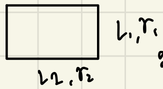
1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 L_1L_2로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1과 L_2의 비율)은 어떠한 모양일까? 평형 상태는 결정의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태임을 고려하여, 결정의 총 표면자유에너지를 표현하고, 평형 모양 (L_1/L_2 비율)을 유도하시오.



$g(L_1, L_2) = A = L_1 L_2 = a$ (a는 constant)

표면에너지 : $f(L_1, L_2) = 2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2$ 이다.

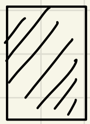
라그랑주 승수법 사용시 $\nabla f = (2\gamma_1, 2\gamma_2)$, $\nabla g = (L_2, L_1)$

$\nabla f = \lambda \nabla g$ 이어야 최소점 존재

$\therefore$ $2\gamma_1 = \lambda L_2$ $2\gamma_2 = \lambda L_1$

$\therefore$ $\frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ 이다.

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



A

$$Z = \sum_{\substack{\text{energy} \\ \text{state}}} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad \left(* \ \varepsilon_i = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right)\right)$$

$$= \sum e^{-\frac{h^2}{8m}\frac{n_x^2}{a^2}\cdot\frac{1}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8m}\frac{n_y^2}{b^2}\cdot\frac{1}{kT}} = \int_0^\infty e^{-\left(\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2kT}\right)} dn_x \int_0^\infty e^{-\left(\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2kT}\right)} dn_y$$

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

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

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_A = NkT^2 \cdot \frac{1}{T} = NkT \quad \therefore \ U = NkT$$

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 ($\varepsilon>0$)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.)

길이 $a \to (n-1)$개 접힘 $\to \varepsilon_1 = (n-1)\varepsilon \Rightarrow e^{-\varepsilon_1/kT}$

〃 $2a \to (n-2)$ 〃 $\to \varepsilon_2 = (n-2)\varepsilon \Rightarrow e^{-\varepsilon_2/kT}$

⋮

〃 $(N-1)a \to$ 1개 접힘 $\to \varepsilon_{N-1} = \varepsilon \Rightarrow e^{-\varepsilon_{N-1}/kT}$

〃 $aN \to$ 0개 접힘 $\to \varepsilon_N = 0 \Rightarrow e^{-\varepsilon_N/kT} = 1$

$$P_1 = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{\Sigma e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \cdots \quad P_N = \frac{e^{-\varepsilon_N/kT}}{\Sigma e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \left(\Sigma e^{-\varepsilon_i/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} \cdots e^{-(N-1)\varepsilon/kT} = \frac{1-e^{-(N-1)\varepsilon/kT}}{1-e^{-\varepsilon/kT}} \right)$$

$$\therefore L_{avg} = \sum_{i=1}^{N} (ia)\cdot P_i = a(P_1 + 2P_2 + 3P_3 + \cdots + NP_N)$$

$$= \frac{a}{\Sigma e^{-\varepsilon_i/kT}} \left(\sum_{i=1}^{N} i\, e^{-(N-i)\varepsilon/kT} \right)$$

$$L_{avg} = a\left(\frac{1-e^{-\varepsilon/kT}}{1-e^{-(N-1)\varepsilon/kT}} \right) \left(\sum_{i=1}^{N} i\, e^{-(N-i)\varepsilon/kT} \right)$$

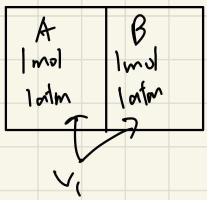
4. A rigid container is divided into two compartments of equal volume by a partition. One compartment contains 1 mole of ideal gas A at 1 atm, and the other compartment contains 1 mole of ideal gas B at 1 atm. (20 points)

(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.

a)



이때 칸막이 제거시 공간상에 A와 B가 mixing이 일어난다.

이는 통계학적 관점에서 $\Delta S_{mix} = k \ln \Omega$ 이다 $\Omega = \frac{2N!}{N!N!}$

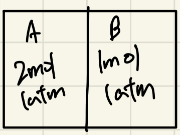
$$\ln \Omega = \ln\left(\frac{2N!}{N!N!}\right) \simeq 2N\ln 2N - 2N - (N\ln N - N)2$$
$$= 2N\ln 2N - 2N\ln N = N\ln 4 \text{ 이다.}$$

$$\Delta S_{mix} = k\ln\Omega = R\ln 4$$

열역학적 관점에서 A,B 가 차지하는 부피는 변하지 않는다. $\Delta S_{thermal} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 0$ 이므로

$\Delta S_{mix} + \Delta S_{thermal} = R\ln 4 \ (= 2R\ln 2)$ 이다.

b)



이때 칸막이 제거시 A,B mixing

∴ 통계학적 관점에서 $\Delta S_{mix} = k\ln\Omega$ 이다.

$\Omega = \frac{3N!}{2N!N!}$ 이므로

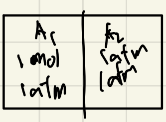
$$k\ln\Omega = k\ln\left(\frac{3N!}{2N!N!}\right) \simeq k(3N\ln 3N - 3N - (2N\ln 2N - 2N + N\ln N - N))$$
$$= k(3N\ln 3N - 2N\ln 2N - N\ln N) = Nk\ln\frac{(3N)^3}{(2N)^2 N} = Nk\ln\frac{27}{4} = R\ln\frac{27}{4}$$

열역학적 관점에서 A가 차지하는 부피는 $\frac{4}{3}$배 B가 차지하는 부피는 $\frac{2}{3}$배가 된다.

$$\therefore \Delta S_{thermal} = 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{32}{27}$$

$$\therefore \Delta S_{tot} = \Delta S_{mix} + \Delta S_{thermal} = R\ln\left(\frac{27}{4}\times\frac{32}{27}\right) = R\ln 8 \ (= 3R\ln 2) \text{ 이다.}$$

c) i)



기체의 mixing이 없다. ∴ 열역학적 관점에서 보면

기체의 부피변화 x → $\Delta S = 0$

A_1	A_2
2mol	1atm
2atm	1atm

기체의 mixing이 없다. ∴ 열역학적 관점에서 보면

즉 A_1은 $\Delta S_{A_1} = 2R\ln\frac{4}{3} = R\ln\frac{16}{9}$

A_2 $\Delta S_{A_2} = R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{2}{3}$

$\Delta S_{tot} = R\ln\frac{32}{27}$ 이다.

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)

1. 과냉각 액상 pb (590K) → 600K로 가열

2. 액상 Pb (600K) → 응고

3. 고체 Pb (600K) → 590K 냉각

1) $S_{tot} = S_1 + S_2 + S_3$

$$S_1 = \int \frac{C_p}{T} dT = \int_{590}^{600} \frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3} \, dT$$

$$= 32.4 \ln \frac{600}{590} - 3.1\times10^{-3} \cdot 10 = 0.514 J/K$$

$$S_2 = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-4810}{600} = -8.017 J/K \quad \because (\Delta H_{응고} = -\Delta H_{melting})$$

$$S_3 = \int \frac{C_p}{T} dT = \int_{600}^{590} 9.75\times10^{-3} \, dT = -9.75\times10^{-2}$$

$$\therefore S_{tot} = S_1 + S_2 + S_3 = -7.60 \ J/K$$

$$\Delta H_1 = \int_{590}^{600} C_p dT = \int_{590}^{600} 32.4 - 3.1\times10^{-3} T \, dT$$

$$= 306 J$$

$$\Delta H_2 = -4810 J$$

$$\Delta H_3 = \int_{600}^{590} 9.75\times10^{-3} T \, dT = -58.0 J$$

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -4562 J$$

$$\therefore \Delta S = \frac{4562}{590} = 7.73 J/K$$

$$\Delta S_{irr} = -7.60 + 7.73 = 0.13 J/K$$

$\Delta S > 0$ 이니 자발적이다.

2) $\Delta S_{irr} = 0.13\ J/K$ $\Delta S_{tot} = -7.60\ J/K$

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

$= -78\ J < 0$ 자발적이다.

만약 단열이라면 상변화 때 방출된 열이 그대로 존재하여 모두 고체상으로 변화하지 못하고 고체와 액체가 공존한다.

$\therefore$ 590 → 600 으로 온도가 상승하며 흡수할 수 있는 열 $\int_{590}^{600} C_p\, dT = \int_{590}^{600} 32.4 \cdot 3.1 \times 10^{-3} T$

$= 305.5 \fallingdotseq 306 J$

상변화로 방출되는 열 $-\Delta H_{melting} \cdot x$ 가 합쳐서 0 이므로

$x = \dfrac{306}{\Delta H_{melting}} \fallingdotseq 0.064.$

즉 0.064 분율 정도만 고체이고 0.936 분율은 액체로 평형상태를 이룬다.

/

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/cm^3

Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm^3

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

$\Delta H = -454$ calories/mole

$\Delta S = 0.79$ calories/mole/K

$\therefore \Delta G = -689.42$ calories/mole

$\therefore \Delta G = -689.42 \times 4.186$ J/mole

$= -2885.91$ J/mole 이는 Diamond → graphite이므로 graphite → Diamond

ΔG는 2885.91J/mole 이다.

$\therefore W = PdV$ ·12 밀도가 graphite : 2.22gram/cm^3

Diamond : 3.515gram/cm^3 이다.

$\frac{12}{3.515} - \frac{12}{2.22} \doteq 2$ 이므로 부피는 2×10^{-6} m^3 증가한다.

$\therefore \frac{2885.91}{2\times10^{-6}} = 1442\times10^{6}$ (pa) $\doteq 14420$ atm

이므로 14220atm의 압력이 필요하다.