

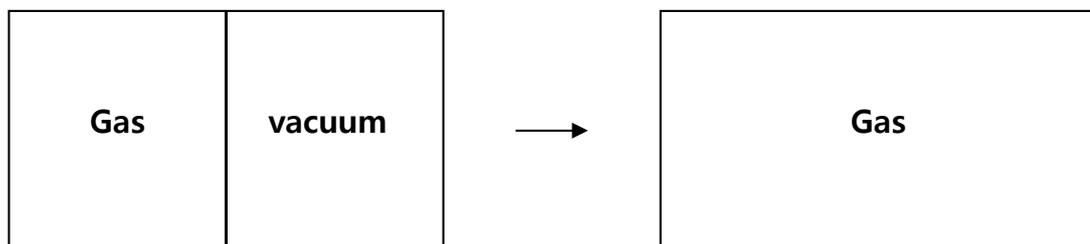
**AMSE205 Thermodynamics I**

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<sub>2</sub>O의 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.

1. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 2, problem #1

- 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  $1.5 R$ .

ideal gas 이므로 ... ↗ 등온과정

$$PV = nRT$$

$$(15 \text{ atm})(15 \text{ L}) = n(0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K})(300 \text{ K})$$

$$\Rightarrow n = \frac{(15 \text{ atm}) \cdot (15 \text{ L})}{(0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K})(300 \text{ K})} = 9.14 \text{ mol} \text{ 만큼의 기체가 존재한다.}$$

(i)의 과정에 따른 답안;

일정한 과정 전의 상태를  $T, P_0, V_0$  이후 상태를  $T, P_1, V_1$  이라 하자. ( $\therefore$  isothermal)

(a)  $P_0 V_0 = P_1 V_1$  이므로

$$V_1 = \frac{P_0}{P_1} V_0 = \frac{15 \text{ atm}}{10 \text{ atm}} \cdot 15 \text{ L} = \boxed{22.5 \text{ L}}$$

(b)  $w = \int P dV = \int_{V_0}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) = (9.14 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot (300 \text{ K}) \cdot \ln \left( \frac{22.5 \text{ L}}{15 \text{ L}} \right) = \boxed{9244 \text{ J}}$

(c)  $dU = \delta q - \delta w$

$$\Rightarrow dU = C_v dT = 0$$

$$\delta q = \delta w$$

$$\Rightarrow q = w = \boxed{9244 \text{ J}}$$

(d) constant  $dU = 0$  ( $\therefore dT = 0$ )

$$\therefore \Delta U = 0$$

(e)  $dH = C_p dT = 0$  ( $\therefore dT = 0$ )

$$\therefore \Delta H = 0$$

(ii)의 과정에 따른 답안; ( $\delta q = 0$ )

일정한 과정 이전의 상태를  $T_0, P_0, V_0$  이후 상태를  $T_1, P_1, V_1$  이라 하자.

(a)  $C_v = \frac{3}{2}R, C_p = \frac{5}{2}R, \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

$$\left( \frac{P_1}{P_0} \right) = \left( \frac{V_0}{V_1} \right)^{\frac{5}{3}}$$

$$\therefore \left( \frac{10 \text{ atm}}{15 \text{ atm}} \right) = \left( \frac{15 \text{ L}}{V_1} \right)^{\frac{5}{3}}$$

$$\Rightarrow V_1 = (15 \text{ L}) \cdot (1.5)^{\frac{3}{5}} = \boxed{19.13 \text{ L}}$$

(b)  $dU = \delta q - \delta w$ ,

$$\delta w = -dU$$

$$w = -\Delta U = -nC_v(T_1 - T_0)$$

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{(10 \text{ atm}) \cdot (19.13 \text{ L})}{(9.14 \text{ mol}) \cdot (0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K})} = 255 \text{ K}$$

$$\therefore w = - (9.14 \text{ mol}) \left( \frac{3}{2} \cdot 8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K} \right) (255 \text{ K} - 300 \text{ K}) = \boxed{5130 \text{ J}}$$

(c) adiabatic 이므로,  $q = 0$

(d)  $dU = \delta q - \delta w$

$$\therefore \Delta U = -w = \boxed{-5130 \text{ J}}$$

(e)  $dH = nC_p dT$

$$\Delta H = (9.14 \text{ mol}) (2.5 \cdot 8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}) (255 \text{ K} - 300 \text{ K}) = \boxed{-8549 \text{ J}}$$

2. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 2, problem #2

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.

a) constant pressure  $\Rightarrow dU = \delta q - \delta w$

$$\delta q = dU + \delta w = nC_v dT + PdV$$

$$\Rightarrow \delta q = nC_p dT \quad (T_0, V_0: \text{initial state} \mid T_1, V_1: \text{final state})$$

$$V_1 = 2V_0 \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_0}{T_0} \Rightarrow T_1 = 2T_0 = 546 \text{ K}, \quad V_1 = 2 \cdot \frac{nRT_0}{P} = 2 \cdot \frac{(0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot (273 \text{ K})}{(1 \text{ atm})} = 44.8 \text{ L}$$

$$\delta w = PdV \Rightarrow w = \int PdV = (1 \text{ atm}) (44.8 \text{ L} - 22.4 \text{ L}) = 22.4 \text{ atm}\cdot\text{L}$$

$$\hookrightarrow (22.4 \text{ atm}\cdot\text{L}) \times (101.325 \text{ J}/\text{atm}\cdot\text{L}) = \boxed{2270 \text{ J}} \quad w$$

$$q = nC_p \Delta T = (1 \text{ mol}) \cdot \frac{5}{2} \cdot (8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot (546 \text{ K} - 273 \text{ K}) = \boxed{5675 \text{ J}}$$

b) constant volume  $\Rightarrow \delta w = 0 \rightarrow \boxed{w = 0 \text{ J}}$

$$\therefore \delta q = dU = nC_v dT$$

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1} \quad (T_0, P_0: \text{initial state} \mid T_1, P_1: \text{final state}), \quad P_1 = 2P_0$$

$$\therefore T_1 = 2T_0 = 2 \cdot (273 \text{ K}) = 546 \text{ K}$$

$$\Rightarrow q = nC_v \Delta T = (1 \text{ mol}) \cdot \frac{3}{2} \cdot (8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot (546 \text{ K} - 273 \text{ K}) = \boxed{6809 \text{ J}}$$

c)  $\delta w = PdV$  ( $V_0, T_0: \text{initial state} \mid V_1, T_1: \text{final state}$ )

$$\therefore w = \int_{V_0}^{V_1} PdV = \int_{V_0}^{V_1} (6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667) dV, \quad V_0 = 44.8 \text{ L}, \quad V_1 = 22.4 \text{ L}$$

$$= 6.643 \times 10^{-4} \times \frac{1}{3} (V_1^3 - V_0^3) + 0.6667 (V_1 - V_0) = -32.36 \text{ atm}\cdot\text{L}$$

$$\Delta U = nC_v (T_1 - T_0) = (1 \text{ mol}) \cdot \frac{3}{2} \cdot (8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}) (273 \text{ K} - 546 \text{ K}) \approx -1021 \text{ J}$$

$$\hookrightarrow w = (-32.36 \text{ atm}\cdot\text{L}) \cdot (101.325 \text{ J}/\text{atm}\cdot\text{L})$$

$$\boxed{w = -3278 \text{ J}}$$

$$\boxed{q = \Delta U + w = -13492 \text{ J}}$$

3. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 3, problem #1

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

initial state  $\Rightarrow$  state 1  
final "  $\Rightarrow$  " 2

a)  $dS = \frac{\delta q}{T}$ ,  $\delta q = \delta w$  ( $\because$  isothermal)

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow \therefore V_2 = \frac{10 \text{ atm}}{5 \text{ atm}} \cdot V_1 = 2V_1$$

$$\therefore w = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{2V_1} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = (1 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \cdot (300 \text{ K}) \cdot \ln 2 = 1729 \text{ J}$$

$$\delta q = \delta w \rightarrow q = w$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{w}{T} = \frac{1729 \text{ J}}{300 \text{ K}} \approx \boxed{5.76 \text{ J/K}}$$

b) adiabatic  $\rightarrow q = 0 \rightarrow \therefore \Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \boxed{0 \text{ J/K}}$

c) constant volume  $\rightarrow q = q_v = nC_v \Delta T$

$$V_1 = V_2 \quad V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{(1 \text{ mol}) (0.082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}) (300 \text{ K})}{10 \text{ atm}} = 2.46 \text{ L}$$

$$\therefore T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{(5 \text{ atm}) (2.46 \text{ L})}{(1 \text{ mol}) (0.082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K})} = 150 \text{ K}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{q}{T} \cdot nC_v dT = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (1 \text{ mol}) \cdot \frac{3}{2} \cdot (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \cdot \ln \frac{1}{2} = \boxed{-8.65 \text{ J/K}}$$

4. Gaskell and Laughlin, 6th Edition, Chap. 3, problem #4

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

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

(i)  $dH = dU + \delta w$ ,  $C_p = C_v + R$ ,  $T_1 = 298\text{K}$ ,  $T_2 = 1273\text{K}$

$$\Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = \int_{298\text{K}}^{1273\text{K}} (1\text{mole}) (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^6 T^{-2} + 8.20 \times 10^8 T^{-3} \text{ J/mol}\cdot\text{K}) dT$$

$$\approx \boxed{42750 \text{ J}} \quad (42747.72 \dots \text{에서 유효숫자 4자리 반올림})$$

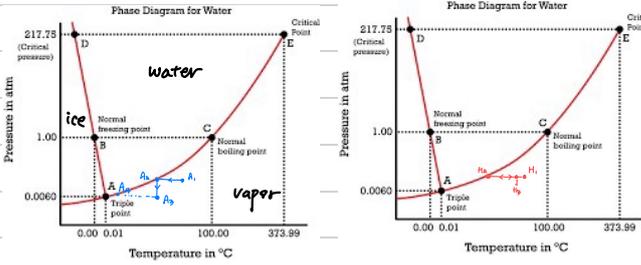
(ii)  $dS = \frac{\delta q}{T}$ ,  $\delta q = dH$

$$\Delta S = \int \frac{1}{T} dH = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} n C_p dT = \int_{298\text{K}}^{1273\text{K}} \frac{1}{T} \cdot (1\text{mole}) \cdot (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^6 T^{-2} + 8.20 \times 10^8 T^{-3} \text{ J/mol}\cdot\text{K}) dT$$

$$= \int_{298\text{K}}^{1273\text{K}} (50.79 T^{-1} + 1.97 \times 10^{-3} - 4.92 \times 10^6 T^{-3} + 8.20 \times 10^8 T^{-4}) dT \quad [\text{J/K}]$$

$$= \boxed{59.7 \text{ J/K}}$$

5. 늦가를 자동차를 운전하면 유리창에 김 서림이 문제가 된다. 자동차 유리창에 김이 서리는 이유를 H<sub>2</sub>O의 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.



<에어컨을 틀는 경우 수증기 상변화>

<더운 공기를 나쁘게 하는 경우 수증기 상변화>

김이 서리는 것은 유리창을 경계로 외부 차양 안과 밖의 온도 차 때문이다.

차양 내부 water의 상태를 A, H<sub>1</sub> 상태라고 하자. 늦가울의 경우

외부 온도가 더 낮기 때문에 차양 내부의 수증기가 A<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 상태가 되고,

이때의 수증기압과 외부온도의 포화 수증기압이 같아지며 김이 서린다.

만약 이 상황에서 에어컨을 틀게 된다면 에어컨 주변에서 수증기가 액화되며

차양 내부의 수증기압이 낮아진 A<sub>3</sub>의 상태가 된다. 이는 불포화 상태에

해당하기 때문에 김서림이 사라진다. 다시 포화상태가 되기 위해서는 온도가

많이 낮아진 A<sub>4</sub>의 상태가 되어야 하기때 효과적임 김서림 방지법이다.

이와 다르게 H<sub>2</sub>의 상태에서 더운 공기를 공급한다면 유리창의 온도가

증가하여 H<sub>3</sub>의 상태가 될 것이다. 이 상태 역시 불포화 상태이기

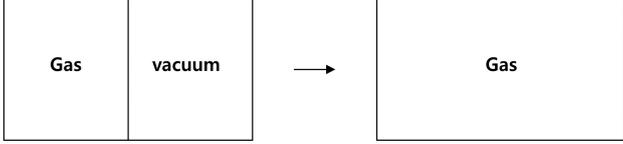
때문에 김서림이 없게된다. 하지만 차양 내부의 수증기압은 그대로이기 때문에

더운 공기의 공급원이 사라진다면 금세 창문에 김이 생는 것이다.

따라서 위의 내용들을 종합하며 판단할 때, 에어컨을 이용하는 것이

더 현명한 김서림 방지법이다.

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.



분리되어있는 상태의 기체 A와 B 모두 각 입자가 큰 kT의 E<sub>kin</sub>를 가진 채

운동한다. 이때 기체는 ideal gas이므로 서로 상호작용 비껴 버텨줄 제한된 입자 간

상호작용은 일어나지 않는다.

칸막이를 제거한다고 하더라도 개별 입자들은 모든 방향에 대하여 균등하게 이동할 것이기에

특정한 force를 느끼고 할 수 없을 것이다. 조금 더 구체적으로 말하자면, 만약 칸막이를

제거하는 시점에 force를 느꼈다면 입자가 칸막이가 제거되었던 사실을 즉시 인지했을 것이다.

하지만 입자는 충돌 때 어떠한 상호작용도 하지 않으며, 충돌 대상이 다른 입자인지 칸막이 인지도

구별할 수 없다. 따라서 이렇게 기체가 전체 공간으로 퍼지는 것은 equilibrium 상태에서의

경우의 수가 압도적으로 많아 equilibrium으로 가는 방향이 스자가 양수이기 때문일 뿐,

gas 입자는 force를 받지 않을 것이다.

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

6번과 같은 상황을 예시로 들기 설명할 수 있을 것이다. 칸막이 제거 이후 퍼져나간 기체

입자들은 여전히 모든 방향으로 균등하게 움직이기 때문에 일대일 칸막이 제거 전의 위치 복귀할 수

있으니 reversible하다. 기체 입자 하나에 관점을 두는 것은 미시적 관점이기 6번의 상황은 microscopically

reversible하다. 하지만 통계역학적인 관점에서 볼 때는 Bose-Einstein distribution에 의해 기체가 고루 퍼져 있는

상태의 경우의 수가 한쪽에만 기체가 존재하는 경우에 비해 기하급수적으로 크다. 따라서 칸막이 제거 후

기체가 고루 섞이는 것이 엔트로피가 증가하는 방향이며, 열역학 제 2 법칙에 의해 irreversible한 반응이다.

따라서 이 현상은 macroscopically irreversible하다.

"microscopically reversible, macroscopically irreversible"

이러한 반응도 개별 입자의 관점에서 생각한 뒤 그 결과를 종합했을 때 완벽하게

irreversible한 것은 아니다. 그러나 거시적인 통계학적 시선에서는 reverse reaction이

일어난 것이 확률적으로 희박하며, 실정 일리더더라도 다시 equilibrium으로 돌아오기에

고려하지 않으며, 이를 macroscopically irreversible하다고 하는 것이다.

위와 같이 "microscopically reversible, macroscopically irreversible"을 이해하였다.