AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 27, 2022 Prof. Byeong-Joo Lee
Problem Set #3 calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

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.

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.)

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?

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

1. a) P, T인 기체가 진공으로 팽창하는 과정은 아주 빠르게 일어나므로 단열과정이다. 또한 외부압력이 0이므로 W도 0이다. 따라서 $\Delta U = q - w = 0 - 0 = 0$ 이고 ΔT는 없다는 것을 알 수 있다.

$H = U + PV$ 인데 전후 ΔT, 일정하고 PV값도 일정하므로 $\Delta H = 0$ 이다.

ΔS는 비가역과정이므로 $dS = \frac{\delta q}{T}$로는 구할수 없고 $S = k \ln \Omega$ 로 구해야 한다. $\Delta S = k \ln (2V)^{N_A} - k \ln (V)^{N_A} = R \ln 2$

$F = U - TS$ 이므로 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T = -RT\ln 2$

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

b) 가역 단열팽창 과정의 경우

$\Delta U = q - w$ 인데 단열이므로 $q = 0$ 이다.

$$\Delta U = -w = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV \qquad PV^{\gamma} = C \text{ 로 일정하므로}$$

$$-\int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^{\gamma}}\,dV = \frac{C}{\gamma-1}\left[V^{-(\gamma-1)}\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= \frac{C}{\gamma-1}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right) = \frac{1}{\gamma-1}\left(P_2V_2 - P_1V_1\right)$$

$$= \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1) = R \cdot \frac{C_V}{C_P - C_V}(T_2 - T_1) = C_V(T_2 - T_1) = C_V\Delta T$$

$$H = U + PV \qquad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = C_V(T_2 - T_1)$$

$$+ (P_2V_2 - P_1V_1) = C_V(T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = C_P(T_2 - T_1)$$

$$= C_P\Delta T$$

ΔS 는 q 가 0이므로 0 이다.

$F = U - TS$ $\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$ 인데

$\Delta S = 0$ 이므로 $\Delta F = \Delta U - S\Delta T = C_V\Delta T - S\Delta T$

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

$G = H - TS$ $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$ $\Delta S = 0$ 이므로

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

c) 정압과정의 경우 $\Delta P = 0$ 이다.

$dU = C_V dT$ $dH = C_p dT$ 이므로 $\Delta U = C_V\Delta T = C_V(T_2 - T_1)$

$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$ 이다.

$dS = \frac{\delta q}{T}$ 인데 정압과정에서 $\delta q = C_p dT$ 이므로

$dS = C_p \frac{dT}{T}$ 따라서 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$

$F = U - TS$ 이므로 $\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$

$$= C_V\Delta T - (T_2S_2 - T_1S_1) = C_V(T_2 - T_1)$$

$$- (T_2(S_1+\Delta S) - T_1S_1) = C_V(T_2-T_1) - S_1\underbrace{(T_2-T_1)}_{\Delta T}$$

$$- T_2\Delta S = C_V\Delta T - S_1\Delta T - C_pT_2\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$G = H - TS$ 는 같은 방식으로. $C_p\Delta T - S_1\Delta T - C_pT_2\ln\frac{T_2}{T_1}$

d) 정적과정의 경우

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

$H = U + PV$ $\quad dH = dU + \cancel{pdV}^{\,0} + Vdp$ 따라서

$$\Delta H = \Delta U + \int_{p_1}^{p_2} Vdp = C_V\Delta T + V(P_2 - P_1) = C_V\Delta T$$

$$+ R(T_2 - T_1) = C_V\Delta T + R\Delta T = C_p\Delta T$$

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{dU - \delta w}{T} = \frac{dU - \cancel{pdV}^{\,0}}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_VdT}{T}$$

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

$F = U - TS$ 이므로 $\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$

$= C_V \Delta T - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = C_V \Delta T - (T_2(\Delta S + S_1) - T_1 S_1)$

$= C_V \Delta T - S_1(T_2 - T_1) - T_2 \Delta S = C_V \Delta T - S_1 \Delta T$

$- T_2 C_V \ln\frac{T_2}{T_1}$

$G = H - TS$ 이므로 위와 같은 방법으로 하면

$\Delta G = C_p \Delta T - S_1 \Delta T - T_2 C_V \ln\frac{T_2}{T_1}$

---

2. $Si_3N_4 + 3O_2 \rightarrow 3SiO_2 + 2N_2$

반응의 ΔH_{298} 을 구해주면

$3 \times -910900 + 744800 = -1987900$, J이고

ΔS_{298}을 구해주면 $3 \times 41.5 + 2 \times 191.5$

$-113 - 205.1 \times 3 = -220.8$

C_p 를 0 으로 가정하면

$\Delta G_{800K} = \Delta H_{800K} - 800K \cdot \Delta S_{800K} =$

$\Delta H_{298K} - 800K \cdot \Delta S_{298K} = -181260 J$

이값이 $C_p = 0$ 일때의 값이다.

C_p 는 위와 같.

N_2 $27.87 + 4.27 \times 10^{-3} T$

SiO_2 $43.89 + 1.00 \times 10^{-3} T - 6.02 \times 10^{-5} T^{-2}$

Si_3N_4 $70.54 + 10.46 \times 10^{-3} T$

O_2 $29.96 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^{-5} T^{-2}$

$C_p = 3 \cdot C_{pSiO_2} + 2 \cdot C_{pN_2} - 3 C_{pO_2} - C_{pSi_3N_4}$

$26.99 - 11.46 \times 10^{-3} T - 13.05 \times 10^{-5} T^{-2}$

$\int_{298}^{T} C_p \, dT - T \int_{298}^{T} \frac{C_p}{T} dT$ $T = 800$ 주입하면

1,2E983, 9° 이다. 오차율은 0.8%

---

3 a)

$$\begin{tikzcd} 600K\ Pb(l) \arrow[r, "\Delta S_2"] & 600K\ Pb(s) \arrow[d, "\Delta S_3"] \\ 590K\ Pb(l) \arrow[u, "\Delta S_1"] \arrow[r, "\Delta S"'] & 590K\ Pb(s) \end{tikzcd}$$

1mole 이라고 가정하에 $\Delta S_{계} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$\Delta S_1 = \int_{590}^{600} \frac{C_{pl}}{T} dT = \int_{590}^{600} \frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3} dT$$

$$= 0.514 J/K$$

$$\Delta S_2 = \frac{q}{T} = \frac{-\Delta H_m}{T} = -8.017 J/K$$

$$\Delta S_3 = \int_{600}^{590} \frac{C_{p(s)}}{T} dT = \int_{600}^{590} \frac{23.6}{T} + 9.75\times10^{-3} dT$$

$$= -0.494 J/K \qquad \Delta S_{계} = -7.997 J$$

$\Delta S_{주위} = -\frac{\Delta H_{계}}{T}$ $\Delta H_{계} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$\Delta H_1 = \int_{590}^{600} C_{p,l}\,dT = \int_{590}^{600} 32.4 - 31 \times 10^{-3}T\,dT$

$= 306J$

$\Delta H_2 = -\Delta H_m = -4810J$

$\Delta H_3 = \int_{600}^{590} C_{p(s)}\,dT = \int_{600}^{590} 22.6 + 9.75 \times 10^{-3}T\,dT$

$= -294J$

$\Delta H_{계} = -4495J$ $\Delta S_{주위} = \frac{4495}{590} = 8.127J/K$

$\Delta S = \Delta S_{계} + \Delta S_{주위} = 0.13J$

b) $\Delta H - T\Delta S = -76.77J < 0$

이므로 자발적

c) a), b) 의 590K 대신 550K 로 낮추게 되면. $\Delta S_1 = 2.664 J$

$\Delta S_2 = -8.017 J$

$\Delta S_3 = -2.541 J$

$\Delta S_m = -7.894 J$

$\Delta H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$\Delta H_1 = 1531 J$

$\Delta H_2 = -4810 J$

$\Delta H_3 = -1180 J$

$\Delta H_m = -4459 J$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -117.3 J$

ΔG가 더 음수이므로 더 자발적이다.

d.) Entropy criterion으로

$$\Delta S_{계} + \Delta S_{주위} = \Delta S_{계} - \frac{\Delta H_{계}}{T}$$ 이므로

$$-\frac{1}{T}(\Delta H_{계} - T\Delta S_{계}) = -\frac{\Delta G}{T}$$ 이다.

4) 액상과 고상이 각각 순물에서 평형을 이루게 된다.

단열이므로 $q = \Delta H = 0 = \int_{590}^{600} C_{p(l)}\, dT$

$-x \cdot \Delta H_m = 0$ $\quad x = 0.064$

따라서 고상 0.064 ; 액상 0.936

비율로 존재 함.