

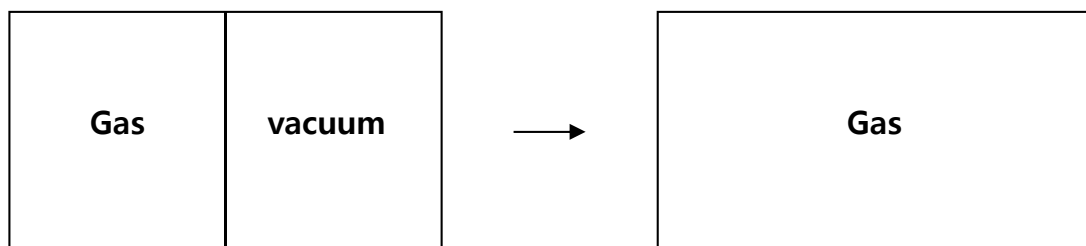
AMSE205 Thermodynamics I

due date: Sep. 26, 2023

Problem Set #1

Prof. Byeong-Joo Lee
calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

1. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 2, problem #1
2. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 2, problem #2
3. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 3, problem #1
4. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 3, problem #4
5. 늦가을 자동차를 운전하면 유리창에 김 서림이 문제가 된다. 자동차 유리창에 김이 서리는 이유를 H_2O 의 PT diagram을 이용하여 과학적으로 설명하시오. 이를 제거하기 위해 냉난방 장치를 이용할 경우 창 쪽으로 더운 공기가 나오게 하는 것이 현명한 가, 아니면 에어컨 바람이 나오게 하는 것이 현명한 가? 근거를 대고 설명하시오.
6. 왼쪽 그림과 같이 한쪽 box에 갇혀있던 ideal gas 입자들은 칸막이를 제거할 경우 진공 영역으로 퍼져 나가 통합된 전체 box 내에서 균일하게 분포를 하게 된다. 각 gas 입자들은 칸막이가 제거된 순간 옆에 빈 공간이 있으며 그리로 퍼져 나가야 할 운명이라는 것을 미리 알고 있었을까? (퍼져 나가야 할 어떤 force 같은 것을 느끼게 되는 걸까?) 이 문제에 대한 견해를 밝히시오.



7. "Microscopically reversible, macroscopically irreversible"이라는 표현이 전달하고자 하는 의미가 무엇일지 각자 이해한 대로 의미를 설명하시오.

2.1 An monatomic ideal gas at 300 K has a volume of 15 liters at a pressure of 15 atm. Calculate

- The final volume of the system
- The work done by the system
- The heat entering or leaving the system
- The change in the internal energy
- The change in the enthalpy when the gas undergoes
 - A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm
 - A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm

The constant-volume molar heat capacity of the gas, c_v , has the value $1.5 R$.

단위자, 300K, $V=15(L)$, $P=15(atm)$, $C_v=1.5R$

A. i) A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm

isothermal에서는 온도가 일정하므로 $P_1V_1 = P_2V_2$ 가 성립한다. 따라서 $P_1=15atm$, $V_1=15L$, $P_2=10atm$ 이므로

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1 = \frac{15(atm)}{10(atm)} \times 15(L) = 22.5(L) \quad \text{답 } 22.5(L)$$

ii) A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm

adiabatic에서는 Q값이 0이기 때문에 $\Delta U = Q - W$ 에서 $\Delta U = -W$ 가 된다.

$$C_v dT = -PdV \Rightarrow C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \Rightarrow C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_v}{R}} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{C_v}{R}} = \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_v}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_v})$$

$$\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{에서 } \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \therefore \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}$$

$$\therefore V_2 = \sqrt[\gamma]{\left(\frac{P_1}{P_2} \right) V_1^{\gamma}} = \sqrt[5/3]{\frac{15(atm)}{10(atm)} \times (15(L))^{\frac{5}{3}}} = 19.1(L) \quad \text{답 } 19.1(L)$$

b. i) A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{15(atm) \times 15(L)}{0.0820(atm \cdot L/mol \cdot K) \times 300(K)} = 9.146(mol)$$

$$\therefore nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 9.146(mol) \times 0.082(atm \cdot L/mol \cdot K) \times 300(K) \times \ln \left(\frac{10(L)}{15(L)} \right) = 91.2(atm \cdot L) = 91.2(atm \cdot L) \times 101.325 \left(\frac{J}{atm \cdot L} \right)$$

$$= 9240.84(J) \quad \text{답 } 9240.84(J)$$

ii) A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm

$$Q=0 \Rightarrow -W = \Delta U = nC_v \Delta T \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{에서 } T_2 = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} T_1 = \frac{10(atm) \times 19.1(L)}{15(atm) \times 15(L)} \times 300(K) = 254.7(K)$$

$$nC_v \Delta T = 9.146(mol) \times \frac{3}{2} \times 0.082(atm \cdot L/mol \cdot K) \times (300(K) - 254.7(K)) = 50.96(atm \cdot L) =$$

$$50.96(atm \cdot L) \times 101.325 \left(\frac{J}{atm \cdot L} \right) = 5163.58(J) \quad \text{답 } 5163.58(J)$$

C. i) A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm

$$\text{isothermal에서는 } \Delta U = 0 \text{이므로 } Q = W \therefore Q = 9240.84(J) \quad \text{답 } 9240.84(J)$$

ii) A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm

$$\text{adiabatic에서는 들어오거나 나가는 열이 없으므로 } Q = 0(J) \quad \text{답 } 0(J)$$

- 2.1 An monatomic ideal gas at 300 K has a volume of 15 liters at a pressure of 15 atm. Calculate
- The final volume of the system
 - The work done by the system
 - The heat entering or leaving the system
 - The change in the internal energy
 - The change in the enthalpy when the gas undergoes
 - A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm
 - A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm
- The constant-volume molar heat capacity of the gas, c_v , has the value $1.5 R$.

d. i) A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm

isothermal 과정에서 $\Delta T = 0$ 이기 때문에 internal energy $\Delta U = 0(J)$ 이다. 답 0(J)

ii) A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm

adiabatic 과정에서는 $\Delta U = -W$ 이므로 $\Delta U = 5163.58(J)$ 답 5163.58(J)

e. i) A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm

$$\Delta H = n C_p \Delta T = 9.146 \text{ (mol)} \times \frac{5}{2} \times 0.082 \text{ (atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K)} \times 0 \times 101.325 \left(\frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \right) = 0(J) \quad \text{답 } 0(J)$$

ii) A reversible adiabatic expansion to a pressure of 10 atm

$$\Delta H = n C_p \Delta T = 9.146 \text{ (mol)} \times \frac{5}{2} \times 0.082 \text{ (atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K)} \times (300(K) - 254.7(K)) \times 101.325 \left(\frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \right) = 8605.97(J) \quad \text{답 } 8605.97(J)$$

2.2 One mole of a monatomic ideal gas, in the initial state $T = 273 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, is subjected to the following three processes, each of which is conducted reversibly:

- A doubling of its volume at constant pressure,
- Then a doubling of its pressure at constant volume,
- Then a return to the initial state along the path $P = 6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667$.

Calculate the heat and work effects which occur during each of the three processes.

단위자. $T = 273(K)$, $P = 1(atm)$

a. $T = 273(K)$, $P = 1(atm)$, $V = 22.4(L) \rightarrow T = 546(K)$, $P = 1(atm)$, $V = 44.8(L)$

등압과정에서 volume이 두 배가 되면 $Q = \Delta U + W$ 이고 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ 이므로 V_2 가 $2V_1$ 이 되면 T_2 는 $2T_1$ 이 된다.

$273(K)$, $1(atm)$ 에서 $1mol$ 의 부피는 $22.4(L)$ 이므로 $\Delta U = nC_V \Delta T = 1(mol) \times \frac{3}{2} \times 8.314(J/mol \cdot K) \times (546(K) - 273(K))$
 $= 3404.58(J)$ W 의 경우 $P \Delta V = 1(atm) \times (44.8(L) - 22.4(L)) = 22.4(atm \cdot L) = 22.4(atm \cdot L) \times 101.325(\frac{J}{atm \cdot L})$
 $= 2269.68(J)$ $\therefore Q = 3404.58(J) + 2269.68(J) = 5674.26(J)$, $W = 2269.68(J)$

($Q_p = nC_p \Delta T$ 를 사용해도 될 것 같다)

답 $Q = 5674.26(J)$, $W = 2269.68(J)$

b. $T = 546(K)$, $P = 1(atm)$, $V = 44.8(L) \rightarrow T = 1092(K)$, $P = 2(atm)$, $V = 44.8(L)$

등적과정에서 pressure가 두 배가 되면 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ 에서 $P_2 = 2P_1$ 이므로 $T_2 = 2T_1$ 이 된다. 부피는 $44.8(L)$ 로

일정하고 $Q = \Delta U + W$ 이므로 $\Delta U = nC_V \Delta T = 1(mol) \times \frac{3}{2} \times 8.314(J/mol \cdot K) \times (1092(K) - 546(K)) = 6809(J)$

$W = \int P dV$ 에서 $\Delta V = 0$ 이므로 $W = 0$ 이다.

답 $Q = 6809(J)$, $W = 0$

c. $T = 1092(K)$, $P = 2(atm)$, $V = 44.8(L) \rightarrow T = 273(K)$, $P = 1(atm)$, $V = 22.4(L)$

$W = \int P dV = \int_{44.8}^{22.4} 6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667 dV = [\frac{1}{3} \times 6.643 \times 10^{-4} V^3 + 0.6667 V]_{44.8}^{22.4} = -32.36(atm \cdot L)$
 $= -32.36(atm \cdot L) \times 101.325(\frac{J}{atm \cdot L}) = -3278.4(J)$

$\Delta U = n \frac{3}{2} R \Delta T = 1(mol) \times \frac{3}{2} \times 8.314(J/mol \cdot K) \times (273(K) - 1092(K)) = -10213.7(J)$

$\therefore Q = -10213.7 - 3278.4(J) = -13492.1(J)$, $W = -3278.4(J)$

답 $Q = -13492.1(J)$, $W = -3278.4(J)$

total $Q = 5674.26(J) + 6809(J) - 13492.1(J) = -1009(J)$

total $W = 2269.68(J) + 0 - 3278.4(J) = -1009(J)$

3.1 The initial state of 1 mole of a monatomic ideal gas is $P = 10 \text{ atm}$ and $T = 300 \text{ K}$.

Calculate the change in the entropy of the gas for

- An isothermal decrease in the pressure to 5 atm
- A reversible adiabatic expansion to a pressure of 5 atm
- A constant-volume decrease in the pressure to 5 atm

$$P = 10 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}, n = 1 \text{ mol}, V = \frac{nRT}{P} = 2.46 \text{ L}$$

a. isothermal $P = 10 \text{ atm} \rightarrow P = 5 \text{ atm}$

등온과정에서 $\Delta U = 0$ ($\Delta T = 0$ 이므로) $\therefore Q = W$ 가 된다. $\therefore \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T}$ 가 되고 W 를 구해보면

$$W = \int P dV = \int \frac{nRT}{V} dV \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{에서 } T_1 = T_2, P_1 = 2P_2 \text{ 이므로 } V_2 = 2V_1 \therefore W = \int_{2.46}^{4.92} \frac{nRT}{V} dV = [nRT \ln V]_{2.46}^{4.92}$$

$$\therefore \Delta S = nR \ln \frac{4.92}{2.46} = 1(\text{mol}) \times 8.314(\text{J/mol}\cdot\text{K}) \times \ln \frac{4.92}{2.46} = 5.76(\text{J/K})$$

$$\text{답 } \Delta S = 5.76(\text{J/K})$$

b. adiabatic $P = 10 \text{ atm} \rightarrow P = 5 \text{ atm}$

단열과정에서 $Q = 0$ 이므로 $\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$.

$$\text{답 } \Delta S = 0(\text{J/K})$$

c. constant volume $P = 10 \text{ atm} \rightarrow P = 5 \text{ atm}$

등적과정에서 $W = 0$ 이 되므로 $Q = \Delta U$, ΔU 를 구해보면 $\frac{3}{2}nR\Delta T$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{에서 } P_1 = 2P_2, V_1 = V_2 \text{ 이므로 } T_1 = 2T_2 \therefore T_2 = 150(\text{K})$$

$$dq = dU = \frac{3}{2}nRdT, dS = \frac{dq}{T} = \frac{3}{2}nR\left(\frac{1}{T}\right)dT \Rightarrow S = \int dS = \int_{300}^{150} \frac{3}{2}nR\left(\frac{1}{T}\right)dT$$

$$\frac{3}{2}nR \int_{300}^{150} \frac{1}{T} dT = \frac{3}{2}nR \ln \frac{150}{300} = \frac{3}{2} \times 1(\text{mol}) \times 8.314(\text{J/K}\cdot\text{mol}) \times \ln \frac{1}{2} = -8.64(\text{J/K})$$

$$\text{답 } \Delta S = -8.64(\text{J/K})$$

3.4 Calculate the change in the enthalpy and the change in entropy when 1 mole of SiC is heated from 25°C to 1000°C. The constant-pressure molar heat capacity of SiC varies with temperature as

$$c_p = 50.79 + 1.97 \times 10^{-3}T - 4.92 \times 10^{-6}T^2 + 8.20 \times 10^{-8}T^3 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$$

$$dH = nC_p dT = 1(\text{mol}) \times (50.79 + 1.97 \times 10^{-3}T - 4.92 \times 10^{-6}T^2 + 8.20 \times 10^{-8}T^3) (\text{J/mol} \cdot \text{K}) dT$$

$$\Delta H = \int dH = \int_{298}^{1273} (50.79 + 1.97 \times 10^{-3}T - 4.92 \times 10^{-6}T^2 + 8.20 \times 10^{-8}T^3) (\text{J/mol} \cdot \text{K}) dT = 42747 (\text{J})$$

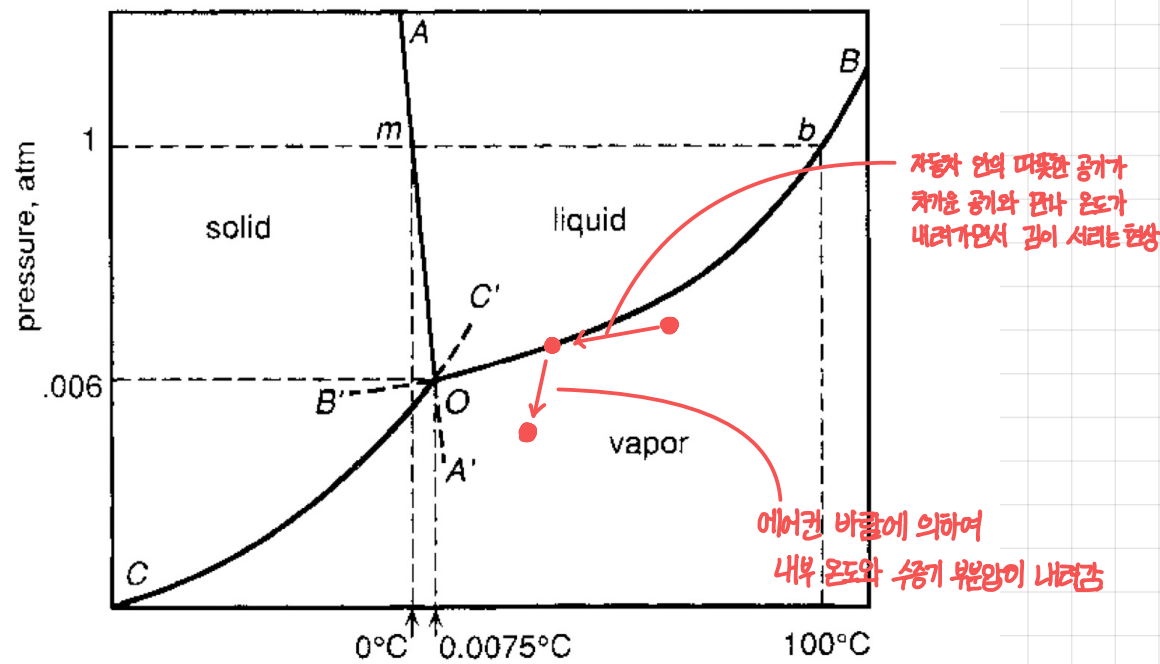
$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int_{298}^{1273} (50.79 \times T^{-1} + 1.97 \times 10^{-3} - 4.92 \times 10^{-6}T + 8.20 \times 10^{-8}T^2) dT = 59.7 (\text{J/K})$$

(등압과정)

$$\text{답 } \Delta H = 42747 (\text{J}), \Delta S = 59.7 (\text{J/K})$$

5. 늦가을 자동차를 운전하면 유리창에 김 서림이 문제가 된다. 자동차 유리창에 김이 서리는 이유를 H₂O의 PT diagram을 이용하여 과학적으로 설명하시오. 이를 제거하기 위해 냉난방 장치를 이용할 경우 창 쪽으로 더운 공기가 나오게 하는 것이 현명한 가, 아니면 에어컨 바람이 나오게 하는 것이 현명한 가? 근거를 대고 설명하시오.

Phase Diagram for H₂O

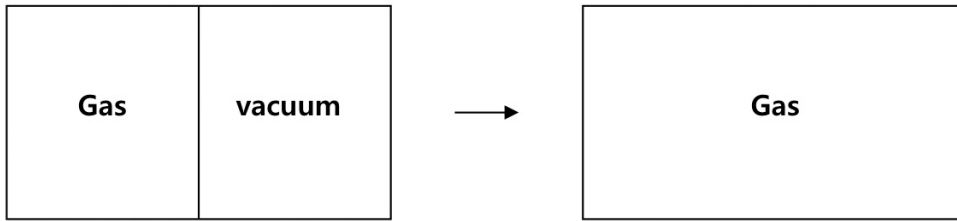


A. 늦가을 유리창에 김이 서리는 것은 공기 중의 기체 상태로 존재하던 H₂O(g)가 액체 상태로 변하면서 나타나는 현상이다. 늦가을 자동차 외부 온도는 내부보다 낮은 값을 가진다. 자동차 내부의 따뜻한 공기가 자동차의 유리창을 통하여 차가운 공기를 만나면 H₂O 기체의 온도가 내려가게 된다. 그러다 포화 수증기압 곡선에 포함되어 수증기가 액화되어 김이 서리게 되는 것이다.

이를 제거하기 위해서 냉난방 장치를 사용할 때 더운 공기와 에어컨 바람 중에서 무엇이 더 효과적인지 생각해보면 에어컨 바람을 사용하는 것이 나을 것 같다. 에어컨 바람을 사용하면 우선 내부 온도가 낮아져 외부 공기와 온도 차이가 줄어들고 에어컨 주변 수증기가 응결되면서 자동차 내부 수증기의 부유량이 줄어들어 기체 상에 위치하게 되어 김 서림을 없앨 수 있을 것이다.

더운 공기를 사용해 자동차 내부 공기의 온도를 다시 높여서 김 서림 현상을 없애는 방법도 있겠지만 이 경우 외부 공기와 기온 차이가 여전히 존재하기 때문에 다시 유리창에 수증기의 온도가 내려가 김이 서릴 수 있고 자동차 내부 공기의 순환으로 인하여 내부 공기의 온도를 높이는 데에 시간이 들기 때문에 에어컨 바람을 활용하는 것이 더 효율적인 것이다.

6. 왼쪽 그림과 같이 한쪽 box에 갇혀있던 ideal gas 입자들은 칸막이를 제거할 경우 진공 영역으로 퍼져 나가 통합된 전체 box 내에서 균일하게 분포를 하게 된다. 각 gas 입자들은 칸막이가 제거된 순간 옆에 빈 공간이 있으며 그리로 퍼져 나가야 할 운명이라는 것을 미리 알고 있었을까? (퍼져 나가야 할 어떤 force 같은 것을 느끼게 되는 걸까?) 이 문제에 대한 견해를 밝히시오.



A. 칸막이를 제거하면 Gas가 존재할 수 있는 공간이 증가하게 되고 이를 통계학적인 열역학의 관점에서 바라보면 각각의 Gas particles가 존재할 수 있는 공간의 경우의 수가 증가하게 되고 이는 $S = k \log W$ 로 정의되는 통계학 측면에서의 엔트로피가 증가하게 되는 것을 의미한다. 일반적으로 생각해도 좁은 공간에서 넓은 공간으로 공간이 넓어지면 양자의 충돌 등이 줄어들므로 엔트로피가 증가할 것을 예측할 수 있다. 자연 현상을 엔트로피가 증가하는 방향으로 일어나고 따라서 칸막이를 제거하면 자발적으로 입자들이 빈공간으로 이동할 것이고 이때 엔트로피의 증가가 입자가 퍼져나가기 하는 force로 작용하는 것이라 생각한다.

7. "Microscopically reversible, macroscopically irreversible"이라는 표현이 전달하고자 하는 의미가 무엇일지 각자 이해한 대로 의미를 설명하십시오.

향수를 뿌렸을 때나 한쪽에 칸막이로 공기를 모아두고 다른 한쪽은 진공상태일 때 칸막이를 제거하면 기체 입자들은 날리퍼지거나 고르게 위치하게 된다. 이때 microscopically 하게 입자 하나하나의 움직임을 보면 여기저기 운동하게 되고 다시 처음위치로 돌아오기도 한다. 이런 관점에서 각각의 입자는 reversible하다고 볼 수 있다. 하지만 macroscopically 한 관점에서 이 현상들을 바라보면 모두 처음 상태로 자연스럽게 돌아갈 수 없는 irreversible하다고 볼 수 있다. 이처럼 macroscopically으로는 엔트로피가 증가하는 방향으로 반응이 진행되는 것으로 보이지만 microscopically으로는 입자들이 상호작용하며 처음으로 돌아가거나 평형을 이루고 있는 것으로 보인다. 그렇기에 microscopically reversible, macroscopically irreversible이라는 표현은 같은 현상이라도 관측하는 관점에 따라 reversible과 irreversible 여부가 다르게 관측될 수 있다는 것을 의미하고 이로서 엔트로피 변화를 설명할 수 있다는 걸 의미한다고 생각한다.