HW3

1. Determine the values of ΔU, ΔH, ΔS, ΔF and ΔG for the following processes. [In (b), (c), (d), show that the absolute value of the entropy is required.]

   (a) One mole of ideal gas at the pressure P and temperature T expands into a vacuum to double its volume.
   (b) The reversible adiabatic expansion of 1 mole of an ideal gas from P_1, T_1 to P_2, T_2.
   (c) A constant-pressure expansion of 1 mole of an ideal gas from V_1, T_1 to V_2, T_2.
   (d) A constant-volume change of state of 1 mole of an ideal gas from P_1, T_1 to P_2, T_2.

(a) volume is double

1 mol, $P_1 = P \Rightarrow P_2 = 2P$ $\quad T_1 = T$

$V_2 = 2V$ $\quad T_2 = T$

vacuum 이므로

- $\Delta H = 0$, $\quad q = W = \Delta U = 0$ (온도 변화로 state function U, H)
- $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R \ln 2$ (1몰, 부피 2배)
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T = -T\Delta S = -RT \ln 2$
- $\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T = -T\Delta S = -RT \ln 2$

(b) reversible adiabatic expansion of 1mol gas. $P_1 T_1 \rightarrow P_2, T_2$

단열

$q = 0$

- $\Delta U = nC_v dT$ $\Rightarrow \Delta U = C_v dT = C_v(T_2 - T_1)$
- $\Delta H = nC_p dT$ $\Rightarrow \Delta H = C_p dT = C_p(T_2 - T_1)$
- $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = 0$ $\quad \Delta S = 0$
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T = C_p(T_2 - T_1) - S(T_2 - T_1)$

  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T = C_v(T_2 - T_1) - S(T_2 - T_1)$

(c) constant-pressure 과정. 1몰 gas $V_1, T_1 \rightarrow V_2, T_2$

- $\Delta U = C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$ / $\Delta H = C_p dT = C_p (T_2 - T_1)$
- $q = n C_p dT = C_p dT \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta F = \Delta U - S_1 (T_2 - T_1) - T_2 \Delta S = (C_V - S_1)(T_2 - T_1) - C_p T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta G = \Delta H - S_1 (T_2 - T_1) - T_2 \Delta S = (C_p - S_1)(T_2 - T_1) - C_p T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(d) constant volume change of 1몰 gas $P_1, T_1 \rightarrow P_2, T_2$

$\Delta U = C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$ / $\Delta H = C_p dT = C_p (T_2 - T_1)$

($W = \int p dV = 0$.
$q = n C_V dT$
$= C_V (T_2 - T_1)$)

$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta F = \Delta U - S_1 (T_2 - T_1) - T_2 \Delta S = (C_V - S_1)(T_2 - T_1) - T_2 C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta G = \Delta H - S_1 (T_2 - T_1) - T_2 \Delta S = (C_p - S_1)(T_2 - T_1) - T_2 C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2. Calculate the value of ΔG for the reaction

$$Si_3N_4 + 3\ O_2 = 3\ SiO_2\ (\alpha\text{-quartz}) + 2\ N_2$$

at 800 K. What percentage error occurs if it is assumed that ΔC_p for the reaction is zero? (Utilize the Tables in the APPENDIX of the textbook.)

$$G \equiv H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

we need to find out ΔH_{800} & ΔS_{800}

i) $\Delta H_{800} = 3\Delta H_{800\,SiO_2} + 2\Delta H_{800\,N_2} - \Delta H_{800\,Si_3N_4} - 3\Delta H_{800\,O_2}$

$$\Delta H_{800(SiO_2)} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{800} C_p\,dT$$

$$= -91900 + \int_{298}^{800} 43.89 + 1.00\times10^{-3}T - 6.02\times10^{5}T^{-2}\,dT$$

$$= -91900 + \left(43.89T + 0.5\times10^{-3}T^{2} + 6.02\times10^{5}T^{-1}\right]_{298}^{800}$$

$$= -91900 + 2104.0\,J \Rightarrow 3\Delta H_{800,SiO_2} = -266958J$$

$$\Delta H_{800,N_2} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{800} C_p\,dT$$

$$= 0 + \int_{298}^{800} 27.87 + 4.27\times10^{-3}T\,dT = \left[27.87T + 2.135\times10^{-3}T^{2}\right]_{298}^{800}$$

$$= 15169.5\,J \Rightarrow 2\Delta H_{800,N_2} = 30335J$$

$$\Delta H_{800,Si_3N_4} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{800} C_p\,dT$$

$$= -744800J + \int_{298}^{800} 70.54 + 98.74\times10^{-3}T\,dT$$

$$= -744800J + 70.54T + 49.37\times10^{-3}T^{2}\Big]_{298}^{800} = -744800 + 62929.9 = -719128J$$

$$\Delta H_{800.O_2} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{800} C_p\,dT$$

$$= 0 + \int_{298}^{800} 29.96 + 4.18\times10^{-3}T - 1.67\times10^{5}T^{-2}\,dT$$

$$= \left[29.96T + 2.09\times10^{-3}T^2 + 1.67\times10^{5}T^{-1}\right]_{298}^{800} = 15840\,J$$

$$\Rightarrow 3\Delta H_{800.O_2} = \underline{47520\,J}$$

$$\therefore \Delta H_{800} = \{-2669578 + 30375\} - (-682168) - 47520 = \underline{-2004589\,J}$$

ii) $$\Delta S_{800} = 3\Delta S_{800.SiO_2} + 2\Delta S_{800.N_2} - \Delta S_{800.Si_3N_4} - 3\Delta S_{800.O_2}$$

$$\Delta S_{800.SiO_2} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p}{T}\,dT$$

$$= 41.5\,J/K + \int_{298}^{800} \left(\frac{43.89}{T} + 1.00\times10^{-3} - 6.02\cdot10^{5}T^{-3}\right)dT$$

$$= 41.5 + \left[43.89\ln T + 1.00\cdot10^{-3}T + 3.01\times10^{5}T^{-2}\right]_{298}^{800}$$

$$= 41.5 + 40.9 \Rightarrow 3S_{800.SiO_2} = \underline{247.2\,J/K}$$

$$\Delta S_{800.N_2} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p}{T}\,dT \quad (\Delta S^\circ_{298} = 191.5\ J/K)$$

$$= 191.5 + \int_{298}^{800} \frac{29.69}{T} + 4.27\times10^{-3}\,dT = 191.5 + 29.69\ln(T)\ (J/K)$$

$$\Rightarrow 2\Delta S_{800.N_2} = \underline{442.4\ J/K}$$

$$\Delta S_{800.Si_3N_4} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p}{T}\,dT$$

$$= 117.0\,J/K + \int_{298}^{800} \frac{70.54}{T} + 98.74\,10^{-3}\,dT = 117.0 + 119.2\ (J/K)$$

$$\Rightarrow \underline{232.2\,J/K}$$

$$\Delta S_{800.O_2} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p}{T}\,dT$$

$$= 205.1\,J/K + \int_{298}^{800} \frac{29.96}{T} + 4.18\times10^{-3} - 1.67\times10^{5}T^{-3}\,dT$$

$$= 205.1 + 30.9 \Rightarrow 3\Delta S_{800.O_2} = \underline{708\ (J/K)}$$

$\therefore \Delta S_{800} = (247.2 + 642.4) - (232.2 + 908) = -250\,J/K$

$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2004587 - 800 \times (-250)$

$= -1804587\,J$

If $Cp = 0 \rightarrow \Delta H_{800} = \Delta H_{298}^{\circ}$, $\Delta S_{800} = \Delta S_{298}^{\circ}$

표준상태에서의 ΔH, ΔS값이 변하지 않는다.

$\rightarrow \Delta H_{800} = 3\Delta H_{298}^{\circ}(SiO_2) + 2\Delta H_{298}^{\circ}(N_2) - \Delta H_{298}^{\circ}(Si_3N_4) - 3\Delta H_{298}^{\circ}(O_2)$

$= -1987900\,J$

$\Delta S_{800} = 3\Delta S_{298}^{\circ}(SiO_2) + 2\Delta S_{298}^{\circ}(N_2) - \Delta S_{298}^{\circ}(Si_3N_4) - 3\Delta S_{298}^{\circ}(O_2)$

$= -220.8\,J/K$

$\therefore \Delta G_{800} = -1987900\,J - 800K(-220.8\,J/K) = -1811260\,J$

$(\text{error}) = \dfrac{|1804587 - 1811260|}{1804587} \times 100 = 0.3\%$

3. 1 기압 하 Pb의 melting point는 600K이다. 1 기압 하 590K로 과냉된 액상 Pb가 응고하는 것은 자발적인 반응이라는 것을 보이시오.

- $\Delta H_{melting} = 4810\ J/mole$
- $C_{p(l)} = 32.4 - 3.1\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$
- $C_{p(s)} = 23.6 + 9.75\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$

(1) Use the maximum entropy criterion
(2) Use the minimum Gibbs Energy criterion
(3) Show that the reaction becomes more irreversible at 550K.
(4) What is the difference between the entropy criterion and Gibbs energy criterion?

step

a→b : 1 mole의 과냉된 액상이 590k→ 600k로 heating

b→c : 액상 Pb가 600k에서 응고됨

c→d : 고체 Pb가 600k→ 590k로 cooling 됨

(1) maximum entropy criterion

i) $\Delta S_{a\to d} = \Delta S_{a\to b} + \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to d}$

- $\Delta S_{a\to b} = \int_{590}^{600} \frac{C_p}{T} dT = \int_{590}^{600} \frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\, dT$

  액상→응고 (reversible) $= 32.4 \ln\frac{600}{590} - 3.1\times10^{-3}(600-590) = 0.5\ J/K$
- $\Delta S_{b\to c} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-4810}{600} = -8.017\ J/K$
- $\Delta S_{c\to d} = \int_{600}^{590} \frac{23.6}{T} + 9.75\times10^{-3}\, dT = -0.494\ J/K$

$\therefore \Delta S_{a\to d} = \underline{-7.997\ J/K}$ system의 엔트로피 변화임

ΔS_{sys}의 변화로 heat reservoir에서 받거나 주는 엔트로피도 계산해야 총 ΔS값을 구할 수 있음 $\left(\Delta S_{sum} = \frac{-\Delta H_{sys}}{T}\right)$

ii) $\Delta H_{a\to d} = \Delta H_{a\to b} + \Delta H_{b\to c} + \Delta H_{c\to d}$

- $\Delta H_{a\to b} = \int_{590}^{600} 32.4 - 3.1\times10^{-3}T\, dT = 306\ J$

$\circ \Delta H_{b\to c} = -4810\ J$ (응고. 방열엔을 해는 음의 값.)

$\circ \Delta H_{c\to d} = \int_{600}^{590} 23.6 + 9.75\times10^{-3} T\, dT = -294 J$

$\therefore \Delta H_{a\to d} = 306 - 4810 - 294 = -4799 J$

$\Rightarrow \Delta H_{heat\ reservoir} = 4799 J$

$\Delta S_{resvoir} = \frac{\Delta H_{heat\ reservoir}}{T} = \frac{4799}{590} = 8.134 J/K$

$\therefore \Delta S_{irr} = -7.997 + 8.134 = 0.137\ J/K > 0$

$\therefore$ 자발적인 반응이다.

(2) minimum Gibbs energy criterion

$\Delta S_{irr} = 0.137 J/K$ 이라고 (1)에서 구함

$\Delta S_{sys} = -7.997\ J/K$

$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

(계에서 방출, 주위에서 흡수, 합=0)

전체 계 : $\Delta G = 0 - 590\cdot(0.137) = -80.83\ J < 0$

system에서만 : $\Delta G = -4799 - 590\cdot(-7.997) = -80.77 J < 0$

두 case의 Gibbs energy를 봐도 모두 0보다 작으므로 자발적인 반응이다.

(3) (1) 과정에서 온도만 바꿔 계산하고 ΔS_{irr}를 비교하면 된다.

i) $\Delta S_{a\to b} = 32.4\ln\left(\frac{600}{550}\right) - 3.1\times10^{-3}(600-550) = 2.664\ J/k$

$\Delta S_{b\to c} = -\frac{4810}{600} = -8.017\ J/k$

$\Delta S_{c\to d} = -2.54\ J/k$

$\therefore \Delta S_{tot} = -7.893\ J/k$

ii) $\Delta H_{a\to b} = 32.4(600-550) - 1.55\times10^{-3}(600^2-550^2) = 1530.875\ J$

$\Delta H_{b\to c} = -4810\ J$

$\Delta H_{c\to d} = -1460.313\ J$

$\Rightarrow \Delta H_{tot} = -4739.438\ J$

$\Delta S_{hot\ reservoir} = \frac{-\Delta H_{계}}{T} = \frac{4739.438}{550} = 8.617\ J$

$\Delta S_{irr} = -7.893 + 8.617 = 0.724\ J/k$

(1) 590k에서 $\Delta S_{irr} = 0.137\ J/k$ ↗ 550k일 때 엔트로피가 더 크므로, 더 자발적인 반응이다.

$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS값이 더 크고 ΔG는 더 작아져서 더 자발적인 반응이고, more irreversible하다.

(4) entropy criterion VS Gibbs energy criterion

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$로 엔트로피 변화값 ΔS가 0보다 작더라도 ΔH값이 절댓값이 큰 음수라면, ΔG가 결국 0보다 작아지기 때문에 자발적인 반응이 나올 수 있다.

반대로 ΔS가 0보다 크다 하든 ΔH가 아주 절댓값이 큰 양수라면, $\Delta G > 0$이기 때문에 비자발적 반응이 나올 수 있다.

두 기준은 이런 차이가 있다.

4. 위 문제에서 과냉된 액상 Pb 가 만약 단열된 용기에 보관되어 있었다면 용기 내부는 결국 어떠한 (평형)상태가 될 것인지 예측하시오.

예측: if adiabatic ⇒ 액상과 고상이 서로 혼재되어 있을 것이다.

isothermal의 경우 latent of heat는 heat reservoir가 방출할 수 있다. 하지만 adiabatic인 때에는 감열이 같은 곳이 없어서 응고과정에서 나온 열을 일정 부분 대신 받아주게 된다. 그래서 온도가 600k까지 올라가고 하나, 모두 고상이 되거나 액상이 되지 않을 것이다.

solider liquid 상이 공존이 이뤄질 것이다.