

1.

1. 2 차원 직사각형 결정 ^변 길이가 각각 L_1, L_2 이고, 각 ^변의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 $L_1 L_2$ 로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1 과 L_2 의 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.



$$\begin{aligned}\text{총 표면자유에너지 } (\Delta G) &= \gamma \cdot dl \\ &= 2 \left(\int_0^{L_1} \gamma_1 dl_1 + \int_0^{L_2} \gamma_2 dl_2 \right) \\ &= \underline{2(\gamma_1 L_1 + \gamma_2 L_2)}\end{aligned}$$

총 면적: $L_1 L_2$

라그랑주 방법을 사용하자.

$$\text{Minimize } f(l_1, l_2) = 2\gamma_1 l_1 + 2\gamma_2 l_2, \text{ s.t. } l_1 l_2 = L_1 L_2$$

$$F(l_1, l_2, \lambda) = 2\gamma_1 l_1 + 2\gamma_2 l_2 + \lambda (l_1 l_2 - L_1 L_2)$$

$$\frac{\partial F}{\partial l_1} = 2\gamma_1 + \lambda l_2 = 0 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\frac{\partial F}{\partial l_2} = 2\gamma_2 + \lambda l_1 = 0 \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = l_1 l_2 - L_1 L_2 = 0 \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\begin{aligned}\lambda &= -\frac{2\gamma_1}{l_2} \quad (\because \textcircled{1}) \\ \lambda &= -\frac{2\gamma_2}{l_1} \quad (\because \textcircled{2})\end{aligned} \quad \rightarrow \quad \lambda = -\frac{2\gamma_1}{l_2} = -\frac{2\gamma_2}{l_1} \quad \therefore \underline{\frac{l_1}{l_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}}, \text{ or } l_1 = L_1, l_2 = L_2$$

$$l_1 l_2 = L_1 L_2 \quad (\because \textcircled{3})$$

$$\therefore \text{총 자유에너지} = 2\gamma_1 L_1 + 2\gamma_2 L_2, \quad l_1/l_2 = \gamma_2/\gamma_1$$

2.

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

$$Z = \sum_{\text{state}} e^{-\epsilon_i/kT}$$

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

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

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \left(\frac{n_x^2}{a^2} \right)} d n_x \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \left(\frac{n_y^2}{b^2} \right)} d n_y$$

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

$$a = \frac{1}{8mkT} \cdot \frac{h^2}{a^2} \quad \text{or} \quad \frac{1}{8mkT} \cdot \frac{h^2}{b^2} \text{ 중 대입하여 계산하면}$$

$$Z = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \cdot \frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} = \frac{ab}{4} \cdot \frac{8\pi mkT}{h^2} = ab \cdot \frac{2\pi mkT}{h^2} = A \cdot \frac{2\pi mkT}{h^2}$$

$$P = N \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad \text{이므로} \quad \partial V \rightarrow \partial A \text{로 바꾸면 } (\because 2차원 평면)$$

$$\ln Z = \ln A + \ln T + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \quad \text{에 의해} \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A} \right)_T = \frac{1}{A}$$

$$\therefore P = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{A} = \frac{NRT}{A} \quad \text{or} \quad PA = NRT \quad (\text{이상기체 상태방정식})$$

$$U = N \cdot k_B \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad \text{이므로} \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\therefore U = N \cdot k_B \cdot T^2 \cdot \frac{1}{T} = N \cdot k_B \cdot T = NRT \quad (\text{4차원 이상기체})$$

3.

3. 길이가 a 인 N 개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이 때 이웃한 두 분자의 상태는 완전히 겹쳐서 두 분자의 길이가 a 가 되거나 완전히 퍼져서 길이가 $2a$ 가 되는 두 가지 상태만 가능하다고 하자. 이웃하는 두 분자의 겹친 상태에서의 상호작용 에너지는 ε ($\varepsilon > 0$)이고, 퍼졌을 때는 0이라 하고, 이웃하지 않는 분자 사이에는 상호작용이 없다고 가정하자. 온도가 T 일 때 이 분자들의 평균 길이는 얼마인가? (hint: 가장 짧은 때의 길이는 a 이고 에너지는 $(N-1)\varepsilon$ 이다.)

$$\text{길이}(1)=a \rightarrow \text{에너지}(E_1) = (N-1)\varepsilon \rightarrow \text{불조한 분포에 의한 존재 확률} = \frac{e^{-E_1/kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}} = P_1$$

$$\text{길이}(2)=2a \rightarrow \text{에너지}(E_2) = (N-2)\varepsilon \rightarrow \quad \quad \quad = \frac{e^{-E_2/kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}} = P_2$$

$\vdots$

$$\text{길이}(N)=Na \rightarrow \text{에너지}(E_N) = 0 \rightarrow \quad \quad \quad = \frac{e^{-E_N/kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}} = P_N$$

$$\therefore \text{온도 } T \text{에서 분자들의 평균 길이} (L_{\text{avg}}) = a \cdot P_1 + 2a \cdot P_2 + \dots + Na \cdot P_N = a(R_1 + 2R_2 + \dots + NP_N)$$

$$\sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} = e^{-(N-1)\varepsilon/kT} + e^{-(N-2)\varepsilon/kT} + \dots + e^{-N\varepsilon/kT}$$

$$= 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} + \dots + e^{-(N-1)\varepsilon/kT}$$

$$= \frac{e^{-N\varepsilon/kT} - 1}{e^{-\varepsilon/kT} - 1}$$

$$L_{\text{avg}} = a \cdot \frac{e^{-\varepsilon/kT} - 1}{e^{-N\varepsilon/kT} - 1} \cdot (e^{-(N-1)\varepsilon/kT} + 2 \cdot e^{-(N-2)\varepsilon/kT} + \dots + N \cdot e^{-N\varepsilon/kT})$$

$$= a \cdot \frac{e^{-\varepsilon/kT} - 1}{e^{-N\varepsilon/kT} - 1} \cdot \sum_{i=1}^N i \cdot e^{-(N-i)\varepsilon/kT}$$

4.

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)

- Calculate the entropy increase in the container if the partition between the two compartments is removed.
- 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?
- Calculate the corresponding entropy changes in each of the above two situations if both compartments had contained ideal gas A.

(a)

V	V	2V	
gas A	gas B	gas A	gas B
1 mole	1 mole	1 mole	+ 1 mole
1 atm	1 atm	0.5 atm	0.5 atm

$$S = n(C_v \ln T + R \ln V) + S_0 \quad (S_0 \text{는 특정 조건에서의 값})$$

$$S_{A,i} = 1 \cdot C_v \cdot \ln T + 1 \cdot R \cdot \ln V + S_0 \quad \rightarrow \Delta S_A = S_{A,f} - S_{A,i} = R \cdot \ln \frac{2V}{V} = R \cdot \ln 2$$

$$S_{A,f} = 1 \cdot C_v \cdot \ln T + 1 \cdot R \cdot \ln(2V) + S_0$$

$$S_{B,i} = 1 \cdot C_v \cdot \ln T + 1 \cdot R \cdot \ln V + S_0 \quad \rightarrow \Delta S_B = S_{B,f} - S_{B,i} = R \cdot \ln \frac{2V}{V} = R \cdot \ln 2$$

$$S_{B,f} = 1 \cdot C_v \cdot \ln T + 1 \cdot R \cdot \ln(2V) + S_0$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2R \cdot \ln 2 = \underline{R \ln 4}$$

(b)

V	V	2V	
gas A	gas B	gas A	gas B
2 mole	1 mole	2 mole	+ 1 mole
1 atm	1 atm	1 atm	0.5 atm

같은 방법대로,

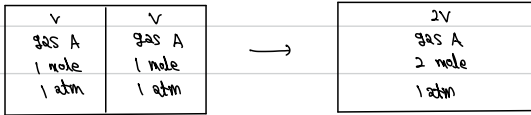
$$\Delta S_A = 2R \cdot \ln(2V) - 2R \cdot \ln(V) = 2R \cdot \ln 2$$

$$\Delta S_B = R \cdot \ln(2V) - R \cdot \ln(V) = R \cdot \ln 2$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 3R \cdot \ln 2 = \underline{R \ln 8}$$

(c)

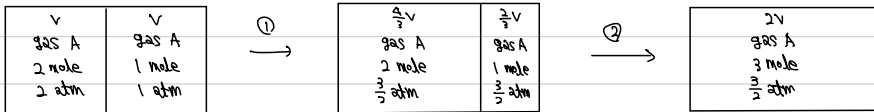
(a)



Partition을 제거해도 container 내 기체의 구성은 변하지 않는다.

$$\Rightarrow \Delta S = 0$$

(b)



$$\textcircled{1} \Delta S_1 = 2R \cdot \ln \frac{4}{3} + R \cdot \ln \frac{2}{3} = R \cdot \ln \left(\left(\frac{4}{3} \right)^2 \cdot \left(\frac{2}{3} \right) \right) = R \cdot \ln \left(\frac{32}{27} \right)$$

$$\textcircled{2} \Delta S_2 = 0 \quad (\because \text{container 내 기체의 구성은 변하지 않는다.})$$

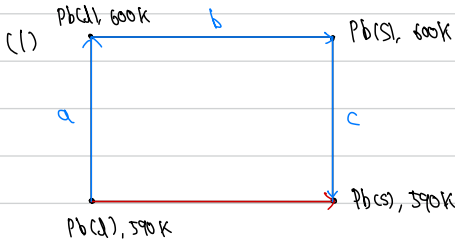
$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \underline{R \cdot \ln \left(\frac{32}{27} \right)}$$

5.

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.

- $\Delta H_{\text{melting}} = 4810 \text{ J/mole}$
- $C_{p(l)} = 32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T \text{ J/mol} \cdot K$
- $C_{p(s)} = 9.75 \times 10^{-3} T \text{ J/mol} \cdot K$

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



($n=1 \text{ mole}$ 이라고 평형상 가정하자.)

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \\ &= \int_{590}^{600} \frac{n C_{p(l)} dT}{T} + \frac{(-\Delta H_m)}{T_m} + \int_{600}^{590} \frac{n C_{p(s)}}{T} dT \\ &= 1 \cdot (32.4) \ln \frac{600}{590} - 1 \cdot (3.1 \cdot 10^{-3}) (600 - 590) + \frac{-4810}{600} + 1 \cdot (9.75 \cdot 10^{-3}) \cdot (590 - 600) \\ &= -7.6 \text{ (J/K)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sur}} &= -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} = -\frac{\Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c}{T} \\ \Delta H_a &= \int_{590}^{600} n C_{p(l)} dT = 1 \cdot [32.4 T - 3.1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} T^2]_{590}^{600} = 305.6 \text{ (J)} \\ \Delta H_b &= -\Delta H_m = -4810 \text{ (J)} \\ \Delta H_c &= \int_{600}^{590} n C_{p(s)} dT = 1 \cdot [9.75 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} T^2]_{600}^{590} = -58.01 \text{ (J)} \\ \therefore \Delta H_{\text{sys}} &= 305.6 - 4810 - 58.01 = -4562.41 \text{ (J)} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} = -\frac{(-4562.41)}{590} = 7.73 \text{ (J/K)}$$

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = -7.6 + 7.73 = 0.13 \text{ (J/K)} > 0$$

$\therefore$ 자발적인 반응이다. ($\Delta S_{\text{universe}} > 0$)

$$(2) \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$= -4562.41 - 590 \cdot (-7.6)$$

$$= -78.41 \text{ (J)} < 0$$

$\therefore$ 자발적인 반응이다. ($\Delta G < 0$)

Pb가 단열된 용기에 있었다면 반응 중의 잠열이 빠져나가지 못해 전부 liquid $\rightarrow$ solid로 상전이 되는 것이 아니라 일부는 solid로, 일부는 liquid로 남아 평형을 이룰 것이다.

단열과정이므로 반응동안의 총 $\Delta H = 0$ 이다.

이때 총 반응의 경로는 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 가 아니라 $a \rightarrow b$ 로, c 경로의 경우 Pb(s)와 Pb(l)의 온도가 달라져서) 때문에 진행되지 않고, 평형 상태의 온도는 600K 이다.

$n=1$ mole이라 가정 했으므로 평형상태의 solid를 x mole, liquid를 $1-x$ mole 이라고 하면

$$\Delta H_a = \int_{590}^{600} n C_p(l) dT = 1 \cdot [32.4T - 31 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} \cdot T^2]_{590}^{600} = 305.6 \text{ (J)}$$

$$\Delta H_b = -4810 \cdot x \text{ (J)}$$

$$\therefore \Delta H_a + \Delta H_b = 305.6 - 4810x = 0 \text{ (J)}$$

$$\therefore x = 0.064 \text{ (mol)}$$

따라서 solid 분율이 0.064이고 liquid 분율이 0.936인 평형 상태가 된다.

6.

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

Data: $H_{298}(\text{graphite}) - H_{298}(\text{diamond}) = -454 \text{ calories/mole}$
 $S_{298}(\text{graphite}) = 1.37 \text{ calories/mole/K}$
 $S_{298}(\text{diamond}) = 0.58 \text{ calories/mole/K}$
 Density of graphite at 25°C is 2.22 gram/cm^3
 Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm^3

25°C , 1 atm, 1 mol Graphite $\xrightarrow{E}$ 25°C , P_{atm} , 1 mol diamond

$E = (\text{상전이에 필요한 Gibbs 에너지}) = (\text{무피변화에 대해 외부 압력이 한 일})$

$$(\text{상전이에 필요한 Gibbs 에너지}) = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (454 \text{ cal/mole}) - (298 \text{ K}) \cdot (0.58 \text{ cal/mole} - 1.37 \text{ cal/mole})$$

$$= 689.92 \text{ (cal/mole)}$$

$$= 2881.18 \text{ (J/mole)}$$

$$(\text{무피변화에 대해 외부 압력이 한 일}) = W = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

$$= -P_{\text{ext}} \left(\frac{12.011}{3.515} \cdot 10^{-6} - \frac{12.011}{2.22} \cdot 10^{-6} \right)$$

$$= P_{\text{ext}} \cdot (2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3)$$

$$\therefore P_{\text{ext}} = \frac{2881.18 \text{ J}}{2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3} = 1440890000 \text{ (Pa)} = \underline{14220.48 \text{ (atm)}}$$

$\therefore$ 적어도 14220.48 atm 의 압력을 가해야 한다.