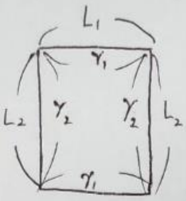
열역학 과제 #2

20220496 박세준

1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 L_1L_2로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1과 L_2의 비율)은 어떠한 모양일까? 평형 상태는 결정의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태임을 고려하여, 결정의 총 표면자유에너지를 표현하고, 평형 모양 (L_1/L_2 비율)을 유도하시오.

1.



표면자유에너지 $= 2(L_1\gamma_1 + L_2\gamma_2)$

문제에서 $L_1L_2 = C$ (C는 상수)

Minimize $\underbrace{f(L_1, L_2)}_{\text{결정의 총 표면 자유에너지.}} = 2(L_1\gamma_1 + L_2\gamma_2)$ s.t. $L_1L_2 = C$

$(L_1L_2 - C = 0)$ Lagrangian Method 사용.

$F(L_1, L_2, \lambda) = 2(L_1\gamma_1 + L_2\gamma_2) + \lambda(L_1L_2 - C)$

$\frac{\partial F}{\partial L_1} = 2\gamma_1 + \lambda L_2 = 0$ .... $L_2 = -\frac{2\gamma_1}{\lambda}$ ... ①

$\frac{\partial F}{\partial L_2} = 2\gamma_2 + \lambda L_1 = 0$ .... $L_1 = -\frac{2\gamma_2}{\lambda}$ ... ②

$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = L_1L_2 - C = 0.$ ... ③ ①,②,③ 연립.

$\frac{4\gamma_1\gamma_2}{\lambda^2} = C$ $\therefore \lambda^2 = \frac{4\gamma_1\gamma_2}{C}$ $\lambda = \pm\frac{2\sqrt{\gamma_1\gamma_2}}{\sqrt{C}}$ ... ④

④와 ① 연립. $L_2 = \frac{\sqrt{C}\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1\gamma_2}}$ or $-\frac{\sqrt{C}\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1\gamma_2}}$

$C, \gamma_1, \gamma_2, L_2$가 양수이므로 $L_2 = \frac{\sqrt{C}\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1\gamma_2}} = \frac{\sqrt{L_1L_2}\,\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1\gamma_2}}$

$\Rightarrow$ 양변제곱 $L_2^2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}L_1L_2$ $\therefore \frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}.$

2. 통계 열역학 기법을 이용하여, 넓이가 A인 2차원의 네모꼴 내부에 속박된 이상기체의 상태방정식 및 내부 에너지를 구하시오.

2. 2차원 이상기체 방정식 $\pi A = nRT$ (π : 면적에 대한 압력. A = 면적).

내부에너지 $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$ (본 문제에서 2차원이므로 $V \to A$. $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_A$).

$$Z = \sum_{state} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{문제 상황에서 } g_i = 1)$$

2D이므로 $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)$

$$\therefore Z = \sum e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}}$$

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}} dn_x \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}} dn_y$$

$$\left(\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right)$$

$$\therefore Z = \left(\frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right) \left(\frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right)$$

$a \times b$ (면적)

$$= \frac{2A\pi mkT}{h^2}$$

$$\ln Z = \ln A + \ln T + \ln \frac{2\pi mk}{h^2}$$

$$\therefore \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{T}$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_A$$

$$= NkT^2 \cdot \frac{1}{T}$$

$$= NkT$$

3. 길이가 a인 N개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이때 이웃한 두 분자의 상태는 완전히 겹쳐서 두 분자의 길이가 a 가 되거나 완전히 펴져서 길이가 $2a$가 되는 두 가지 상태만 가능하다고 하자. 이웃하는 두 분자의 겹친 상태에서의 상호작용 에너지는 ε (ε>0)이고, 펴졌을 때는 0이라 하고, 이웃하지 않는 분자 사이에는 상호작용이 없다고 가정하자. 온도가 T일 때 이 분자들의 평균 길이는 얼마인가? (hint: 가장 짧을 때의 길이는 a 이고 에너지는 (N-1) ε이다.)

3. 가능한 모든 경우의 수를 표로 그려보면,

전체 길이	energy	방법 수.
a	$(N-1)\varepsilon$	1 $({}_{N-1}C_{N-1})$
$2a$	$(N-2)\varepsilon$	${}_{N-1}C_{N-2}$
⋮	⋮	⋮
na	$(N-n)\varepsilon$	${}_{N-1}C_{n}$
⋮	⋮	⋮
$(N-1)a$	ε	${}_{N-1}C_{1}$
Na	0	1 $({}_{N-1}C_{0})$

따라서 $Z = \sum_{n=0}^{N-1} {}_{N-1}C_n \, e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}$ 이고,

길이 평균 $= \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a \cdot {}_{N-1}C_n \, e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}$ 이다.

$$Z = 1 + (N-1)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + \frac{(N-1)(N-2)}{2!}e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \frac{(N-1)(N-2)(N-3)}{3!} + \cdots + \frac{(N-1)!}{(N-1)!}e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}}$$

$$\text{길이 평균} = \frac{NaZ - a(N-1)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} - 2a\frac{(N-1)(N-2)}{2!}e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} - 3a\cdot\frac{(N-1)(N-2)(N-3)}{3!}e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} - \cdots - (N-1)a \times \frac{(N-1)!}{(N-1)!}e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}}}{Z}$$

$$= Na - a\left(\frac{(N-1)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2\cdot\frac{(N-1)(N-2)}{2!}e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + 3\cdot\frac{(N-1)(N-2)(N-3)}{3!}e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} + \cdots (N-1)\frac{(N-1)!}{(N-1)!}e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}}}{Z}\right)$$

$$= Na - a\left(\frac{-kT\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon}}{Z}\right)$$

$$= Na + kTa\frac{\partial}{\partial \varepsilon}(\ln Z).$$

$$Z = \sum_{n=0}^{N-1} {}_{N-1}C_n \, e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} = \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^{N-1} \quad (\text{이항정리})$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln Z = (N-1) \cdot \frac{\left(-\frac{1}{kT}\right) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

$$\therefore \text{길이평균} = Na + kTa \frac{\partial}{\partial \varepsilon}(\ln Z)$$

$$= a\left(N + \frac{(N-1)\cdot(-1)\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}\right)$$

$$= a\left(N - \frac{(N-1)\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}\right)$$

4. A rigid container is divided into two compartments of equal volume by a partition. One compartment contains 1 mole of ideal gas A at 1 atm, and the other compartment contains 1 mole of ideal gas B at 1 atm. (20 points)

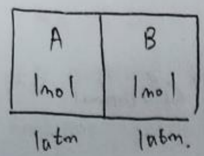
(a) Calculate the entropy increase in the container if the partition between the two compartments is removed.

(b) If the first compartment had contained 2 moles of ideal gas A, what would have been the entropy increase due to gas mixing when the partition was removed?

(c) Calculate the corresponding entropy changes in each of the above two situations if both compartments had contained ideal gas A.

4.

(a)



서로 다른 기체의 mixing → ΔS_{config} 존재, 기체의 부분압력 변화 X → $\Delta S_{thermal}$ X.

$\Delta S_{config} = k \ln \Omega$.

$\Omega = \dfrac{2N_A!}{N_A!\,N_A!}$

$$\therefore \Delta S_{config} = k \ln \left(\frac{(2N_A)!}{N_A!\,N_A!} \right)$$

$$= k\{ (2N_A \ln 2N_A - 2N_A) - (N_A \ln N_A - N_A + N_A \ln N_A - N_A) \}$$

$$= k(2N_A \ln 2N_A - 2N_A \ln N_A)$$

$$= k (2N_A \ln 2)$$

$$= k (N_A \ln 4)$$

$$= R \ln 4 \quad (R = k N_A)$$

$$\therefore \Delta S_{total} = \Delta S_{config} + \cancelto{0}{\Delta S_{thermal}} = R \ln 4$$

(b)

A	B
2mol	1mol
2atm	1atm.

서로 다른 기체의 mixing → ΔS_{config} 존재. 기체의 부분 압력 변화 O → $\Delta S_{thermal}$ 존재.
(존재)

ΔG

$$\Delta S_{config} = k \ln \left(\frac{(3N_A)!}{(2N_A)!\, N!} \right)$$

$$= k \left(3N_A \ln 3N_A - 3N_A - \left(2N_A \ln 2N_A - 2N_A + N_A \ln N_A - N_A \right) \right)$$

$$= k \left(N_A \ln 27 N_A^3 - N_A \ln 4 N_A^2 - N_A \ln N_A \right)$$

$$= k N_A \ln \frac{27}{4}$$

$$= R \ln \frac{27}{4}.$$

$$\Delta S_{thermal} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_A = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 2R \ln \left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}} \right) = 2R \ln \frac{4}{3} = R \ln \frac{16}{9}$$

$$\Delta S_B = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 1R \ln \left(\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}} \right) = R \ln \frac{2}{3}$$

$$\therefore \Delta S_{tot} = \Delta S_{config} + \Delta S_{thermal} = R \ln \frac{27}{4} + R \ln \frac{16}{9} + R \ln \frac{2}{3}$$

$$= R \ln 8.$$

(c)

1)

A	A
1mol	1mol
1atm	1atm

서로 같은 기체의 mixing → ΔS_{config} X

기체의 부분압력 변화 X → $\Delta S_{thermal}$ X

$\therefore \Delta S_{tot} = 0.$

2)

A	A
2mol	1mol
2atm	1atm

서로 같은 기체의 mixing → ΔS_{config} X

기체의 부분압력 변화 O → $\Delta S_{thermal}$ O.
(존재)

$\Delta S_{thermal} = \Delta S_{A(left)} + \Delta S_{A(right)}$ ((b)와 상황 동일)

$$= R \ln \frac{16}{9} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{32}{27}.$$

5. 1 기압 하 Pb 의 melting point 는 600K 이다. 1 기압 하 590K 로 과냉된 액상 Pb 가 응고하는 것은 자발적인 반응이라는 것을 (1) maximum-entropy criterion 과 (2) minimum-Gibbs-Energy criterion 을 이용하여 보이시오.

- $\Delta H_{melting} = 4810\ J/mole$
- $C_{p(l)} = 32.4 - 3.1\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$
- $C_{p(s)} = 9.75\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$

이 문제에서의 Pb 가 단열된 용기에 보관되어 있었다면 용기 내부는 결국 어떠한 (평형)상태가 될 것인지 예측하시오. (20 points)

5. (1)

a: 590K 의 과냉각 된 액상 pb 1mol.

b: a의 상태에서 600K으로 heating 된 액상 pb 1mol.

c: 600K에서 응고 된 pb 1mol

d: 응고된 pb가 590K으로 cooling된 상태. (1mol)

모두 1mol로 가정.

$\Delta S_{irr} > 0$이면 자발적인 반응이다. $\Delta S_{irr} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$.

$\Delta S_{sys} = \Delta S_{a\to b} + \Delta S_{b\to c} + \Delta S_{c\to d}$.

$$\Delta S_{a\to b} = \int_{590}^{600} \frac{C_{P(l)}}{T}\,dT = \int_{590}^{600} \frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\,dT = 0.514\ J/K.$$

$$\Delta S_{b\to c} = \frac{-\Delta H_{melting}}{T} = \frac{-4810}{600} = -8.017\ J/K$$

$$\Delta S_{c\to d} = \int_{600}^{590} \frac{C_{P(s)}}{T}\,dT = \int_{600}^{590} 9.75\times10^{-3}\,dT = -9.75\times10^{-2}\ J/K.$$

$$\therefore \Delta S_{sys} = 0.514J/K - 8.017J/K - 0.0975\ J/K = -7.6\ J/K.$$

$$\Delta S_{surr} = -\left(\frac{\Delta H_{a\to b} + \Delta H_{b\to c} + \Delta H_{c\to d}}{T}\right)$$ (등압조건 이므로 $q_p = \Delta H$, system에서 방출된 열이므로 - 붙임).

$$\Delta H_{a\to b} = \int_{590}^{600} C_{P(l)}\,dT = \int_{590}^{600} (32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\,dT = 306J.$$

$$\Delta H_{b\to c} = -4810J.$$

$$\Delta H_{c\to d} = \int_{600}^{590} C_{P(s)}\,dT = \int_{600}^{590} (9.75\times10^{-3}T)\,dT = -58J.$$

$$\therefore \Delta S_{surr} = -\left(\frac{306 - 4810 - 58}{590}\right) = \frac{4562}{590} = 7.73J.$$

$\therefore \Delta S_{irr} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0.13J > 0$ 이므로, 자발적인 반응이다.

(2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$. $\Delta T = 0$이므로, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - 590(\Delta S_{sys})$

$= -4562 - 590(-7.6) = -78$.

$\Delta G_{sys} = -78 < 0$ 이므로, 자발적인 반응이다.

pb가 단열된 용기에 보관되어 있으므로 상변화 과정에서 열출입이 없으므로,

$\Delta H_{a \to c} = 0$ 이다. a 상태의 pb 양을 1mol이라 하면,

$\Delta H_{a \to b} = \int_{590}^{600} C_{P(l)}\, dT = \int_{590}^{600} (32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T)\, dT = 306\,J$.

$\Delta H_{b \to c} = -4810x$ (x는 응고된 pb의 mol 수).

$\Delta H_{a \to c} = 306 - 4810x = 0$

$\therefore x = 0.064$.

즉, 초기 pb의 6.4% 응고, 나머지는 액체로 남아 공존.

6. Carbon 의 두 동소체 (Graphite and Diamond)를 생각하자. 25°C, 1 기압 하에서 안정한 형태는 Graphite 이다. 다음의 data 로부터, 같은 온도에서 Graphite 를 Diamond 로 바꾸려면 (상변태가 일어나게 하려면) 적어도 얼마만한 압력을 가해야 하는지 계산하시오.

Data: H_{298}(graphite) – H_{298}(diamond) = - 454 calories/mole

S_{298}(graphite) = 1.37 calories/mole/K

S_{298}(diamond) = 0.58 calories/mole/K

Density of graphite at 25°C is 2.22 gram/cm³

Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm³

6.

$H_{298}(\text{graphite}) - H_{298}(\text{diamond}) = -454\ \text{cal/mole} = -1900\ \text{J/mole}$.

$S_{298}(\text{graphite}) - S_{298}(\text{diamond}) = 0.79\ \text{cal/mole}\cdot\text{K} = 3.37\ \text{J/mole}\cdot\text{K}$.

25°C (298K) 1기압에서 Graphite가 diamond로 변할 때 깁스 자유에너지 변화량

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1900 - (298 \times (-3.37)) = 2904\ \text{J/mole}$.

$V_{graphite} = \frac{12}{2.22} = 5.404\ \text{cm}^3/\text{mole}$, $V_{diamond} = \frac{12}{3.515} = 3.415\ \text{cm}^3/\text{mole}$.

$\therefore \Delta V_{(\text{graphite} \rightarrow \text{diamond})} = -1.99\ \text{cm}^3/\text{mole}$.

특정 압력을 가했을 때 Graphite가 diamond가 되려면, 그 때의 $\Delta G \le 0$ 이어야 한다.

$dG = VdP - SdT$ 이고, T는 고정이므로,

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$.

$\therefore \Delta G(\text{특정 압력}\ \text{298K}) = \Delta G(\text{1기압}, 298\text{K}) + \int_1^P \Delta V\, dP$.

$1\ \text{cm}^3 = 0.1013\ \text{J/atm}$ 이므로,

$\Delta G(\text{특정압력}, 298\text{K}) = 2904\ \text{J} + \int_1^P (-1.99 \times 0.1013)\, dP$

$= 2904 - 0.201587(P-1)\ \ (\text{J/mole})$

$\Delta G \le 0$ 이어야 반응이 일어나므로,

$2904 - 0.201587\underbrace{(P-1)}_{\text{추가로 가해준 압력}} \le 0$

$\underbrace{P-1}_{\text{추가로 가해준 압력.}} \ge \frac{2904}{0.201587}$

$\therefore P-1 \ge 14405.7\ \text{atm}$.

즉, graphite 1몰당 14405.7 atm을 추가로 가해주어야 한다.