

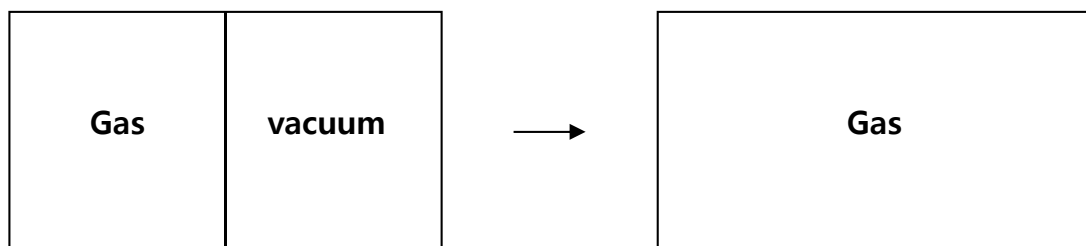
AMSE205 Thermodynamics I

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.

PROBLEMS

- 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 $1.5 R$.

in the question. $P_1 = 15 \text{ atm}$. $V_1 = 15 \text{ L}$. $T_1 = 300 \text{ K}$. $C_v = \frac{3}{2}R$

i) A reversible isothermal expansion to a pressure of 10 atm ($= P_2$)

a. isothermal 과정이므로, $nRT = \cancel{n}P_1V_1 = P_2V_2$ $P_1V_1 = P_2V_2$ 를 사용한다.

$$15 \text{ atm} \cdot 15 \text{ L} = 10 \text{ atm} \cdot V_2 \text{ (final volume)}$$

$$\therefore V_2 = \frac{15 \text{ atm} \cdot 15 \text{ L}}{10 \text{ atm}} = 22.5 \text{ (L)}$$

$$b. W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow n \text{ 값을 찾아서 대입.}$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{15 \text{ atm} \cdot 15 \text{ L}}{0.082 (\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 300 \text{ K}} = 9.14 \text{ mol}$$

$$W = 9.14 \text{ mol} \cdot 0.082 (\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{22.5}{15}\right) = 91.2 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$= 91.2 \times 101.325 \text{ (J)} = 9240 \text{ (J)}$$

$$c. \Delta U = q - W. \text{ isothermal 과정이므로 } \Delta U = 0. \quad q = W = 9240 \text{ (J)}$$

$$d. \Delta U = 0 \text{ (일도 변화, } \Delta T = 0, nC_v \Delta T = 0) \Rightarrow 0 \text{ J}$$

$$e. \Delta H = 0 \text{ (} \Delta T = 0, nC_p \Delta T = 0) \Rightarrow 0 \text{ J}$$

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

$$a. C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R. C_v = \frac{3}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow 15 \text{ atm} \cdot 15^{\frac{5}{3}} \text{ L} = 10 \text{ atm} \cdot V_2^{\frac{5}{3}}$$

$$V_2 = \left(\frac{15 \text{ atm} \cdot 15^{\frac{5}{3}}}{10 \text{ atm}} \right)^{\frac{3}{5}} = \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{5}} 15 = 19.1 \text{ (L)}$$

$$b. q = 0 \rightarrow w = -\Delta U (\Delta U = q - w \text{ mm}) = -nC_v \Delta T = -9.14 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2}R \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} T_1 = \frac{10 \cdot 19.1}{15 \cdot 15} \cdot 300 = 255 \text{ K}$$

$$\therefore w = -9.14 \times \frac{3}{2} \times 0.082 \times (255 - 300)$$

$$= 50.6 \text{ atm} \cdot \text{L} = 50.6 \times 101.325 \text{ J} = 5127 \text{ J}$$

$$c. \text{ 단열과정이지 } q = 0 \text{ 이다.}$$

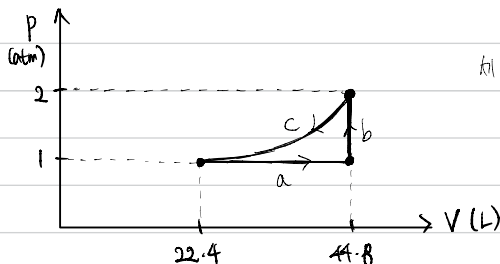
$$d. \Delta U = -w = -5127 \text{ J}$$

$$e. \Delta H = nC_p \Delta T = 9.14 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K} \times (255 - 300) \text{ K}$$

$$= -84.3 \text{ atm} \cdot \text{L} = -84.3 \times 101.325 \text{ J} = -8542 \text{ J}$$

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.



이 2개의 graph가 연결된
상태가 같다.

a. 등압 팽창, $\Delta p = 0$.

$$T_1 = 273 \text{ K}, \quad T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = 546 \text{ K}.$$

$$W = p \Delta V = 1 \text{ atm} \times (44.8 - 22.4) \text{ L} = 22.4 \text{ atm} \cdot \text{L} = 2269.9 \text{ J}$$

$$\Delta U = n C_V \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 1 \cdot 0.082 \cdot 273 = 33.6 \text{ atm} \cdot \text{L} = 3404.9 \text{ J}$$

$$\therefore Q = W + \Delta U = 5674.6 \text{ J}.$$

b. 등온 팽창.

$$V_1 = V_2 = 44.8 \text{ L}, \quad p_1 = 1 \text{ atm}, \quad p_2 = 2 \text{ atm}.$$

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = 546 \times 2 = 1092 \text{ K}.$$

$$W = 0 \text{ (등온)}. \quad \Delta U = n C_V \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 0.082 \cdot 546 = 67.2 \text{ atm} \cdot \text{L} = 6810 \text{ J}.$$

$$Q = W + \Delta U = 6810 \text{ J}.$$

c. $T_1 = 1092 \text{ K}, \quad T_2 = 273 \text{ K}.$

$$\Delta U = n C_V \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 0.082 \cdot (273 - 1092) = -100.81 \text{ atm} \cdot \text{L} = -10216 \text{ J}$$

$$W = \int_{44.8}^{22.4} p dV = \int_{44.8}^{22.4} (6.643 \times 10^{-4} V + 0.6667) dV = -32.36 \text{ atm} \cdot \text{L} = -32986 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W = -13488 \text{ J}.$$

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

a. $\Delta T = 0$. $\Delta U = 0$ (isothermal). $q = w$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{w}{T}, \quad w = \int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV \quad V_2 = 2V_1 \quad (p_2 = \frac{1}{2} p_1)$$

$$\Rightarrow w = \int_{2.46}^{4.92} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{4.92}{2.46} = 1729 \text{ J}$$

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

$$V = \frac{nRT}{p} = 2.46 \text{ L}$$

b. $q = 0 \Rightarrow q = 0$. $\Delta S = \frac{q}{T} = 0$.

c. $T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = 150 \text{ K}$. $w = 0 (= \int p dV)$. $q = \Delta U = nC_V \Delta T$

$$dq = nC_V dT. \quad \Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T} = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -8.64 \text{ J/K}$$

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

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

i) ΔH

$$\Delta H = \int dH = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = \int_{298}^{1273} (50.79 + 1.97 \times 10^{-3} T - 4.92 \times 10^{-6} T^{-2} + 8.20 \times 10^{-8} T^{-3}) dT$$

$$= 42948 \text{ (J)}$$

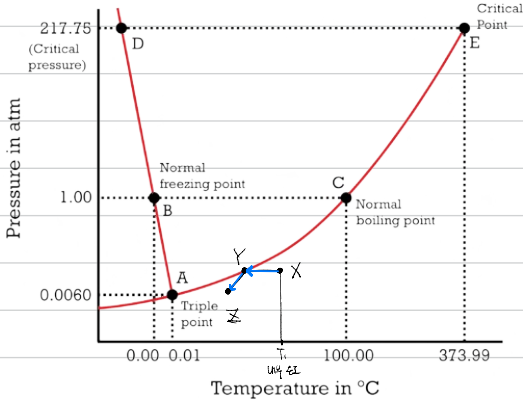
ii) ΔS

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

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

5.

Phase Diagram for Water



: 낮게는 위상에는 차의 내부 온도가 외부에 비해서 따뜻한
현상이다.

왼쪽 그래프의 포화 곡선, 오른쪽은 X 지점에서 차 내부

공기 온도와 공차. 실온에 상온에 가까운 온도를 갖고 보면

외부 온도는 그보다 조금 낮은 온도이다.

강물이 차 내부의 공기가 차의 내부 온도에 따라

상온에 온다. 온도가 낮아지면서 포화온도에 온도에 따라

변화한다.

강수량의 방지를 위해서는 차 쪽으로 온도가 낮아지는 방지를 해야 한다.

만약 하도를 사용하게 되면 일사각으로 내부 공기의 온도가 상승하면서 차의 내부 온도가 높아진다.

따라서 더 큰 온도를 가지게 된다. 일정한 수량의 물에서 온도 차이가 커지면 온도가 더 높을 것이 생기므로 온도가

변화한다. 따라서 차의 내부 온도가 낮아지는 방지를 해야 한다. 차의 내부 온도가 낮아지는 방지를 해야 한다.

이 경우 온도가 차가워지는 방지를 해야 한다. 차의 내부 온도가 낮아지는 방지를 해야 한다.

6. 칸막이를 제거했을 때 엔트로피가 vacuum 상태에 빠져 나가는 것은 불가능한 것은 아니다.

각각의 기체 분자의 운동에서 생각한다면, 칸막이를 제거하고 나서 분자가 움직일 수 있는 영역은 넓어진다.

Entropy의 통계적 해석, $S = k \ln \Omega$ 라 하면 엔트로피가 증가하는 방정식이다.

Ω = 거의 어떠한 양자상태에 분배하는 경우의 수라고 하면

N개의 기체 분자를 각각 2개의 상자에 나누어 놓을 경우의 수 $\Omega = \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!}$ 이 된다.



N이 충분히 크면 $\ln N! = N \ln N - N$ 로 Stirling 근사가 가능하다.

$$\Rightarrow \text{칸막이를 제거할 때 } \ln \Omega = N \ln N - N - 2 \left(\frac{N}{2} \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{N}{2} \right)$$

$$= N \ln N - N \ln \left(\frac{N}{2} \right) = N \ln 2$$

가능한 전체 분자의 수 $2^N = 2^N$, $\log(2^N) = N \log 2$ 로 확률론적으로 근사하면 가능한 수가

7. Macroscopic 과 microscopic한 두 가지 관점에서 공존할 때의 서로 다른 / 비가역적 특성은 다르게 해석이 가능하다는 의미.
어려운 반응이 있을 때, 예를 들어서 $X \rightarrow Y$ 라는 반응을 가정하자. 거시적으로 $X \rightarrow Y$ 는 irreversible 과정이다.
거시적으로는 평형이 훨씬 우세해서 irreversible 하게 보이지만, 미시적으로는 여전히 분자 하나 하나는 reversible하게 X 와 Y 상태를
갈 수 있을 것이다. 비가역, 문제 6번에서 가짜 분자 행하는 과정 역시 분자 하나 하나는 자유롭게 모든 공간을 돌아다
닐 수 있다. 전체 분자는 확률적으로 고르게 퍼져 있는 것이 큰 엔트로피를 가지게 되어서 비가역적으로 움직이는 현상이 다른 예시가 될
수 있다. 이것을 microscopically reversible & microscopically irreversible 한 지대로 생각한다.