

1. Initial state : $P = 10 \text{ atm}$, $T = 300 \text{ K}$, $n = 1 \text{ mole}$

$$\Rightarrow V = 2.46 \text{ L}$$

(a) isothermal decrease in the pressure to 5 atm .

$\Delta U = 0$ ok, $q = w$ ok, final state of $V_2 = 4.92 \text{ L}$ ok

$$w = \int P dV = \int_V^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \left(\frac{V_2}{V} \right) = q_{\text{rev}}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = R \ln \left(\frac{V_2}{V} \right) = R \ln 2 = 5.76 \text{ J/K}$$

(b) reversible adiabatic expansion to a pressure of 5 atm .

$$\Delta q = 0 \text{ ok, } \Delta S = 0 \text{ ok.}$$

(c) constant volume decrease in the pressure to 5 atm .

$\Delta V = 0$ ok, $w = 0$, $q = \Delta U$ ok, final state of $T_2 = 150 \text{ K}$ ok.

$$dq = C_V dT$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dq}{T} = \frac{C_V}{T} dT$$

$$\therefore S = \int_T^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = C_V \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T} \right)$$

$$= \frac{3R}{2} \cdot \ln \left(\frac{1}{2} \right) = -8.64 \text{ J/K}$$

2.

a. $q = w = \Delta U = \Delta H = 0.$

ΔS 의 경우 V reversibly isothermally expansion한 경우와 일치해야 한다.

$$\therefore \Delta S = R \ln\left(\frac{V'}{V}\right) = R \ln 3 = 9.13 \text{ J/K}$$

b. $w = 0,$

$$q = \Delta U = \int C_v dT = \frac{3}{2} R \times (400\text{K} - 300\text{K})$$

$$= 1247.1 \text{ J}$$

$$\Delta H = \int C_p dT = \frac{5}{2} R \times (400\text{K} - 300\text{K}) = 2078.5 \text{ J}$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT \text{ 이므로, } S = \int_T^{T'} \frac{C_v}{T} dT = \frac{3}{2} R \cdot \ln\left(\frac{400\text{K}}{300\text{K}}\right)$$

$$= \frac{3}{2} R \cdot \ln \frac{4}{3} = 3.59 \text{ J/K}$$

c. $\Delta U = \Delta H = 0$

$$q = w = \int P dV = \int_{\frac{V}{V}}^{\frac{V'}{V}} \frac{RT}{V} dV = RT \ln\left(\frac{V'}{V}\right) = R \cdot 400\text{K} \cdot \ln 3$$

$$= 3653.55 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = R \cdot \ln 3 = 9.13 \text{ J/K}$$

d.

$$q = \int C_p dT = \Delta H = \frac{5}{2}R(300K - 400K) = -2078.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = \int C_v dT = \frac{3}{2}R(300K - 400K) = -1247.1 \text{ J}$$

$$w = q - \Delta U = -831.4 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int \frac{C_p}{T} dT = \frac{5}{2}R \cdot \ln\left(\frac{300K}{400K}\right) = -5.98 \text{ J/K}$$

$\therefore$ a, b, c, d 정적에서 $q = 2822.15 \text{ J}$

$$w = 2822.15 \text{ J}$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = 15.87 \text{ J/K}$$

3.

(a) $Z = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4$

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = 2(x-2) = 0 \quad \therefore x=2$$

$$\frac{\partial Z}{\partial y} = 2(y-2) = 0 \quad \therefore y=2$$

$\therefore$ extreme value 는 4이다.

(b) $x+y=1$ 이므로, $y=1-x$ 이고, 이를 Z 에 대입하면

$$\begin{aligned} Z &= (x-2)^2 + (1+x)^2 + 4 \\ &= 2x^2 - 2x + 9 \end{aligned} \qquad \frac{1}{2} + 8$$

$$\frac{dZ}{dx} = 4x - 2 = 0 \quad \therefore x = \frac{1}{2} \text{ 일 때 extreme value } \frac{17}{2} \text{ 일}$$

가진다.

(c) $F(x,y,z) = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4 - \lambda (x+y-1)$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2(x-2) - \lambda = 0 \qquad 2(x-2) = 3$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 2(y-2) - \lambda = 0 \qquad \Rightarrow \quad \lambda = -3, \quad x = \frac{1}{2}, \quad y = \frac{1}{2} \text{ 일 때}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = x+y-1 = 0 \qquad \text{극값을 가진다.}$$

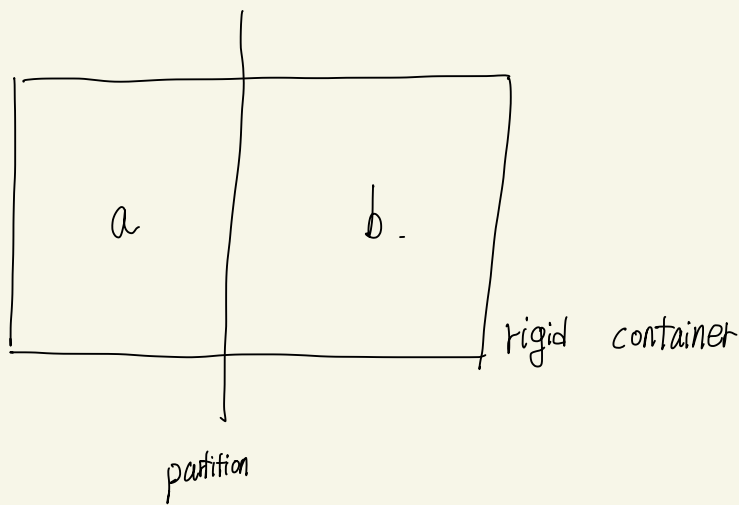
$\therefore Z = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4 = 1$
extreme value 는 $\frac{17}{2}$ 이다.

4.

Container 안에 포함된 기체 A와 B 모두 ideal gas
이므로, A와 B는 서로 상호작용이 없으며, A와 B를
독립적인 기체로 생각할 수 있다.

그 결과, 전체 entropy는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta S = \Delta S_{th,A} + \Delta S_{conf,A} + \Delta S_{th,B} + \Delta S_{conf,B}.$$



configuration entropy는 위의 rigid container에서 a에
몇 개의 입자가 존재하는지, b에 몇 개의 입자가 존재하는지를
통해 계산할 수 있을 것이다.

(a)

기체 A, B가 diffuse하는 과정에서 열 출입은 없었다.

$$\therefore \Delta S_{th, A} = \Delta S_{th, B} = 0$$

A의 configuration entropy를 계산하기 위해 most probable한 state를 생각해 보면 a 구역에 A $\frac{1}{2}$ 몰, b 구역에 A $\frac{1}{2}$ 몰이 있는 경우일 것이다.

$$\therefore \Omega_{max} = \left(\frac{N_A!}{(\frac{1}{2}N_A)!(\frac{1}{2}N_A)!} \right) \text{ 이고}$$

$$S_{conf, A} = k_B \ln \left(\frac{N_A!}{(\frac{1}{2}N_A)!(\frac{1}{2}N_A)!} \right)$$

$$= k_B \left(N_A \ln N_A - N_A - 2 \left(\frac{1}{2} N_A \ln \frac{N_A}{2} - \frac{1}{2} N_A \right) \right)$$

$$= k_B \left(\cancel{N_A \ln N_A} - \cancel{N_A} - \cancel{N_A \ln N_A} + N_A \ln 2 + \cancel{N_A} \right)$$

$$= k_B \cdot N_A \cdot \ln 2 = R \ln 2.$$

A의 initial state에서 $\Omega = 1$ 이므로, $S_{initial} = 0$ 이고,
 $\Delta S_{conf, A} = R \ln 2$ 이다.

B의 경우도 마찬가지 이므로, $\Delta S_{conf, B} = R \ln 2$

$$\therefore \Delta S = 2R \ln 2 = 11.53 \text{ J/K 이다.}$$

(b)

(a)와 같은 이유로 $\Delta S_{\text{th},A} = \Delta S_{\text{th},B} = 0$ 이다.

A의 configuration entropy를 생각해 보면, 2몰의 A 입자가 a, b

각각에 1 mol 이 들어가는 것이 most probable한 경우이다.

$$\therefore \Omega_{\text{max}} = \left(\frac{2N_A!}{N_A! N_A!} \right)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{conf},A} &= k_B \ln \Omega_{\text{max}} = k_B \left(2N_A \ln 2N_A - 2N_A - 2(N_A \ln N_A - N_A) \right) \\ &= k_B (2N_A \ln 2N_A - 2N_A \ln N_A) \\ &= k_B \cdot 2N_A \ln 2 = 2R \ln 2 \end{aligned}$$

(a)와 마찬가지로 A의 initial state에서 $\Omega = 1$ 이므로

$S_{\text{initial}} = 0$ 이고, $\Delta S_{\text{conf},A} = 2R \ln 2$ 이다.

B의 configuration entropy는 (a)와 같다.

$$\therefore \Delta S_{\text{conf},B} = R \ln 2$$

$$\therefore \Delta S = 3R \ln 2$$

(c)

a, b에 각각 1몰의 A 입자가 들어있는 경우는 이미

most probable한 상황이다.

따라서 엔트로피 변화가 나타나지 않을 것이다.

$$\Delta S = 0.$$

a에 2몰의 A 입자가 b에 1몰의 A 입자가 있는 경우

most probable state는 a에 1.5몰 b에 1.5몰의 입자가 들어가는 경우이다.

$$\therefore \Omega_{\max} = \left(\frac{3N_A!}{\left(\frac{3}{2}N_A!\right)\left(\frac{3}{2}N_A!\right)} \right)$$

$$S_{\text{conf. A}} = k_B \ln \left(\frac{3N_A!}{\left(\frac{3}{2}N_A!\right)\left(\frac{3}{2}N_A!\right)} \right)$$

$$= k_B \left(3N_A \ln 3N_A - \cancel{3N_A} - 2 \left(\frac{3}{2}N_A \ln \frac{3}{2}N_A - \cancel{\frac{3}{2}N_A} \right) \right)$$

$$= k_B \left(3N_A \ln 3N_A - 3N_A \ln \frac{3}{2}N_A \right) = 3R \ln 2.$$

A의 초기 조건은 a에 2몰 b에 1몰의 A 입자가 들어 있는 경우다.

$$\therefore \Omega = \left(\frac{3N_A!}{2N_A! N_A!} \right) \text{ 이고,}$$

$$S_{\text{initial}} = k_B \left\{ 3N_A \ln 3N_A - 3N_A - (2N_A \ln 2N_A - 2N_A + N_A \ln N_A - N_A) \right\}$$

$$= k_B \left\{ 3N_A \ln 3 + \cancel{3N_A \ln N_A} - \cancel{3N_A} - (2N_A \ln 2 + \cancel{2N_A \ln N_A} - \cancel{2N_A} + \cancel{N_A \ln N_A} - \cancel{N_A}) \right\}$$

$$= k_B \left\{ 3N_A \ln 3 - 2N_A \ln 2 \right\} = 3R \ln 3 - 2R \ln 2$$

$$\therefore \Delta S_{\text{conf. A}} = 3R \ln 2 - (3R \ln 3 - 2R \ln 2)$$

$$= 5R \ln 2 - 3R \ln 3.$$

열 출입은 없기 때문에 $\Delta S_{\text{th}} = 0$ 이다.

$$\therefore \Delta S = 5R \ln 2 - 3R \ln 3$$
