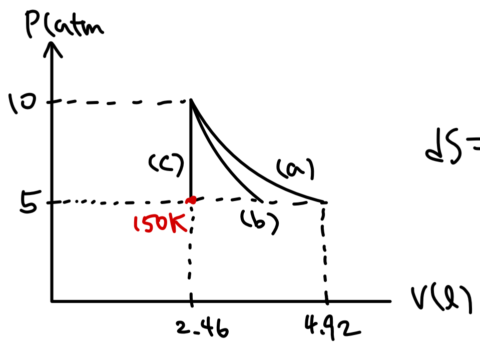
Homework 2.

20190614 이병훈

1. $n = 1\,mol$, $P_1 = 10\,atm$, $T_1 = 300\,K \Rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 2.46\,l$



$$dS = \frac{\delta q}{T} = \frac{dU + \delta w}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

(a) $dS = \frac{\cancel{C_v dT}}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{nRT}{T} \cdot \frac{dV}{V} = nR\frac{dV}{V}$

$$\Delta S = (8.314\,J/K)\int_{2.46}^{4.92} \frac{dV}{V} = (8.314\,J/K) \cdot \ln\frac{4.92}{2.46} = 5.76\,J/K$$

(b) 단열과정에서 $q = 0$ 이므로 $\Delta S = \frac{q}{T} = 0$

(c) $dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{\cancel{PdV}}{T} = \frac{3}{2}nR \cdot \frac{dT}{T}$

$$\Delta S = (12.47\,J/K)\int_{300}^{150} \frac{dT}{T} = (12.47\,J/K)\ln\frac{150}{300} = -8.64\,J/K$$

2. (a) $V_i = \frac{(1\,mol)\cdot R}{10\,atm}\cdot(300\,K) = 2.46\,l$

진공으로 팽창하는 자유 팽창이므로 $w = q = 0$, $P_i V_i = P_a V_a$, T는 일정

$\Rightarrow q = w = \Delta U = \Delta H = 0$, $\Delta S = nR\ln\frac{V_a}{V_i} = 9.13\,J/K$

$(V_f = 3V_i = 7.38\,l)$

(b) $P_b = \frac{(1mol)\cdot R}{V_a} \cdot (400K) = 4.44 atm$

$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = 1.25kJ = q - w = q \ (\because w = \int PdV = 0)$

$\Delta H = \frac{5}{2} nR\Delta T = 2.08kJ$

$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{3}{2} nR \int_{300}^{400} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2}(1mol) R \ln \frac{400}{300} = 3.59 J/K$

(c) $V_c = 3V_a = 22.14 l$, $P_c = \frac{1}{3} P_b = 1.48 atm$

$\Delta U = \Delta H = 0$

$w = \int PdV = nRT \int_{V_a}^{V_c} \frac{dV}{V} = (1mol) R (400K) \ln 3 = 3.65kJ = q - \Delta U = q$

$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{3.65kJ}{400K} = 9.13 J/K$

(d) $V_d = \frac{(1mol)\cdot R}{P_c} \cdot (300K) = 16.62 l$

$w = P\Delta V = (1.48 atm)\cdot(-5.52 l) = -0.83kJ$

$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = -1.25kJ = q - w \Rightarrow q = -2.08kJ$

$\Delta H = \frac{5}{2} nR\Delta T = -2.08kJ$

$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{5}{2} nR \int_{400}^{300} \frac{dT}{T} = \frac{3}{2}(1mol) R \ln \frac{300}{400} = -5.98 J/K$

$\therefore q_{total} = 2.82kJ$, $w_{total} = 2.82kJ$, $\Delta U = \Delta H = 0$, $\Delta S = 15.9 J/K$

3. (a) $\frac{\partial z}{\partial x} = 2x-4=0 \Rightarrow x=2.$

$\frac{\partial z}{\partial y} = 2y-4=0 \Rightarrow y=2$ $\Rightarrow (x,y)=(2,2)$ 에서 극소값 4를 갖는다.

(b) $y=1-x$ 를 z 식에 대입하면

$z=(x-2)^2+(-1-x)^2+4 = 2x^2-2x+9 = 2(x-\frac{1}{2})^2+8.5$ 이므로

$x=\frac{1}{2}, y=\frac{1}{2}$ 일때 극소값 8.5를 갖는다. ($\frac{dz}{dx}=0$ 을 풀어도 $x=\frac{1}{2}$)

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

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial x} = 2x-4-\lambda=0 \\ \frac{\partial F}{\partial y} = 2y-4-\lambda=0 \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda} = -x-y+1=0 \end{cases} \Leftrightarrow (x,y,\lambda)=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},-3) \text{을 만족하고,}$$

따라서 $x=y=\frac{1}{2}$ 일때 극소값 8.5를 갖는다.

(+) 극소값인지 극대값인지 확인하기 위해 근처 좌표인 (1,2)를 대입해보면

$z=5$ 로 4보다 큰 값을 갖는 것을 확인할수 있었다.

4. A, B 각각 partition 제거 전후로 $PV = const.$ 이므로, 전후로 T가 일정하다.

$\Delta U = C_V \Delta T = 0 = q - w \Rightarrow q = w$

$\therefore \Delta S - \int \frac{\delta q}{T} = \frac{\int P dV}{T} = nR \int \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

(a) A, B 각각 부피가 2배가 되므로 $\Delta S_A = R \ln 2$, $\Delta S_B = R \ln 2$

$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2R \ln 2$

(b) A, B 각각 부피가 2배가 되므로 $\Delta S_A = 2R \ln 2$, $\Delta S_B = R \ln 2$

$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 3R \ln 2$

(c-a) 이미 A가 양쪽 같은 부피에 1mol씩 분포하므로 엔트로피의 변화 X. $\Delta S = 0$

(c-b) A 3mol이 총 2V를 채우므로, partition 제거시 1mol당 $\frac{2}{3}V$를 채워준다

$\Delta S_A = 2R \ln \frac{\frac{4}{3}V}{V} = 2R \ln \frac{4}{3}$, $\Delta S_B = R \ln \frac{\frac{2}{3}V}{V} = R \ln \frac{2}{3}$

$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln \frac{32}{27}$