HW3 20200484 김재명

1. $Zr(\beta) + O_2 = ZrO_2(\beta)$, ΔH_{1600}, ΔS_{1600}

from Appendix
$ZrO_2(\beta)$: 1478 ~ 1600 k, $C_p = 74.48$ C_p : [J/mol·k]
$ZrO_2(\alpha)$: 298 ~ 1478 k, $C_p = 69.62 + 7.53\times10^{-3}T - 14.06\times10^{5}T^{-2}$
$\Delta H^\circ_{ZrO_2,298} = -1100800$ J $\Delta S^\circ_{ZrO_2,298} = 50.4$ J/K
$Zr(\beta)$: 1136 ~ 1600 k, $C_p = 23.22 + 4.64\times10^{-3}T$
$Zr(\alpha)$: 298 ~ 1136 k, $C_p = 21.97 + 11.63\times10^{-3}T$
$O_2(g)$: 298 ~ 1600 k, $C_p = 29.96 + 4.18\times10^{-3}T - 1.67\times10^{5}T^{-2}$
ΔH°_{298} of $Zr, O_2 = 0$
$\Delta S^\circ_{Zr,298} = 39.0$ J/K
$\Delta S^\circ_{O_2,298} = 205.1$ J/K
$\Delta H_{Zr(\alpha)\to(\beta)}$: 3900 J
$\Delta H_{ZrO_2(\alpha)\to(\beta)}$: 5900 J

$\Delta S_{Zr(\alpha)\to(\beta)} = \frac{\Delta H_{Zr(\alpha)\to(\beta)}}{1136\ k}$

$\Delta S_{ZrO_2(\alpha)\to(\beta)} = \frac{\Delta H_{ZrO_2(\alpha)\to(\beta)}}{1478\ k}$

1 mol 만큼의 반응이 진행되었고 constant P 가정. ∴ 단위는 J로 통일

* $H(T) = H_0 + \int_{T_0}^{T} C_p(T)\,dT$ for constant P

· $\Delta H_{1600} = H_{ZrO_2(\beta),1600} - H_{O_2,1600} - H_{Zr(\beta),1600}$
① ② ③

① $H_{ZrO_2(\beta),1600} = \Delta H^\circ_{ZrO_2,298} + \int_{298}^{1478} C_p(T)_{ZrO_2(\alpha)}\,dT + \Delta H_{ZrO_2(\alpha)\to(\beta)} + \int_{1478}^{1600} C_p(T)_{ZrO_2(\beta)}\,dT$

$= -1100800 + \left[69.62T + \frac{1}{2}\times9.53\times10^{-3}T^2 + 14.06\times10^{5}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{298}^{1478} + 5900 + \left[74.48T\right]_{1478}^{1600}$

$= -1100800 + 86275.00 + 5900 + 9086.56 = -999538.44$ J

② $H_{O_2,1600} = \Delta H^\circ_{O_2,298} + \int_{298}^{1600} C_p(T)_{O_2}\,dT = 0 + \left[29.96T + \frac{1}{2}\times4.18\times10^{-3}T^2 + 1.67\times10^{5}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{298}^{1600}$

$= 0 + 43716.69$ J $= 43716.69$ J

③ $H_{Zr(\beta),1600} = \Delta H^\circ_{Zr,298} + \int_{298}^{1136} C_p(T)_{Zr(\alpha)}\,dT + \Delta H_{Zr(\alpha)\to(\beta)} + \int_{1136}^{1600} C_p(T)_{Zr(\beta)}\,dT$

$= 0 + \left[21.97T + \frac{1}{2}\times11.63\times10^{-3}T^2\right]_{298}^{1136} + 3900 + \left[23.22T + \frac{1}{2}\times4.64\times10^{-3}T^2\right]_{1136}^{1600}$

$= 0 + 25398.70 + 3900 + 13719.33 = 43018.03$ J

∴ $\Delta H_{1600} = H_{ZrO_2(\beta),1600} - H_{O_2,1600} - H_{Zr(\beta),1600} = -999538.44 - 43716.69 - 43018.03$
$= 1.086\times10^{6}$ J

∴ $\Delta H_{1600} = 1.086\times10^{6}$ J

1mol 반응이 진행되었고 constant p 가정. ∴ 단위는 J/K로 동일

· $\Delta S_{1600} = S_{ZrO_2(\beta),1600} - S_{O_2,1600} - S_{Zr(\beta),1600}$ ∵① ∵② ∵③

* $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$

① $S_{ZrO_2(\beta),1600} = \Delta S^\circ_{ZrO_2(\alpha),298} + \int_{298}^{1498} \frac{C_{p(T)ZrO_2(\alpha)}}{T} dT + \Delta S_{ZrO_2(\alpha)\to(\beta)} + \int_{1498}^{1600} \frac{C_{p(T)ZrO_2(\beta)}}{T} dT$

$= 50.4 + \left[69.62 \ln T + 7.53\times10^{-3} T + \frac{1}{2}\cdot 14.06\times10^5 \left(\frac{1}{T^2}\right)\right]_{298}^{1498} + \frac{5900}{1498}$

$+ \left[74.48 \ln T\right]_{1498}^{1600}$

$= 50.4 + 112.777 + 3.992 + 5.907$

$= 173.076$ J/K

② $S_{O_2,1600} = \Delta S^\circ_{O_2,298} + \int_{298}^{1600} \frac{C_{p(T)O_2}}{T} dT = 205.1 + \left[29.96 \ln T + 4.18\times10^{-3} T + \frac{1}{2}\cdot 1.67\times10^5 \left(\frac{1}{T^2}\right)\right]_{298}^{1600}$

$= 205.1 + 54.887 = 259.987$ J/K

③ $S_{Zr(\beta)} = \Delta S^\circ_{Zr(\alpha),298} + \int_{298}^{1136} \frac{C_{p(T)Zr(\alpha)}}{T} dT + \Delta S_{Zr(\alpha)\to(\beta)} + \int_{1136}^{1600} \frac{C_{p(T)Zr(\beta)}}{T} dT$

$= 39.0 + \left[21.97 \ln T + 11.63\times10^{-3} T\right]_{298}^{1136} + \frac{3900}{1136} + \left[23.22 \ln T + 4.63\times10^{-3} T\right]_{1136}^{1600}$

$= 39.0 + 39.146 + 3.433 + 10.101 = 91.68$ J/K

∴ $\Delta S_{1600} = S_{ZrO_2(\beta),1600} - S_{O_2,1600} - S_{Zr(\beta),1600} = 173.076 - 259.987 - 91.68$

$= -178.6$ J/K

∴ $\Delta S_{1600} = -178.6$ J/K

2. $Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_{2(\alpha\text{-quartz})} + 2N_2$

* $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\quad \therefore \Delta G = \Delta H_{800} - T\Delta S_{800}$ $\quad C_p : [J/mol\,K]$

from Appendix

$SiO_{2(\alpha\text{-quartz})}$: 298 ~ 800 K $\quad C_p : 43.89 + 1.00\times10^{-3}T - 6.02\times10^{5}T^{-2}$

$H^\circ_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),298}$: -910900 J, $S^\circ_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),298}$: 41.5 J/K

N_2 : 298 ~ 800 K $\quad C_p : 27.87 + 4.27\times10^{-3}T$

$H^\circ_{N_2,298}$: 0, $S^\circ_{N_2,298}$: 191.5

Si_3N_4 : 298 ~ 800 K $\quad C_p : 70.54 + 98.74\times10^{-3}T$

$H^\circ_{Si_3N_4,298}$: -744800 J, $S^\circ_{Si_3N_4,298}$: 113.0

O_2 : 298 ~ 800 K $\quad C_p : 29.96 + 4.18\times10^{-3} - 1.67\times10^{5}T^{-2}$

$H^\circ_{O_2,298}$: 0, $S^\circ_{O_2,298}$: 205.1

* $H_{(T)} = H_0 + \int_{T_0}^{T} C_{p(T)}\,dT$

$\cdot \Delta H_{800} = 3\cdot H_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),800} + 2\cdot H_{N_2,800} - H_{Si_3N_4,800} - 3\cdot H_{O_2,800}$

(① ② ③ ④)

① $H_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),800} = \Delta H^\circ_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),298} + \int_{298}^{800} C_{p(T)SiO_2(\alpha\text{-quartz})}\,dT$

$= -910900 + \left[43.89T + \frac{1}{2}\times1.00\times10^{-3}T^2 + 6.02\times10^{5}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{298}^{800}$

$= -910900 + 21040.74 = -889859.26$ J

② $H_{N_2,800} = \Delta H^\circ_{N_2,298} + \int_{298}^{800} C_{p(T)N_2}\,dT = 0 + \left[27.87T + \frac{1}{2}\cdot4.27\times10^{-3}T^2\right]_{298}^{800} = 15167.54$ J

③ $H_{Si_3H_4,800} = \Delta H^\circ_{Si_3H_4,298} + \int_{298}^{800} C_{p(T)Si_3H_4}\,dT = -744800 + \left[70.54T + \frac{1}{2}\cdot98.74\times10^{-3}T^2\right]_{298}^{800}$

$= -744800 + 62623.63 = -682176.37$ J

④ $H_{O_2,800} = \Delta H^\circ_{O_2,298} + \int_{298}^{800} C_{p(T)O_2}\,dT = 0 + \left[29.96T + \frac{1}{2}\cdot4.18\times10^{-3}T^2 + 1.67\times10^{5}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{298}^{800}$

$= 15840.27$ J

$\therefore \Delta H_{800} = 3\cdot H_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),800} + 2\cdot H_{N_2,800} - H_{Si_3H_4,800} - 3\cdot H_{O_2,800}$

$= 3(-889859.26) + 2(15167.54) - (-682176.37) - 3(15840.27) = -2004589.14$ J

$\therefore \Delta H_{800} = -2004589.14$ J

※ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$

$\Delta S_{800} = 3 \cdot S_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),800} + 2 \cdot S_{N_2,800} - S_{Si_3H_4,800} - 3 \cdot S_{O_2,800}$

① ② ③ ④

① $S_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),800} = S^\circ_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p(T)_{SiO_2}}{T} dT$

$= 41.5 + \left[43.89 \ln T + 1\times10^{-3} T + \frac{1}{2} \cdot 6.02\times10^5 \left(\frac{1}{T^2}\right)\right]_{298}^{800}$

$= 41.5 + 40.925 = 82.425$ J/K

② $S_{N_2,800} = S^\circ_{N_2,298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p(T)_{N_2}}{T} dT = 191.5 + \left[29.89 \ln T + 4.27\times10^{-3} T\right]_{298}^{800}$

$= 191.5 + 29.666 = 221.166$ J/K

③ $S_{Si_3H_4,800} = S^\circ_{Si_3H_4,298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p(T)_{Si_3H_4}}{T} dT = 113.0 + \left[70.54 \ln T + 98.74\times10^{-3} T\right]_{298}^{800}$

$= 113.0 + 119.227 = 232.227$ J/K

④ $S_{O_2,800} = S^\circ_{O_2,298} + \int_{298}^{800} \frac{C_p(T)_{O_2}}{T} dT = 205.1 + \left[29.96 \ln T + 4.18\times10^{-3} T + \frac{1}{2} \cdot 1.67\times10^5 \left(\frac{1}{T^2}\right)\right]_{298}^{800}$

$= 205.1 + 30.875 = 235.975$ J/K

$\therefore \Delta S_{800} = 3 \cdot S_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),800} + 2 \cdot S_{N_2,800} - S_{Si_3H_4,800} - 3 \cdot S_{O_2,800}$

$= 3(82.425) + 2[221.166] - 232.227 - 3(235.975) = -250.545$ J/K

$\therefore \Delta S_{800} = -250.545$ J/K

$\therefore \Delta G = \Delta H_{800} - T\Delta S_{800} = -2004587.14\,\text{J} - 800\text{K} \cdot (-250.545\,\text{J/K}) = -1804154.14\,\text{J}$

$\therefore \Delta G = -1.8042\times10^6$ J

• ΔC_p 가 0일 경우, $\Delta G'$

$\Delta H'_{800} \simeq 3\Delta H^\circ_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),298} + 2 \cdot \Delta H^\circ_{N_2,298} - \Delta H^\circ_{Si_3H_4,298} - 3\Delta H^\circ_{O_2,298}$ ($\Delta H^\circ_{N_2,298} \simeq 0$, $\Delta H^\circ_{O_2,298} \simeq 0$)

$= 3(-910900) - (-744800) = -1987900$ J

$\Delta S'_{800} \simeq 3\Delta S^\circ_{SiO_2(\alpha\text{-quartz}),298} + 2 \cdot \Delta S^\circ_{N_2,298} - \Delta S^\circ_{Si_3H_4,298} - 3\Delta S^\circ_{O_2,298}$

$= 3(41.5) + 2 \cdot (191.5) - (113.0) - 3(205.1) = -220.8$ J/K

$\Delta G' = \Delta H'_{800} - T\Delta S'_{800} = -1987900\,\text{J} - 800\text{K} \cdot (-220.8\,\text{J/K}) = -1811500\,\text{J}$

$\therefore \Delta G' = -1.8115\times10^6$ J

$\therefore$ error $= \left|\frac{\Delta G - \Delta G'}{\Delta G}\right| \times 100 = \left|\frac{-1.8042\times10^6 - (-1.8115)\times10^6}{-1.8042\times10^6}\right| \times 100 = 0.405\,\%$

$\therefore$ percentage error : 0.405%

3. Crystal 안에 있는 Vacancy 수 : n, Crystal에 존재하는 atom의 수 : N 으로 정의
Vacancy 생성 energy : ΔH_v

i) 고전 역학

Vacancy가 있는 crystal이 평형상태이기 위해서는 Helmholtz free energy 변화가 0.

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ 에서 ① $\quad \Delta U = n \cdot \Delta H_v$ (vacancy 생성 에너지 합) ②

$\Delta S = k \ln W$ (W : n개의 vacancy 와 N개의 atom을 $N+n$ 개의 공간에 배열하는 경우의 수)

$\Delta S = k \ln W$ 에서 $W = \frac{(N+n)!}{n!\,N!}$

$\therefore \Delta S = k \ln \frac{(N+n)!}{n!\,N!}$

Stirling 의 정리 $\ln x! = x \ln x$ 를 사용하면

$\Delta S = k \{ (N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N \}$ 이 된다. ③

① 에 ②, ③을 대입하면,

$\Delta F = n\Delta H_v - kT\{(N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N\}$ ④

평형상태 이므로 $\frac{dF}{dn} = 0$. ④를 이용하면,

$\therefore 0 = \frac{dF}{dn} = \Delta H_v - kT(\ln(N+n) - \ln n)$

$\Rightarrow \frac{\Delta H_v}{kT} = \ln \frac{N+n}{n} \Rightarrow \frac{n}{N+n} = e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$

$\therefore$ Vacancy와 총 격자 자리 개수 비율 : $\frac{n}{N+n} = e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$

ii) 통계열역학

Partition function $Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ 에서 i개의 상태가 존재하며 각 상태의 에너지를 ε_i로 정의한다. 이때 $i = x$ 인 상태의 비율 P_x 는 $P_x = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}}}{Z}$ 로 표현된다.

이 문제에서 energy level은 2가지 이다 { 원자가 있을 때 energy = 0 / Vacancy 일 때 energy = ΔH_v

$\therefore Z = e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$ 이다.

따라서 vacancy 인 경우의 비율 P는, $P = \frac{e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}{1+e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}$ 이다.

$P \ll 1$ 이므로 $e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} \ll 1 + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} \Rightarrow 1 + e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} \simeq 1 \Rightarrow P \simeq e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$ 로 나타낼 수 있다.

i), ii) 의 결과를 통해 crystal 속의 vacancy 비율을 고전열역학적 방법과 통계열역학 방법으로 구하였다.