

Physical Chemistry 1

Homework #1 solutions

1. 혼합기체의 밀도 0.002 g cc^{-1} 는 2 g dm^{-3} 과 같으므로, 15 dm^3 의 혼합기체의 질량은 $\frac{2 \text{ g}}{\text{dm}^3} \times 15 \text{ dm}^3 = 30 \text{ g}$ 이다. 따라서 네온 22 g과 수소 8 g이 존재하며, 네온과 수소는 각각 1.1 mol과 4 mol이 된다.

따라서 혼합기체의 몰수는 5.1이므로, 평균 분자량은 $\frac{30 \text{ g}}{5.1 \text{ mol}} = 5.88 \text{ g mol}^{-1}$ 이고,

$$p = \frac{nRT}{V} = 5.1 \text{ mol} \times 0.08206 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times \left(\frac{1}{15 \text{ dm}^3}\right) = 7.62 \text{ atm}$$

이다.

∴ 수소량: 8 g

평균 분자량: 5.88 g mol^{-1}

압력: 7.62 atm

$$2. p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \dots \textcircled{1}$$

① 식으로 표시되는 van der Waals식은 임계점에서 V_m 에 대한 1차와 2차 도함수가 0이 되므로, p_c , V_c , T_c 에서,

$$\frac{dp}{dV_m} = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \dots \textcircled{2}$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \dots \textcircled{3}$$

② 식에서,

$$\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} = \frac{2a}{V_{m,c}^3} \dots \textcircled{4}$$

④ 식을 ③ 식에 대입하면,

$$\frac{2RT_c}{(V_{m,c}-b)^3} - \frac{3RT_c}{V_{m,c}(V_{m,c}-b)^2} = 0$$

$$\frac{3b - V_c}{V_c(V_c - b)^3} = 0 \dots \text{⑤}$$

⑤ 식에서,

$$\therefore V_c = 3b$$

이 결과를 ④ 식에 대입하면,

$$\therefore T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

따라서 ① 식에 $V_c = 3b$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ 를 대입하면,

$$\therefore p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\therefore Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

3. (a) 비리알 계수는 온도에 의존하므로 어떤 온도에서는 압력이 낮거나 볼 부피가 클 때 Z 가 0의 기울기를 가지고 1로 접근할 수 있을 것이다. 이 온도를 Boyle 온도라고 한다.

(b) 열역학 0법칙 : 만일 A와 B가 열적 평형에 있고 또 B와 C가 열적 평형에 있다면, C와 A는 열적 평형에 있게 된다.

Dalton의 분압법칙 : 기체들 사이에 반응이 없을 때, 이상 기체들의 혼합물이 나타내는 전체압력은 각 성분 기체들의 부분 압력의 단순 합이다.

$$(c) 302 \text{ GPa} \times \frac{10^9 \text{ Pa}}{1 \text{ GPa}} \times \frac{1 \text{ atm}}{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.98 \times 10^6 \text{ atm}$$

$$302 \text{ GPa} \times \frac{10^9 \text{ Pa}}{1 \text{ GPa}} \times \frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ Pa}} = 3.02 \times 10^6 \text{ bar}$$

$$302 \text{ GPa} \times \frac{10^9 \text{ Pa}}{1 \text{ GPa}} \times \frac{1 \text{ Torr}}{\frac{101325}{760} \text{ Pa}} = 2.27 \times 10^9 \text{ Torr}$$

4. (a) van der Waals 식은 아래와 같다.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

이를 b 에 대해서 정리하면,

$$\begin{aligned} b &= V_m - \frac{RT}{p + \frac{a}{V_m^2}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})}{3.0 \times 10^6 \text{ Pa} + \left(\frac{0.50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}}{(5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^2}\right)} \\ &= 4.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) 압축인자 Z 는,

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{(3.0 \times 10^6 \text{ Pa}) \times (5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K})} = 0.66$$

$$5. \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

동일한 환산부피 V_r 을 차지하는 실제기체들이 동일한 환산온도 T_r 하에 있을 때는 모두 동일한 환산압력 p_r 을 나타낼 것이다.

van der Waals 식을 환산변수를 써서 나타내면 다음과 같이 된다.

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

이 식을 이용하여 임계상수들을 a 와 b 의 함수로 나타낸다.

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2 V_r^2}$$

이것을 정리하면 다음과 같은 식이 나온다.

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

이 식은 본래의 식과 같은 꼴이지만, 기체에 따라서 상이한 상수인 a 와 b 가 사라

졌다. 따라서 환산변수를 가지고 등온선을 도시하면 어떠한 기체에 대해서나 똑같은 곡선이 나타날 것이다. 따라서 van der Waals식은 이 원리와 잘 맞는다.