20200484 김재영

$$\begin{cases} \cdot\ ds = \dfrac{dq}{T} \\ \cdot\ dU = dq - dw \end{cases} \Rightarrow ds = \frac{dU}{T} + \frac{dw}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = \int ds = \int \left(\frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}\right) = \int \left(\frac{nC_v\,dT}{T} + \frac{nR}{V}dV\right) = nC_v \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\left(\begin{array}{l} \cdot\ dU = nC_v\,dT \\ \cdot\ P = \dfrac{nRT}{V} \end{array}\right)$$

$$\therefore \begin{cases} \Delta S = nC_v \ln\dfrac{T_2}{T_1} + nR\ln\dfrac{V_2}{V_1} \\ dS = \dfrac{dq}{T} \end{cases}$$

1. $P_1 = 10\,atm$, $T_1 = 300K$, $n = 1\,mol$

a) isothermal decrease to 5 atm.

isothermal $\therefore T_1 = T_f$, $\Delta T = 0$ $\therefore \Delta U = 0$

$\dfrac{P_1V_1}{T_1} = \dfrac{P_fV_f}{T_f}$, $P_1 = 2P_f$ $\therefore 2V_1 = V_f$

using $\Delta S = nC_v \ln\dfrac{T_f}{T_1} + nR\ln\dfrac{V_f}{V_1}$, $T_1 = T_f$, $2V_1 = V_f$

$\Rightarrow \Delta S = nR\ln\dfrac{V_f}{V_1} = 1mol \cdot 8.314\ J/mol\cdot k \cdot \ln 2 = 5.763\ J/K$ $\therefore \Delta S = 5.763\ J/k$

b) reversible adiabatic expansion

$\hookrightarrow q_{rev} = 0$ $\therefore \Delta S = \dfrac{q_{rev}}{T} = 0$

c) constant volume decrease to 5atm

$V_1 = V_f$ $\therefore w = 0$ $\Delta U = q = nC_vRT \Rightarrow dU = nC_v\,dT$

$\dfrac{P_1V_1}{T_1} = \dfrac{P_fV_f}{T_f}$, $V_1 = V_f$, $P_1 = 2P_f$ $\therefore T_f = \frac{1}{2}T_1$

using $\Delta S = nC_v \ln\dfrac{T_f}{T_1} + nR\ln\dfrac{V_f}{V_1}$, $V_1 = V_f$, $T_1 = 2T_f$

$\Rightarrow \Delta S = nC_v \ln\dfrac{T_f}{T_1} = 1mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314\ J/mol\cdot k \cdot \ln\frac{1}{2} = -8.644\ J/k$ $\therefore \Delta S = -8.644\ J/k$

(at end of each process)

2. a: free expansion ; P_a, V_a, T_a
b: constant-volume heating ; P_b, V_b, T_b
c: constant-temperature expansion ; P_c, V_c, T_c
d: constant-pressure cooling. ; P_d, V_d, T_d

(b, c, d: reversibly)

$C_V = \frac{3}{2}R$, $C_p = \frac{5}{2}R$ (monoatomic)

given in problam : $P_i = 10\ atm$, $n = 1\ mol$, $T_i = 300K$, $V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$

a) free expansion. ⇒ no heat exchange, no temperature change.
⇒ $w = 0$ ⇒ $q = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$.

3 times in volume ⇒ $V_a = 3V_i$

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_a V_a}{T_a} \qquad T_i = T_a, \ V_a = 3V_i \quad \therefore P_a = \frac{1}{3}P_i$$

using $\Delta S = nC_v \ln\frac{T_a}{T_i} + nR\ln\frac{V_a}{V_i}$, $V_a = 3V_i$, $T_i = T_a$

$$\Rightarrow \Delta S = nR\ln\frac{V_a}{V_i} = 1mol \cdot 8.314\ J/mol{\cdot}K \cdot \ln 3 = 9.134\ J/K$$

∴ $q = 0$, $w = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 9.134\ J/K$

b) reversibly constant-volume heating.
⇒ $V_a = V_b$
$T_i = T_a = 300K$, $T_b = 400K$.

• since $\Delta V = 0$, $w = 0$ ⇒ $\Delta H = q$

$$\Delta U = nC_v\Delta T = 1mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314\ J/mol{\cdot}K \cdot (400-300)K = 1247.1\ J$$
$$\Delta U = q = 1247.1\ J$$

$$\cdot\ \Delta H = nC_p\Delta T = 1mol \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314\ J/mol{\cdot}K \cdot (400-300)K = 2078.5\ J$$

using $\Delta S = nC_v\ln\frac{T_b}{T_a} + nR\ln\frac{V_b}{V_a}$, $V_a = V_b$, $T_b = 400K$, $T_a = 300K$,

$$\Delta S = nC_v\ln\frac{T_b}{T_a} = 1mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314\ J/mol{\cdot}K \cdot \ln\frac{400}{300} = 3.588\ J/K$$

$q = 1247.1J$, $w = 0$, $\Delta U = 1247.1J$, $\Delta H = 2078.5J$, $\Delta S = 3.588\ J/K$

c) reversibly constant-temperature expansion

$T_b = T_c = 400K$, $V_c = 3V_b$

• $\Delta T = 0$ ∴ $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$.
• $\Delta U = 0$ ⇒ $q = w$

$$\cdot\ w = \int p\,dV = \int\frac{nRT}{V}dV = nRT\ln\frac{V_c}{V_b} = 1mol \cdot 8.314\ J/mol{\cdot}K \cdot 400K \cdot \ln 3 = 3653.5\ J$$

• $q = w = 3653.5\ J$

$q = 3653.5J$, $w = 3653.5J$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 9.134\ J/K$

Using $\Delta S = nC_v\ln\frac{T_c}{T_b} + nR\ln\frac{V_c}{V_b}$, $T_c = T_b$, $V_c = 3V_b$

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_c}{V_b} = 1mol \cdot 8.314\ J/mol{\cdot}K \cdot \ln 3 = 9.134\ J/K$$

d) reversibly constant pressure cooling

$\Rightarrow P_c = P_d$

$T_c = 400k$, $T_d = 300\,K$, $\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{P_d V_d}{T_d} \Rightarrow V_c \cdot \frac{T_d}{T_c} = V_d$ $\therefore V_d = \frac{3}{4} V_c$

- $\Delta U = n C_v \Delta T = 1\,mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314\,J/mol{\cdot}K \cdot (300-400)k = -1247.1\ J$
- $\Delta H = n C_p \Delta T = 1\,mol \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314\,J/mol{\cdot}k \cdot (300-400)k = -2078.5\ J$
- $w = \int P dV = P \Delta V = nR\Delta T = n(C_p - C_v)\Delta T = \Delta H - \Delta U = -831.4J$
- $\Delta U = q - w \Rightarrow q = \Delta U + w \Rightarrow nC_v \Delta T + nR\Delta T \Rightarrow nC_p \Delta T = \Delta H = -2078.5J$

$\begin{cases} q = -2078.5J \\ w = -831.4J \\ \Delta U = -1247.1J \\ \Delta H = -2078.5J \\ \Delta S = -5.980\,J/k \end{cases}$

$\begin{cases} \text{using } \Delta S = nC_v \ln \frac{T_d}{T_c} + nR \ln \frac{V_d}{V_c}, \ T_d = 300k,\ T_c = 400k,\ V_d = \frac{3}{4} V_c \\ \Delta S = 1\,mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314\,J/mol{\cdot}k \ln \frac{300}{400} + 1\,mol \cdot 8.314\,J/mol{\cdot}k \ln \frac{3}{4} = -5.980\,J/k \end{cases}$

in total

$\begin{cases} q_{tot} = 2822.1J \\ W_{tot} = 2822.1J \\ \Delta U_{tot} = 0 \\ \Delta H_{tot} = 0 \\ \Delta S_{tot} = 15.876\,J/k \end{cases}$

$(\because \Delta U_b = -\Delta U_d,\ \Delta U_a = \Delta U_c = 0)$

$(\because \Delta H_b = -\Delta H_d,\ \Delta H_a = \Delta H_c = 0)$

3. a) $z = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4$

extreme values appear where $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$ and $\frac{\partial z}{\partial y} = 0$.

$\frac{\partial z}{\partial x} = 2(x-2)$, $\frac{\partial z}{\partial y} = 2(y-2)$ $\therefore$ critical point : $(2,2)$

$\therefore$ extreme value of given function : $z_{(2,2)} = 4$

$(x-2)^2 \geq 0$, $(y-2)^2 \geq 0$ $\therefore z_{(2,2)} = 4$ is absolute minimum

*주어진 함수는 $x+y=1$ 조건에서 minimum 값만 가짐.

b) put) $y = 1-x$

$z = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4 \Rightarrow z = (x-2)^2 + (-x-1)^2 + 4 \Rightarrow z = 2x^2 - 2x + 9$

$\Rightarrow z = 2(x-\frac{1}{2})^2 + \frac{17}{2}$ $\therefore$ minimum at $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$

minimum : $z_{(\frac{1}{2},\frac{1}{2})} = \frac{17}{2}$

c) put) $g : x+y-1=0$

let $L(x,y,\lambda) = z - g = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4 - \lambda(x+y-1)$

to find critical point, $\nabla z = \lambda \nabla g \Rightarrow \nabla L(x,y,\lambda) = 0$

i) $\frac{\partial L}{\partial x} = 2(x-2) - \lambda = 0$ $\therefore \lambda = 2x-4$

ii) $\frac{\partial L}{\partial y} = 2(y-2) - \lambda = 0$ $\therefore \lambda = 2y-4$

iii) $\frac{\partial L}{\partial \lambda} = x+y-1 = 0$ $\therefore x+y=1$

from i, ii) $2x-4 = 2y-4 \Rightarrow x=y$

using $\begin{cases} x=y \\ x+y=1 \end{cases}$ $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$ $\therefore$ critical point at $z_{(\frac{1}{2},\frac{1}{2})} = \frac{17}{2}$

4. 주어진 기체 A, B 모두 이상기체이다. 문제의 상황에서 외부와 물질, 열 교환이 없고, 칸막이의 제거 전, 후 기체가 평형 상태 이기에 온도변화 (ΔT) 가 없다.

따라서 $\Delta S = nC_v \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$ 에서 $\ln\frac{T_f}{T_i} = 0$ 이므로 문제의 상황에서

$\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$ 이다. ... ①

또한 기체 A, B 각각 돌턴의 분압 법칙이 성립한다.

(a)

→ system

A 1mol : V	B 1mol : V

→

A 1mol : 2V
B 1mol : 2V

ΔS_A : 기체 A의 엔트로피 변화
ΔS_B : 기체 B의 엔트로피 변화.
ΔS_{sys} : 계의 엔트로피 변화

A, B 각각 반대편 상자에는 기체 분압이 0 이므로 칸막이 제거 시, 각각의 기체가 진공에 퍼져 나가 듯 확산한다. ∴ 각각의 기체의 부피가 2배가 된다.

$\Delta S_{sys} = \Delta S_A + \Delta S_B$

using ①

$$\Delta S_A = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$$
$$\Delta S_B = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$$

$\therefore \Delta S_{sys} = R\ln 4$

(b)

→ system

A 2mol : V	B 1mol : V

→

A 2mol : 2V
B 1mol : 2V

A가 2mol 인 것을 제외하고 (a)의 상황과 동일하다. ∴ 각각의 기체의 부피가 2배.

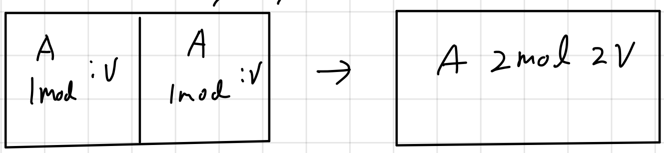
$\Delta S_{sys} = \Delta S_A + \Delta S_B$

using ①

$$\Delta S_A = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 2R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 4$$
$$\Delta S_B = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{2V}{V} = R\ln 2$$

$\therefore \Delta S_{sys} = R\ln 8$

(c) i)



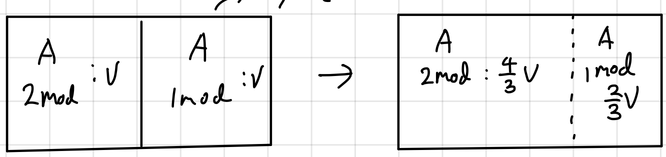
ΔS_{A_L} : 왼쪽 부분 기체 A의 엔트로피.
ΔS_{A_R} : 오른쪽 부분 기체 A의 엔트로피.

위 경우 칸막이 제거시 칸막이 경계의 왼, 오른쪽의 기체 A가 느끼는 분압이 1로 동일하다. 즉, (a), (b)의 상황처럼 각각의 기체가 진공에 퍼져나가는 상황이 아니기에 각 부분에 있는 기체의 부피가 팽창한 것이 아니다. 따라서 $V_i = V_f$.

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{A_L} + \Delta S_{A_R} = nR\cancelto{0}{\ln\frac{V_f}{V_i}} + nR\cancelto{0}{\ln\frac{V_f}{V_i}} = 0$$

$$\therefore \Delta S_{sys} = 0$$

ii)



ΔS_{A_L} : 왼쪽 부분 기체 A의 엔트로피.
ΔS_{A_R} : 오른쪽 부분 기체 A의 엔트로피.

위 경우 칸막이 제거시 칸막이 경계에서 왼, 오른쪽의 기체 A가 느끼는 분압이 서로 다르다. 왼쪽 부분의 분압이 더 크다. 이때 같은 기체 A 이지만 왼쪽, 오른쪽 부분을 서로 다른 영역이라고 생각할 수 있다. 왼쪽 영역은 V 에서 $\frac{4}{3}V$ 까지 영역(부피)를 넓히고, 오른쪽 영역은 V 에서 $\frac{2}{3}$로 영역(부피)를 줄이면 기체 A의 분압이 서로 같아진다. 따라서 2mol 의 기체가 $V \to \frac{4}{3}V$로 팽창, 1 mol 의 기체가 $V \to \frac{2}{3}V$ 로 수축한 것과 동일한 엔트로피 변화가 발생한다.

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{A_L} + \Delta S_{A_R}$$

$$\Delta S_{A_L} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = 2R\ln\frac{4}{3} = R\ln\frac{16}{9}$$

$$\Delta S_{A_R} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\therefore \Delta S_{sys} = R\left(\ln\frac{16}{9} + \ln\frac{2}{3}\right) = R\ln\frac{32}{27}$$

$$\therefore \Delta S_{sys} = R\ln\frac{32}{27}$$