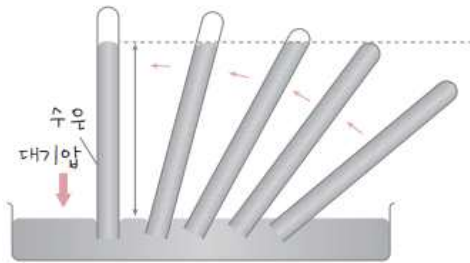


10. 기체의 성질과 행동

- P : 단위 면적당 작용하는 힘 (N/m^2)
- V : 용기의 부피
- n : 몰수
- T : 절대온도 ($^{\circ}\text{C} + 273 = \text{K}$)

● 토리첼리의 실험



• $1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 760\text{Torr}$

• 수은의 밀도 : 13.6g/cm^3

$$13.6\text{g/cm}^3 \times 76\text{cm} = 1.033 \times 10^4 \text{kg/m}^2 ; \text{단위면적당 작용하는 질량}$$

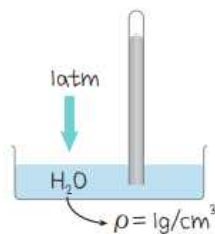
$$\rightarrow 1.033 \times 10^4 \text{kg/m}^2 \times 9.8\text{m/s}^2 (\text{중력가속도}) ; \text{단위면적당 작용하는 힘}$$

$$\therefore 1\text{atm} = 101,325 \text{kg/m} \cdot \text{s}^2$$

$$= 101,325 \text{Pa}$$

$$\Rightarrow P = \rho gh$$

※ 수은 대신 H_2O 로 압력을 측정한다면? (물의 밀도 : 1g/cm^3)



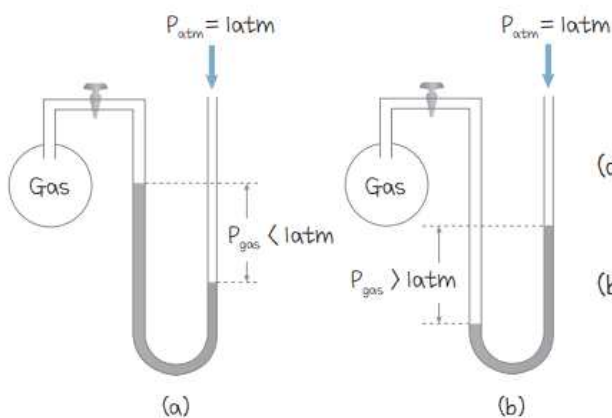
수은의 밀도가 물의 밀도보다 13.6배 크다. 따라서 물은 수은보다 13.6배 더 올라간다.

$$\rightarrow 76\text{cm} \times 13.6 = 1,033.6\text{cm}$$

$$\therefore 1\text{atm} = 1033.6 \text{cmH}_2\text{O}$$

● 기체의 압력 측정

① 열린 압력계



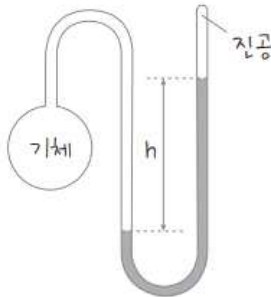
(a) 기체의 압력은 대기압보다 작다. 만약 높이가 30mm 차이라면?

$$\rightarrow P = (760 - 30)\text{mmHg}$$

(b) 기체의 압력은 대기압보다 크다. 만약 높이가 30mm 차이라면?

$$\rightarrow P = (760 + 30)\text{mmHg}$$

② 닫힌 압력계



압력계가 닫혀 있으므로 진공 상태이다.

만약 높이의 차이가 500mmHg라면 ?

$$\rightarrow P = 500\text{mmHg}$$

[문제]

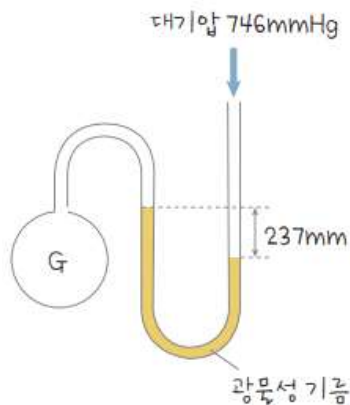
수는 대신 광물성 기름으로 채워진 끝이 열린 압력계를 사용한다고 가정하자.

용기가 연결된 관 속의 광물성 기름의 액면이 대기압 쪽 관의 액면보다 237mm 더 높고,

대기압이 746mmHg라면 기체의 압력은 몇 mmHg인가?

Hg의 밀도는 13.6g/mL이고, 광물성 기름의 밀도는 0.822g/mL이다.

해설)



만약 수은이라면 기체의 압력은 $(746 - 237)\text{mmHg}$ 이다.

$$\text{수은과 광물성 기름의 밀도비} = \frac{13.6}{0.822} = 16.5 \text{ 배}$$

수은이라면 밀도비만큼 높이가 줄어든다.

$$237\text{mm} \times \frac{1}{16.5} = 14.4\text{mm}$$

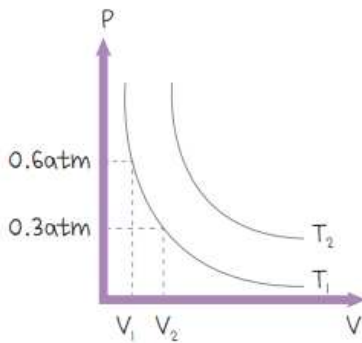
$$\therefore \text{기체의 압력은 } (746 - 14.4)\text{mmHg} = 732\text{mmHg}$$

● 기체의 법칙

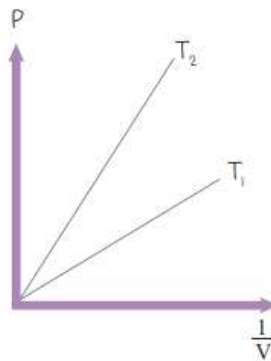
$$PV = nRT$$

① n, T 일정(상수)하다면 $\rightarrow PV = \text{일정}$

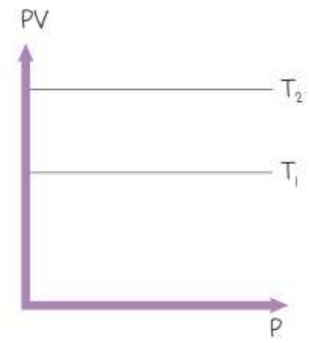
$P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow$ 보일의 법칙 : P, V 는 반비례 관계에 있다



(a)



(b)



(c)

$$P = nRT \frac{1}{V}$$

기울기

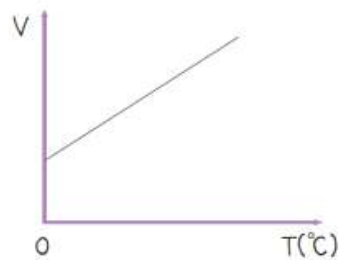
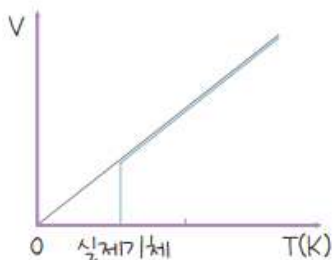
$\rightarrow T_1(\text{저온}) < T_2(\text{고온})$; 온도가 높으면 부피가 크기 때문

위 그림 (a)에서 $V_1 = 1\text{L}$ 라면 $V_2 = 2\text{L}$ 이다. 곡선의 어느 지점에서든 $P_1V_1 = P_2V_2$ 가 성립되어야 하기 때문이다.

cf) 기체가 섞이며 화학반응이 일어나지 않을 때($n = \text{일정}$) 온도가 일정하다는 단서가 있으면 $P_1V_1 = P_2V_2$ 식을 사용할 수 있다.

② P, n 일정 $\rightarrow V = kT \Rightarrow$ 샤를의 법칙 ; V, T 는 비례

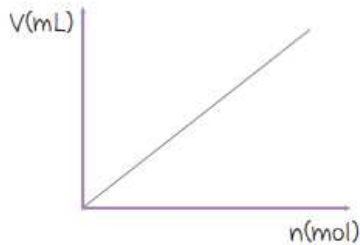
※ OK일 때 기체는 활동하지 않고 멈춰 있으므로 $V = 0$



ex) 문제에서 1몰의 기체가 1atm에서와 같은 단서를 주면 몰수와 압력이 일정한 것이며 이 경우에는 부피가 2배가 되면 온도가 2배가 된다.

③ $\frac{PV}{T} = \text{일정} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \text{보이, 샤를의 법칙}$

④ $P, T \text{ 일정} \rightarrow V = kn \Rightarrow \text{아보가드로 법칙}$



cf) P, T 일정할 때 몰수가 고정되면 부피도 고정될 것이므로 STP에서 기체 1몰은 22.4L라는 아보가드로의 법칙을 의미한다.

⑤ 기체상수 R 의 계산

0°C , 1atm 에서 1mol 의 부피는 22.4L (기체인 경우만)이므로 $PV = nRT$ 식에 대입하면

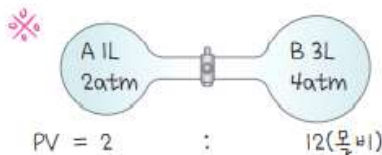
$$1\text{atm} \times 22.4\text{L} = 1\text{mol} \times R \times 273\text{K}$$

$$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (1\text{atm} \cdot \text{L} = 101\text{J 이므로})$$

※ 주의! 단위에 따라 써주는 기체상수 값이 다르다.

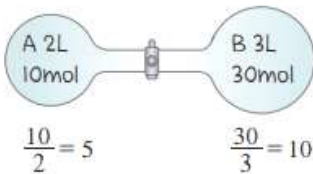
— 압력 단위인 atm을 사용할 경우 0.082

— 에너지 단위인 J을 사용할 경우 8.314



T 가 일정할 때 A와 B의 mol 비 = $2 : 12 = 1 : 6$

$$PV = nRT \rightarrow PV \propto n$$



T 가 일정할 때 A와 B의 압력 비 = $5 : 10 = 1 : 2$

$$PV = nRT \rightarrow P \propto \frac{n}{V}$$

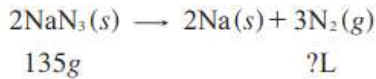
cf) 위 그림에서 몰비와 압력비를 구하고자 할 때 $PV = nRT$ 식 사용

$$T \text{가 일정할 때 A와 B의 몰비} \Rightarrow n_A : n_B = \frac{P_A V_A}{RT} : \frac{P_B V_B}{RT} = \frac{2 \times 1}{RT} : \frac{4 \times 3}{RT} = 1 : 6$$

$$T \text{가 일정할 때 A와 B의 압력비} \Rightarrow P_A : P_B = \frac{n_A RT}{V_A} : \frac{n_B RT}{V_B} = \frac{10 RT}{2} : \frac{30 RT}{3} = 1 : 2$$

● 기체가 관련된 화학양론

① 3가지 변수 중 하나의 변수 계산하기



1.15atm, 30°C에서 NaN₃ 135g이 분해되면 N₂는 몇 L가 생성되는가?

$$30^\circ\text{C} = 303\text{K}$$

$$\text{NaN}_3 \text{의 몰수 (분자량: 65)} : \frac{135}{65} = 2.08\text{mol}$$

$$\text{NaN}_3 \text{와 N}_2 \text{의 계수비} = 2 : 3 = 2.08 : x$$

$$\therefore x = 3.12\text{mol}$$

PV = nRT에 대입하면

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3.12\text{mol} \times 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 303\text{K}}{1.15\text{atm}} = 67.5\text{L}$$

② 밀도 계산하기

건조한 공기의 물질량을 29.0g/mol 이라 할 때 27°C, 1.00atm에서의 그 공기의 밀도를 계산하라.

해설)

공기 1L의 몰수를 구하기 위해서 주어진 식을 이용하면 다음과 같다.

$$n = \frac{RV}{RT} = \frac{1.00\text{atm} \times 1.00\text{L}}{0.082 \times 300\text{K}} = 0.0406\text{mol}$$

공기 1몰의 질량이 29.0g이므로 0.0406몰의 질량은 1.18g이다.

그러므로 밀도 = 질량/부피 = 1.18g/1L = 1.18g/L이다.

③ 분자량 계산하기

라벨이 붙어있지 않은 용기에 들어있는 기체를 확인하기 위해서, 시료를 모아서 조사해보니 15°C, 736mmHg 에서 밀도가 5.380g/L였다. 기체의 물질량은 얼마인가?

해설)

15°C = 288K, 736mmHg = $\frac{736}{760}$ atm 이며 이 온도 압력에서의 1L의 몰수를 구해보면

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{736}{760} \times 1}{0.082 \times 288} = 0.041\text{몰 이며 } 0.041\text{mol} : 5.380\text{g} = 1\text{mol} : x\text{g}, x = 131\text{g/mol 이다.}$$

만약 STP 상태의 기체라면 $d = \frac{\text{질량}}{\text{부피}} = \frac{\text{분자량}}{22.4\text{L}}$ 이므로 분자량 = 5.380g/L × 22.4L

이나 STP 상태가 아니므로 이렇게 구할 수 없다.

● 부분 압력과 몰분의 법칙

$$n_A + n_B = n$$

$$P_A + P_B = P$$

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$= \frac{n_A}{n} P$$

$$P_A = X_A P \left(X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$$

$$P_B = X_B P \left(X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)$$

$$\therefore X_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

$$\% A \text{의 mol\%} = X_A \times 100$$

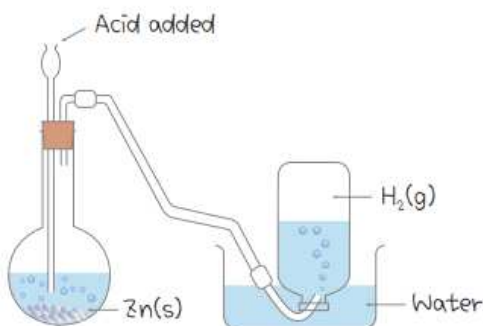
A + B

A와 B는 서로
반응 안한다

cf) 만일 10L 용기속에 A기체가 2몰 들어있고 B기체가 3몰이 들어있는데 $P_A = 4\text{atm}$ 이고 $P_B = 6\text{atm}$ 이라면 A의 몰분을 $X_A = \frac{n_A}{n} = \frac{2}{2+3}$ 이고 B의 몰분을 $X_B = \frac{n_B}{n} = \frac{3}{2+3}$ 혹은 $X_A = \frac{P_A}{P} = \frac{4}{4+6}$ 이고 $X_B = \frac{P_B}{P} = \frac{6}{4+6}$ 이다.

또한 만약 A기체 2몰만 남겨두고 B기체를 모두 제거하여도 A기체의 압력은 4atm이다. 즉 부분압이란 기체가 섞여 있을 때 자신만의 압력을 의미하며 각 기체의 부분압의 총합은 전체압이고 그 기체가 단독으로 있어도 부분압과 같은 압력이며 단독으로 존재하므로 부분압이 전체압이 된다.

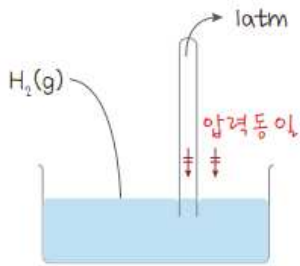
● 수증기와 혼합된 기체 : 수증기의 부분압



$$P = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

P_{H_2O} : 수증기의 증기압

→ 온도가 결정되면 정해진 값으로 25°C에서는 약 24mmHg



안에 있는 기체는 1atm이다.

$$P = 1\text{atm} = 760\text{mmHg}$$

$$= P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

25°C라면 24mmHg

$$\therefore P_{\text{H}_2} = 760\text{mmHg} - 24\text{mmHg} = 736\text{mmHg}$$

※ 주의! $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 와 $\text{H}_2(\text{g})$ 의 부피는 같다 (기체의 부피는 용기의 부피이기 때문에)

○ 기체

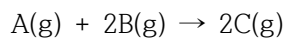
그림은 25°C, 대기압 1기압 상태에서 반응전의 실린더 속 기체 A와 B의 부분압력을 나타낸 것이다. A와 B는 아래의 반응식을 통해 반응이 완결된다. (단, 온도 변화는 없고, 피스톤의 무게와 마찰은 무시한다.)



반응이 완결된 후 실린더의 부피와 각 기체의 압력을 구하면?

해설)

피스톤이 달려있어서 내부압과 외부압이 같을 때 피스톤이 멈추는 되는 이런 문제는 먼저 고정장치를 달아 피스톤을 움직이지 못하도록 고정시킨 후 화학반응을 일으킨다고 생각하고 문제를 해결한다. 반응이 일어나기 전에는 V, T가 일정하며 $P \propto n$ 이므로 다음 반응식이 성립한다.



초기 0.2 0.8 0

변화 -0.2 -0.4 0.4

반응후 0 0.4 0.4

반응이 일어난 후에는 B, C기체의 압력은 각각 0.4atm으로 전체압은 0.8atm이다. 다음에 고정장치를 풀면 내부압이 외부압과 같아지므로 피스톤이 밀려 들어와 내부압이 0.8atm → 1atm으로 $\frac{5}{4}$ 배 증가하게 되므로 부피는 원래 부피의 $\frac{4}{5}$ 배가 된다. 부피가 줄어들게 되면 각

기체의 부분압도 $\frac{5}{4}$ 배 증가하게 되어 $P_{\text{B}} = P_{\text{C}} = 0.5\text{atm}$ 이 된다.

● 기체 분자 운동론 : 분자 운동론의 5가지 가정

- ① 무질서하다
- ② 기체 자체의 부피는 무시
- ③ 인력이나 반발력 무시
- ④ 완전 탄성체로 움직인다
- ⑤ 기체 분자 1개의 병진 운동 $E = \frac{3}{2} kT$ ($k = \frac{R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}{N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.23 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

1개의 병진 운동 $E = \frac{3}{2} kT$, 1mole 병진 운동 $E = \frac{3}{2} RT$, n 몰 병진 운동 $E = \frac{3}{2} nRT$ (전체 E)

※ 병진 운동 에너지

- ① 기체의 종류에 관계없다
- ② 절대온도(T)에만 관계있다 \rightarrow 운동 $E \propto$ 절대온도

<ex> $H_2(g), N_2(g), O_2(g)$; 300K일 때

병진 운동 E : 동이
속력 : ①, ②, ③ ; 속력은 분자량에 반비례하기 때문

cf) 1몰의 병진 운동에너지는 평균 운동에너지라는 표현으로 쓰기도 한다. 또한 n 몰의 병진 운동 에너지는 $\frac{3}{2} nRT$ 이며 단원자 이상기체라면 전체 에너지이다. 예를 들어 300K에서 He 1몰과 Ne 2몰이 존재한다면 평균 운동에너지는 온도가 같으므로 He, Ne이 같으나 전체 에너지는 Ne이 2배 크다.

● 그레이엄의 확산법칙 : 분자 속도와 분자량의 관계

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3kT}{m}$$

$$\bar{u}_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} : M(\text{분자량}), \text{속력은 분자량에 반비례}$$

root mean square speed (근 평균 제곱 속력)

$$\frac{V_2}{V_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} : d(\text{밀도}) \Rightarrow \text{그레이엄의 확산법칙}$$

※ STP에서 $d_1 = \frac{M_1}{22.4L}$, $d_2 = \frac{M_2}{22.4L}$

- 밀도

$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT \text{ 이므로 밀도 } d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{RT} \text{ 이다.}$$

- 분출속도 $\propto \frac{N}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

$$\therefore \text{분출속도(충돌횟수)} \propto \text{속도} \propto \text{몰수}$$

- 충돌횟수 $\propto \frac{n}{V} \times \sqrt{\frac{T}{M}}$

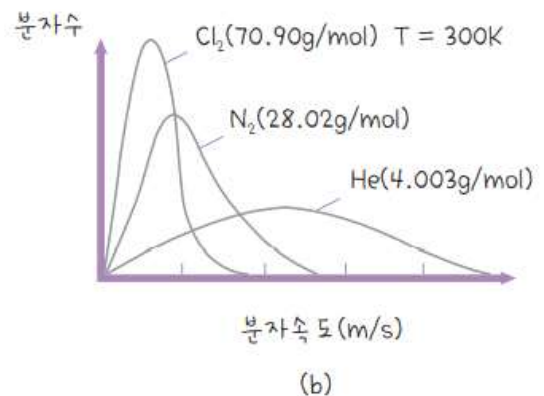
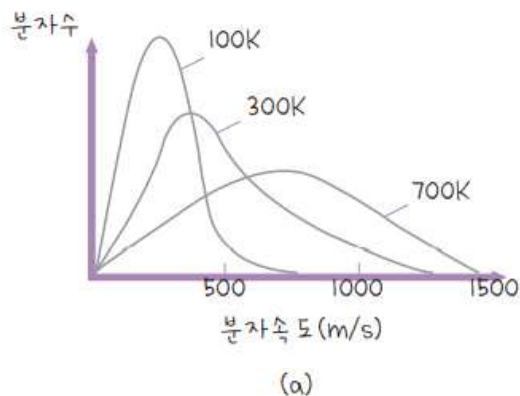
ex) 용기에 작은 구멍을 뚫었을 때 기체의 분출속도에 관한 식이다. 또한 $\frac{n}{V}$ 을 수밀도 또는 단위부피당 기체몰수(기체 분자수)라고 한다.

- 기체의 분자간의 평균거리

기체 분자간의 평균 거리는 부피에는 비례하고 기체의 몰수에는 반비례 하므로 $\frac{n}{V}$ 에 반비

례 한다. 따라서 $\frac{n}{V} = \frac{\frac{PV}{RT}}{V} = \frac{P}{RT}$ 이므로 기체 분자간의 평균 거리는 $\frac{P}{T}$ 에 반비례 한다. 만약 온도가 일정하다면 기체 분자간의 평균 거리는 압력에 반비례한다. 즉 압력이 클 수록 기체 분자간의 평균거리는 짧다.

● 온도에 따른 속도 분포



(a) i) 온도 상승하면 기체분자의 속력이 빨라진다.

ii) 온도 상승하면 그래프는 평평해진다(속력이 큰 분자가 많아진다).

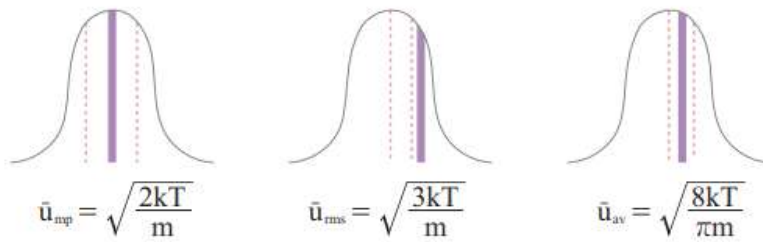
(b) i) 분자량이 작으면 속력이 빨라진다.

ii) 분자량이 크면 속력은 작아진다.

⇒ Maxwell-Boltzmann 속력 분포식

$$f(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 \exp \left(-\frac{mu^2}{2kT} \right)$$

- 기체 분자 속력의 종류



[문제]

같은 온도와 압력에서 두 가지 기체 A와 B가 각각 1.0L 용기에 들어있다. 기체 A의 질량은 0.68g이고 기체 B의 질량은 0.96g이다.



- (1) 더 많은 분자가 존재하는 기체 시료는 어느 것인가? 이유를 설명하시오.
- (2) 평균 운동에너지가 더 큰 기체 시료는 어느 것인가? 이유를 설명하시오.
- (3) 평균속도가 더 빠른 기체 시료는 어느 것인가? 이유를 설명하시오.
- (4) 더 큰 기체 B의 분자가 용기 벽에 더 강하게 충돌하는데 두 용기 내의 압력은 어떻게 서로 같을 수 있을까?

해설)

위 그림의 단서는 같은 온도, 같은 압력, 같은 부피에 A, B기체가 들어있으므로 A, B의 몰수도 같다는데 있다.

- (1) n 이 일정하므로 몰수가 동일하고 분자수도 동일하다.
- (2) 평균 병진 운동에너지는 온도가 같으므로 같다.
- (3) A가 분자량이 더 작으므로 A의 속도가 더 빠르다.
- (4) A의 속도가 더 빠르기 때문이다.

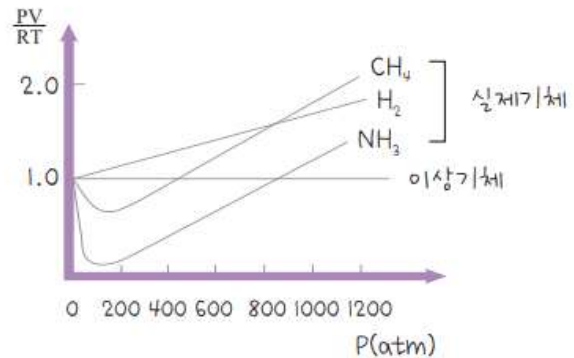
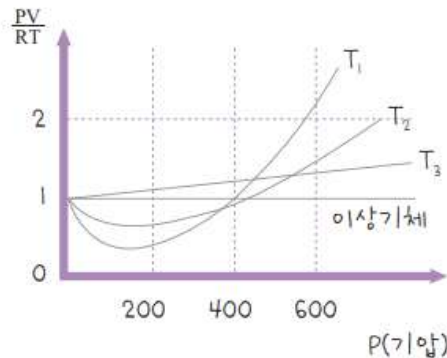
이상기체와실제기체의 차이



기체 분자 운동론의 가정이 적용되는 기체

- ① 이상기체는 $PV = nRT$ 를 만족하는 기체

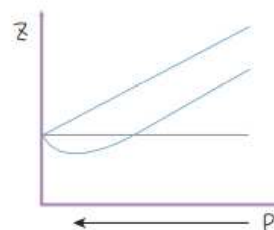
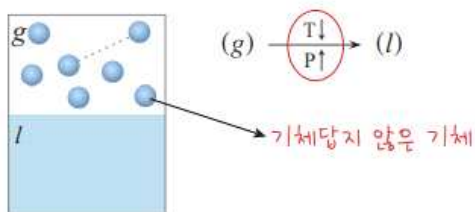
$$\frac{PV}{nRT} = 1 = Z \text{ (압축인자)}$$



- ② 실제기체이지라도 부피 무시 가능하고 인력, 반발력 무시 가능하다면 이상기체에 가깝다

→ 분자량이 작은 비극성분자(H_2 , He)는 이상기체에 가깝다.

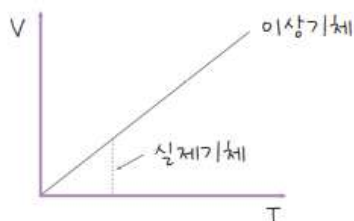
- ③ 이상기체는 기체다운 기체



→ 실제기체라도 온도를 높이고 압력을 낮추면 이상기체처럼 행동할 것이다; $T_1 < T_2 < T_3$

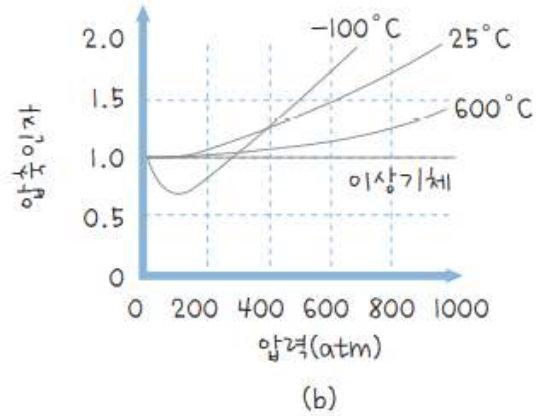
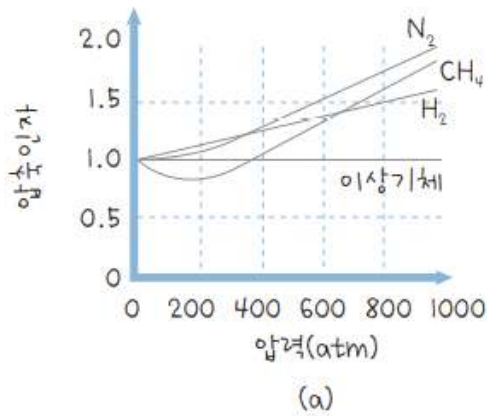
→ 압축인자 Z 와 P 의 그래프에서 P 가 0으로 수렴하면 실제기체라도 이상기체처럼 행동할 것이다.

- ④ 이상기체는 액화가 일어나지 않는다. (인력, 반발력이 존재하지 않기 때문에)



cf) 이상기체는 액화가 일어나지 않으므로 액화점이 낮은 기체는 이상기체에 가까운 기체임을 의미한다. 예를 들어 He , N_2 , O_2 중 He 가 가장 액화점이 낮다.

● 실제기체 : 분자간의 힘



$$Z = \frac{PV}{nRT}, Z = \frac{PV_m}{RT}, Z = \frac{V_m(\text{실제기체 1mol의 부피})}{V_m(\text{이상기체 1mol의 부피})}$$

- 압축인자 Z까지 고려한 기체의 밀도식

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV}{\frac{w}{M}RT}, d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{ZRT} \text{ 이다.}$$

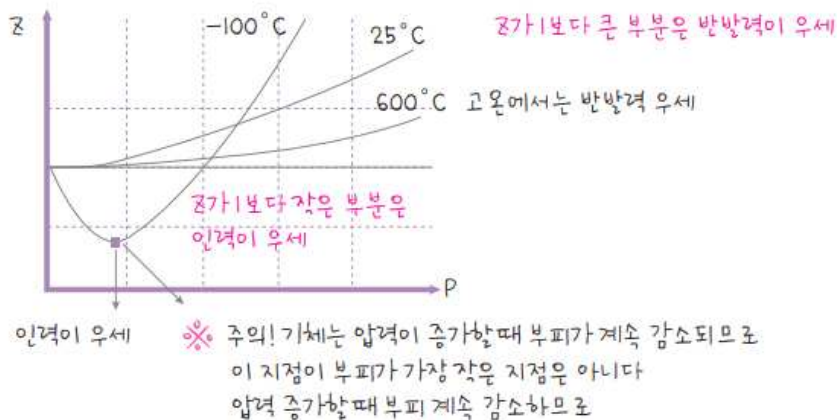
실제기체에서 인력과 반발력이 작용한다고 생각해 보자.

인력: 원거리 상호작용, 기체의 압축을 돕는다 → 저압, 저온에서 인력이 우세 → $V_m < V_m^{\text{이상}} \rightarrow \frac{V_m}{V_m^{\text{이상}}} < 1$

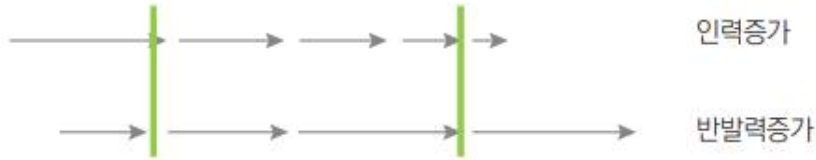
※ 실제기체는 기체분자 간에 인력이 작용하기 때문에 이상기체의 부피가 더 크다.

반발력: 근거리 상호작용, 기체의 팽창을 돕는다 → 고압, 고온에서 반발력이 우세 → $V_m > V_m^{\text{이상}} \rightarrow \frac{V_m}{V_m^{\text{이상}}} > 1$

※ 실제기체는 기체분자 간에 반발력이 작용하기 때문에 이상기체가 부피가 더 작다.

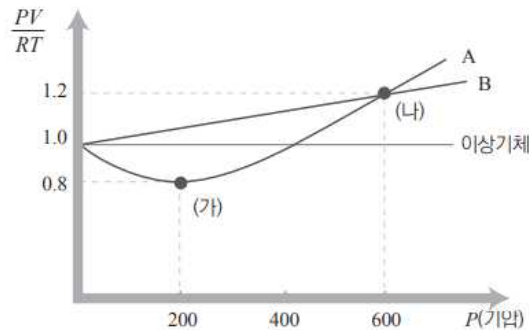


cf) 위 그림에서 최소점이 인력 최대인 지점이 아님을 명심할 것. 압력이 증가할수록 분자간의 거리가 가까워지므로 인력도 반발력도 증가하게 되어 그래프상에서 오른쪽으로 갈수록 인력도 증가하고 반발력도 증가한다. 그러므로 최소점은 인력이 최대인 지점이 아니라 인력과 반발력의 차이가 최대인 지점이다. 또한 인력도 반발력도 증가하다가 반발력이 인력보다 더 커지는 지점에서는 $Z > 1$ 이 되기 시작한다.



○ 이상기체, 실제기체 I

그림은 300K에서 몰수가 같은 서로 다른 기체 A와 B의 압력에 따른 $\frac{PV}{RT}$ 값을 나타낸 것이다.



1기압에서 분자 간 인력은 $A > B$ 이다. Z 값이 A가 더 작기 때문이다.

(가)와 (나)에서 기체 A의 밀도비는 1 : 2이다. 밀도를 나타내는 식 $d = \frac{PM}{ZRT}$ 에서

$$(가) d = \frac{200 \cdot M}{0.8 \cdot R \cdot 300} : (나) d = \frac{600 \cdot M}{1.2 \cdot R \cdot 300} = 1 : 2 \text{ 이기 때문이다. (가)와 (나)에서 A 기체의 인력과}$$

반발력은 (나)에서 더 크다. 기압이 커질수록 인력과 반발력 둘 다 커지기 때문이다. 하지만 200 기압 이상에서 압력이 커질수록 Z 값이 커지는 이유는 인력은 갈수록 적은 크기만큼만 증가하지

만 반발력은 갈수록 더 큰 크기만큼 증가하기 때문이다. (아래 그림 참조)



• 반데르 바알스 상태 방정식(실제기체의 방정식)

i) 부피 고려

실제기체 \rightarrow 기체 자체의 부피 무시 X

b : 기체 분자 자체의 1mol의 부피(L/mol)

$\Rightarrow P(V - nb) = nRT$; 용기 부피에서 n 몰의 기체 자신의 부피를 빼준 값

※ 근사적으로 기체 분자 자체의 1mol의 부피는 액체나 고체의 1몰의 부피와 비슷할 것이다.

그러므로 $b = \frac{\text{액체의 분자량}}{\text{액체의 밀도}} = \frac{\text{g/mol}}{\text{g/cm}^3} = \text{cm}^3/\text{mol}$ 을 통해 기체 분자 1mol의 부피를 구해준다.

ii) 인력, 반발력 고려

만약 $\left\{ \begin{array}{l} \text{인력이 작용하면 압력} \downarrow \\ \text{반발력이 작용하면 압력} \uparrow \end{array} \right.$

$$\Rightarrow \left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{반데르 바알스 식}$$

• a 의 단위 : $\text{atm} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$

• b 의 단위 : L/mol

<ex> $\text{H}_2\text{O}(g)$ 500K, 1mol, 1L, $a: 5.5 \text{ atm} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$, $b: 0.03 \text{ L/mol}$ 이 때 인력이 우세할 것인가 반발력이 우세할 것인가?

$$\left[\begin{array}{l} \text{이상기체식} : P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 0.08 \times 500}{1} = 40 \text{ atm} \\ \text{실제기체식} : P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} = \frac{1 \times 0.08 \times 500}{1 - 0.03} - 5.5 = 35.7 \text{ atm} \end{array} \right.$$

\therefore 이상기체로 가정한 것 보다 압력이 떨어졌으므로 실제기체는 인력이 우세하다.

cf) a 값이 클수록 P 이 작다. 따라서 a 값이 클수록 인력이 우세하다.

실제기체의 van der Waals 식은 $\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$ 이며 이 식을 변형하면

$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$ 이다. 여기서 $\frac{nRT}{V - nb}$ 는 반발력에 의해 보정된 값이고 즉 반발력에

의해 압력이 증가한 값이며 $a \left(\frac{n}{V} \right)^2$ 는 인력에 의해 보정된 값이며 압력이 감소된 값이다.

예를 들어 25 °C에서 1 L 용기에 이산화탄소가 44 g 들어있다. 이산화탄소가 van der Waals 식을 따르는 실제기체라고 할 때, 이상기체인 경우와 비교하여 분자간 인력에 의해 감소하는 압력과 반발력에 의해 증가하는 압력을 순서대로 바르게 나열하면 다음과 같다. (단, 이산화탄소의 van der Waals 상수는 각각 $a = 4 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다.)

해설)

만약 25 °C에서 1 L 용기에 이산화탄소가 44 g(1 mol)이 이상기체라면 그 압력은 다음과 같다. $P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 0.08 \times 298}{1} = 23.8 \text{ atm}$ 이다. (R = 0.08로 근사하여 계산하였음)

분자간 인력에 의해 감소하는 압력은 $a(\frac{n}{V})^2 = 4(\frac{1}{1})^2 = 4 \text{ atm}$ 이며, 반발력에 의해 증가하는 압력은 $\frac{nRT}{V-nb} = \frac{1 \times 0.08 \times 298}{1-1 \times 0.2} = 29.8$ 이며 이상기체인 경우보다 $29.8 - 23.8 = 6 \text{ atm}$ 이 증가되었다.