소재열역학 HW3

20210451 김윤재

1. Calculate ΔH_{1600} and ΔS_{1600} for the reaction $Zr(\beta) + O_2 = ZrO_2(\beta)$.
(Utilize the Tables in the APPENDIX of the textbook.)

$$\Delta H_{1600} = H^{1600}_{ZrO_2(\beta)} - H^{1600}_{Zr(\beta)} - H^{1600}_{O_2}$$

$$H^{1600}_{ZrO_2(\beta)} = H_{f(ZrO_2)} + \underbrace{\int_{298}^{1478} (69.62 + 7.53\times10^{-3}T - 14.06\times10^{5}T^{-2})\,dT}_{\int_{298}^{1478} C_p\,dT\ (ZrO_2(\alpha))} + \Delta H_{trans(\alpha\to\beta)} +$$

$$\underbrace{\int_{1478}^{1600} 74.48\,dT}_{\int_{1478}^{1600} C_p\,dT\ (ZrO_2(\beta))} = -1.1\times10^{6}\,J + 8.63\times10^{4}\,J + 5.9\times10^{3}\,J + 9.1\times10^{3}\,J$$

$$H^{1600}_{Zr(\beta)} = \int_{298}^{1136} (21.97 + 11.63\times10^{-3}T)\,dT + \Delta H_{trans(\alpha\to\beta)} + \int_{1136}^{1600} (23.22 + 4.64\times10^{-3}T)\,dT$$

$$= 2.54\times10^{4}\,J + 3.9\times10^{3}\,J + 1.37\times10^{4}\,J$$

$$H^{1600}_{O_2} = \int_{298}^{1600} (29.96 + 4.18\times10^{-3}T - 1.67\times10^{5}T^{-2})\,dT = 4.37\times10^{4}\,J$$

$\therefore$ Calculate all, we get $\Delta H_{1600} = -1085900\,J$

$$\Delta S_{1600} = S^{1600}_{ZrO_2(\beta)} - S^{1600}_{Zr(\beta)} - S^{1600}_{O_2}$$

$$S^{1600}_{ZrO_2(\beta)} = S^{0}_{298(ZrO_2)} + \int_{298}^{1478} \frac{C_{p(\alpha)}}{T}\,dT + S_{tran(\alpha\to\beta)} + \int_{1478}^{1600} \frac{C_{p(\beta)}}{T}\,dT = 173\,J/K$$

(계산 과정은 인트되 나 놓아 생략)

$$S^{1600}_{Zr(\beta)} = S^{0}_{298(Zr\alpha)} + \int_{298}^{1136} \frac{C_{p(\alpha)}}{T}\,dT + S_{tran(\alpha\to\beta)} + \int_{1136}^{1600} \frac{C_{p(\beta)}}{T}\,dT = 92\,J/K$$

$$S^{1600}_{O_2} = S^{\circ}_{298\,(O_2)} + \int_{298}^{1600} \frac{C_{p\,(O_2)}}{T}\, dT = 260\ J/K$$

$$\therefore \Delta S^{1600} = -119\ J/K$$

2. Calculate the value of ΔG for the reaction

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

at 800 K. What percentage error occurs if it is assumed that ΔC_p for the reaction is zero?

$G \equiv H - TS$, $\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

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

$\Delta H^{800}_{SiO_2(\alpha\text{-quartz})} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{800} C_p\,dT$, $\Delta H^{800}_{N_2} = \int_{298}^{800} C_p\,dT$, $\Delta H_{Si_3N_4} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{800} C_p\,dT$, $\Delta H_{O_2} = \int_{298}^{800} C_p\,dT$, $\therefore \Delta H^{800} = -2004600\,J$

$$\Delta S = 3\Delta S^{800}_{SiO_2(\alpha\text{-quartz})} + 2\Delta S^{800}_{N_2} - \Delta S^{800}_{Si_3N_4} - 3\Delta S^{800}_{O_2}$$

$= -251\,J/k$ (APPENDIX 와 적분 방법만 $\int_{298}^{800} \frac{C_p}{T}\,dT$ 로 바꾸어 계산 생략)

$\therefore \Delta G^{800} = -1804000\,J$

$C_p = 0$ 이라면 적분하는 부분들이 사라진다. $\therefore$ APPENDIX 값에 따라 $\Delta G^{800} = -1811000\,J$

$\therefore$ 오차는 0.39% 이다.

Ans) 0.39%

3. 모든 결정은 원자가 일정한 격자 자리에 위치하고 있다. 원자가 있어야 할 격자 자리가 비어 있는 경우 원자공공 (vacancy)이 발생했다고 한다. Vacancy formation energy 는 vacancy 가 하나 생겼을 때 증가하는 system 의 에너지를 말하며 ΔH_v 로 표시한다. N 개의 격자 자리로 이루어진 순수 결정에서 평형 vacancy 수 (n) 또는 vacancy 와 총 격자 자리 개수 비율 (n/N)의 표현 식을, 통계열역학적 접근 방식과 고전열역학적 접근 방식을 사용하여 각각 유도하시오.

통계열역학) we know that partition function $Z = \sum e^{-\varepsilon/kT}$

$\therefore Z = 1 + e^{-\Delta H_v/kT}$ ($\because$ Atom에 의한 system의 에너지 증가는 0)

또한, 계가 vacancy에 있을 확률 $P_v = \frac{1}{Z} e^{-\Delta H_v/kT}$ 이므로 $P_v = \frac{n}{N}$ 과 같고,

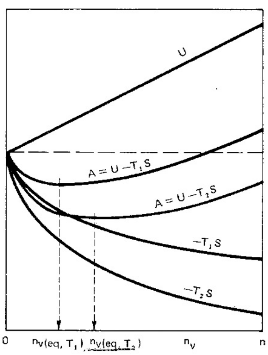
$$\therefore \frac{n}{N} = \frac{e^{-\Delta H_v/kT}}{1+e^{-\Delta H_v/kT}} = \frac{1}{1+e^{\Delta H_v/kT}}$$ 이다.

고전열역학) $F \equiv U - TS$ 에서, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

$\Delta S = k \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)$, Sterling approximation 에 의해

$\Delta S = k\{N\ln N - N - n\ln n + n - (N-n)\ln(N-n) + (N-n)\}$

$= k\left(N\ln\frac{N}{N-n} - n\ln\frac{n}{N-n}\right)$, $\Delta U = n\cdot\Delta H_v$



$\frac{dF}{dn} = 0$ 일때 equilibrium 이므로 $\Delta H_v - kT\ln\frac{N-n}{n} = 0$

$\therefore \ln\frac{N-n}{n} = \frac{\Delta H_v}{kT}$, $\frac{N}{n} - 1 = e^{\frac{\Delta H_v}{kT}}$, $\frac{n}{N} = \frac{1}{1+e^{\Delta H_v/kT}}$ 이다.