

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 $1.5 R$.

(i) 경로

a. n보존, 등온이므로 보일 법칙 적용.

$$P_i V_i = P_f V_f \quad V_f = V_i \times \frac{P_i}{P_f} = 15L \times \frac{15\text{atm}}{10\text{atm}} = 22.5L$$

$$b. W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} \\ = 15\text{atm} \cdot 15L \cdot \ln \frac{22.5L}{15L} = 91.23 \text{ atm} \cdot L = 9.244 \text{ kJ}$$

$$c. \Delta U = nC_v \Delta T \text{ 인데 등온이므로 } \Delta U = 0$$

$$\text{열역학 제 1 법칙 } \Delta U = q - W = 0 \quad \therefore q = W = 9.244 \text{ kJ}$$

$$d. \Delta U = nC_v \Delta T = 0 \quad (\because \text{isothermal})$$

$$e. \Delta H = nC_p \Delta T = 0 \quad (\because \text{isothermal})$$

(ii) 경로

$$a. \text{단열과정이므로 } PV^\gamma \text{는 보존. } C_v = 1.5R, C_p = 1.5R + R = 2.5R \text{ 이므로 } \gamma = \frac{5}{3} \\ 15\text{atm} \times (15L)^{\frac{5}{3}} = 10\text{atm} \times (V_f)^{\frac{5}{3}} \quad V_f = 19.13L$$

$$b. \text{단열과정이므로 } q = 0, \text{ 열역학 제 1 법칙 } \Delta U = q - W \quad \therefore \Delta U = -W$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{15 \times 15}{0.08206 \cdot 300} = 9.14 \text{ mol}, T_f = \frac{P_f V_f}{nR} = \frac{10 \times 19.13}{9.14 \times 0.08206} = 255K$$

$$W = -\Delta U = -nC_v \Delta T = -\frac{3}{2} nR \Delta T = -\frac{3}{2} \times 9.14 \times 0.08206 \times (255 - 300) = 50.6 \text{ atm} \cdot L = 5.123 \text{ kJ}$$

$$c. q = 0 \quad (\because \text{adiabatic})$$

$$d. \Delta U = nC_v \Delta T = -W = -5.123 \text{ kJ}$$

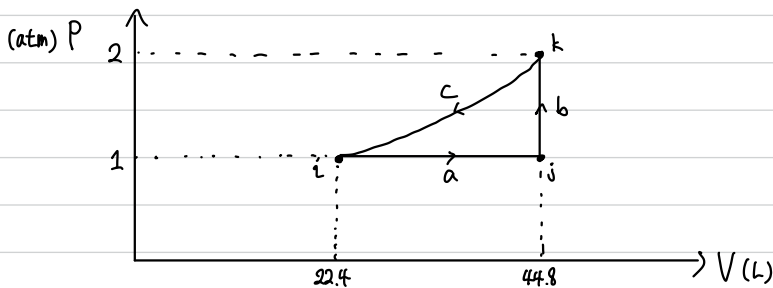
$$e. \Delta H = nC_p \Delta T = 9.14 \times \frac{5}{2} \times 0.08206 \times (255 - 300) = -84.38 \text{ atm} \cdot L = -8.549.6 \text{ J}$$

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.

initial state : $P_i = 1 \text{ atm}$, $T_i = 273 \text{ K}$, $n = 1 \text{ mol}$, $V_i = \frac{nRT_i}{P_i} = \frac{1 \times 0.08206 \times 273}{1} = 22.4 \text{ L}$



1) a process (등압과정)

$$V_i = 22.4 \text{ L}, V_j = 2V_i = 44.8 \text{ L}, P_i = P_j = 1 \text{ atm}, T_i = 273 \text{ K}, T_j = T_i \frac{P_j V_j}{P_i V_i} = 546 \text{ K}$$

$$W = P \Delta V = 1 \text{ atm} \cdot (44.8 \text{ L} - 22.4 \text{ L}) = 22.4 \text{ atm} \cdot \text{L} = 2269.7 \text{ J} \quad (\because 1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 101.325 \text{ J})$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = \frac{3}{2} nR \Delta T \quad (\because \text{monatomic ideal gas})$$

$$= \frac{3}{2} \times 1 \times 0.08206 \times (546 - 273) = 33.6 \text{ atm} \cdot \text{L} = 3404.9 \text{ J}$$

$$q = w + \Delta U = 2269.7 \text{ J} + 3404.9 \text{ J} = 5674.6 \text{ J}$$

$$\therefore w = 2269.7 \text{ J}, q = 5674.6 \text{ J}$$

2) b process (등적과정)

$$V_i = V_k = 44.8 \text{ L}, P_i = 1 \text{ atm}, P_k = 2P_i = 2 \text{ atm}, T_k = T_i \frac{P_k V_k}{P_i V_i} = 546 \text{ K} \times \frac{2 \text{ atm} \cdot 44.8 \text{ L}}{1 \text{ atm} \cdot 44.8 \text{ L}} = 1092 \text{ K}$$

$$\text{등적과정이므로 } w = 0, \Delta U = nC_V \Delta T = 1 \times \frac{3}{2} \times 0.08206 \times (1092 - 546) = 67.2 \text{ atm} \cdot \text{L} = 6810 \text{ J}$$

$$q = \Delta U + w = 6810 \text{ J}$$

$$\therefore w = 0 \text{ J}, q = 6810 \text{ J}$$

3) c process

$$T_j = 1092 \text{ K} , T_i = 273 \text{ K}$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T = 1 \times \frac{3}{2} \times 0.08206 \times (273 - 1092) = -100.81 \text{ atm} \cdot \text{L} = -10.21 \text{ kJ}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{44.8}^{22.4} (6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667) dV = \frac{1}{3} \times 6.643 \times 10^{-4} \times (22.4^3 - 44.8^3) + 0.6667 \cdot (22.4 - 44.8) \\ = -32.36 \text{ atm} \cdot \text{L} = -3.278 \text{ kJ}$$

$$q = \Delta U + W = -134.88 \text{ J}$$

$$\therefore W = -3278 \text{ J} , q = -13488 \text{ J}$$

- 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

$$n = 1 , P_i = 10 \text{ atm} , T_i = 300 \text{ K} , V_i = \frac{nRT}{P_i} = \frac{1 \times 0.08206 \times 300}{10} = 2.46 \text{ L}$$

(a)

$$P_a = 5 \text{ atm} , T_a = 300 \text{ K} (\because \text{isothermal}) , V_a = \frac{nRT}{P_a} = \frac{1 \times 0.08206 \times 300}{5} = 4.92 \text{ L}$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T = 0 , q = W + \Delta U \text{ or } q = W$$

$$W = \int P dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_a}{V_i} = 1 \times 8.31473 \times 300 \times \ln \frac{4.92}{2.46} = 1729 \text{ J}$$

$$q = W = 1729 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \frac{\Delta Q}{T} (\because \text{isothermal}) \\ = \frac{1729 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 5.76 \text{ J/K}$$

$$(b) q = 0 \therefore \Delta S = \int \frac{dq}{T} = 0$$

$$(c) V_i = V_c = 2.46 \text{ L} , P_i = 10 \text{ atm} , P_c = 5 \text{ atm} , T_i = 300 \text{ K} , T_c = \frac{P_i V_c}{nR} = 150 \text{ K}$$

$$W = \int P dV = 0 , q = \Delta U + W = \Delta U = n C_v \Delta T$$

$$dq = n C_v dT$$

$$\Delta S = \int \frac{1}{T} dq = \int_{T_i}^{T_c} n C_v \frac{1}{T} dT = n C_v \ln \frac{T_c}{T_i} = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.3147 \times \ln \frac{1}{2} = -8.645 \text{ J/K}$$

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

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

1) Change in the enthalpy

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = \int_{298}^{1273} (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^{-6} T^{-2} + 8.2 \times 10^{-8} T^{-3}) dT$$

$$= 42748 \text{ J}$$

2) change in entropy

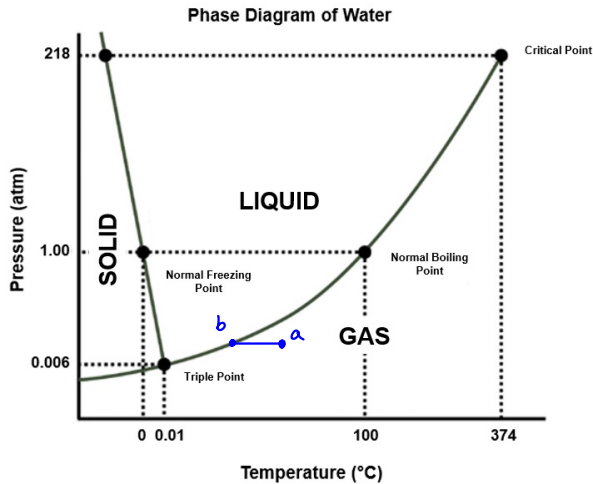
$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

등압과정이었으므로 $dq = n C_p dT$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{1}{T} dT = \int_{298}^{1273} (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^{-6} T^{-2} + 8.2 \times 10^{-8} T^{-3}) \times \frac{1}{T} dT$$

$$= 59.68 \text{ J/K}$$

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 난방 장치를 이용할 경우 창 쪽으로 더운 공기가 나오게 하는 것이 현명한 가, 아니면 에어컨 바람이 나오게 하는 것이 현명한 가? 근거를 대고 설명하시오.

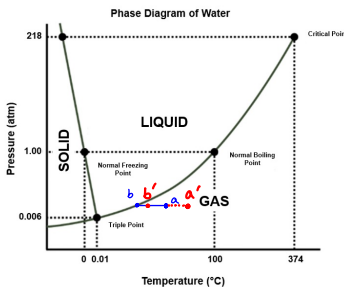


1) 자동차 유리창이 김이 서리는 이유

겨울철에는 일반적으로 차량 내부의 온도가 바깥의 온도보다 높다. 차 안에서 α 상태에 있는 수증기가 창문 근처에서 온도가 낮아지면서 b 상태로 이동하고 액화하여 김이 서린다.

2) 창쪽으로 더운 바람이 가게 하는 경우

일시적인 효과는 있다. 창문에 더운 바람이 가면서 자가발전 창문의 온도가 올라간다.



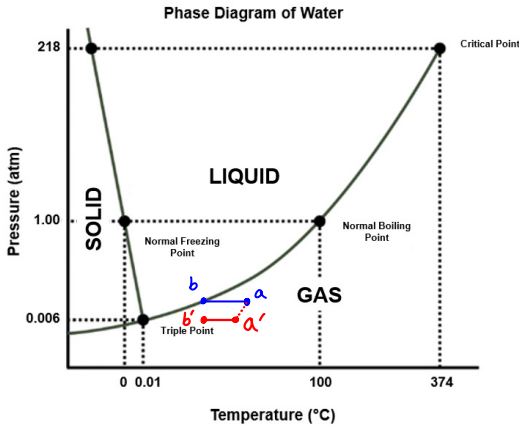
즉, 원래 창문은 만나 b 상태가 됐던 수증기가 b' 상태에 도달해 김이 서리지 않는다.

그러나, 히터를 오래 작동하면 차 내부의 온도가 상승한다. 반면, 유리창은 외부와 접촉하고 있으므로 온도가 결국 외부와 비슷해진다.

결과적으로 $\alpha \rightarrow b$ 의 경로로 김서림을 방지하는 효과가 없다.

오히려 온도가 높아지면서 수증기의 분압이 높아진다면, 더 많은 김이 서리는 악영향을 초래할 수도 있다.

3) 장력으로 메미건 바람이 나오게 하는 경우

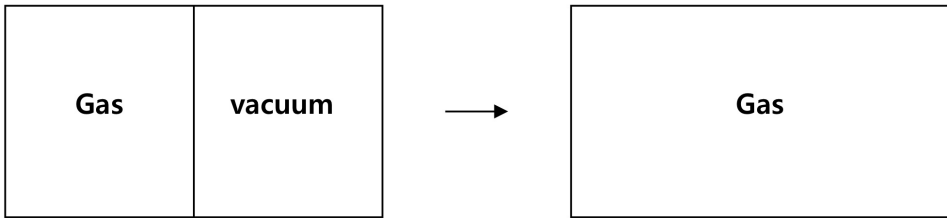


메미건 바람은 켜는 것이 장기적으로 현명한 방법이다.

메미건의 제습 효과로 분압이 낮아지고, 온도도 낮아지면서 초기 a 상태였던 수증기가 a' 상태로 된다.

a' 상태에서는 차가운 유리창은 만나도 b' 상태로 액화가 일어나지 않는다. 즉, 메미건은 켜는 것이 장기적으로 현명하다.

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.



기체 분자는 무질서한 열 운동을 하고 있다. 칸막이를 제거 했을 때는 기체의 확률이 일며나며, 퍼져나가는 것이 운명이라기 보다는 확률적으로 가장 높은 상태이다.

계산의 편의를 위해 초기 Gas와 vacuum의 부피가 V 로 동일하다고 가정하겠다. 또한, 기체 분자는 N 개이다.

칸막이를 제거하고도 모두 왼쪽에 있을 확률은 $(\frac{1}{2})^N$ 이다. 그러나, 1개의 기체 분자만 오른쪽으로 이동한다면, 확률은 $(\frac{1}{2})^{N-1}$ 이 된다. 모두 왼쪽에 있을 확률의 N 배이다.

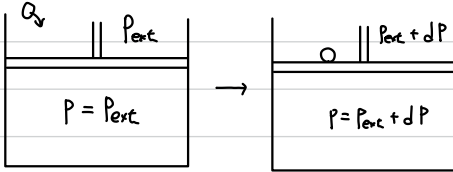
일반화하여 나타내면 오른쪽으로 k 개, 왼쪽에 $N-k$ 개 있을 확률은

$(\frac{1}{2})^N \times N C_k$ 이다. 즉 k 가 $\frac{N}{2}$ 에 가까운 수록 확률이 더 커지기 때문에 칸막이를 제거하면 기체가 퍼지는 것이다.

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

압력이 변화하는 경우의 예시로 통해 Microscopically reversible과 Macroscopically irreversible를 설명해보겠다.

① Microscopically reversible



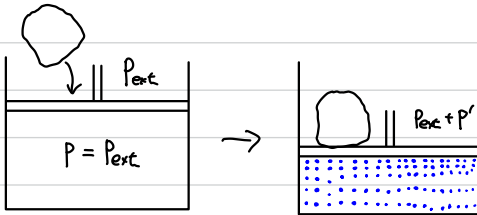
위와 같은 미소량의 양력 변화에 대해 피스톤 안쪽 기체의 압도 전체적으로 균일하게 미소량 만큼 증가한다.

그리고 이 상태에서 피스톤 안쪽의 계를 하나의 P, V, T 값으로 정의 가능하다.

즉, reversible 과정은 $P_A \rightarrow P_B$ 사이의 모든 미소 변화 작금 열역학적 평형은 유지하고,

계를 하나의 P, V, T 로 정의할 수 있어야 한다. 즉, 모든 미소 변화가 그래프 위에 표기 가능하고 평형이다.

② Macroscopically irreversible



이와 같은 경우에는 큰 압력의 변화가 생기고 내부 이상 기체가 균일하지 않다.

그러므로 변화 직후 내부 계를 하나의 P, V, T 값으로 정의하는 것이 불가능하다.

즉, 비가역 과정은 변화 이후 평형은 이루기까지 중간 과정은 그래프에 표기하는 것은 불가능하다.

따라서, 비가역 과정에서 미소 변화는 관측이 불가능하고, 처음과 끝의 거시적인 결과 값만 관측이 가능하다.