

1. Gaskell and Laughlin, 6th edition, Chapter 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 $1.5 R$.

Sol) Monatomic, $T_1 = 300K$, $V_1 = 15L$, $P_1 = 15 \text{ atm}$, $C_v = \frac{3}{2}R$ (initial value들을 1이라고 가정)

i) Reversible isothermal expansion with $P_2 = 10 \text{ atm}$.

a) Since it is isothermal, temperature does not change $\Rightarrow PV = nRT$ 에서 nRT 은 일정 $\Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$ 성립.

Thus, $15 \text{ atm} \times 15L = 10 \text{ atm} \times V_2$

$$V_2 = \frac{15 \text{ atm} \times 15L}{10 \text{ atm}} = \frac{3}{2} \times 15L = 22.5L$$

b) Since $W = \int_{V_1}^{V_2} P dv$, using $PV = nRT$, we get

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{15 \text{ atm} \times 15L}{0.0820 (\text{atm} \cdot L / \text{mol} \cdot K) \times 300K} \approx 9.14 \text{ mol} \quad (3 \text{ significant figures})$$

$$\text{Thus, } W = 9.14 \text{ mol} \times 0.0820 (\text{atm} \cdot L / \text{mol} \cdot K) \times 300K \times \ln\left(\frac{22.5L}{15L}\right)$$

$$\approx 9.12 \text{ atm} \cdot L = 9.12 \text{ atm} \cdot L \times 101.325 \text{ J} / \text{atm} \cdot L \approx 9240 \text{ J} \quad (3 \text{ significant figures})$$

c) Isothermal인 상황에서는 $\Delta U = 0$ 인데, $\Delta U = q - w$ 임으로 $q - w = 0 \Rightarrow q = w$ 이 된다.

$$q = w = 9240 \text{ J}$$

d) 위에서 언급하였듯이, isothermal일때는 $\Delta T = 0$ 이고, $nC_v T = 0$ 임으로 $\Delta U = 0 \text{ J}$.

e) $\Delta H = nC_p \Delta T$ 인데, isothermal 일때는 $\Delta T = 0$ 이기에,

$$\Delta H = 0 \text{ J}$$

ii) Reversible adiabatic expansion with $P_2 = 10 \text{ atm}$.

$$a) P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$C_p = \frac{3}{2}R + 1R = 2.5R \quad C_v = \frac{3}{2}R$$

$$\text{Thus, } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{2.5R}{1.5R} = \frac{5}{3}$$

$$\text{Using this, } 15 \text{ atm} \times 15L^{\frac{5}{3}} = 10 \text{ atm} \times V_2^{\frac{5}{3}}$$

$$V_2 = \sqrt[3]{\frac{15 \text{ atm} \times 15L^{\frac{5}{3}}}{10 \text{ atm}}} \approx 19.1L$$

ii) 문제는 뒤에 계속 있습니다!

b) Since it is adiabatic, $Q=0 \rightarrow \Delta U = \overset{0}{q} - w \rightarrow \Delta U = -w$

$$W = -\Delta U = -nC_v \Delta T$$

$$= -9.14 \text{ mol} \times \overset{\text{ii)번 결과}}{\frac{3}{2}R} \times (T_2 - T_1)$$

$$\text{To find } T_2, T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{10 \text{ atm} \times 19.1 \text{ L}}{9.14 \text{ mol} \times 0.0820 \text{ (atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K)}} \approx 255 \text{ K. (Three significant figures)}$$

$$\text{Using this, } W = -9.14 \text{ mol} \times \frac{3}{2}R \times (255 \text{ K} - 300 \text{ K})$$

$$\approx 50.6 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$= 50.6 \text{ atm} \cdot \text{L} \times 101.325 \text{ J/atm} \cdot \text{L}$$

$$\approx \boxed{5130 \text{ J}} \quad (3 \text{ significant figures})$$

c) Adiabatic 일 때는 단열과정임으로, $Q=0 \text{ J}$

d) ii)번에서 봤다시피 $\Delta U = -W$ 이기에, ii)번의 답을 참고하여

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

e) $\Delta H = nC_p \Delta T$ (ii)번 결과)

$$= 9.14 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 0.0820 \text{ (atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K)} \times (255 - 300 \text{ K})$$

$$= -84.3 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

101.325 J (

$$\approx \boxed{-8543 \text{ J}}$$

2. Gaskell and Laughlin, 6th edition, Chapter 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.

Sol) Monatomic, $T_1 = 273 \text{ K}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 22.4 \text{ L}$ (ideal gas at 273 K , 1 atm)

a)

↓ constant ↓ doubled.
 $P_2 = 1 \text{ atm}$ $V_2 = 44.8 \text{ L}$

먼저 T_2 를 구하자면 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ 이기에 T_2 또는 T_1 의 2배여야 함으로 $T_2 = 546 \text{ K}$ 이다 ($Q = \Delta U + W$)

W를 구하자면, $W = P \Delta V = 1 \text{ atm} \times (44.8 \text{ L} - 22.4 \text{ L}) \times 101.325 \text{ J/atm} \cdot \text{L} \approx 2270 \text{ J}$

Q를 구하기 위해선 ΔU 를 찾아야 하는데 ($Q = \Delta U + W$),

$$\Delta U = n C_V \Delta T = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \times (546 \text{ K} - 273 \text{ K}) \approx 3405 \text{ J}$$

$$\text{Thus, } Q = W + \Delta U = 2270 \text{ J} + 3405 \text{ J} = 5675 \text{ J}$$

b) Initial 조건: $T_1 = 546 \text{ K}$, $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 44.8 \text{ L}$ 인 상황.

↓ doubled ↓ constant

$P_2 = 2 \text{ atm}$ $V_2 = 44.8 \text{ L}$

먼저 T_2 를 구하자면 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ 이기에 T_2 또는 T_1 의 2배여야 함으로 $T_2 = 1092 \text{ K}$ 이다 ($Q = \Delta U + W$)

W는 $\int P dV$ 를 통해서 구할 수 있는데, ΔV 가 0이기 때문에 W 또한 0J. ($\ln 1 = 0$ 이기 때문에, from $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$)

Q는 $\Delta U + W$ 이기 때문에,

$$\Delta U = n C_V \Delta T = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)} \times (1092 \text{ K} - 546 \text{ K}) = 6809 \text{ J}$$

c) Initial 조건: $T_1 = 1092 \text{ K}$, $P_1 = 2 \text{ atm}$, $V_1 = 44.8 \text{ L}$ 인 상황.

↓

$T_2 = 273 \text{ K}$ $P_2 = 1 \text{ atm}$ $V_2 = 22.4 \text{ L}$

$$\begin{aligned} \text{To find } W, \quad W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{44.8}^{22.4} 6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667 dV \\ &= \left[\frac{1}{3} \times 6.643 \times 10^{-4} V^3 + 0.6667 V \right]_{44.8}^{22.4} \\ &\approx -32.36 \text{ atm} \cdot \text{L} \\ &= -32.36 \text{ atm} \cdot \text{L} \times 101.325 \text{ J/atm} \cdot \text{L} \\ &\approx -3278 \text{ J} \end{aligned}$$

뒷장에 계속.

To find Q, we have to find ΔU .

$$\Delta U = nC_V R \Delta T$$

$$= 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ (J/mol}\cdot\text{K)} \times (213\text{K} - 1092\text{K}) \approx -10214 \text{ (J)}$$

$$\text{Thus, } Q = W + \Delta U = -3278 \text{ J} - 10214 \text{ J} = -13492 \text{ J}$$

$$\text{Total } W = 2270\text{J} + 0 - 3278\text{J} = -1008\text{J}$$

$$\text{Total } Q = 5675\text{J} + 6809\text{J} - 13492\text{J} = -1008\text{J}$$

3. Gaskell and Laughlin, 6th edition, Chapter 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

Sol) Initial $P_1 = 10 \text{ atm}$ $T_1 = 300 \text{ K}$, $n = 1 \text{ mole}$,

a) Initial volume를 찾기 위해서, $PV = nRT$ 를 사용하면,

$$10 \text{ atm} \times V_1 = 1 \times 0.0820 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mole} \cdot \text{K} \times 300 \text{ K}$$

$$V_1 = 2.46 \text{ L}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}, P_2 = 5 \text{ atm} \text{ 이기때 } V_2 = 2 \times 2.46 = 4.92 \text{ L} \left(\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ 이기때} \right)$$

Since it is isothermal, $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$ ($Q = W + \Delta U$ 이기때)

$$\begin{aligned} W &= \int P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \int_{2.46}^{4.92} \frac{nRT}{V} dV \\ &= [nRT \ln V]_{2.46}^{4.92} \\ &= 1728 \text{ J} \end{aligned}$$

Since $\Delta S = \frac{Q}{T}$, it is also equal to $\frac{W}{T}$.

$$\text{Thus, } \Delta S = \frac{1728 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 5.76 \text{ J/K}$$

b) Adiabatic은 단열과정 $\rightarrow Q = 0$

$$\text{Since } \Delta S = \frac{Q}{T} = 0 \text{ J/K}$$

c) $V_2 = 2.46 \text{ L}$ $P_2 = 5 \text{ atm}$. $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ $T_2 = 300 \times \frac{1}{2} = 150 \text{ K}$

Since Volume이 일정하면 $W = 0$ 일므로 ($\ln 1$ 은 0 일므로)

$$Q = \Delta U + W \rightarrow Q = \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\frac{\Delta U}{T} = \frac{dQ}{T} = dS = \frac{3}{2} n R \frac{1}{T} dT$$

$$\Delta S = \int dS = \frac{3}{2} n R \int_{300}^{150} \frac{1}{T} dT$$

$$= \frac{3}{2} \times 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \times \ln \frac{1}{2}$$

$$= -8.65 \text{ J/K}$$

4. Gaskell and Laughlin, 6th edition, Chapter 3, Problem #4.

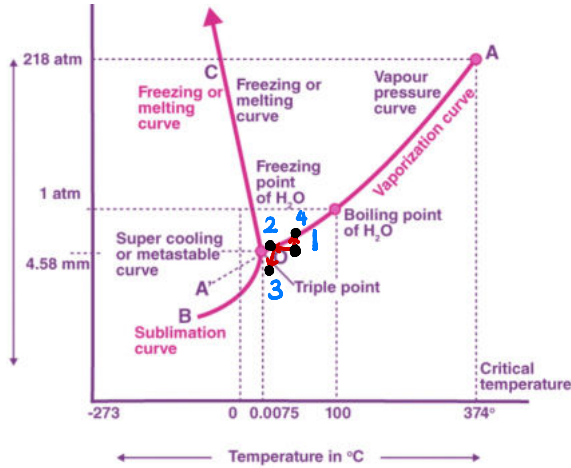
3.4 Calculate the change in the enthalpy and the change in entropy when 1 mole of SiC is heated from 25°C to 1000°C. The constant-pressure molar heat capacity of SiC varies with temperature as

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

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int dH \\ &= \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT \\ &= \int_{298.15}^{1273.15} 1 \text{ mol} \times (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^6 T^{-2} + 8.20 \times 10^8 T^{-3}) dT \\ &\approx 42751 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{dQ}{T} \\ &= \int \frac{n c_p}{T} dT \\ &= \int_{298.15}^{1273.15} 1 \text{ mol} \times (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^6 T^{-2} + 8.20 \times 10^8 T^{-3}) \frac{1}{T} dT \\ &= \int_{298.15}^{1273.15} 1 \text{ mol} \times (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} - 4.92 \times 10^6 T^{-3} + 8.20 \times 10^8 T^{-4}) dT \\ &\approx 59.7 \text{ J/K} \end{aligned}$$

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.

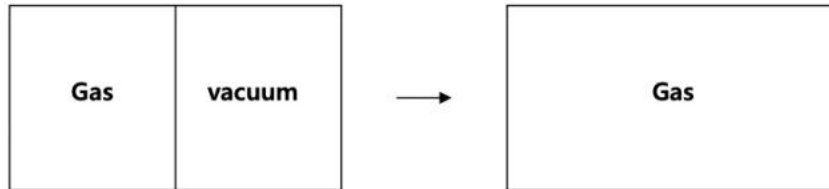


문제를 풀기 전, y축은 pressure를 나타내는 축인 것을 알 수 있는데, 이는 대기압을 의미하는 것이 아닌 partial pressure, 분압을 의미한다. 늦가을에 유리창을 보면 김서림이 많이 일어나는 것을 알 수 있는데, 이는 기본적으로 공기 중에서 기체로 존재하던 H_2O 분자가 액체로 변형하였기 때문에 나타나는 현상이다. 늦가을에 자주 볼 수 있는 이유는 자동차 내부의 온도가 일반적으로 외부보다 높기 때문이다. 따뜻한 내부의 공기가 유리를 통해 온도가 내려가게 된다면, H_2O 의 pT 그래프에서 ①점이 ②점으로 이동하는 효과로 나타낼 수 있을 것이다.

그치만 이는 질문 a) (임의로 정함)을 완벽하게 설명하지 못한다. 늦가을 자동차를 "운전할 때" 갑작스럽게 나타나는 김서림은 어떠한 이유일까? 사람이 안에 있으면 내부 온도가 오히려 더 높아지기 때문에 (체온으로 인해) 더 따뜻한 내부의 공기가 차가워지기엔 더욱 어려울 것이다. 이 해답은 위에 설명한 분압에서 알 수 있는데, 사람 몸에서 나오는 수증기 (입김, 땀 한방울 등)이 공기 중에 수증기의 양을 높혀 분압을 증가시킨다. 이는 내부 온도가 바뀌지 않더라도, ①점이 ④점으로 이동하는 것과 같이 빠르게 김이 서릴 수 있게 한다.

b) 질문의 답으로서, 에어컨 바람이 내기 하는 것이 더욱 현명하다고 할 수 있다. 우선 에어컨이 안을 시원하게 만들어 vapor 상으로 내려갈 수 있게 도와줄 것이며, 창문보다 더 차가운 에어컨 날이 수증기가 만나 응결될 것이다. 이렇게 하면 김서림을 줄이고, 내부의 물 분압을 내려 기체 상에 안정이 위치하게 할 것이다. 또, 에어컨 바람을 이용하여 제습효과를 산출한다면 분압이 주는 역할을 할 수 있을 것이다. (양청 강한 바람을 쐬고 창문을 열면 내부의 수증기가 빠르게 밖으로 나가는 효과가 있을 수 있으나 습도가 높은 날이라면 비효율적일 수 있는 방법이다.)

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.



Sol) 칸막이를 제거할 경우 진공 영역으로 퍼져 나가 통합되는 이유 중 하나는 확률적 운동, Brownian Motion 때문이라고 생각한다. 이상 기체 입자의 움직임은 확률적이며, 어떠한 방향으로 퍼져 나가는지 모르기 때문에 관성의 법칙에 따라 벽에 부딪히거나, 입자끼리 서로 부딪혀 나가면서 자리를 잡는 것이라고 생각한다. 이는 마치 한 방에 학생이 20명이 있을 때 모든 사람들이 지속적으로 움직인다면 추후에는 서로 충돌이 줄어드는 넓은 간격으로 서 있는 것과 같은 상황이라고 생각한다. 그러나, 이는 입자가 지성이 있다는 것을 의미하지 않는다. 열역학적인 분석을 하자면, 기체 분자의 확률 또는 경우의 수는 결국 엔트로피를 의미한다. 볼츠만의 엔트로피 식은 기체 분자 거동에서 일어날 수 있는 경우의 수가 로그 값으로 정의할 수 있다고 하였는데, 이러한 미시적 분자 거동 이론들은 기체 분자의 확산과 혼합을 설명하는 방안이 될 수 있다고 생각한다. (볼츠만의 엔트로피 식은 7번 문제에서 더욱 설명할 예정입니다)

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

Sol) "Microscopically reversible, macroscopically irreversible"이라는 것은 = 운동에 대한 고전적 또는 양자적인 (작은 사이즈이기 때문에 "micro"로 표현) 설명은 가역적이거나 Thermodynamics에서 Equilibrium에 관하여 접할 때는 비가역적이라는 것을 의미하는 문장이다.

Macroscopic한 열역학적 해석에서는 어떠한 한 환경을 일부 적은 양의 거대한 변수들로 정의할 수 있지만, microscopic(미세한) 해석으로는 시스템 내의 모든 입자의 속도와 위치를 포함한 매우 많은 양의 변수들과 자유도로 해석할 수 있다.

이러한 관점이 나온 것은 1872년에 Ludwig Boltzmann 제시한 H-theorem에서 시작되었는데, 이 정리는 두 입자 간의 탄성 충돌에서는 충돌 각도와 입자들의 상대 속도에 따라 입자들 사이에 전달되는 에너지가 다르다는 것을 설명하였다.

기본적으로 열역학 제 2법칙은 엔트로피를 비가역성의 척도로 삼았다. 그러나 볼츠만의 방정식은 해를 구할 수는 없지만 열역학 제2법칙의 역학적인 해석을 가능하게 하였고, 기체 분자들의 통계적 속도 분포를 활용하여 수학적 함수 H를 만들고, 기체 분자가 충돌하는 과정속에서 변화하는 H 값이 시간에 따라 감소한다는 것을 증명하는 것은 이 과정이 가역적일 수 있다는 것을 알려주는 계기가 되었다.

Quantum mechanics 관점으로 바라본다면 reversible하다고 할 수 있지만, law of thermodynamics에 따르면 변화하는 정보는 사라지기 때문에 irreversible하다고 설명한다. 이처럼 쿼텀 단위, microscopic하게 본다면 가역적이더라도, 전체의 틀에서 바라본다면 비가역적이라는 것을 설명하는 문장이라고 생각한다.