HW3 20200852 정희재

1.

(a) 자유팽창 과정으로 $\Delta U, \Delta H = 0$ 이며 ΔS는 상태함수이므로 등온이라 가정하고 구하면

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{w_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_V^{2V} PdV = \frac{1}{T}\int_V^{2V}\frac{nRT}{V}dV = nR\ln 2 = R\ln 2$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln 2$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta ST = 0 - RT\ln 2 = -RT\ln 2$$

(b) 단열 팽창으로 $q=0 \rightarrow \Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad \Delta S = 0$

$$\Delta U = \cancel{q} - w = -W \qquad \Delta U = -W = nC_v\Delta T \qquad \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$$

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

$$dG = dH - \cancel{Tds} - SdT \ (ds=0) \rightarrow \Delta G = \Delta H - S\int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta G = \Delta H - S(T_2 - T_1)$$

$$= (C_p - S)(T_2 - T_1)$$

$$dF = dU - \cancel{Tds} - SdT \ (ds=0) \rightarrow \Delta F = \Delta U - S\int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$= \Delta U - S(T_2 - T_1)$$

$$= (C_v - S)(T_2 - T_1)$$

(c) 등압 팽창으로

$$\Delta U = 1\,C_v(T_2 - T_1) \qquad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_v}{T}dT + \frac{nPdV}{T} = nC_v\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} = (C_v+R)\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) \qquad = C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) = \Delta H - S_1(T_2 - T_1) - T_2\Delta S \ (S_2 = S_1 + \Delta S)$$

$$= \Delta H - S_1(T_2 - T_1) - T_2C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta TS = C_v(T_2 - T_1) - S_1(T_2 - T_1) - T_2C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

(d) 등적과정으로

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) \qquad \Delta H = C_p(T_2 - T_1) \qquad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_v}{T}dT = C_v\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS = \Delta H - S(T_2 - T_1) - T_2 C_v\ln\frac{T_2}{T_1} = (C_p - S)(T_2 - T_1) - C_vT_2\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta TS = (C_v - S)(T_2 - T_1) - C_vT_2\ln\frac{T_2}{T_1}$$

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

Si_3N_4 : $\Delta H^\circ_{298} = 3\Delta H^\circ_{SiO_2} - \Delta H^\circ_{Si_3N_4}$

$= 3 \times (-910900) - (-744800) = -1987900 J/mol$

$\Delta S^\circ_{298} = 3 S^\circ_{SiO_2} + 2S_{N_2} - 3S_{O_2} - S_{Si_3N_4}$

$= 3 \times 41.5 J/k + 2 \times 191.5 J/k - 3 \times 205.1 J/k - 113 J/k$

$= -220.8 J/k$

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

$= 2(27.87 + 4.27 \times 10^{-3}T) + 3(43.89 + 10^{-3}T - 6.02 \times 10^5 T^{-2})$

$- (70.54 + 98.74 \times 10^{-3}T) - 3(29.96 + 4.18 \times 10^{-3}T - 1.67 \times 10^5 T^{-2})$

$= 26.99 - 99.74 \times 10^{-3}T - 13.05 \times 10^5 T^{-2}$

$\Delta G_{800} = \Delta H^\circ_{298} - 800\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{800} \Delta C_p dT - 800\int_{298}^{800} \frac{\Delta C_p}{T} dT$

$\int_{298}^{800} 26.99 - 99.74 \times 10^{-3}T - 13.05 \times 10^5 T^{-2} dT = \left[26.99T - \frac{99.74 \times 10^{-3}}{2}T^2 + 13.05 \times 10^5 \times T^{-1}\right]_{298}^{800}$

$= -16687.11$

$\int_{298}^{800} 26.99T^{-1} - 99.74 \times 10^{-3} - 13.05 \times 10^5 T^{-3} = -29.7445$

$\Delta G_{800} = -1.804 \times 10^6 J$

만약 $\Delta C_p = 0$ 이라면 $\Delta G^\circ_{800,C_p=0} = \Delta H^\circ_{298} - 800 S^\circ_{298} = -1.81126 \times 10^6$

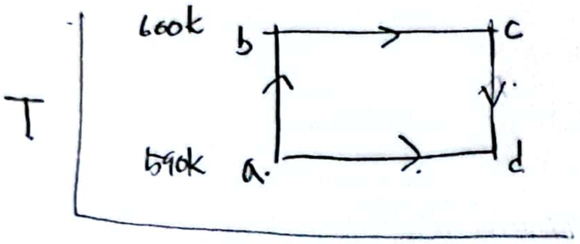
이된다.

$\frac{\Delta G_{800} - \Delta G_{800,C_p=0}}{\Delta G_{800}} = 3.9 \times 10^{-3} = 0.39\%$ 이다.

0.39%의 오차가 생긴다.

20260086 정희지

3. 문제의 상황은 다음과 같다.



잠열이 단열용기가 아니라 다 빠져나가기 때문에 reversible 한 응고만 일어난다.
이때 n몰의 Pb가 있다고 가정하면 n몰의 solid로 존재하게 된다.

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

$$\Delta S_{(a\to b)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{q_{rev}}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p(l)}}{T} = \int_{590}^{600} n\left(\frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\right) dT$$

$$= 0.514n\ J/k$$

$$\Delta S(b\to c) = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-4810}{600} = -8.01n\ J/k$$

$$\Delta S(c\to d) = \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{p(s)}}{T} dT = \int_{600}^{590} n\left(\frac{23.6}{T} + 9.75\times10^{-3}\right) dT = -0.494nJ/k$$

$$\Delta S(a\to d) = n(0.514 - 8.01n - 0.494) = -7.997n\ J/k$$

$$\Delta S_{surround} = \frac{\Delta H(A\to D)}{T_1}$$

$$\Delta H(A\to D) = \Delta H(A\to B) + \Delta H(B\to C) + \Delta H(C\to D)$$

$$\Delta H(A\to B) = \int_{590}^{600} nC_{p(l)} dT = n\int_{590}^{600} (32.4 - 3.1\times10^{-3})dT$$

$$= 305.6n\ J$$

$$\Delta H(B\to C) = -4810\ J$$

$$\Delta H(C\to d) = \int_{600}^{590} nC_{p(s)}dT = n\int_{600}^{590} (23.6 + 9.75\times10^{-3}T)$$

$$= -294.2\ J$$

$$\Delta H(A\to D) = n(305.6 - 4810 - 294.2) = -4798.4J$$

$$\Delta S(surround) = \frac{-4798.4}{590} = 8.132n\ J/k$$

$$\Delta S_{irr} = \Delta S + \Delta S_{surround} = n(8.132 - 7.997) = 0.315nJ/k$$

$0.315J/k > 0$ 이므로 $S_{irr} > 0$ 이어서 자발적이다.

(2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$= -4798nJ/k - 590k(-7.997)n$$

$$= -79.77n < 0$$

$\Delta G < 0$ 이므로 자발적 반응이다.

(3). 550k 에서 구하면.

$\Delta S(A\to D) = \Delta S_{(A\to B)} + \Delta S(B\to C) + \Delta S_{(C\to D)}$

$\Delta S_{(A\to B)} = \int_{550}^{600} \frac{nC_p}{T} dT = \int_{550}^{600} n\left(\frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\right) dT$

$= 2.664\, nJ/k$

$\Delta S(B\to C) = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H_m}{T} = -8.017 nJ/K$

$\Delta S(C\to D) = \int_{600}^{550} \frac{nC_p}{T} dT = \int_{600}^{550} n\left(\frac{23.6}{T} + 9.75\times10^{-3}\right) dT = -2.541 nJ/k$

$\Delta S_{(A\to D)} = -7.894 nJ/k$

$\Delta H(A\to B) = \int_{550}^{600} nC_p\, dT = n\int_{550}^{600} 32.4 - 3.1\times10^{-3} T\, dT = 1531 nJ/k$

$\Delta H_{(B\to C)} = -4810\, nJ/k$

$\Delta H(C\to D) = \int_{600}^{550} n(23.6 + 9.75\times10^{-3} T) dT = -1460 nJ/k$

$\Delta H_{(A\to D)} = -4739 nJ/k$

$\Delta S_{surround} = \frac{4739n}{T} = \frac{4739n}{550} = 8.616 nJ/k$

$\Delta S_{irr} = \Delta S + \Delta S_{surr} = (8.616 - 7.894) nJ/k = 0.722 nJ/k$

$\Delta S_{irr,540k} = 0.315 nJ/k$ 에서 $\Delta S_{irr,550k}$가 $0.722 nJ/k$로 더 크다.

$\Delta S_{irr,550k} > \Delta S_{irr,540k}$

(4) Entropy Criterion은 system과 surround의 S를 구했으며 이를 통해 ΔS_{irr}을 구해 $\Delta S_{irr} > 0$ 일시 자발적 $\Delta S_{irr} < 0$ 비자발적임을 판단했고, Gibbs energy criterion은 system의 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$를 통해 $\Delta G < 0$ 일 때 자발적임을 알 수 있다.

4. 잠열이 빠져나가지 못하여 물질에 남아있어 10% 응고하지 못하고 액체와 고체가 공존한다. $\Delta H(a\to c) = 0$ (단열)

$\Delta H(A\to B) = \int_{5..}^{600} nC_{p(l)} = 306n.$

$\Delta H(B\to C) = -4810nx.$

$306 - 4810nx = 0 \qquad x = 0.064$

응고된 Pb의 분율은 0.064 이다