

1.

initial state: $P_0 = 10 \text{ atm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $n = 1 \text{ mol}$, monatomic

(a)

isothermal $\rightarrow \Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = \Delta H = 0$, $P_a = 5 \text{ atm}$.

$$q = w$$

$$w = \int P dV = \int_{V_a}^{V_b} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_a}{P_b}\right)$$

$$= 1 \cdot 8.314 \cdot 300 \cdot \ln\left(\frac{10}{5}\right) = 1728.85 \text{ J} = q$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{1728.85}{300} = 5.76 \text{ J/K} \quad (\therefore \Delta S = 5.76 \text{ J/K})$$

(b)

reversible adiabatic, $P_b = 5 \text{ atm}$.

adiabatic $\rightarrow q = 0$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{0}{T} = 0. \quad (\therefore \Delta S = 0)$$

(c)

constant volume $\rightarrow \Delta U = 0$, $P_c = 5 \text{ atm}$.

$V = \text{일정}$

$$\frac{nRT_0}{P_0} = \frac{nRT_c}{P_c} \rightarrow \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 300}{10} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot T_c}{5} \rightarrow T_c = 150 \text{ K}$$

$$\Delta U = q \rightarrow nC_v dT = \int q$$

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{nC_v dT}{T} = \int_{300}^{150} nC_v \frac{1}{T} dT = nC_v \ln\left(\frac{150}{300}\right) = -8.64$$

$$\therefore \Delta S = -8.64 \text{ J/K}$$

2

Condition: $n=1$ mol, monatomic, $T_0=300$ K, $P_0=10$ atm.a. $V \rightarrow 3V$

$$V_1 = \frac{nRT_0}{P_0} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 300}{10} = 2.46 \text{ L}, \quad 3V_0 = V_2 = 7.38 \text{ L}, \quad P_2 = 3.33 \text{ atm.}$$

expands freely - T 일정

$$\rightarrow \boxed{\Delta U = \Delta H = Q = W = 0}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \Delta S_{\text{irr}} \rightarrow \Delta S_{\text{irr}} = \frac{\int \frac{nRT}{V} dV}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= 1 \cdot 8.314 \cdot \ln\left(\frac{7.38}{2.46}\right) = 9.13 \text{ J/K} \quad \therefore \Delta S = 9.13 \text{ J/K}$$

b. $T_b = 400$ K, reversibly, constant volume $\rightarrow V_b = 7.38$ L. ($\Delta U = 0$)

$$\Delta U = Q - W \quad \Delta U = nC_v \Delta T = Q \quad \rightarrow \boxed{W = 0}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln\left(\frac{400}{300}\right) = 3.59 \text{ J/K} \rightarrow \boxed{\Delta S = 3.59 \text{ J/K}}$$

$$\Delta U = nC_v \Delta T = 1 \cdot 1.5R \cdot (400 - 300) = 1247.1 \text{ J} \rightarrow \boxed{\Delta U = 1247.1 \text{ J}}$$

$$\Delta U = Q \rightarrow \boxed{Q = 1247.1 \text{ J}}, \quad \Delta H = nC_p \Delta T = 1 \cdot 2.5R \cdot (400 - 300) = 2078.5 \text{ J}$$

$$\boxed{\Delta H = 2078.5 \text{ J}}$$

$$\text{여기서 } P_b = \frac{nRT_b}{V_b} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 400}{7.38} = 4.44 \text{ atm.}$$

c. $T_c = 400$ K ($\Delta T = 0$), $V_c = 3V_b = 22.14$ L.

$$\Delta T = 0 \rightarrow \boxed{\Delta U = \Delta H = 0}$$

$$Q = W = \int P dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{22.14}{7.38}\right) \rightarrow \boxed{Q = W = 3653.5 \text{ J}}$$

$$= 1 \cdot 8.314 \cdot 300 \cdot \ln(3) = 3653.5 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{3653.5}{400} = 9.13 \text{ J/K}$$

$$\boxed{\Delta S = 9.13 \text{ J/K}}$$

$$\text{여기서 } P_c = \frac{nRT_c}{V_c}$$

$$= 1.48 \text{ atm.}$$

(d) reversibly, constant pressure, $T_d = 300\text{ K}$, $P_d = 1.48\text{ atm}$.

$$V_d = \frac{nRT_d}{P_d} = 16.6\text{ L}$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T = 1 \cdot 1.5R \cdot (300 - 400) = -1247.1\text{ J} \quad \boxed{\Delta U = -1247.1\text{ J}}$$

$$\Delta H = nC_P \Delta T = 1 \cdot 2.5R \cdot (300 - 400) = -2078.5\text{ J} \quad \boxed{\Delta H = -2078.5\text{ J}}$$

$$\Delta U = Q - W \leftarrow \Delta P = 0$$

$$W = \int P dV = P(V_d - V_c) \cdot (101.325) = 1.48(16.6 - 22.14) \cdot (101.325) = -830.8\text{ J} \rightarrow \boxed{W = -830.8\text{ J}}$$

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow -1247.1 = Q + 830.8\text{ J} \rightarrow \boxed{Q = -2077.9\text{ J}}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{nC_P dT}{T} = nC_P \ln\left(\frac{T_d}{T_c}\right) = 1 \cdot 2.5 \cdot 8.314 \ln\left(\frac{300}{400}\right) = -5.98\text{ J/K} \quad \boxed{\Delta S = -5.98\text{ J/K}}$$

3. $z = (x-2)^2 + (y-2)^2 + 4$ (t.t.t: $\Delta U = \Delta H = 0$, $Q = W = 2822.7\text{ J}$, $\Delta S = 15.87\text{ J/K}$)

(a).

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 2(x-2) = 0 \Rightarrow x=2, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = 2(y-2) = 0, \quad y=2$$

$$z = (2-2)^2 + (2-2)^2 + 4 \rightarrow z\text{의 extreme value는 } x=2, y=2 \text{ 일 때 } z=4 \text{ 이다.}$$

* Constraint $(x+y=1)$

(b) by eliminating one variable.

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

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 2(x-2) - 2(-1-x) = 0 \Rightarrow 2x-4+2+2x=0 \Rightarrow 4x-2=0 \rightarrow \boxed{x = \frac{1}{2}}$$

$$z = \left(\frac{1}{2}-2\right)^2 + \left(-1-\frac{1}{2}\right)^2 + 4 = \frac{9}{4} + \frac{9}{4} + 4 = \frac{17}{2}, \quad y = 1-x = \frac{1}{2}$$

$$x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2} \text{ 일 때 } z\text{의 constrained maximum value는 } \frac{17}{2} \text{ 이다.}$$

(c) Lagrange undetermined multiplier

$\nabla f = \lambda \nabla g, \quad g(x, y) = 1.$

$z_x = \lambda g_x \rightarrow 2(x-2) = \lambda, \quad z_y = \lambda g_y \rightarrow 2(y-2) = \lambda, \quad g(x, y) = x+y=1$
 $x = \frac{\lambda+4}{2}, \quad y = \frac{\lambda+4}{2}$ ← eq. 3

$\frac{\lambda+4}{2} + \frac{\lambda+4}{2} = 1 \rightarrow \lambda = -3 \quad \hookrightarrow \quad x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2} \quad (z = \frac{17}{2})$

$x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}$ 일 때, z 는 constrained maximum value $z = \frac{17}{2}$ 을 가진다.

4.



$\left. \begin{array}{l} \text{thermal entropy} \\ \text{configurational entropy} \end{array} \right\}$ 이렇게 두 가지 측면에서 생각해온다.

(a).

thermal entropy $-\Delta T = 0, \quad \Delta U = q - w = 0 \rightarrow q = w$

A: $q = w = RT \ln\left(\frac{V_A}{V_0}\right), \quad \Delta S_A = \frac{q_{rev}}{T} = R \ln\left(\frac{V_A}{V_0}\right) = R \ln 2.$

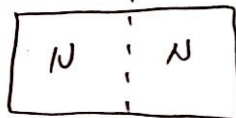
B: $q = w = RT \ln\left(\frac{V_B}{V_0}\right), \quad \Delta S_B = \frac{q_{rev}}{T} = R \ln\left(\frac{V_B}{V_0}\right) = R \ln 2.$

$\Delta S_{total} = \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln 2 + R \ln 2 = 2R \ln 2 = R \ln 4 \rightarrow \Delta S = R \ln 4$

configurational entropy.

입자 수: $N_A = N_B = N$ 이기 $\Omega_0 = 1$

$\Omega_a = \frac{2N!}{N! N!}, \quad \Delta S = k \ln \frac{\Omega_a}{\Omega_0} = k \ln \Omega_a$



partition이 제거된 즉 시간이 지나면 gas는 섞이겠지만 왼쪽 절반에 gas 입자 N개, 오른쪽 절반에 gas 입자 N개가 존재할 것이다.

$\ln \Omega_a = \ln(2N!) - (\ln N! + \ln N!).$

Ω_a : partition이 제거된 이후의 경우의 수.

$= 2N \ln 2N - 2N - (N \ln N - N + N \ln N - N)$

$= 2N \ln 2N - 2N - (2N \ln N - 2N).$

$= 2N \ln 2N - 2N \ln N$

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

$\Delta S = k \ln \Omega_a$
 $= k \cdot 2N \ln 2 \quad \text{여기서 } k = \frac{R}{N}$
 $= 2R \ln 2$
 $= R \ln 4$

두 가지 방법으로 구했을 때, ΔS 의 값이 동일하다.

(b)

A	B
2 mol	1 mol
2 atm	1 atm

thermal entropy

$$\Delta T = 0 \rightarrow \delta = w = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \leftarrow \Delta U = \delta - w = 0.$$

$$\Delta S_a = \frac{\delta_a}{T} = nR \ln\left(\frac{V_a}{V_0}\right) = 2 \cdot R \cdot \ln 2 = R \ln 4$$

$$\Delta S_b = \frac{\delta_b}{T} = nR \ln\left(\frac{V_b}{V_0}\right) = 1 \cdot R \cdot \ln 2 = R \ln 2$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_a + \Delta S_b = R \ln 4 + R \ln 2 = \underline{R \ln 8}$$

configurational entropy

gas는 섞이겠지만

partition 제거 $\rightarrow$

$\frac{3N}{2}$	$\frac{3N}{2}$
----------------	----------------

partition이 제거된 후 시간이 지나면 왼쪽 절반에 입자 $\frac{3N}{2}$ 개, 오른쪽 절반에도 입자 $\frac{3N}{2}$ 개가 존재할 것이다.

이 때 모든 경우의 수 $\Omega_b = \frac{(3N)!}{(\frac{3N}{2})! (\frac{3N}{2})!}$ 이다. $(N: 1 \text{ mol의 입자})$
 이 때 $\Omega_0 = 1$, Ω_b : partition이 제거된 이후의 경우의 수

이 때의 엔트로피 변화 $\Delta S = k \ln \frac{\Omega_b}{\Omega_0} = k \ln \left(\frac{(3N)!}{(\frac{3N}{2})! (\frac{3N}{2})!} \right)$ 이다

$$\ln \left(\frac{(3N)!}{(\frac{3N}{2})! (\frac{3N}{2})!} \right) = 3N \ln 3N - 3N - \left(\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right)$$

$$= 3N \ln 3N - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} = 3N \ln 3N - 3N \ln \frac{3N}{2}$$

$$= 3N \ln \left(3N \cdot \frac{2}{3N} \right) = 3N \ln 2 = N \ln 8$$

* 두 가지 방법으로 구했을 때, ΔS 의 값이 동일하다.

$$\Delta S = k \ln \Omega_b = \underline{R \ln 8}$$

(c)

(a)의 상황

A	A
1 mol	1 mol
1 atm	1 atm

~ 같은 기체 ~ P, V 일정

thermal entropy

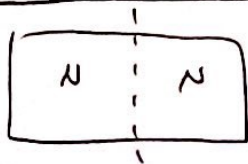
$$\Delta T = 0 \rightarrow \delta = w = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

$$\Delta S_a = \frac{\delta_a}{T} = nR \ln\left(\frac{V_a}{V_0}\right) = 1 \cdot R \cdot \ln 1 = 0$$

$$\Delta S_b = \frac{\delta_b}{T} = nR \ln\left(\frac{V_b}{V_0}\right) = 1 \cdot R \cdot \ln 1 = 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_a + \Delta S_b = \underline{0}$$

Configurational entropy



$N: 1 \text{ mol}$ 의 입자수.

시간이 지나면 그림과 같이 배치될 것이다.

Ω_c : partition이 제거된 이후의 정렬의 수

이 때, 모든 정렬의 수 $\Omega_c = \frac{2N!}{N! \cdot N!}$

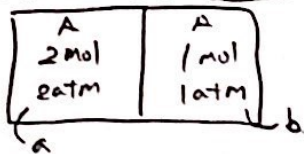
그러나 초기 상태에서 partition 양쪽에 있던 기체의 종류가 같으므로 초기 상태의 정렬의 수를 빼려야 한다.

$\therefore \Omega_c = \frac{2N!}{N! \cdot N!} - \frac{2N!}{N! \cdot N!}$ 이 된다. Ω_c 자체가 존재하지 않으므로

ΔS_{tot} 또한 0이 된다. $\Delta S = 0$

(c)

(b)의 상황; thermal entropy



$\Delta T = 0 \rightarrow q = w = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$

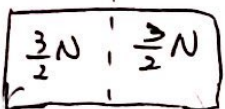
$\Delta S = \frac{q}{T} = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$

$\Delta S_a = \frac{q_a}{T} = nR \ln\left(\frac{V_a}{V_0}\right) = 2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{\frac{4}{3}V_0}{V_0}\right) = 2R \ln \frac{4}{3}$

$\Delta S_b = \frac{q_b}{T} = nR \ln\left(\frac{V_b}{V_0}\right) = 1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{\frac{2}{3}V_0}{V_0}\right) = R \ln \frac{2}{3}$

$\Delta S_{tot} = \Delta S_a + \Delta S_b = 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln\left(\frac{16}{9} \cdot \frac{2}{3}\right) = R \ln\left(\frac{32}{27}\right)$

Configurational entropy



partition 제거를 시간이 지나면 그림과 같이 존재한다.

초기 Ω_d : partition이 제거된 이후의 정렬의 수

이 때 모든 정렬의 수 $\Omega_d = \frac{(3N)!}{(\frac{3N}{2})! (\frac{3N}{2})!}$ 이다.

그러나 이 경우에는 partition의 양쪽에 같은 기체가 존재했으므로 그에 대한 정렬의 수를 빼려야 한다.

$\therefore \Omega_d = \frac{(3N)!}{(\frac{3N}{2})! (\frac{3N}{2})!} - \frac{(3N)!}{(2N)! (N)!}$ 이 된다.

이 때, 엔트로피 변화 $\Delta S = k \ln \Omega_d$ 이다.

$$\Delta S = k \ln \Omega_d = k \ln \left(\frac{(3N)!}{(\frac{3N}{2})! (\frac{3N}{2})!} - \frac{(3N)!}{(2N)! (N)!} \right)$$

$$= k \left(3N \ln 3N - 3N - \left(\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right) - \left(3N \ln 3N - 3N - (2N \ln 2N - 2N + N \ln N - N) \right) \right)$$

$$= k \left(-3N \ln \frac{3N}{2} + 2N \ln 2N + N \ln N \right)$$

$$= k \left(-3N \ln \frac{3N}{2} + 2N \ln 2 + 2N \ln N + N \ln N \right)$$

$$= k \left(-3N \ln \frac{3N}{2} + 2N \ln 2 + 3N \ln N \right)$$

$$= k \left(3N \ln \left(N \cdot \frac{2}{3N} \right) + 2N \ln 2 \right) = k \left(3N \ln \frac{2}{3} + 2N \ln 2 \right)$$

$$= kN \left(\ln \left(\frac{2}{3} \right)^3 + \ln(2)^2 \right) = kN \ln \left(\frac{8}{27} \cdot 4 \right) = \underline{kN \ln \left(\frac{32}{27} \right)}$$

두 가지 방법으로 구했을 때, ΔS 의 값이 같다.