

Physical Chemistry 1

Homework #6 solutions

1. $RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus$ 로부터, 표준 반응 Gibbs 에너지는 크고 양이므로 K 값은 작을 것으로 예상되며, 따라서 $\alpha \ll 1$ 이 될 것이다. 이 사실을 이용하면 근사적으로 수치를 구할 수 있다.

$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus$ 를 이용하면,

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = -\frac{118.08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (2300 \text{ K})} = -\frac{118.08 \times 10^3}{8.314 \times 2300} = -6.175$$

$$\therefore K = 2.08 \times 10^{-3}$$

n 몰의 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 에 대한 평형 조성은 다음 표와 같이 해리도 α 와 전체 압력 p 의 함수로 나타낼 수 있다.

	H_2O	H_2	O_2
처음값	n	0	0
변화량	$-\alpha n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
평형에서의 값	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
몰분율	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$
부분압력	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$

따라서 평형상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{1}{2}}}$$

이 식 속의 p 는 $\frac{p}{p^\ominus}$ 를 간단히 나타낸 것이다. 근사적으로 $\alpha \ll 1$ 이라고 하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$K \approx \frac{\alpha^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{2^2}$$

$p = 1 \text{ bar}$ 이므로, $\alpha \approx (2^2 K)^{\frac{2}{3}} = 0.0205$ ($\alpha \ll 1$ 이며, 본래 가정과 일치한다.)
(즉, 약 2%의 물이 분해된다.)

2. (1) $F = C - P + 2$ 에서 압력이 일정하므로 $F = C - P + 1$

($\because F = C - P + 2$ (특수 변수인 온도와 압력))

A, B 두 개의 성분이므로 $C = 2$ 따라서 $F = 3 - P$

α, β , liquid 영역은 상이 1개, $P = 1 \therefore F = 3 - 1 = 2$

liquid + α , liquid + β , $\alpha + \beta$ 영역은 상이 2개, $P = 2 \therefore F = 3 - 2 = 1$

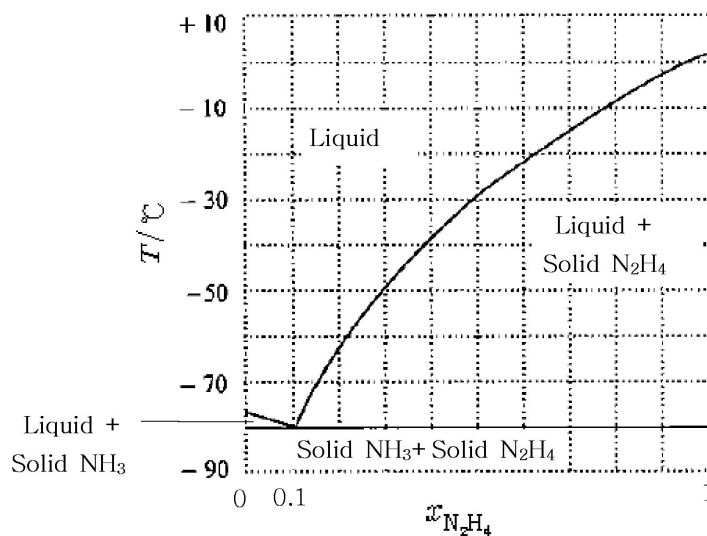
(2) 점 a, b, c 에서는 α, β , liquid의 3상이 평형을 이루고 있으므로, $P = 3$

$\therefore F = 3 - 3 = 0$

(3) 선 ab 와 bc 에서는 3상이 평형을 이루고 있으므로, $P = 3$

$\therefore F = 3 - 3 = 0$

3. $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_4$ 의 phase diagram



$$4. E^\ominus_{(T=298\text{K})} = 0.222391\text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_{p,(T=298\text{K})} = -0.000645493\text{ V K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= -\nu F E^\ominus = -(1.4)(96,485\text{ C mol}^{-1})(0.222391\text{ V}) \\ &= -30,040.35\text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

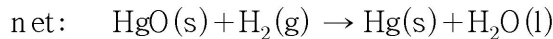
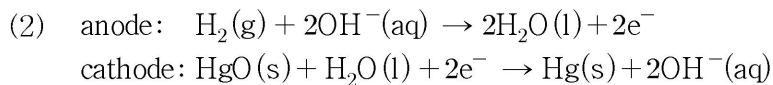
$$dG = Vdp - SdT$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= -\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T}\right)_p = \nu F \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p \quad (\because \text{일정한 압력}) \\ &= (1.4) \times (96,485\text{ C mol}^{-1}) \times (-0.000645493\text{ V K}^{-1}) \\ &= -87.19\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus \\ &= (-30,040.35\text{ J mol}^{-1}) + (298\text{ K})(-87.19\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \\ &= -56,022.97\text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

5. (1) anode: 산화가 일어나는 전극
cathode: 환원이 일어나는 전극
anode: Pt 전극
cathode: Hg 전극



$$(3) E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \text{ 에서 } Q = \frac{1}{(f_{\text{H}_2}/p^\ominus)} \text{ 이고, } f_{\text{H}_2} = 1\text{ atm} \text{ 이므로 } \ln Q = 0 \text{ 이다.}$$

$$\therefore E(298\text{K}) = E^\ominus(298\text{K}) = 0.965\text{ V}$$

$$\Delta H_m^\ominus = -32,000\text{ cal} = -134,400\text{ J}$$

$$\begin{aligned}
T\Delta S_m^\ominus &= \Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta H_m^\ominus + \nu FE^\ominus(298\text{K}) \\
&= -134,400 + (2 \times 96,485 \times 0.965) = -134,400 + 186,216 \\
&= 51,816 \text{ (J)}
\end{aligned}$$

$$\Delta S_m^\ominus = 51,816 / 298 = 173.9 \text{ (JK}^{-1}\text{)}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_m^\ominus(523\text{K}) &= \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus \\
&= -134,400 - (523 \times 173.9) = -225,349.7 \text{ (J)} = -\nu FE^\ominus(523\text{K})
\end{aligned}$$

$$E^\ominus(523\text{K}) = \frac{225,349.7}{2 \times 96,485} = 1.17 \text{ V}$$

$$\begin{aligned}
E(523\text{K}) &= E^\ominus(523\text{K}) - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \\
&= E^\ominus(523\text{K}) - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{f_{\text{H}_2}/p^\ominus} \\
&= E^\ominus(523\text{K}) - \frac{RT}{\nu F} \ln 1 = E^\ominus(523\text{K})
\end{aligned}$$

$$\therefore E(523\text{K}) = E^\ominus(523\text{K}) = 1.17 \text{ V}$$