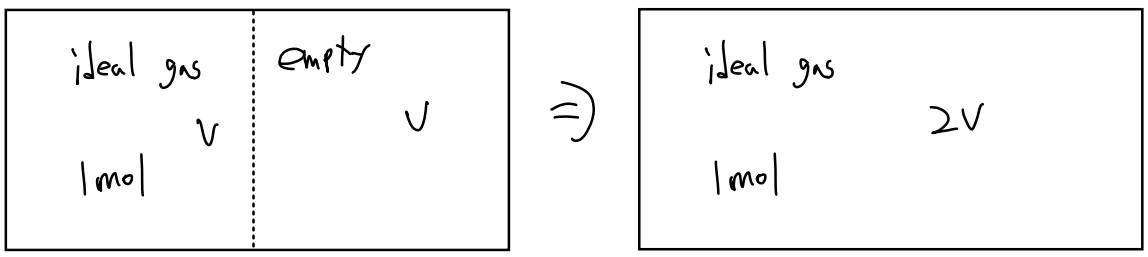
1. Determine the values of ΔU, ΔH, ΔS, ΔF and ΔG for the following processes. [In (b), (c), (d), show that the absolute value of the entropy is required.]

(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)



⇒ 자유 팽창이므로 계에가는 일과 받은 열은 0이다.

⇒ $q=0$, $w=0$

ΔU, ΔH 는 $C_V\Delta T$, $C_p\Delta T$, $\Delta T=0$ (자유팽창) 이므로 $\Delta U=0$, $\Delta H=0$

$$\Delta S=\frac{dU}{T}+\frac{P}{T}\cdot dV \;,\; dU=0 \Rightarrow \Delta S=\frac{P}{T}dV=\frac{nRT/V}{T}\cdot dV=\frac{nR}{V}dV=nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}\cdot dV=nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$n=1$, $V_2=2V$, $V_1=V$ ⇒ $\Delta S=R\ln 2$

$$\Delta F=\Delta U-\Delta ST=\Delta U-T\Delta S-S\Delta T=-S\Delta T-PdV=-PdV=-\int_{V_1}^{V_2}\cdot\frac{nRT}{V}\cdot dV=-\int_{V}^{2V}\frac{RT}{V}\cdot dV$$

$$=-RT\ln 2$$

$$\Delta G=\Delta H-\Delta ST=\Delta U+\Delta PV-\Delta ST=T\Delta S+V\Delta P-S\Delta T-T\Delta S=-S\Delta T+V\Delta P=V\Delta P$$

$$\Rightarrow V\Delta P=\int_{P_1}^{P_2}\frac{nRT}{P}\cdot dP=RT\int_{P}^{\frac{1}{2}P}\frac{1}{P}\cdot dP=-RT\ln 2$$

(b)

단열과정에서

나중상태의 absolute value of entropy = S

$\Delta U = C_v \Delta T = C_v (T_2 - T_1)$ / $\Delta H = C_p \Delta T = C_p (T_2 - T_1)$

$\Delta S = \frac{dq}{T}$ / 단열과정에서 $\Delta q = 0$ 이므로 $\Delta S = 0$

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

$\Delta H = \Delta H - \Delta ST = C_p(T_2 - T_1) - T\Delta S - S\Delta T = C_p(T_2 - T_1) - S(T_2 - T_1)$

(c)

constant P

$PV = nRT \Rightarrow \frac{nRT}{V} \Rightarrow$ constant $\Rightarrow \frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$

T_1의 $S = S_1$ / T_2의 $S = S_2$

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

$\Delta H = C_p \Delta T = C_p (T_2 - T_1)$

$\Delta S = \frac{dq}{T}$ / 등압과정에서 $q = \Delta H \Rightarrow \Delta S = \frac{C_p}{T}\Delta T = C_p \int_{T_1}^{T_2} \cdot \frac{1}{T} \cdot dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

$\Delta F = \Delta U - \Delta ST = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \Rightarrow S_2 = S_1 + \Delta S \Rightarrow \Delta U - T_2 S_1 - T_2 \Delta S + T_1 S_1$

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

$\Delta G = \Delta H - \Delta ST = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = C_p(T_2 - T_1) - T_2 S_1 - T_2 \Delta S + T_1 S_1$

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

(d)

const V $\Rightarrow$ $q = C_v \Delta T$, $W = 0$, $V = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{RT_2}{P_2}$ T_1일 때 $S = S_1$, T_2일 때 $S = S_2$

$\Delta U = q - W = C_v (T_2 - T_1)$

$\Delta H = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + V \cdot \Delta P + P \Delta V = C_v (T_2 - T_1) + V \Delta P = \underbrace{C_v (T_2 - T_1) + \frac{RT_1}{P_1}(P_2 - P_1)}_{\| \; C_p (T_2 - T_1)}$

$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{C_v \Delta T}{T} \Rightarrow \Delta S = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \cdot dt = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

$S_2 = S_1 + \Delta S$

$\Delta F = \Delta U - \Delta ST = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = C_v (T_2 - T_1) - T_2 \Delta S - S_1 (T_2 - T_1)$

$= C_v (T_2 - T_1) - S_1 (T_2 - T_1) - T_2 \cdot C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta ST = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = C_p (T_2 - T_1) - T_2 \Delta S - S_1 (T_2 - T_1)$

$= C_p (T_2 - T_1) - S_1 (T_2 - T_1) - T_2 C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

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.)

(1)

$Si_3N_4 \Rightarrow \Delta H_{298} = -744800\ J$, $S_{298} = 113\ J/K$ $\quad N_2 : S_{298} = 191.5\ J/K$

$SiO_2 \Rightarrow \Delta H_{298} = -910900\ J$, $S_{298} = 41.5\ J/K$ $\quad O_2 : S_{298} = 205.1\ J/K$

298K에서 반응전체의 엔트로피와 엔탈피 변화는

$S_{298} = 3\cdot 41.5 + 2\cdot 191.5 - 3\cdot 205.1 - 113 = -220.8\ J/K$

$H_{298} = 3\cdot(-910900) - (-744800) = -1989900\ J$

$\Delta C_p = 3C_{p\,SiO_2} + 2C_{p\,N_2} - 3C_{p\,O_2} - C_{p\,Si_3N_4}$

$= 3\left(43.89 + 1\times10^{-3}T - 6.02\times10^{5}T^{-2}\right) + 2\left(27.87 + 4.27\times10^{-3}T\right)$

$-3\left(29.96 + 4.18\times10^{-3}T - 1.67\times10^{5}T^{-2}\right) - \left(70.54 + 98.74\times10^{-3}T\right)$

$= 26.99 - 99.74\times10^{-3}T - 13.05\times10^{5}\cdot T^{-2}$

$\Delta G_{800} = H_{298} - S_{298}\cdot 800 + \int_{298}^{800} \Delta C_p\cdot dT - 800\int_{298}^{800} \frac{\Delta C_p}{T}\cdot dT$ → -16687.11

$= -1989900 - (-220.8)\cdot 800 + \int_{298}^{800}\left(26.99 - 99.74\times10^{-3}T - 13.05\times10^{5}\cdot T^{-2}\right)\cdot dT$

$- 800\int_{298}^{800}\left(\frac{26.99 - 99.74\times10^{-3}T - 13.05\times10^{5}\cdot T^{-2}}{T}\right)\cdot dT$ → -23745.58

$= -1804152\ J$

(2)

$\Delta C_p = 0$ 라고하면 $\quad \Delta S = \frac{\Delta q}{T} = 0 \Rightarrow S_{800} = S_{298} \quad \Delta H_{800} = \Delta H_{298} + \underbrace{C_p\Delta T}_{=0} = \Delta H_{298}$

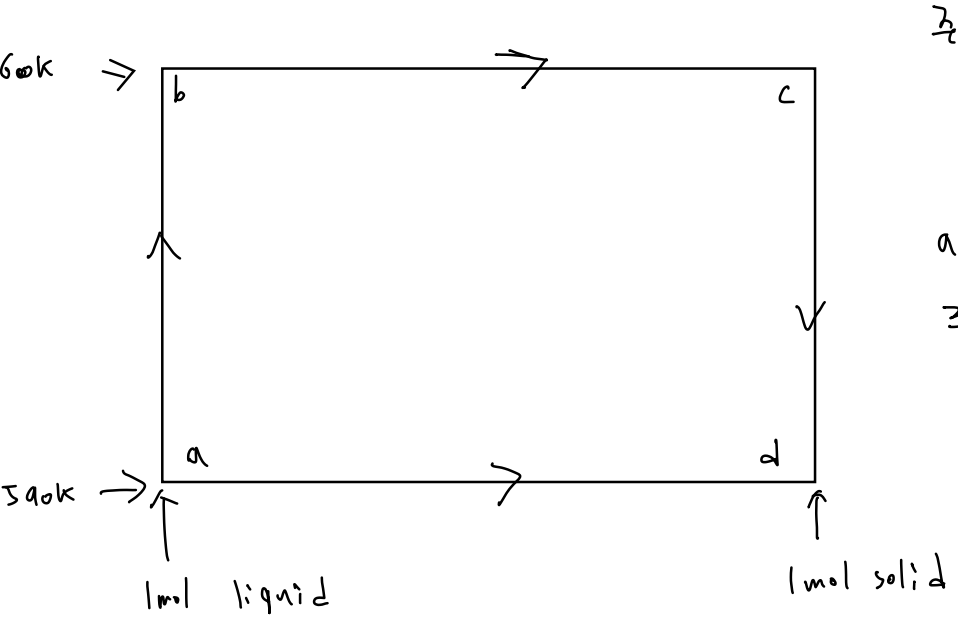
$\Delta G_{800} = \Delta H_{800} - T\Delta S_{800} \Rightarrow \Delta H_{298} - 800\cdot\Delta S_{298} = -1989900 - 800\cdot(-220.8) = -1811260\ J$

$\text{error} = \left|\frac{\Delta G_{800} - \Delta G_{800}(C_p=0)}{\Delta G_{800}}\right| = 3.9\times10^{-3} \simeq 0.4\ \%$

3. 1 기압 하 Pb 의 melting point 는 600K 이다. 1 기압 하 590K 로 과냉된 액상 Pb 가 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?



주어진 Pb의 양이 1몰이라고 가정하자. 단열 용기가 아니므로 C,d 에서 잠열이모두 빠져나가 1mol 의 solid로 존재한다.

a→d 로 가는 과냉각 액상 Pb가응고하는 조건을 구하기 위해서는 주어진식으로 a→b, b→c, c→d 과정을 거쳐 구해야한다.

(1)

$\Delta S_{a\to b} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{C_{p(l)}\Delta T}{T} = \int_{590}^{600}\left(\frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\right)\cdot dT = 0.514\ J/K$

$\Delta S_{b\to c} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-4810}{600} = -8.017\ J/K$

$\Delta S_{c\to d} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{C_{p(s)}\Delta T}{T} = \int_{600}^{590}\left(\frac{23.6}{T} + 9.75\times10^{-3}\right)\cdot dT = -0.494\ J/K$

$\Delta S_{a\to d} = \Delta S_{a\to b} + \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to d} = 0.514\ J/K - 8.017\ J/K - 0.494\ J/K = -7.997\ J/K$

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

이제 계의 엔트로피를 구해보자. $\Delta S = \frac{\Delta q}{T}$, Δq 를구하기 위해 ΔH를구하면 $\Delta H_{a\to d} = \Delta H_{a\to b} + \Delta H_{b\to c} + \Delta H_{c\to d}$

$\Delta H = C_p \Delta T$

$\Delta H_{a\to b} = \int_{590}^{600}(32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\cdot dT = 305.6\ J$

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

$\Delta H_{c\to d} = \int_{600}^{590}(23.6 + 9.75\times10^{-3}T) = -294.\ J$

$\Rightarrow \Delta H_{a\to d} = \Delta H_{a\to b} + \Delta H_{b\to c} + \Delta H_{c\to d} = -4798.4\ J$

주위의 $\Delta S_{sur} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{-\Delta H}{T}$ (system에서 방출된 열으로 ΔH) $\Rightarrow \frac{+4198.4}{590}$ (주위의 온도는 반응이 일어난 590 K 고정)

$\Rightarrow \Delta S_{sur} = 8.133\,J/K$

$\Delta S_{irr} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = -7.997\,J/K + 8.133\,J/K = 0.126\,J/K > 0$

$\Rightarrow S_{irr} > 0$ 이므로 자발적이다.

(b)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = \Delta H_{a\to d} - 590 \cdot \Delta S_{a\to d}$

$= -4198.4 - 590 \cdot (-7.997) = -80.17\,J < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ 이므로 반응은 reversible

(c)

550k 에서 $\Delta S_{irr} = ?$

$\Delta S_{a\to b} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{C_{p(g)}\Delta T}{T} = \int_{550}^{600} \left(\frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\right) dT = 2.664\,J/K$

$\Delta S_{b\to c} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{-4310}{600} = -8.017\,J/K$

$\Delta S_{c\to d} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{C_{p(l)}\Delta T}{T} = \int_{600}^{550} \left(\frac{23.6}{T} + 9.75\times10^{-3}\right) dT = -2.541\,J/K$

$\Delta S_{irr} = \Delta S_{a\to b} + \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to d} = -7.894\,J/K$

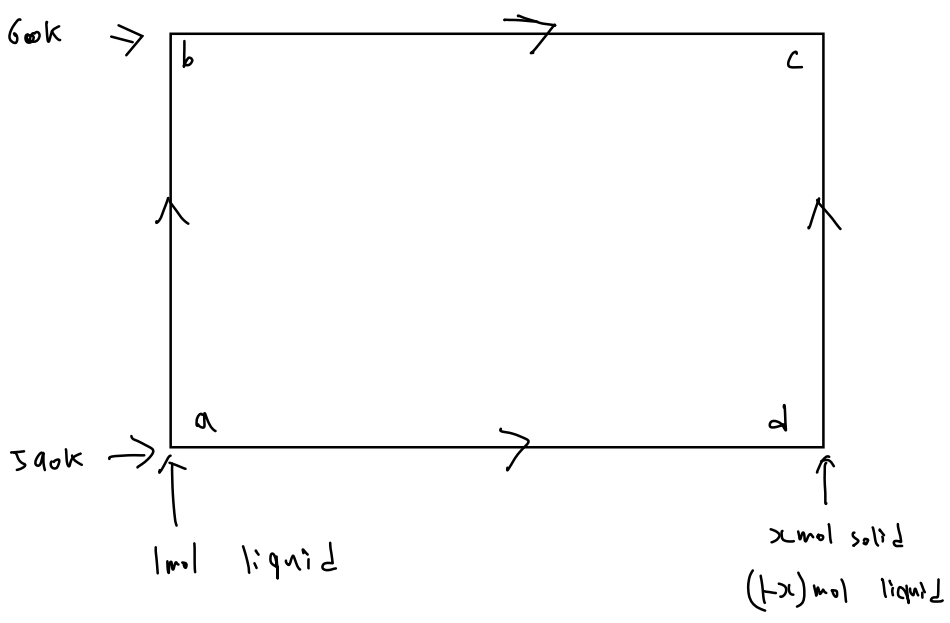
ΔS_{irr} at 550k $>$ ΔS_{irr} at 590k $\Rightarrow$ 550k에서가 비가역적이다. $\Rightarrow$ 550k에서 더 자발적이다.

(d)

헬쓰로피는 System과 Surround 를 모두 계산해야 total 을 계산해야 비자발성과 자발성을 판단할 수 있다.

반면에 깁스자유에너지는 System 의 깁스자유에너지 만으로 자발성과 비자발성을 판단할 수 있다.

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



⇒ 과냉된 액상 Pb가 응고할 때 감열이 발생한다.

이 감열이 단열과정에서는 그대로 물질에 남아 있기때문에

Pb는 600k의 melting point에 도달한 후에 100% 응고하지 못하고

일정량의 액체와 고체가 공존하는 상태가된다.

이때 고체의양 x를 구하면

⇒ 먼저 ΔH 값을 이용하여 x를구한다. 단열과정이므로 반응의 $\Delta H_{a\to c} = 0$

$$\Delta H_{a\to b} = \int_{590}^{600} C_p \cdot dT = \int_{500}^{600} (32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\cdot dT = 305.6\,J$$

$$\Delta H_{b\to c} = -4810\,J \times x \Rightarrow \frac{x\,mol}{1\,mol}\text{이므로}$$

⇒ $\Delta H_{a\to c} = \Delta H_{a\to b} + \Delta H_{b\to c} = 305.6J - 4810xJ = 0 \Rightarrow x = 0.064\,mol$

⇒ 반응이 끝난후 C지점에서 고체는 0.064mol, 액체는 0.936mol, 온도는 600k이다.