신소재 20120353 문석호 상변태론 HW3

1. $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$ $\quad V = \frac{4}{3}\pi r^3 = nv$ 라 하면

$r^2 = \left(\frac{3nv}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}$

$\Delta G = -nv\Delta G_v + 4\pi\left(\frac{3nv}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\gamma = -nv\Delta G_v + (4\pi)^{\frac{1}{3}}(9\times n^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}})\gamma$

$= -nv\Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}}\gamma$

2. (a) $\Delta G = -nv\Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}}\gamma$

(b) n^*는 $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 에서의 n값

$\rightarrow \frac{\partial \Delta G}{\partial n} = -v\Delta G_v + \frac{2}{3}(36\pi)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{2}{3}}\gamma n^{*-\frac{1}{3}} = 0$ $\quad / \quad n^{*\frac{1}{3}} = \frac{\frac{2}{3}(36\pi)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{2}{3}}\gamma}{v\Delta G_v}$

$n^* = \frac{32\pi}{3}\frac{1}{v}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^3$ $\quad / \quad \Delta G^* = \frac{1}{-(\Delta G_v)^2}\frac{32\pi\gamma^3}{3} + (36\pi)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{2}{3}}\gamma\left(\frac{32\pi}{3v}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^2$

정리하면 $\Delta G^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2}$

(c) stability same $\rightarrow \Delta G_{dia} = \Delta G_{gr}$

$\Rightarrow -nV_{dia}\Delta G_{v\text{-}dia} + (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} V_{dia}^{\frac{2}{3}}\gamma_{dia} = -nV_{gr}\Delta G_{v\text{-}gr} + (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} V_{gr}^{\frac{2}{3}}\gamma_{gr}$

n에 대해서 정리하면

$n = 36\pi\left(\frac{V_{gr}^{\frac{2}{3}}\gamma_{gr} - V_{dia}^{\frac{2}{3}}\gamma_{dia}}{-\Delta G_{v\text{-}dia} + \Delta G_{v\text{-}gr}}\right)^3 = 36\pi\left(\frac{V_{gr}^{\frac{2}{3}}\gamma_{gr} - V_{dia}^{\frac{2}{3}}\gamma_{dia}}{{}^{\circ}G_{dia} - {}^{\circ}G_{gr}}\right)^3$

$\hookrightarrow G^{gas} - {}^{\circ}G^{dia}$ $\quad \searrow G^{gas} - {}^{\circ}G^{gr}$

- $\gamma_{dia} = 3.6\,J/m^2 = 0.2246\,eV/Å^2$ $\quad n = 36\pi\left(\frac{8^{\frac{2}{3}}\times 0.1934 - 6^{\frac{2}{3}}\times 0.2246}{0.02}\right)^3 = 464$ 개
- $\gamma_{dia} = 3.65\,J/m^2 = 0.2278\,eV/Å^2$ $\quad n = 36\pi\left(\frac{8^{\frac{2}{3}}\times 0.1934 - 6^{\frac{2}{3}}\times 0.2278}{0.02}\right)^3 = 145$ 개
- $\gamma_{dia} = 3.7\,J/m^2 = 0.2309\,eV/Å^2$ $\quad n = 36\pi\left(\frac{8^{\frac{2}{3}}\times 0.1934 - 6^{\frac{2}{3}}\times 0.2309}{0.02}\right)^3 = 21$ 개

(d) dia가 graphe 보다 안정해지기 위해서는 $\Delta G_{dia} < \Delta G_{gr}$

$\Rightarrow n < 36\pi\left(\frac{V_{Gr}^{\frac{2}{3}}\gamma_{gr} - V_{dia}^{\frac{2}{3}}\gamma_{dia}}{{}^{\circ}G_{ia} - {}^{\circ}G_r}\right)^3$

(e) $n^* = 100 = \frac{32\pi}{3V_{gr}}\left(\frac{\gamma_{gr}}{\Delta G_v}\right)^3 = \frac{32\pi}{3\times 8\times 10^{-30}\,m^3/atom}\left(\frac{3.1\,J/m^2}{\Delta G_v^{gr}}\right)^3 \Rightarrow \Delta G_v^{gr} = 1.076\times 10^{10}\,J/m^3$

(f) $V_{gr}\Delta G_v^{gr} = {}^\circ G_{vap} - {}^\circ G_r$

$V_{dia}\Delta G_v^{dia} = {}^\circ G_{vap} - {}^\circ G_{dia}$

$\xrightarrow{\text{연립}} \Delta G_v^{dia} = \dfrac{V_{gr}\Delta G_v^{gr} + G_{gr} - {}^\circ G_{dia}}{V_{dia}}$

$= \dfrac{8\times10^{-30} m^3/atom \times 1.076\times10^{10} J/m^3 - 0.02\times10^{-19}\times1.6 \ J/atom}{6\times10^{-30} m^3/atom}$

$= 1.38\times10^{10} \ J/m^3$

$\dfrac{J_{gr}}{J_{dia}} = \dfrac{A\exp\left(\frac{-\Delta G^*_{gr}}{kT}\right)}{A\exp\left(\frac{-\Delta G^*_{dia}}{kT}\right)} = \exp\left(\dfrac{\Delta G^*_{dia} - \Delta G^*_{gr}}{kT}\right)$

$\Delta G^*_{gr} = \dfrac{16}{3}\pi \times \dfrac{\gamma_{gr}^3}{(\Delta G_v^{gr})^2} = \dfrac{16}{3}\pi \times \dfrac{(3.1 J/m^2)^3}{(1.076\times10^{10})^2} = 4.3113\times10^{-18} = 4.3\times10^{-18} J$

$\Delta G^*_{dia} = \dfrac{16}{3}\pi \dfrac{\gamma_{dia}^3}{(\Delta G_v^{dia})^2}$ (ΔG_v^{dia} → $1.38\times10^{10} J/m^3$)

(i) $\gamma_{dia} = 3.6 J/m^2 \Rightarrow 4.1049\times10^{-18} J$

(ii) $\gamma_{dia} = 3.65 J/m^2 \longrightarrow 4.2783\times10^{-18} J$

(iii) $\gamma_{dia} = 3.7 J/m^2 \longrightarrow 4.4565\times10^{-18} J$

T=300k 라고하면 $kT = 1.38\times10^{-23}\times300 = 4.14\times10^{-21}$

$\dfrac{J_{gr}}{J_{dia}} = \exp\left(\dfrac{\Delta G^*_{dia} - 4.3\times10^{-18} J}{4.14\times10^{-21} J}\right) =$

(i) $3.4167\times10^{-21} \fallingdotseq 3.4\times10^{-21}$

(ii) $5.2920\times10^{-3} \fallingdotseq 5.3\times10^{-3}$

(iii) $2.6132\times10^{16} \fallingdotseq 2.6\times10^{16}$

(g) bulk물질에서는 Diamond가 graphite보다 불안정하다. 하지만 입자의 크기가 매우 작은 물질일때는 surface가 크게 증가하기 때문에 이 영향을 고려해주어야 한다. 위의 일련의 계산과정을 통해 nucleation rate가 surface energy에 굉장히 크게 영향을 받는 것을 확인했으며, surface energy가 (diamond) 커질수록 diamond의 nucleation은 감소하는 것을 알 수 있다.

(h) $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ 반응은 decomposition 이기때문에 에너지를 흡수한다. 따라서 온도가 높을수록 C의 농도가 커진다.

e,f의 계산에 따르면 $\Delta G_v^{gr} > \Delta G_v^{dia}$ 이다. (driving force of graphite nucleation) 하지만 C의 농도가 증가하여 cluster의 크기가 커져서 capilary effect가 적용이 되지 않을 정도가 된다면 이와 같은 관계가 똑같이 적용되지 않을 것이다. 따라서 e에서 구한 driving force of graphite nucleation은 capilary effect가 적용되는 nano 단위에서 정의됨을 알 수 있다.