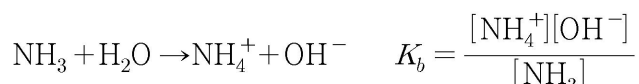


# Physical Chemistry 1

## Homework #5 solutions

1. pH로부터 녹아있는 암모니아의 양을 구한 다음 헨리의 법칙을 적용할 수 있다. 암모니아의 산염기 반응은 다음과 같다.



암모니아는 약염기이므로  $x$ 만큼의 암모니아가 용해되어 산염기 반응을 하였다면,  $x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ ,  $[\text{NH}_3] - x \approx [\text{NH}_3]$ 가 성립한다.

$$\text{그러므로, } K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{[\text{NH}_3]}, \quad \text{p}K_b = 2 \text{pOH}^- - \text{pNH}_3$$

$$\begin{aligned} \text{pNH}_3 &= 2\text{pOH}^- - \text{p}K_b = 2(14.00 - \text{pH}) - (14 - \text{p}K_a) = 28.00 - 14 + 9.25 - 2\text{pH} \\ &= 23.25 - 2\text{pH} \end{aligned}$$

이 식을 이용하여 암모니아의 농도( $10^{-\text{pNH}_3}$ )를 구하면, 물 1 L에 녹아있는 암모니아의 몰수가 되므로 다음 식을 이용하여 몰분율을 구한다.

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{water}} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{1000 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{55.6 + n_{\text{NH}_3}}$$

위의 방법으로 구한 값을 정리하면 다음 표와 같다.

pH	pNH <sub>3</sub>	농도(mol/L)	몰분율	전체압력(Torr)
11.47	0.31	0.49	$8.7 \times 10^{-3}$	24.1
11.74	-0.23	1.7	0.030	41.6
11.86	-0.47	3.0	0.051	58.8
11.00	1.25	0.056	$1.00 \times 10^{-3}$	<b>17.8</b>

위와 같이 소량의 암모니아가 용해되어 있는 경우 전체압을 구하기 위해서는 물에 대해서는 Raoult의 법칙을, 암모니아에 대해서는 Henry의 법칙을 적용해야 한다.

$x_{\text{H}_2\text{O}}$ 와  $x_{\text{NH}_3}$ 를 각각 용액에서의 H<sub>2</sub>O와 NH<sub>3</sub>의 몰분율이라 하면,

$$\begin{aligned} p &= p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{NH}_3} = x_{\text{H}_2\text{O}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}^* + p_{\text{NH}_3} \\ &= (1 - x_{\text{NH}_3}) \times p_{\text{H}_2\text{O}}^* + K_{\text{NH}_3} x_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{O}}^* + (K_{\text{NH}_3} - p_{\text{H}_2\text{O}}^*) \times x_{\text{NH}_3} \end{aligned}$$

위 식에 주어진 데이터( $x_{\text{NH}_3}, p$ )를 넣어  $p$  vs.  $x_{\text{NH}_3}$ 의 그래프를 그려 기울기와 절편으로부터  $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ 와  $K_{\text{NH}_3}$ 를 구하면,

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 17 \text{ Torr} \quad K_{\text{NH}_3} = 837 \text{ Torr}$$

물분율  $1.00 \times 10^{-3}$ 에서 전체증기압은,

$$p = 17 \text{ Torr} + (837 \text{ Torr} - 17 \text{ Torr}) \times (1.00 \times 10^{-3}) = 17.8 \text{ Torr}$$

2. 2성분 계에서 Gibbs-Duhem식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\therefore n_1 d(\mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1) + n_2 d(\mu_2^* + RT \ln \gamma_2 x_2) = 0$$

$\mu_i^*$ 는 주어진 조건에서 상수이므로,

$$n_1 RT d \ln \gamma_1 x_1 + n_2 RT d \ln \gamma_2 x_2 = 0$$

양변을  $n_1+n_2$ 으로 나누면,

$$x_1 RT d \ln \gamma_1 x_1 + x_2 RT d \ln \gamma_2 x_2 = 0$$

$$(x_1 RT d \ln \gamma_1 + x_1 RT d \ln x_1) + (x_2 RT d \ln \gamma_2 + x_2 RT d \ln x_2) = 0$$

$$x_1 RT d \ln \gamma_1 + x_2 RT d \ln \gamma_2 + x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln x_2 = 0$$

$$x_1 RT d \ln \gamma_1 + x_2 RT d \ln \gamma_2 + RT d x_1 + RT d x_2 = 0$$

$$x_1 RT d \ln \gamma_1 + x_2 RT d \ln \gamma_2 + RT(d x_1 + d x_2) = 0$$

$$x_1 + x_2 = 1 \text{ 이므로 } dx_1 + dx_2 = 0$$

$$x_1 RT d \ln \gamma_1 + x_2 RT d \ln \gamma_2 = 0$$

$$x_2 RT d \ln \gamma_2 = -x_1 RT d \ln \gamma_1$$

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1$$

$$\therefore d \ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{1-x_1} d \ln r_1$$

$$3. (1) \Delta_{mix} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} S = -nR[x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)] \quad (\because x_B = 1-x_A)$$

$$\frac{d}{dx}(\Delta_{mix} S) = 0 \text{ 일 때 } \Delta_{mix} S \text{가 최대값이므로,}$$

$$\frac{d}{dx}(\Delta_{mix} S) = -nR[\ln x_A + 1 - 1 - \ln(1-x_A)]$$

$$= -nR \ln \frac{x_A}{1-x_A} = 0$$

$$\therefore \frac{x_A}{1-x_A} = 1 \quad \therefore x_A = \frac{1}{2}$$

즉 벤젠과 에틸벤젠이 동일한 몰 분율을  $\frac{1}{2}$ 일 때, 최대의 혼합 엔트로피를 얻을 수 있다.

(2) 공기중에서  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ 의 몰 비는 다음과 같다.

$$N_2 : O_2 : Ar = \frac{75.5}{28} : \frac{23.2}{32} : \frac{1.3}{40} = 2.70 : 0.72 : 0.03$$

$$\text{따라서, 몰 분율은 } x_{N_2} = \frac{2.70}{3.45} = 0.78, \quad x_{O_2} = \frac{0.72}{3.45} = 0.21$$

한편, 해수가 이상용액이므로  $p_B = x_B K_B$ 가 성립한다.

$$N_2 \text{에 대해서, } x_{N_2} = \frac{x_{N_2} \times p_{tot}}{K_B} = \frac{(0.78)(760 \text{ Torr})}{6.52 \times 10^7 \text{ Torr}} = 9.09 \times 10^{-6}$$

$$O_2 \text{에 대해서, } x_{O_2} = \frac{x_{O_2} \times p_{tot}}{K_B} = \frac{(0.21)(760 \text{ Torr})}{4.37 \times 10^7 \text{ Torr}} = 3.65 \times 10^{-6}$$

해수 1 L의 총 몰수는 55.56 mol이므로,

$$\left( \because 1L \left( \frac{1g}{cm^3} \right) \left( \frac{10^3 cm^3}{L} \right) \left( \frac{mol}{18g} \right) = 55.56 \text{ mol} \right)$$

$$\therefore N_2 \text{의 무게} = (9.09 \times 10^{-6})(55.56 \text{ mol})(28 \text{ g mol}^{-1}) = 1.41 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\therefore O_2 \text{의 무게} = (3.65 \times 10^{-6})(55.56 \text{ mol})(32 \text{ g mol}^{-1}) = 6.49 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$4. (1) \frac{p_{solvent}}{p_{solvent}^*} = x_{solvent} = 1 - x_{solute} = 1 - \frac{n_{solute}}{(n_{solvent} + n_{solute})}$$

$$p_{solvent} = p_{solvent}^* \left\{ 1 - \frac{n_{solute}}{(n_{solvent} + n_{solute})} \right\}$$

$$= p_{solvent}^* \left\{ 1 - \frac{m_{sucrose}/M_{sucrose}}{(m_{water}/M_{water}) + (m_{sucrose}/M_{sucrose})} \right\}$$

$$= (17.54 \text{ Torr}) \times \left\{ 1 - \frac{3 \text{ g} / 342 \text{ g mol}^{-1}}{(100 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1}) + (3 \text{ g} / 342 \text{ g mol}^{-1})} \right\}$$

$$= 17.51 \text{ Torr}$$

$$(2) \Pi = \frac{n_{solute} RT}{V} = \frac{(3 \text{ g} / 342 \text{ g mol}^{-1}) \times (8.314 \text{ J mol K}^{-1}) \times (293 \text{ K})}{(0.0001 \text{ m}^3)}$$

$$= 213684.39 \text{ Pa} = 213.68 \text{ kPa}$$

5. 벤젠을 A, 비휘발성 탄화수소를 B라 할 때,

순수한 벤젠의 증기압 :  $p_A^* = 9.953 \text{ kPa}$

비휘발성 탄화수소를 녹인 후 벤젠의 증기압 :  $p_A = 9.824 \text{ kPa}$

Raoult's law에 의해  $p_A = p_A^* x_A$ 이고,

$$n_A = \frac{310 \text{ g}}{78 \text{ g mol}^{-1}} = 3.974 \text{ mol}, \quad x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$n_B = \frac{n_A}{x_A} - n_A = \frac{3.974 \text{ mol}}{\frac{9.824 \text{ kPa}}{9.953 \text{ kPa}}} - 3.974 \text{ mol} = 4.026 \text{ mol} - 3.974 \text{ mol} = 0.052 \text{ mol}$$

$$\therefore \text{B의 분자량은 } \frac{12 \text{ g}}{0.052 \text{ mol}} = 230.77 \text{ g mol}^{-1}$$

B의 분자식을  $C_xH_y$ 라 하면,  $12x + y = 231$ 이고 탄소가 74%이므로

$$x = \frac{230.77 \times 0.74}{12} = 14.23 \approx 14$$

$$y = \frac{230.77 \times 0.26}{1} = 60.00 \approx 60 \quad \text{또는} \quad y = 231 - (14 \times 12) = 63$$

$\therefore$  비휘발성 탄화수소의 분자식은  $C_{14}H_{60}$  또는  $C_{14}H_{63}$ 이다.