

1.

$Zr(\beta) + O_2(g) \longrightarrow ZrO_2(\beta)$ 의 $1600K$ 에서의 ΔH 와 ΔS 를

구해야 한다. Enthalpy 와 Entropy 모두 state function 이므로,

다음의 경로를 통해 반응이 일어났다고 가정할 것이다.

① $Zr(\beta)$ 와 $O_2(g)$ 를 $298K$ 까지 냉각
& $Zr(\beta) \rightarrow Zr(\alpha)$ transformation, ($T = 1136K$ 에서)

② $Zr(\alpha) + O_2(g) \longrightarrow ZrO_2(\alpha)$, $T = 298K$ 반응

③ $ZrO_2(\alpha)$ 를 $1600K$ 까지 가열
& $ZrO_2(\alpha) \rightarrow ZrO_2(\beta)$ transformation ($T = 1478K$ 에서)

$Zr(\beta)$ 의 경우, $C_p = 23.22 + 4.64 \times 10^{-3} T$

$O_2(g)$ 의 경우, $C_p = 29.96 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^{-5} T^{-2}$

$Zr(\alpha)$ 의 경우 $C_p = 21.97 + 11.63 \times 10^{-3} T$

$ZrO_2(\alpha)$ 의 경우 $C_p = 69.62 + 7.53 \times 10^{-3} T - 14.06 \times 10^{-5} T^{-2}$

$ZrO_2(\beta)$ 의 경우 $C_p = 74.48$

$Zr(\alpha) \rightarrow Zr(\beta)$, $\Delta H = 3900J$, $K = 1136K$

$ZrO_2(\alpha) \rightarrow ZrO_2(\beta)$, $\Delta H = 5900J$, $K = 1478K$

①

$$\Delta H = \int_{1600K}^{1136} (23.22 + 4.64 \times 10^{-3} T) dT + \int_{1600K}^{298K} (29.96 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^5 T^{-2}) dT$$

$$- 3900 + \int_{1136K}^{298K} (21.97 + 11.63 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= - 8.67 \times 10^4 J$$

$$\Delta S = \int_{1600K}^{1136K} \left(\frac{23.22}{T} + 4.64 \times 10^{-3} \right) dT + \int_{1600K}^{298K} \left(\frac{29.96}{T} + 4.18 \times 10^{-3} - 1.67 \times 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$- \frac{3900}{1136} + \int_{1136}^{298} \left(\frac{21.97}{T} + 11.63 \times 10^{-3} \right) dT$$

$$= - 107.6 J/K$$

②

$$\Delta H = - 1100800 J$$

$$\Delta S = 50.4 J/K$$

③

$$\Delta H = \int_{298K}^{1478K} (69.62 + 7.53 \times 10^{-3} T - 14.06 \times 10^5 T^{-2}) dT$$

$$+ 5900 + \int_{1478}^{1600} (74.48) dT$$

$$= 10.13 \times 10^4 J$$

$$\Delta S = \int_{298K}^{1478K} \left(\frac{69.62}{T} + 7.53 \times 10^{-3} - 14.06 \times 10^5 T^{-3} \right) dT + \frac{5900}{1478} + \int_{1478}^{1600} \left(\frac{74.48}{T} \right) dT$$

$$= 122.68 \text{ J/K}$$

$$\therefore \Delta H_{1600} = -10.86 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta S_{1600} = 65.48 \text{ J/K}$$

2. $G = H - TS$ 에서 , $dG = dH - TdS$ 이고,

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - T \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Si_3N_4 와 O_2 를 800K에서 298K까지 냉각시킨 뒤, 문제의 반응을 일으키고, 그 결과 만들어진 SiO_2 와 N_2 를 다시 800K까지

가열한다고 생각하다.

reaction에 의해 C_p 가 달라지지 않는다고 생각하면 물질들을 가열하거나 냉각하는데 있어 생기는 전체 $\Delta G = 0$ 일 것이다. 즉, 298K에서의 reaction에 의한 ΔG 를 구하면,

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$= 2 \times \Delta H_{\text{N}_2} + 3 \times \Delta H_{\text{SiO}_2} - 3 \times \Delta H_{\text{O}_2}$$

$$- \Delta H_{\text{Si}_3\text{N}_4}$$

$$- 298\text{K} \cdot (2 \times \Delta S_{\text{N}_2} + 3 \times \Delta S_{\text{SiO}_2} - 3 \times \Delta S_{\text{O}_2} - \Delta S_{\text{Si}_3\text{N}_4})$$

$$= -2.01 \times 10^6 \text{ J} - 80460 \text{ J} = -2.09 \times 10^6 \text{ J}$$

reaction에 의해 C_p 가 달라질 때는 냉각 또는 가열하여 생기는 ΔG 를 고려해야 한다.

$$\text{N}_2 \text{의 경우, } C_p = 27.87 + 4.27 \times 10^{-3} T$$

$$\text{SiO}_2 \text{의 경우, } C_p = 43.89 + 1.00 \times 10^{-3} T - 6.02 \times 10^5 T^{-2}$$

$$O_2 \text{의 경우, } C_p = 29.96 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^5 T^{-2}.$$

$$Si_3N_4 \text{의 경우, } C_p = 110.54 + 98.74 \times 10^{-3} T \quad \text{이다.}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{800K \rightarrow 298K} &= 2 \int_{800K}^{298K} (27.87 + 4.27 \times 10^{-3} T) dT \\ &\quad + 3 \int_{800K}^{298K} (43.89 + 1.00 \times 10^{-3} T - 6.02 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ &\quad - 298K \left[2 \int_{800K}^{298K} \left(\frac{27.87}{T} + 4.27 \times 10^{-3} \right) dT + \right. \\ &\quad \left. 3 \int_{800K}^{298K} \left(\frac{43.89}{T} + 1.00 \times 10^{-3} - 6.02 \times 10^5 T^{-2} \right) dT \right] \\ &= -9.35 \times 10^4 J + 1.50 \times 10^5 J \\ &= 5.65 \times 10^4 J \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298K \rightarrow 800K} &= 3 \int_{298K}^{800K} (29.96 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ &\quad + \int_{298K}^{800K} (110.54 + 98.74 \times 10^{-3} T) dT \\ &\quad - 800K \left[3 \int_{298K}^{800K} \left(\frac{29.96}{T} + 4.18 \times 10^{-3} - 1.67 \times 10^5 T^{-2} \right) dT \right. \\ &\quad \left. + \int_{298K}^{800K} \left(\frac{110.54}{T} + 98.74 \times 10^{-3} \right) dT \right] \\ &= -5.93 \times 10^4 J \end{aligned}$$

$\therefore \Delta C_p$ 를 고려할 경우 ΔG 의 총합은 $-2.09 \times 10^6 J$ 이다
 따라서 오차는 $\frac{0.28 \times 10^4}{2.09 \times 10^6} \times 100 = 0.13\%$ 정도이다.

3.

① 통계 열역학적 접근 방식

n 개의 원자들이 가질 수 있는 energy state는

$\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \Delta H_{\nu}$ 라고 생각할 수 있다.

ϵ_0 의 energy state를 가지는 입자의 수를 n_0 , ϵ_1 의 energy state를 가지는 입자의 수를 n_1 이라고 하면, ($n_0 + n_1 = n$)

$n_0 + n_1 = N$

$$\frac{n}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta H_{\nu}}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta H_{\nu}}{kT}}}$$

② 고전 열역학적 접근 방식

고립계에서 V n 개의 원자공극이 만들어질 때 thermal entropy와 configuration entropy를 고려해보면,

n 개의 원자공극에 의해 $n\Delta H_{\nu}$ 의 열이 방출된다.

또한 $N C_n$ 의 경우의 수가 생긴다

$$\begin{aligned} \therefore S &= -\frac{n\Delta H_{\nu}}{T} + k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &= -\frac{n\Delta H_{\nu}}{T} + k \left(N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln (N-n) + N-n \right) \\ &= -\frac{n\Delta H_{\nu}}{T} + k \left(N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n) \right) \end{aligned}$$

ΔS 를 최대로 만드는 n 을 구해야 한다.

$$\frac{\partial S}{\partial n} = \frac{\Delta H_{\nu}}{T} + k \left(-\ln n - 1 + \ln(N-n) + 1 \right)$$

$$= \frac{\Delta H_{\nu}}{T} + k \ln \frac{N-n}{n} = 0 \quad \text{될 때 } S \text{가 최대가 된다}$$

$$\therefore \ln \left(\frac{N}{n} - 1 \right) = + \frac{\Delta H_{\nu}}{Tk}$$

$$\frac{N-n}{n} = e^{+\frac{\Delta H_{\nu}}{Tk}}$$

$$\therefore \frac{N}{n} = 1 + e^{\frac{\Delta H_{\nu}}{kT}}$$

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta H_{\nu}}{kT}}} = \frac{e^{\frac{-\Delta H_{\nu}}{-kT}}}{1 + e^{\frac{-\Delta H_{\nu}}{-kT}}} \quad \text{아따.}$$