

Physical Chemistry 1

Exam #2 solutions

1. $\Delta U = q + w = 0$

$$q = q_I + q_{II} + q_{III} = q_I + q_{III} = -w$$

$$\epsilon = \frac{-w}{q_I} = \frac{q_I + q_{III}}{q_I} \quad \text{--- --- ①}$$

Step I

$$q_I = C_{V,m}(T_B - T_A) \quad \text{--- --- ②}$$

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{--- --- ③}$$

Step II

$$dU = C_{V,m} dT = -p_{\text{ex}} dV$$

가역팽창의 경우,

$$C_{V,m} dT = -\frac{RT}{V_m} dV$$

$$C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V_m}$$

$$\text{양변을 적분하면, } C_{V,m} \ln \frac{T_C}{T_B} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{이상기체에서는 } C_{p,m} - C_{V,m} = R \text{므로, } \ln \frac{T_C}{T_B} = -\frac{(C_{p,m} - C_{V,m})}{C_{V,m}} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \quad \text{--- --- ④}$$

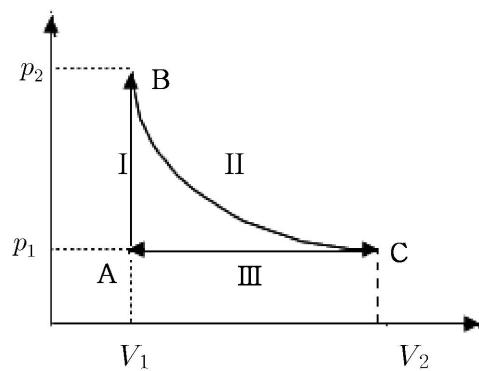
Step III

$$q_{III} = C_{p,m}(T_A - T_C) \quad \text{--- --- ⑤}$$

②와 ⑤를 ①식에 대입하면

$$\epsilon = \frac{C_{V,m}(T_B - T_A) + C_{p,m}(T_A - T_C)}{C_{V,m}(T_B - T_A)} = 1 - \gamma \left[\frac{T_C - T_A}{T_B - T_A} \right]$$

T_B 로 나누고, ③과 ④를 대입하면



$$\epsilon = 1 - \gamma \left[\frac{\frac{T_C}{T_B} - \frac{T_A}{T_B}}{1 - \frac{T_A}{T_B}} \right] = 1 - \gamma \frac{\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - \frac{p_1}{p_2}}{1 - \frac{p_1}{p_2}}$$

분자 분모를 p_1/p_2 로 나눠주고, 가역 단열과정의 이상기체에서 성립하는 $p_2 V_1^\gamma = p_1 V_2^\gamma$ 의 관계식을 대입하면,

$$\epsilon = 1 - \gamma \left[\frac{\left(\frac{V_2}{V_1} \right) \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \left(\frac{p_2}{p_1} \right) - 1}{\frac{p_2}{p_1} - 1} \right] = 1 - \gamma \left[\frac{\frac{V_2}{V_1} - 1}{\frac{p_2}{p_1} - 1} \right]$$

2. (1) 상 경계에서는 두 상이 평형을 이루고 공존하므로 그들의 화학 퍼텐셜이 같다. 두 상 α, β 에서,

$$\mu(\alpha; T, p) = \mu(\beta; T, p)$$

$$d\mu(\alpha) = -S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$d\mu(\beta) = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

(1) = (2) 이므로

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$\{S_m(\beta) - S_m(\alpha)\}dT = \{V_m(\beta) - V_m(\alpha)\}dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} \quad \text{Clapeyron 식}$$

$$\Delta_{vap} S_m = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T_b} \quad \text{이므로, Clapeyron 식에 의해, } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} S_m}{\Delta_{vap} V_m} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T \Delta_{vap} V_m}$$

$$\text{이상기체에 대해, } \Delta V_m = V_{g,m} - V_{l,m} \simeq V_{g,m} = \frac{RT}{p} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

따라서 Clapeyron 식은 다음과 같아 된다.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T \left(\frac{RT}{p} \right)}$$

$$\text{이를 정리하면, } \frac{dp}{pdT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \frac{1}{T^2}$$

$\frac{dp}{p} = d\ln p$ 의 관계를 이용하면 Clausius–Clapeyron 식이 얻어진다.

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

가정) ① 기체의 몰부피는 액체의 몰부피보다 훨씬 커서 액체의 몰부피를 무시 가능하다. 즉, 증발과정에 대한 부피변화($\Delta_{vap}V$)는 기체의 부피 $V(g)$ 와 같다.

② 기체는 이상기체이다.

(2) (ㄱ) 고체–액체에 대하여

물질은 어느 일정한 온도 T 에서 녹으면, 이 때 엔탈피 변화 $\Delta_{fus}H$ 가 수반된다. Clapeyron 식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V}$$

$$\text{이를 정리하면, } dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \times \frac{dT}{T}$$

$\Delta_{fus}H$ 와 $\Delta_{fus}V$ 가 압력과 온도에 거의 무관하다고 가정하고, 압력이 p^* 일 때의 녹는점을 T^* , 압력이 p 일 때의 녹는점을 T 라고 하면

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

$$p - p^* = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \times \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

$$\therefore p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \times \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

이 식을 가지고 p 를 T 의 함수로 도시하면, 고체와 액체의 부피가 거의 비슷하므로 $\Delta_{fus}V(V_l - V_s)$ 가 몹시 작다. 따라서 p vs. T 의 그래프에서 기울기가 몹시 크게 된다.

(ㄴ) 액체–기체에 대하여

$$\frac{dp}{p dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \frac{1}{T_b^2} \quad (\text{Clausius–Clapeyron 식})$$

$$\int_{p^*}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T_b^2}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

$$x = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \text{ 라 두면,}$$

$$p = p^* e^{-x}$$

이 식을 가지고 p 를 T 의 함수로 도시하면, 지수 함수적으로 증가하는 곡선이 나타난다. Clapeyron 식 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V}$ 에서, 이상기체의 경우 $V(g)$ 는 p 에 반비례하므로 p 증가에 따라 $\Delta_{vap}V$ 의 감소로 인하여 p vs. T 그래프의 기울기가 증가한다.

(d) 고체-기체에 대하여

액체-기체의 경우와 동일하지만 차이는 증발 엔탈피 $\Delta_{vap}H$ 가 승화 엔탈피 $\Delta_{sub}H$ 로 바뀐다는 것 뿐이다. $\Delta_{sub}H = \Delta_{vap}H + \Delta_{fus}H$ 이기 때문에 승화곡선과 증발곡선이 만나는 부근에서 승화곡선은 증발곡선보다 조금 더 큰 기울기를 나타낸다.

물의 고체-액체 경계선이 온도가 증가함에 따라 음의 기울기를 갖는 이유는, 얼음에서 잘 발달된 수소결합에 의해 고체 물의 몰 부피가 액체 물의 몰 부피보다 크기 때문이다.

즉, $V_m(l) < V_m(s)$ 이기 때문에 $\Delta_{fus}V_m = V_m(l) - V_m(s) < 0$ 이다.

3. 0 °C의 얼음이 100 °C의 물에 녹아 최종온도 T °C가 되는 과정은 다음과 같다.

1. 100 g(s, 0 °C) \rightarrow 100 g(l, 0 °C) $q_1 = 100 \text{ g} \times 80 \text{ cal g}^{-1} = 8000 \text{ cal}$
2. 100 g(l, 0 °C) \rightarrow 100 g(l, T °C) $q_2 = 100 \text{ g} \times 1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times T \text{ K}$
3. 130 g(l, 100 °C) \rightarrow 130 g(l, T °C) $q_3 = -130 \text{ g} \times 1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times (100 - T) \text{ K}$
 $= 130(T - 100) \text{ cal}$

단열된 비이커이므로, $q_{net} = 0$

$$8000 + 100T + 130T - 13000 = 0$$

$$T = 21.74 \text{ } ^\circ\text{C} = 294.89 \text{ K}$$

$$\Delta S_1 = \frac{q_1}{T_{fus}} = 8000 / 273.15 = 29.29 \text{ (cal K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 100 \ln(294.89 / 273.15) = 7.66 \text{ (cal K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_3 = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 130 \ln(294.89 / 373.15) = -30.60 \text{ (cal K}^{-1}\text{)}$$

$$\therefore \Delta S = 29.29 + 7.66 - 30.60 = 6.35 \text{ (cal K}^{-1}\text{)}$$

$$4. (1) dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$$

$$= TdS - p dV + p dV + V dp = TdS + V dp$$

따른 성질에 의해 일정온도에서 양변을 dp 로 나눠주면,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

$$\text{Maxwell 관계식, } - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ 이 의해,}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \\ &= - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \\ &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

$$(2) \text{ perfect gas의 경우 } pV = nRT \text{ 이므로, } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{nR}{p}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nRT}{p} - T \left(\frac{nR}{p}\right)_p = 0$$

$$\text{van der Waals gas의 경우 } p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \text{ 이므로,}$$

$$\frac{nRT}{V-nb} = p + \frac{an^2}{V^2}$$

$$T = \frac{p(V-nb)}{nR} + \frac{an^2(V-nb)}{V^2 n R}$$

$$= \frac{p(V-nb)}{nR} + \frac{an(V-nb)}{RV^2}$$

$$dT = \left\{ \frac{p}{nR} + \frac{an}{RV^2} - \frac{2an(V-nb)}{RV^3} \right\} dV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{nR} + \frac{an}{RV^2} - \frac{2an(V-nb)}{RV^3}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V - T \left\{ \frac{p}{nR} + \frac{an}{RV^2} - \frac{2an(V-nb)}{RV^3} \right\}^{-1}$$

5. (1) 1 atm, 373 K에서의 물의 증기압은 1 atm이다.

Clausius-Clapeyron 식에 의하면,

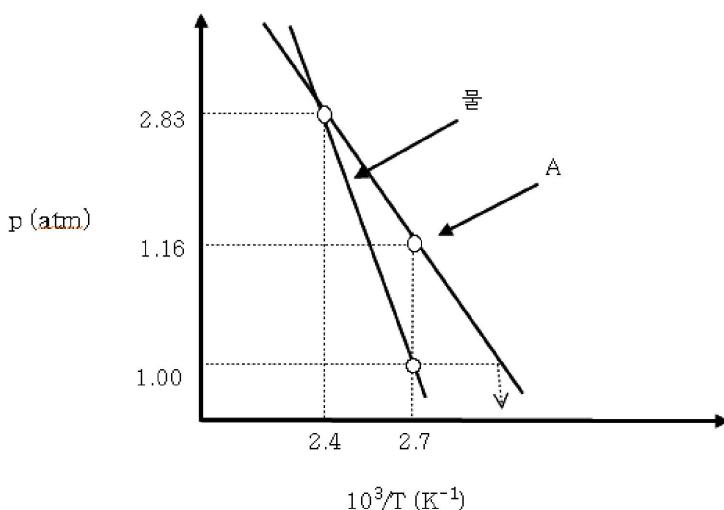
$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{p_2}{1}\right) &= -\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373}\right) \\ &= -\left(\frac{7930 \text{ cal mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right)\left(\frac{4.2 \text{ J}}{1 \text{ cal}}\right)\left(\frac{1}{413 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}}\right) = 1.04 \end{aligned}$$

즉, 413 K에서의 물의 증기압 $p_2 = 2.83 \text{ (atm)}$ 이다.

또한 액체 A에 대한 413 K에서의 증기압이 물과 일치하므로,

$$\ln\left(\frac{2.83}{p_1}\right) = -\left(\frac{6810 \text{ cal mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right)\left(\frac{4.2 \text{ J}}{1 \text{ cal}}\right)\left(\frac{1}{413 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}}\right) = 0.89$$

즉, 373 K의 액체 A의 증기압 $p_1 = 1.16 \text{ (atm)}$ 이다.



(2) 정상 끓는점은 압력이 1 atm 일 때의 증기압이므로,

$$\ln\left(\frac{2.83}{1}\right) = -\left(\frac{6810 \text{ cal mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right)\left(\frac{4.2 \text{ J}}{1 \text{ cal}}\right)\left(\frac{1}{413 \text{ K}} - \frac{1}{T_b}\right)$$

$$\therefore T_b = 367.15 \text{ (K)}$$