1. # 2.1.

(i) reversible isothermal expansion to a pressure of 10atm

a. $n = \frac{PV}{RT} = \frac{15 \cdot 15}{0.08206 \cdot 300} = 9.14 \text{(mol)}$

$V_f = \frac{nRT}{P} = \frac{9.14 \cdot 0.08206 \cdot 300}{10} = 22.5 \text{ (L)}$

b. isothermal → $\Delta T = 0$, ∴ $\Delta U = nC_v\Delta T = q - w = 0 \Rightarrow q = w$

$w = \int_a^b P dV = nRT \ln \frac{V_b}{V_a} = (9.14) \cdot (8.3145) \cdot (300) \cdot \ln \frac{22.5}{15} = 9244 \text{(J)}$

c. $q = w = 9244$ (J), entering the system

d. $\Delta U = nC_v\Delta T = 0$ (J)

e. $\Delta H = nC_p\Delta T = 0$ (J)

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

a. adiabatic → PV^{γ} = 일정

$15 \cdot (15)^{5/3} = 10 \cdot (V_f)^{5/3}$ ∴ $V_f = \left(\frac{15}{10}\right)^{3/5} \cdot 15 = 19.13 \text{(L)}$

b. $\Delta U = q - W = nC_v\Delta T$, $q = 0$ (∵ adiabatic)

$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \Rightarrow \frac{15 \cdot 15}{300} = \frac{10 \cdot 19.13}{T_f}$ ∴ $T_f = 255$ (K)

$-W = nC_v\Delta T = 9.14 \cdot (\frac{3}{2} \cdot 8.3145) \cdot (255 - 300) = -5130 \text{(J)}$

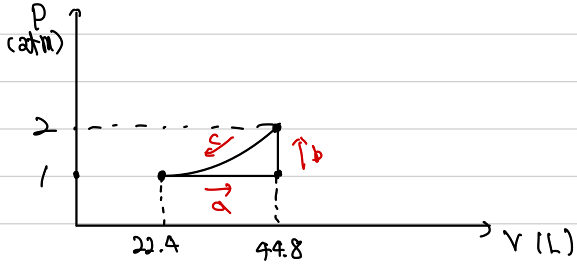
∴ $W = 5130$ (J)

c. $q = 0$ (∵ adiabatic)

d. $\Delta U = -W = -5130$ (J)

e. $\Delta H = nC_p\Delta T = 9.14 \cdot (\frac{5}{2} \cdot 8.3145) \cdot (255 - 300) = -8549 \text{(J)}$

2. # 2.2.



a. $\Delta P = 0 \Rightarrow \Delta T = \dfrac{1 \cdot 44.8}{1 \cdot 0.08206} - \dfrac{1 \cdot 22.4}{1 \cdot 0.08206} = 546 - 273 = 273\ (K)$

$W = P_{ext} \cdot \Delta V = 101.325 \cdot 22.4 = 2270\ (J)$

$q = \Delta U + W = nC_v \Delta T + 2270 = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.3145 \cdot 273 + 2270 = 5675\ (J)$

b. $\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta T = \dfrac{2 \cdot 44.8}{1 \cdot 0.08206} - \dfrac{1 \cdot 44.8}{1 \cdot 0.08206} = 1092 - 546 = 546\ (K)$

$W = P_{ext} \cdot \Delta V = 0\ (J)$

$\Delta U = q = nC_v \Delta T = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.3145 \cdot 546 = 6810\ (J)$

c. $W = \int P dV = \int_{44.8}^{22.4} (6.643 \cdot 10^{-4} \cdot V^2 + 0.6667) dV = \left[\frac{1}{3} \cdot 6.643 \cdot 10^{-4} \cdot V^3 + 0.6667 V\right]_{44.8}^{22.4}$

$= -32.36\ (atm \cdot L)$

$= -3278\ (J) \quad (\because \times 101.325)$

$\Delta U = nC_v \Delta T = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.3145 \cdot (273 - 1092) = -10214\ (J)$

$\therefore q = \Delta U + W = -13492\ (J)$

$\Rightarrow W_{total} = 2270 + 0 - 3278 = -1008\ (J)$

$q_{total} = 5675 + 6810 - 13492 = -1007\ (J)$

$\Delta U_{total} = q_{total} - W_{total} = 1\ (J)$ (계산상 오차, 오차범위 내)

$\Rightarrow \Delta U$ 보존

3. # 3.1.

a. $\Delta S = \frac{\Delta q}{T}$, $T = 300K$

$\Delta U = nC_v\Delta T = 0\,(J)$, $V_i = \frac{nRT}{P_i} = \frac{1\cdot 0.08206\cdot 300}{10} = 2.46\,(L)$, $V_f = \frac{nRT}{P_f} = \frac{1\cdot 0.08206\cdot 300}{5} = 4.92\,(L)$

$W = \int P dV = nRT \ln\frac{V_f}{V_i} = 1\cdot 8.3145\cdot 300\cdot \ln\frac{4.92}{2.46} = 1729\,(J)$

$q = \Delta U + W = 1729\,(J)$

$\therefore \Delta S = \frac{\Delta q}{T} = \frac{1729}{300} = 5.76\,(J/K)$

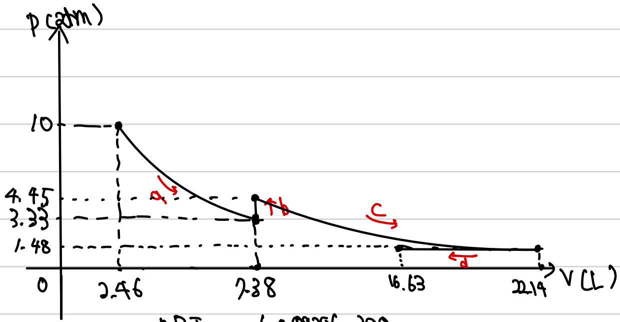
b. $q = 0$, $\Delta S = \frac{dq}{T} = 0\,(J/K)$

c. $\Delta V = 0$, $W = P_{ext}\Delta V = 0\,(J)$, $T_i = 300\,(K)$, $V_i = 2.46\,(L)$, $T_f = \frac{P_f\cdot V_i}{nR} = \frac{5\cdot 2.46}{1\cdot 0.08206} = 150\,(K)$

$\Delta U = q = nC_v\Delta T = n\cdot C_v\cdot (T_f - T_i) = 1\cdot \frac{3}{2}\cdot 8.3145\cdot (150-300) = -1871\,(J)$

$\Delta S = \frac{dq}{T} = n\cdot C_v\cdot \frac{dT}{T} = n\cdot C_v\cdot \ln\frac{T_f}{T_i} = 1\cdot\frac{3}{2}\cdot 8.3145\cdot \ln\frac{150}{300} = -8.64\,(J/K)$

4. #3.2.



a. $V_i = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 0.08206 \cdot 300}{10} = 2.46(L)$, $V_f = 3V_i = 7.38(L)$

$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = nC_v\Delta T = 0(J)$, $\Delta H = nC_p\Delta T = 0(J)$

$W = P_{ext}\Delta V = 0(J)$ ($\because$ free expansion)

$q = \Delta U + W = 0(J)$

$\Delta S = \frac{dq}{T} = \frac{dW}{T} = \frac{PdV}{T} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 1 \cdot 8.3145 \cdot \ln\frac{7.38}{2.46} = 9.13(J/K)$

b. $P_f = \frac{nRT}{V_i} = \frac{1 \cdot 0.08206 \cdot 400}{7.38} = 4.45(atm)$

$W = P_{ext}\Delta V = 0(J)$

$\Delta U = nC_v\Delta T = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.3145 \cdot (400-300) = 1247(J)$

$\Delta H = nC_p\Delta T = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.3145 \cdot (400-300) = 2079(J)$

$q = \Delta U + W = 1247(J)$

$\Delta S = \frac{dq}{T} = \frac{\Delta U}{T} = nC_v \cdot \frac{dT}{T} = nC_v \cdot \ln\frac{T_f}{T_i} = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.3145 \cdot \ln\frac{400}{300} = 3.59(J/K)$

c. $V_f = 3V_i = 3 \cdot 7.38 = 22.14(L)$ $P_f = \frac{1 \cdot 0.08206 \cdot 400}{22.14} = 1.48(atm)$

$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta H = nC_p\Delta T = 0(J)$, $\Delta U = nC_v\Delta T = 0(J)$

$q = W = \int PdV = \int\frac{nRT}{V}dV = nRT\ln\frac{V_f}{V_i} = 1 \cdot 8.3145 \cdot 400 \cdot \ln\frac{22.14}{7.38} = 3654(J)$

$\Delta S = \frac{dq}{T} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 1 \cdot 8.3145 \cdot \ln\frac{22.14}{7.38} = 9.13(J/K)$

d. $V_f = \frac{nRT_f}{P_i} = \frac{1 \cdot 0.08206 \cdot 300}{1.48} = 16.63(L)$

$\Delta U = nC_v\Delta T = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.3145 \cdot (300-400) = -1247(J)$

$\Delta H = nC_p\Delta T = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.3145 \cdot (300-400) = -2079(J)$

$W = P_{ext}\Delta V = 1.48 \cdot (16.63-22.14) = -8.15(atm \cdot L) = -826(J)$

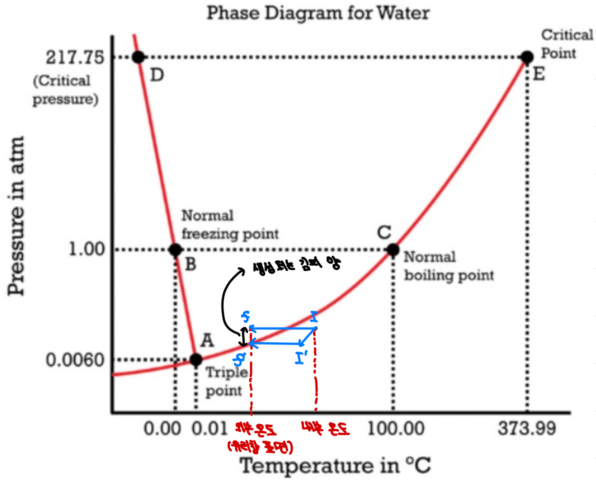
$q = \Delta U + W = -1247 - 826 = -2073(J)$ (=ΔH; 사실 동일해야 - 계산 유효숫자 차이)

$\Delta S = \frac{dq}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \int\frac{nC_pdT}{T} = nC_p\ln\frac{T_f}{T_i} = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.3145 \cdot \ln\frac{300}{400} = -5.98(J/K)$

$\therefore \Delta U_{total} = 0 + 1247 + 0 - 1247 = 0(J)$, $\Delta H_{total} = 0 + 2079 + 0 - 2079 = 0(J)$

$q_{total} = 0 + 1247 + 3654 - 2073 = 2828(J)$, $W_{total} = 0 + 0 + 3654 - 826 = 2828(J)$, $\Delta S_{total} = 9.13 + 3.59 + 9.13 - 5.98 = 15.87(J/K)$

5.



늦가을 자동차 내부의 온도는 20도 내외, 자동차 외부의 온도는 10도 내외로 내부가 더 높다. 자동차 내부의 수증기를 포함한 공기가 비교적 온도가 낮은 유리창과 닿으면 liquid-vapor line을 넘어 liquid 상태의 물방울로 응결되게 된다. 이때 자동차 외부와 내부의 온도 차이와 공기 중 포함된 수증기의 양에 따라 유리창에 김이 서리는 현상의 유무가 결정된다. 김서림이 일어났을 때 창 쪽으로 더운 공기를 내보낸다면 자동차 내부와 외부의 온도 차이는 더 커지게 되고, 자동차 내부의 수증기압은 변화 없어 유리창에 물방울이 응결되는 것을 막지 못한다. 창 쪽으로 내부 온도보다 낮은 차가운 에어컨 바람을 내보낸다면, 실내 온도가 낮아지면서 자동차 내부의 수증기압이 낮아져 (에어컨의 제습 효과) 외부 온도와 동일한 자동차 유리창과 접촉했을 때 (I → I' → f') 김이 거의 생성되지 않는 것이다.

6.

gas 입자들이 진공으로 퍼져나가는 것은 자유 팽창에 해당된다. 즉, $W = P_{ext}\cdot\Delta V = 0$ 으로, 어떤 일도 필요하지 않다는 것이다. 이번에는 gas 입자 각각의 분포에 대해서 생각해보자.
gas 입자가 N개 존재한다고 하자. 칸막이를 제거하기 전에는 모든 N개의 입자가 gas 영역에 들어있었지만, 칸막이를 제거한 후에는 2^N가지 가짓수가 존재한다. 이 중에서 원래 gas 영역인 인 구간에 $\frac{N}{2}$개, vacuum 영역인 구간에 $\frac{N}{2}$개가 존재하는 가짓수는 ${}_NC_{\frac{N}{2}}\cdot{}_{\frac{N}{2}}C_{\frac{N}{2}} = {}_NC_{\frac{N}{2}}$ 가지이다.

$${}_NC_{\frac{N}{2}} = \frac{N!}{\frac{N}{2}!\cdot\frac{N}{2}!} \qquad \ln({}_NC_{\frac{N}{2}}) = \ln(N!) - 2\ln(\tfrac{N}{2}!)$$
$$\approx N\ln N - N - 2\left\{(\tfrac{N}{2})\ln(\tfrac{N}{2}) - \tfrac{N}{2}\right\} \quad (N \gg 0)$$
$$= N\ln N - N - N\ln(\tfrac{N}{2}) + N$$
$$= N\ln N - N\ln(\tfrac{N}{2}) = N\ln N - N(\ln N - \ln 2) = N\ln 2$$

이때 확률은 $\frac{{}_NC_{\frac{N}{2}}}{2^N}$ 인데, $\ln({}_NC_{\frac{N}{2}}) \approx N\ln 2$, $\ln(2^N) = N\ln 2$ 이므로 확률이 거의 '1' 임을 알 수 있다. 따라서 gas 입자들은 box 내에서 균일하게 분포한다고 생각할 수 있다.
이때, 본래 vacuum 영역과 분리된 gas 영역에서 gas 입자들이 분포할 수 있는 가짓수를 '1' 이라고 했지만, 만약 N개의 gas 입자가 gas 영역을 반으로 나눈 gas1 영역, gas2 영역에 각각 분포할 가짓수를 고려해보면 위와 같이 칸막이가 제거된 상황과 같게 된다. 즉, gas 입자들은 이미 처음부터 빈 공간으로 퍼져나가 있었던 상태였던 것이다. 이런 균일한 입자의 driving force는 분포 확률이 최대인 분포를 갖는 the entropy 이고, gas 입자들도 이미 이 확률적인 운명을 알고 있었던 것이다.

7.

macroscopic 하게 관측했을 때 이처 정적인 상태에서 아무런 변화가 없어 보이는 것이라도 microscopic한 관점에서 본다면 평균적으로 균등한 상태에서 끝없이 변화가 일어나고 있다는 사실을 전달하고자 하는 것이다. 그 예시로 $A \rightleftarrows B$ 와 같은 화학 평형이 있다. macroscopic 한 관점에서 본다면 충분한 시간이 지났을 때 반응물 A와 생성물 B의 비율이 유지되면서 정적 상태를 유지하고 더 이상 반응이 일어나는 것으로 보이지 않지만, microscopic한 관점에서는 $A \rightarrow B$의 정반응과 $B \rightarrow A$의 역반응이 같은 양만큼 일어나는 '동적 평형 상태'를 유지하고 있다. 즉, 미시적 관점에서는 가역적인 반응이고 실제로도 그렇지만 거시적 관점에서는 정적인 비가역적인 반응으로 보일 수 있다는 것이다.