

2.1 $T=300\text{K}$ $V=15\text{L}$ $P=15\text{atm}$

i) reversible isothermal $P=10\text{atm} \rightarrow \Delta T=0$
 ~~$\Delta U = -W$~~ $Q=0$

ii) reversible adiabatic $P=10\text{atm} \rightarrow Q=0, \Delta U=-W$

a. $PV=nRT$

$$15\text{atm} \times 15\text{L} = n \times 0.08206 \text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K} \times 300\text{K}$$

$$n = \frac{15 \times 15}{0.08206 \times 300} = 9.14 \text{mol}$$

i) ~~$W = P\Delta V = \int_{V_1}^{V_2} P dV =$~~

ii) $PV=nRT$

~~$P_1V_1 = P_2V_2$~~

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

$$V_2 = 22.5\text{L}$$

iii) $C_v = 1.5R$

~~$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$~~ $C_v dT = - \frac{nRT}{V} dV$

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = -nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}} \Rightarrow \frac{P_2V_2}{P_1V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}} \Rightarrow P_1V_1^{\left(\frac{R}{C_v}+1\right)} = P_2V_2^{\left(\frac{R}{C_v}+1\right)}$$

$$P_1 V_1^{\frac{R}{C_V} + 1} = P_2 V_2^{\frac{R}{C_V} + 1}$$

Q

$$P_1 V_1^{\frac{R}{1.5R} + 1} = P_2 V_2^{\frac{R}{1.5R} + 1}$$

$$P_1 V_1^{\frac{5}{3}} = P_2 V_2^{\frac{5}{3}}$$

$$15 \times 15^{\frac{5}{3}} = 10 \times V_2^{\frac{5}{3}}$$

$$V_2 = 19.13 \text{ L}$$

$$b. i) W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$= - \int_{15}^{22.5} \frac{nRT}{V} dV$$

$$= - nRT \ln \frac{22.5}{15} = -9.14 \times 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{22.5}{15} = -9243 \text{ J}$$

$$ii) \cancel{q} = 0$$

$$\Delta U = W$$

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

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{10 \times 19.13}{9.14 \times 0.08206} = 255 \text{ K}$$

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

$$= 9.14 \times 1.5 \times 8.314 \times (300 - 255)$$

$$= -5129 \text{ J}$$

$$c. i) Q = \Delta U - W = -W = 9243 \text{ J}$$

$$ii) Q = 0$$

$$d. \Delta U = 0$$

$$ii)$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T = 9.14 \times 1.5 \times 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \times (300 - 255) \text{ K} = -5129 \text{ J}$$

e. i) $\Delta H = q + \Delta U + \Delta(PV)$

Isothermal: $\Delta H = 0$

ii) $\Delta H = \cancel{q} + \cancel{n C_v \Delta T} + \cancel{W} - 5129 \text{ J} -$

$$\Delta U + \Delta(PV)$$

$$= -5129 \text{ J} + (-nRT)$$

$$= -5129 \text{ J} + (-9.14 \times 8.314 \times 45)$$

$$= -5129 \text{ J} - 3470 \text{ J} = -8599 \text{ J}$$

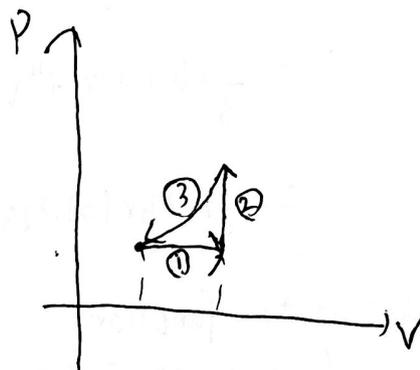
2.2 $T = 273 \text{ K}$ $P = 1 \text{ atm}$ $n = 1 \text{ mole}$

a. $P_2 = P_1$

$$V_2 = 2V_1$$

$$PV = nRT$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 273}{1} = 22.4 \text{ L}$$



$$PV = nRT \rightarrow T = \left(\frac{PV}{nR} \right)_{\text{constant}} \Rightarrow T \propto V$$

1:2 1:2

$$T_2 = 273 \times 2 = 546 \text{ K}$$

$$q = n C_p \Delta T$$

$$C_p - C_v = R \text{ (ideal gas)}$$

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

$$q = 1 \times \frac{5}{2} R (546 - 273) = 5674 \text{ J}$$

$$W = \int p dV = 1 \text{ atm} (44.8 - 22.4) \text{ L} = 22.4 \text{ atm}\cdot\text{L} = 22.4 \times 101325 \text{ N/m}^2 \times 0.001 \text{ m}^3 = 2270 \text{ J}$$

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2$ $1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 = 0.001 \text{ m}^3$

$$b. V_1 = V_2 = 44.8 \text{ L}$$

$$V_2 \Rightarrow P_2 = 2P_1 = 2 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \rightarrow T = \frac{PV}{nR} \text{ constant} \Rightarrow T \propto P$$

1:2 1:2

$$T = 546 \times 2 = 1092 \text{ K}$$

$$q = \int nC_v dT = n \frac{3}{2} R (1092 - 546) = 6809 \text{ J}$$

$$W = 0 \text{ (constant Volume)}$$

$$c. P = 6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667$$

$$W = \int P dV = \int_{44.8}^{22.4} (6.643 \times 10^{-4} V^2 + 0.6667) dV$$

$$= \frac{1}{3} \times 6.643 \times 10^{-4} V^3 + 0.6667 V \Big|_{44.8}^{22.4} = -32.36 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$= -32.36 \times 101.325 \text{ J} = -3278 \text{ J}$$

ΔU : state function

Initial state 으로 돌아왔기 때문에 $\Delta U = 0$

$$\Delta U = 0 = \Delta U_a + \Delta U_b + \Delta U_c$$

$$\Delta U_a = q - W = 5674 \text{ J} - 2270 \text{ J} = 3404 \text{ J}$$

$$\Delta U_b = q - W = 6809 \text{ J}$$

$$\Delta U_c = -(\Delta U_a + \Delta U_b) = -(3404 + 6809) \text{ J} = -10213 \text{ J}$$

$$\Delta U_c = q - W$$

$$q = \Delta U_c + W = -10213 - 3278 = -13491 \text{ J}$$

$$3-1 \quad P = 10 \text{ atm} \quad T = 300 \text{ K}$$

a. isothermal

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$$\cancel{\Delta S} \quad q = \Delta U - W, \quad \Delta U = 0$$

$$q = -W$$

$$PV = nRT$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.08206 \times 300}{10} = 2.46 \text{ L}$$

$$V_2 = 2V_1 = 4.92 \text{ L}$$

$$W = \int P dV = \int \frac{nRT}{V} dV = 1 \times 8.314 \times \ln 2 = \cancel{5.76} - 1.728 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{1.728}{300} = 5.76 \text{ J/K}$$

b. adiabatic $\rightarrow q = 0$

$$\Delta S = 0$$

c. constant ~~pressure~~ Volume

$$P_2 = 5 \text{ atm} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{1}{2} T_1$$

$$dq = nC_v dT$$

$$\Delta S = \int \frac{1}{T} dq = nC_v \int \frac{1}{T} dT = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{1}{2} = -8.644 \text{ J/K}$$

3-4

$T = 25^\circ\text{C}$ to $1000^\circ\text{C} \rightarrow 298\text{K}$ to 1273K Constant-pressure

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

$$dH = n C_p dT$$

$$\int dH = n \int_{298}^{1273} C_p dT$$

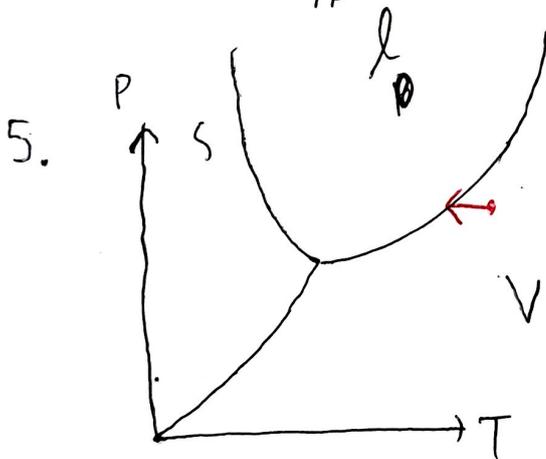
$$= \int_{298}^{1273} 50.79 T + \frac{1}{2} \times 1.97 \times 10^{-3} T^2 + 4.92 \times 10^{-6} T^{-1} - \frac{1}{2} \times 8.20 \times 10^{-8} T^{-2} dT$$

$$= 42748 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int \frac{1}{T} dq = \int \frac{dH}{T} = \int_{298}^{1273} \left(\frac{50.79}{T} + 1.97 \times 10^{-3} - 4.92 \times 10^{-6} T^{-3} + 8.20 \times 10^{-8} T^{-4} \right) dT$$

$$= 50.79 \ln T + 1.97 \times 10^{-3} T + \frac{1}{2} \times 4.92 \times 10^{-6} T^{-2} - \frac{1}{3} \times 8.20 \times 10^{-8} T^{-3} \Big|_{298}^{1273}$$

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



5. 낮가을 자동차 유리창에 김 서림이 발생하는 원인은 자동차 내부와 외부의 온도차이로 인한 것이다. 자동차 내부에 히터를 틀면 자동차 내부는 상대적으로 온도가 높아지지만 자동차 외부는 낮은 온도를 계속 유지하게 된다. 이로 인해 자동차 내부와 외부 사이에 온도차가 발생하게 되고, 따뜻한 내부 공기가 유리창에서 차가운 외부 공기를 만나면 내부의 H₂O 기체의 온도가 내려가게 된다. Phase diagram을 보면 일정한 압력 조건에서 기체상태의 물의 온도가 내려가게 되면 H₂O의 부분압력이 증가해 액체상태로 상변화가 이루어지게 된다. 이 액체 상태의 H₂O가 김 서림이다.

이런 김서림 현상을 없애기 위해서는 자동차 내부와 외부 사이의 온도차이를 줄이는 것이 중요하다. P-T diagram 상에서 기체 상태의 H₂O가 liquid 상태로 상변화가 일어나지 않는 것이다. 더운 공기를 사용하면 자동차 내부가 더 따뜻해져서 내부와 외부 사이의 온도차이가 더 커져서 김서림 현상을 없애는 데 도움이 되지 않는다. 그대 비해 차가운 공기를 사용하면 더

지-동차 내부와 외부 사이의 온도 차이가 줄어들게 되어 수증기의 부분압도 별로 증가하지 않아 물이 응결되지 않을 것이다. 따라서 에어컨 바람을 사용하는 것이 효과적이다.

6. Ideal gas는 입자 사이에 어떠한 interaction을 느끼지 못해 자기 옆에 입자가 있는지 없는지 알아채지 못한다. 따라서 칸막이를 열어도 입자 관점에서는 아무런 변화를 느끼지 못하고 내부 에너지를 변화도 없을 것이다. 즉, 칸막이가 제거된 순간 옆에 있는 빈 공간으로 퍼져나가야 할 운명이라는 것을 미리 알고 있기 때문이고, microscopic 관점에서 보면 방향성 없이 random하게 입자들이 움직이는 것으로 느낄 것이다. 그러나 macroscopic한 관점에서 보면 통계적으로 gas가 vacuum 쪽으로 이동하는 경우의 수가 증가하기 때문이다 (엔트로피 증가). vacuum 쪽으로 입자가 자발적으로 움직이는 것으로 보일 것이다.

7. Microscopically reversible하다는 것은 입자 하나 하나의 관점에서 입자들의 움직임이 방향성이 없고, random하게 움직이는 것을 의미한다. Macroscopically irreversible하다는 것은 거시적인 관점에서 입자 하나 하나 보는 것이 아닌 입자 전체를 멀리서 봐 입자 무리들이 평형상태로 이동하고자 하는 방향성을 나타내는 것이다. 예를 들어 방에서 향수를 뿌리면 향수 입자가 randomly하게 움직여 어떠한 방향성을 찾을 수 없지만, macroscopic하게 관측을 하면 향수 입자 틀어 방이 골고루 퍼져 나가는 것을 확인할 수 있다. 즉, microscopic-관점에서는 가역적으로 보일 수 있는 것도 macroscopic 관점에서 보면 비가역적 반응일 수 있다.