

تمرین های فصل دوم

بخش اول

۱- ۱۳۱ گرم از گاز زنون در ظرفی به حجم ۱ dm^3 می تواند فشار ۲۰ atm را در ۲۵ درجه سانتیگراد ایجاد کند. اگر این گاز به صورت گاز کامل عمل کند چه فشاری ایجاد می کند؟ اگر به صورت گاز واندروالس عمل کند چه فشاری را ایجاد می کند؟

حل:

معادله گاز کامل به صورت زیر است:

$$pV = nRT$$

مقدار گاز زنون برابر است با:

$$n = \frac{۱۳۱\text{ g}}{۱۳۱\text{ gmol}^{-۱}} = ۱.۰۰\text{ mol}$$

$$p = \frac{(۱.۰۰\text{ mol}) \times (۰.۰۸۲۱\text{ dm}^3\text{ atmK}^{-۱}\text{ mol}^{-۱}) \times (۲۹۸.۱۵\text{ K})}{۱.۰\text{ dm}^3} = ۲۴\text{ atm}$$

یعنی اگر گاز کامل باشد فشار بیشتری نسبت به چیزی که در واقعیت به دیواره ها وارد می کند اعمال می کند.

اگر گاز واندروالس باشد برای زنون داریم:

$$a = ۴.۱۳۷\text{ dm}^3\text{ atm mol}^{-۲}, b = ۰.۱۶ \times ۱۰^{-۲}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-۱}$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \rightarrow$$

$$p = \frac{(1.00\text{ mol}) \times 0.0821\text{ dm}^3\text{ atmK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times (298.15\text{ K})}{1.0\text{ dm}^3 - \{(1.0\text{ mol}) \times (5.16 \times 10^{-2}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1})\}} - \frac{(۴.۱۳۷\text{ dm}^3\text{ atm mol}^{-۲}) \times (۱.۰۰\text{ mol})^2}{(۱.۰\text{ dm}^3)^2} = ۲۵.۸ - ۴.۱۳۷ = ۲۲\text{ atm}$$

۲- کروفلونور کربن ها همچون CCl_3F و CCl_2F_2 در قطب ها به اوزون متصل می شوند. از سال ۱۹۹۴ مقدار این گاز ۲۶۱ و ۵۰۹ بخش برتریلیون بر حسب حجم است. غلظت مولی این گازها تحت شرایط الف) عرض جغرافیایی متوسط تروپوسفر (۱ atm) و ب) استراتوسفر قطب (۲۰۰ K , ۰.۰۵۰ atm) را محاسبه کنید:

حل: اصل آووگادرو بیان می کند که حجم های برابر از گازها حاوی مقدار برابر گازها هستند، بنابراین نسبت حجم مخلوط شده برابر با کسر مولی است. تعریف فشار جزئی برابر است با $p_j = x_j p$. قانون گاز کامل بیان می کند که:

$$\frac{n_j}{V} = \frac{p_j}{RT} = \frac{x_j p}{RT}$$

(الف)

$$\begin{aligned} \frac{n_{CCl_4F_2}}{V} &= \frac{(271 \times 10^{-12}) \times (1.0 \text{ atm})}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (10 + 273.15) \text{ K}} \\ &= 1.1 \times 10^{-11} \text{ moldm}^{-3} \end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned} \frac{n_{CCl_4F_2}}{V} &= \frac{(0.9 \times 10^{-12}) \times (1.0 \text{ atm})}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (10 + 273.15) \text{ K}} \\ &= 2.2 \times 10^{-11} \text{ moldm}^{-3} \end{aligned}$$

(ب)

$$\frac{n_{CCl_4F_2}}{V} = \frac{(271 \times 10^{-12}) \times (1.0 \text{ atm})}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (200) \text{ K}} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ moldm}^{-3}$$

و

$$\frac{n_{CCl_4F_2}}{V} = \frac{(0.9 \times 10^{-12}) \times (1.0 \text{ atm})}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (200) \text{ K}} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ moldm}^{-3}$$

۳- الف) یک نمونه ۲۵۵ mg از گاز نئون در دمای ۱۲۲K حجم ۳.۰۰ dm^۳ را اشغال می کند. با استفاده از قانون گازهای کامل فشار گاز را محاسبه کنید. ب) سیستم های گرمایش خانگی از گاز طبیعی برای گرم کردن منزل استفاده می کنند که سالانه مقدار ۴.۰۰ × ۱۰^۳ m^۳ مصرف دارند. فرض کنید که گاز طبیعی به صورت کامل CH_۴ می باشد و به صورت گاز کامل عمل می کند که شرایط ۱،۰۰ atm و ۲۰°C دارد. جرم گاز مصرفی چقدر می باشد؟

حل: الف) قانون گاز کامل به فرم $p = \frac{nRT}{V}$ می باشد با داشتن T و V، n باید محاسبه شود.

$$n = \frac{0.255 \text{ g}}{20.18 \text{ g mol}^{-1}} = 1.26 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad T = 122 \text{ K}, \quad V = 3.00 \text{ dm}^3$$

بنابراین طی جایگذاری

$$p = \frac{(1.26 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (122 \text{ K})}{3.00 \text{ dm}^3} \\ = 4.20 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

ب) براساس قانون گاز کامل می‌توان مقدار گاز را از روی دما، فشار و حجم محاسبه کرد:
 $pV = nRT$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \text{ atm}) \times (1.013 \times 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}) \times (4.00 \times 10^3 \text{ m}^3)}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (20 + 273) \text{ K}} \\ = 1.16 \times 10^0 \text{ mol}$$

ابتدا جرم گاز را می‌توان از مقدار و جرم مولی محاسبه کرد:

$$m = (1.16 \times 10^1 \text{ mol}) \times (116.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.77 \times 10^1 \text{ g} = 2.77 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

۴- الف) در دمای 50.0°C و فشار 93.2 kPa چگالی جرمی بخار گوگرد 3.710 kg m^{-3} می‌باشد. فرمول مولکولی گوگرد تحت این شرایط چیست؟ ب) در دمای 100°C و فشار 16.0 kPa چگالی جرم بخار فسفر 0.7388 kg m^{-3} می‌باشد. فرمول مولکولی فسفر تحت این شرایط چیست؟

حل: الف) از آنجا که $p < 1 \text{ atm}$ ، تقریب این که بخار گاز کامل می‌باشد کافی است. جرم مولی در قانون گاز ایده‌آل به صورت روبه‌رو وارد می‌شود $pV = nRT = \frac{m}{M} RT$

طی نوآرایی

$$M = \frac{m}{V} \left(\frac{RT}{p} \right) = \rho \left(\frac{RT}{p} \right) \\ = (3.710 \text{ kg m}^{-3}) \times \frac{(8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (773 \text{ K})}{9.32 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

$$= 0.256 \text{ kg mol}^{-1} = 256 \text{ g mol}^{-1}$$

این جرم مولی باید مجموع ضرب جرم مولی گوگرد اتمی باشد، از این رو

$$= \frac{256 \text{ g mol}^{-1}}{32.1 \text{ g mol}^{-1}} = 8 \text{ تعداد اتم‌های S}$$

پس فرمول بخار S_8 است.

ب) رابطه چگالی جرمی ρ با حجم جرمی V_m طبق رابطه روبه‌رو $V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \times \frac{m}{n} = \frac{M}{\rho}$

در این جا M جرم مولی است. این رابطه را در قانون گاز کامل قرار داده:

$$pV_m = RT \quad \text{بنابراین} \quad \frac{pM}{\rho} = RT$$

با نوآرایی این معادله عبارتی برای M بدست آمده، با دانستن جرم مولی، می‌توان با تقسیم جرم مولی اتم‌های فسفر برای تعیین اتم‌ها بر حسب مولکول گاز:

$$M = \frac{RT\rho}{p} = \frac{(8.3145 \text{ pa m}^3 \text{ mol}^{-1}) \times [(100 + 273) \text{ K}] \times (1.6388 \text{ kg m}^{-3})}{1.60 \times 10^4 \text{ pa}}$$

$$= 0.124 \text{ kg mol}^{-1} = 124 \text{ g mol}^{-1}$$

تعداد اتم‌ها بر حسب مولکول برابر است با

$$\frac{124 \text{ kg mol}^{-1}}{31.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.00$$

فرمول پیشنهاد شده P_4 است.

۵- (الف) فشار و دما را در حالتی که 1.0 mol از (الف) NH_3 (ب) Xe و (ج) He باید مشابه 1.0 mol H_2 در 1.0 atm و 25°C باشد را پیشنهاد کنید. (ب) فشار و دما را در حالتی که 1.0 mol از (الف) H_2S (ب) CO_2 (ج) Ar باید مشابه 1.0 mol N_2 در 1.0 atm و 25°C باشد را پیشنهاد کنید.

(الف) دما و فشار کاسته هیدروژن از روابط رویه‌رو محاسبه می‌شود $T_r = \frac{T}{T_c}$ و $p_r = \frac{p}{p_c}$

$$, T_r = \frac{298 \text{ K}}{33.23 \text{ K}} = 8.97 \quad [T_c = 33/23 \text{ K}]$$

$$p_r = \frac{1/0 \text{ atm}}{12/8 \text{ atm}} = 0.078 \quad [p_c = 12/8 \text{ atm}]$$

از این رو گازها در حالت‌های مرتبط در $T = 8.97 T_c$ و $p = 0.078 p_c$ قرار خواهند گرفت.

(الف) برای آمونیاک $T_c = 405.5 \text{ K}$ و $p_c = 111.3 \text{ atm}$ ، پس

$$T = (8.97) \times (405.5 \text{ K}) = 3.64 \times 10^3 \text{ K} , \quad p = (0.078) \times (111.3 \text{ atm}) = 8.7 \text{ atm}$$

(ب) برای زنون $T_c = 289.75 \text{ K}$ و $p_c = 58.0 \text{ atm}$ ، پس

$$T = (8.97) \times (289.75 \text{ K}) = 2.60 \times 10^3 \text{ K} , \quad p = (0.078) \times (58.0 \text{ atm}) = 4.5 \text{ atm}$$

(ج) برای هلیوم $T_c = 5.21 \text{ K}$ و $p_c = 2.26 \text{ atm}$

$$T = (8.97) \times (5.21 \text{ K}) = 46.7 , \quad p = (0.078) \times (2.26 \text{ atm}) = 0.18 \text{ atm}$$

ب) حالت‌هایی که فشار، دما و حجم کاسته مشابه دارند ذکر می‌شود. فشار و دمای کاسته برای N_2 در $1,0 \text{ atm}$ و 25°C برابر است با:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(25+273)K}{126.3K} = 2.36 \quad \text{و} \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{1.0 \text{ atm}}{33.04 \text{ atm}} = 0.030$$

حالت‌های مورد نظر برابر است با

$$p = p_r p_c = (0.030) \times (88.3 \text{ atm}) = 2.7 \text{ atm} \quad \text{(الف) برای } H_2S$$

$$T = T_r T_c = (2.36) \times (373.2K) = 881K$$

ثابت‌های بحرانی H_2S از CRC Handbook of Chemistry and physics بدست آمده است.

$$p = p_r p_c = (0.030) \times (72.80 \text{ atm}) = 2.2 \text{ atm} \quad \text{(ب) برای } CO_2$$

$$T = T_r T_c = (2.36) \times (304.2K) = 718K$$

(ج) برای Ar

$$p = p_r p_c = (0.030) \times (48.00 \text{ atm}) = 1.4 \text{ atm}$$

$$T = T_r T_c = (2.36) \times (150.72K) = 356K$$

۶- حجم اشغال شده به وسیله $1.00 \text{ mol } N_2$ را با استفاده از معادله واندروالس از بسط ویریال در (الف) دمای بحرانی (ب) دمای بویل و (ج) دمای وارونه آن محاسبه کنید. فرض کنید که فشار سرتاسری 1.0 atm می‌باشد. در چه دمایی گاز بیش‌تر کامل است؟

از داده‌های $T_c = 126.3K$, $a = 1.390 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ استفاده کنید.

حل: فاکتور تراکم گاز را می‌توان هم بر حسب معادله ویریال بر حسب p یا $\left(\frac{1}{V_m}\right)$ نشان داد. شکل

$$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \times \left(\frac{1}{V_m}\right) + \dots \right\}$$

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \times \left(\frac{1}{V_m}\right) + \dots$$

با توجه به فرض این که عبارت گاز کامل برای V_m برای عبارت دوم در این بسط کافی است، به راحتی می‌توان Z را بر حسب تابع p بدست آورد.

$$Z = 1 + \left(\frac{1}{RT}\right) \times \left(b - \frac{a}{RT}\right) p + \dots$$

(الف)

$$T = T_c = 127.3K$$

$$V_m = \left(\frac{RT}{p}\right) \times Z = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \dots$$

$$= \frac{(\dots 82.7 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (127.3K)}{10.0 \text{ atm}}$$

$$+ \left\{ (\dots 391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) - \left(\frac{1.390 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-2}}{(\dots 82.7 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (127.3K)} \right) \right\}$$

$$= (1.036 - \dots 95) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.941 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$Z = \left(\frac{p}{RT}\right) \times (V_m) = \frac{(10.0 \text{ atm}) \times (0.941 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})}{(\dots 82.7 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (127.3K)} = 0.908$$

(ب) دمای بویل دمایی است که ضریب دوم ویریا برابر با صفر می باشد از این رو $Z=1$ (تصحیح برای توان اول در p و گاز نزدیک به کامل می باشد. هر چند اگر فرض کنیم که N_2 گاز واندروالس است زمانی که ضریب ویریا برابر با صفر است داریم:

$$T_B = \frac{a}{bR} \quad \text{یا} \quad \left(R - \frac{a}{RT_B}\right) = 0$$

$$T_B = \frac{1.390 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-2}}{(\dots 391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times (\dots 82.7 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 433K$$

مقدار تجربی برابر $327,2K$ می باشد.

$$T = T_1 = 721$$

$$V_m = \frac{\dots 82.7 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 721K}{10.0 \text{ atm}}$$

$$+ \left\{ \dots 391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \left(\frac{1.390 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-2}}{\dots 82.7 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 721 K} \right) \right\}$$

$$= (0.96 + \dots 12) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$Z = \frac{0.11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0.10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.002 \approx 1$$

بر اساس مقدار T_B و T_1 بدست آمده و فرض این که N_2 گاز واندروالس می باشد، مقدار محاسبه شده Z نزدیک به ۱ در معکوس دما می باشد، اما اختلاف مربوط به مقدار در T_B کم تر از صحت روش می باشد.

۷- در $237K$ اندازه گیری روی آرگون $C = -21.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ و $B = 120. \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-2}$ را به دست می دهد که B و C ضرایب دوم و سوم ویریال در بسط Z بر حسب $1/V_m$ می باشند. فرض کنید که قانون گاز کامل برای تخمین عبارت های دوم و سوم بسط بکار رفته است، ضریب تراکم آرگون را در 10.0 atm و $273K$ محاسبه کنید با استفاده از نتایج خود حجم مولی آرگون تحت این شرایط را تخمین بزنید.

حل: با توجه به تعریف Z و معادله ویریال، Z بر حسب فرم ویریال به صورت زیر بیان می شود:

$$Z = 1 + B \left(\frac{1}{V_m} \right) + C \left(\frac{1}{V_m} \right)^2 + \dots$$

از آن جایی که $V_m = \frac{RT}{p}$ [با فرض کامل]، $\frac{1}{V_m} = \frac{p}{RT}$ ، از این رو با جایگزینی بر حسب عبارت $\left(\frac{1}{V_m} \right)$

$$Z = 1 + B \left(\frac{p}{RT} \right) + C \left(\frac{p}{RT} \right)^2$$

$$Z = 1 + (-21.7 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}) \times \left(\frac{10.0 \text{ atm}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273K)} \right) +$$

$$\left(120.0 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-2} \right) \times \left(\frac{10.0 \text{ atm}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273K)} \right)^2$$

$$Z = 1 - (0.968) + (0.239) = 0.927$$

$$V_m = (0.927) \times \left(\frac{RT}{p} \right) = (0.927) \times \left(\frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273K)}{10.0 \text{ atm}} \right) = 0.208 \text{ dm}^3$$

۸- نمونه ای از 87 mg از یک گاز ایده آل در فشار 0.700 bar حجمش دو برابر و دمای آن ۳ برابر شده است. فشار نهایی را پیدا کنید.

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \rightarrow p_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{V_2} = p_1 \frac{V_1}{V_2} \times \frac{T_2}{T_1} = p_1 \frac{V_1}{2V_1} \times \frac{3T_1}{T_1} \rightarrow$$

$$p_2 = 1/2 p_1 = 1/2 (0.700 \text{ bar}) = 0.350 \text{ bar}$$

۹- 20.7 mg از یک گاز هیدروکربنی در یک ظرف 500 cm^3 در 25 درجه سانتیگراد فشار $24/7 \text{ torr}$ را اعمال می‌کند. جرم مولی و وزن مولکولی گاز را پیدا کرده و آن را شناسایی کنید.

$$\begin{aligned} pV = nRT = \frac{m}{M}RT &\rightarrow M = \frac{mRT}{pV} \\ &= \frac{(0.02 \text{ g})(82/06 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298/1 \text{ K})}{\left(\frac{24/7}{760} \text{ atm}\right)(500 \text{ cm}^3)} \\ &= 30.1 \text{ (g/mol)} \end{aligned}$$

تنها هیدروکربن با وزن مولکولی ۳۰، اتان است.

۱۰- چگالی N_2 را در 20 درجه سانتیگراد و 0.967 bar پیدا کنید. (در این دما و فشار N_2 را یک گاز ایده‌آل در نظر بگیرید)

$$\begin{aligned} pV = nRT = \frac{m}{M}RT &\rightarrow \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \rightarrow \rho = \frac{pM}{RT} \\ 0.967 \text{ bar} &= 0.967 \text{ bar} \left(\frac{28 \text{ torr}}{1 \text{ bar}} \right) = 27.07 \text{ torr} \end{aligned}$$

۱۱- یک پمپ دیفیوژن روغنی توسط یک پمپ اولیه مکانیکی می‌تواند به سادگی خلأی با فشار 10^{-7} torr حاصل کند. پمپ‌های خلأ ویژه متفاوتی می‌توانند فشار را تا 10^{-11} torr کاهش دهند. در 25 درجه سانتیگراد، تعداد مولکول‌ها را برحسب cm^3 درگازی با فشار (الف) 1 atm (ب) 10^{-7} torr (ج) 10^{-11} torr محاسبه کنید.

$$\begin{aligned} pV = nRT = \frac{N}{N_A}RT &\rightarrow \frac{N}{V} = \frac{pN_A}{RT} \\ \rightarrow \frac{N}{V} &= \frac{(1/0.2 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})p(\text{atm})}{82/06 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}(298 \text{ K})} = 2/46 \times 10^{19} \times p(\text{atm}) \end{aligned}$$

$$p = 1 \text{ atm} \rightarrow \frac{N}{V} = 2/46 \times 10^{19} \times 1 \text{ atm} = 2/46 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \text{(الف)}$$

$$p = \left(\frac{1}{760} \times 10^{-7} \text{ atm}\right) \rightarrow \frac{N}{V} = 2/46 \times 10^{19} \times \frac{1}{760} \times 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \quad \text{(ب)}$$

$$p = \left(\frac{1}{760} \times 10^{-11} \text{ atm}\right) \rightarrow \frac{N}{V} = 2/46 \times 10^{19} \times \frac{1}{760} \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \quad \text{(ج)}$$

