= 7.69 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Pa} = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})$$

1 m^2 를 기준으로 할 때, $S = (1 - \theta)S_0$ 이므로, 다음의 관계가 성립한다.

W원자의 개수 \times 피복율 = 단위시간의 질소 충돌수 \times 시간 t동안 흡착에 의한 피복율

$$1.0 \times 10^{19} \times \int_0^\theta d\theta = Z_W \int_0^t S_0 (1 - \theta) dt$$

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{1 - \theta} = 7.69 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \times \frac{0.55}{1.0 \times 10^{19}} \times \int_0^t dt$$

$$-\ln(1 - \theta) = 4.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 1200 \text{ s} = 0.507$$

$$\therefore \theta = 0.40$$

4. Langmuir 흡착등온식에서

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{RT^2}$$

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad Kp = \frac{\theta}{(1 - \theta)}$$

$$\theta \text{가 일정하므로 } Kp = \text{const}, \quad K_1 p_1 = K_2 p_2, \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{K_1}{K_2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{RT^2}, \quad \ln K = -\frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{RT}$$

$$K \propto \exp\left(-\frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{RT}\right), \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{K_1}{K_2} = \exp\left(-\frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$-\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad \Delta_{ad}H^\ominus = R\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\therefore \Delta_{ad}H^\ominus = (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \left(\frac{1}{180 \text{ K}} - \frac{1}{240 \text{ K}} \right)^{-1} \left(\ln \frac{350 \text{ kPa}}{1.02 \times 10^3 \text{ kPa}} \right)$$

$$= -6,402.86 \text{ J mol}^{-1} = -6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. 1)

a) XPS(X-ray photoemission(또는 photoelectron) spectroscopy): ionization을 이용한 분광법으로 X-ray의 강한 광자 에너지를 쪼여 내부의 core electron을 뛰어 나가게 만든다. Core electron의 이온화에너지는 매우 크며 각 원자에 대해 고유한 성질을 나타낸다. 따라서 표면에 있는 원소의 고유한 선들을 나타낸다. 주로 불균일 층매의 표면상태, 표면과 내부의 구조차이를 연구하는데 쓰인다. ESCA라고도 한다.

b) AES(Auger electron spectroscopy): 1차적으로 전자가 방출되면 낮은 에너지의 궤도함수에 빈 hole이 생기고, 높은 에너지의 전자가 hole을 채우게 된다. 그리고 이 과정에서 나오는 에너지가 직접 복사선으로 방출되어 X선 형광을 나타내거나 다른 전자를 방출하게 된다. 이때

고 에너지 복사선이 방출된 후에 잇따라 2차전자가 방출되는 현상을 Auger effect 라고 한다. 2차전자의 에너지는 시료 물질에 따라 고유한 값을 나타낸다. 매우 낮은 확률을 갖는 현상이기 때문에 intensity가 낮아 미분형태의 고유 선을 이용한다.

c) SIMS(secondary ion mass spectroscopy): 표면을 다른 이온(대개 불활성기체의)으로 때린 후 표면으로부터 나오는 2차이온을 질량분석계로 검출한다. XPS로 쉽게 탐지할 수 없는 표면흡착 H와 He를 검출할 수 있고 질량분석 검출계의 감도가 매우 높다. 단점은 시료표면이 이온으로 때릴 때 침식된다는 것이다.

d) LEED(low-energy electron diffeaction): 표면 근처의 원자배열을 결정하는 가장 효과적인 방법이다. 10-200 eV 영역의 저 에너지 전자를 이용하면 표면 위나 표면 근처의 원자에 의한 회절이 얻어진다. 표면원자들의 배열(orientation)을 결정할 수 있다. 데이터를 해석하는데 어려움이 있다.

$$2) A\text{의 흡착속도} = k_{a,A} p_A N(1 - \theta_A - \theta_B) \quad --- \quad ①$$

$$A\text{의 탈착속도} = k_{d,A} N\theta_A \quad --- \quad ②$$

$$\text{평형에서 } ① = ② \text{ 이므로, } k_{a,A} p_A N(1 - \theta_A - \theta_B) = k_{d,A} N\theta_A \quad --- \quad ③$$

$$B\text{에 대해서도 같은 방법으로 풀면, } k_{a,B} p_B N(1 - \theta_A - \theta_B) = k_{d,B} N\theta_B \quad --- \quad ④$$

③과 ④를 연립하면,

$$\therefore \theta_A = \frac{k_{d,A} N\theta_A}{k_{a,A} p_A N(1 - \theta_A - \theta_B)} \quad \theta_B = \frac{k_{d,B} N\theta_B}{k_{a,B} p_B N(1 - \theta_A - \theta_B)}$$