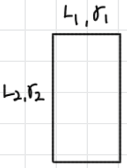
Problem Set #2 20220343 조우진

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.



총 표면 자유 에너지 : $\boxed{2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2}$

조건 : $L_1L_2 = A$ (면적 일정)

Lagrangian undetermined multiplier method

$\Rightarrow \mathcal{L}(L_1, L_2) = 2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2 - \lambda(A - L_1L_2)$

$\mathcal{L}_{L_1} = 2\gamma_1 - \lambda L_2 = 0$

$\mathcal{L}_{L_2} = 2\gamma_2 - \lambda L_1 = 0$

$\lambda = \frac{2\gamma_1}{L_2} = \frac{2\gamma_2}{L_1}$ $\quad \therefore \boxed{\frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}}$

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

$Z = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$

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

$Z = \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)}\, dn_x \cdot \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)}\, dn_y$

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

$\int_0^\infty e^{-\frac{h^2 n_x^2}{a^2 \cdot 8mkT}} dn_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{h^2}{a^2 8mkT}}}$

$Z = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a^2 8mkT\pi}{h^2}} \times \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b^2 8mkT\pi}{h^2}}$

$= \frac{1}{4} ab \frac{8mkT\pi}{h^2}$

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

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

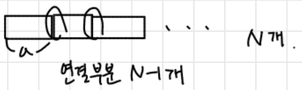
$P = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right)_T = \frac{NkT}{A}$

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

$\therefore PA = nRT$

$\therefore U = NkT$

3. 길이가 a인 N개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이 때 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.)



E state $\begin{cases} \varepsilon & \text{겹침 (o)} \\ 0 & \text{겹침 (x)} \end{cases}$

$Z = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT}$

겹침 개수 : $n_1 = \frac{N-1}{Z} e^{-\varepsilon/kT} = \frac{N-1}{1+e^{-\varepsilon/kT}} e^{-\varepsilon/kT}$

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

겹침 1개당 길이 a 감소

$$\boxed{N \times a - \frac{N-1}{1+e^{\varepsilon/kT}} \times a}$$

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)

1atm 1mol A(g)	1atm 1mol B(g)

칸막이 제거시, $\Delta S = k \ln \frac{(n_A+n_B)!}{n_A!\, n_B!}$ (n_A: A의 개수, n_B: B의 개수)

$\ln N! \simeq N\ln N - N$ 근사식에 의해

$$\Delta S = k\{(n_A+n_B)\ln(n_A+n_B) - (n_A+n_B) - n_A\ln n_A + n_A - n_B\ln n_B + n_B\}$$
$$= k\{(n_A+n_B)\ln(n_A+n_B) - n_A\ln n_A - n_B\ln n_B\}$$
$$= k\{n_A \ln \frac{n_A+n_B}{n_A} + n_B \ln \frac{n_A+n_B}{n_B}\}$$
$$= -k\{n_A \ln \frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A+n_B}\}$$

문제에서, $kn_A = R$, $kn_B = R$

$$\Delta S = -R\{\ln\tfrac{1}{2} + \ln\tfrac{1}{2}\}$$
$$= -R\cdot 2\ln(\tfrac{1}{2}) = -R\ln(\tfrac{1}{4})$$
$$= \boxed{R\ln 4}$$

(b)

2atm 2mol A(g)	1atm 1mol B(g)	→	1.5atm A(g), B(g) 2mol, 1mol

(a)와 같은 방법으로 configuration S의 변화를 구할 수 있다.

$$\Delta S_{config} = -k\{2N_A \ln\tfrac{2}{3} + N_A \ln\tfrac{1}{3}\}$$
$$= -R(\ln\tfrac{4}{9} + \ln\tfrac{1}{3})$$
$$= -R\ln\tfrac{4}{27}$$
$$= R\ln\tfrac{27}{4}$$

Thermal entropy도 고려되어야 한다. (압력 변화)

Container 부피를 V라 하면, A의 처음 부피: $\frac{V}{2}$, 나중 부피 $\frac{2}{3}V$

B의 처음 부피: $\frac{V}{2}$, 나중 부피 $\frac{1}{3}V$

$$\Delta S_{thermal,A} = 2R\ln\left(\frac{2V/3}{V/2}\right) = 2R\ln\frac{4}{3}$$
$$\Delta S_{thermal,B} = 2R\ln\left(\frac{V/3}{V/2}\right) = R\ln\frac{2}{3}$$
$$\Delta S_{thermal} = R\ln\tfrac{16}{9} + R\ln\tfrac{2}{3}$$
$$= R\ln\tfrac{32}{27}$$

전체 엔트로피 변화 $\Delta S_{tot} = R\ln\frac{27}{4} + R\ln\frac{32}{27}$

$$= \boxed{R\ln 8}$$

(c)

case 1)

1atm 1mol A(g)	1atm 1mol A(g)

$\longrightarrow$

1atm A(g) 2mol

모두 같은 A 입자이므로 칸막이가 제거되어 기체들이 섞이더라도 처음 상태와 구별할 수 없다. ($\Delta S_{configuration} = 0$)
부피, 압력 변화와 관련하여 Thermal 엔트로피 변화도 없다. ($\Delta S_{thermal} = 0$)

$\therefore \boxed{\Delta S = 0}$

case 2)

2atm 2mol A(g)	1atm 1mol A(g)

$\longrightarrow$

1.5atm A(g) 3mol

case 1과 동일하게, 전부 A 기체만 존재하므로 configuration 엔트로피 변화는 0이다. ($\Delta S_{configuration} = 0$)
Thermal 엔트로피 변화를 부피 변화를 이용해서 구할 수 있다.
container의 전체 부피를 V라 하면,
왼쪽에 들어있던 A의 부피 변화는 $\frac{V}{2} \rightarrow \frac{2}{3}V$ 이고
오른쪽에 있던 A의 부피 변화는 $\frac{V}{2} \rightarrow \frac{V}{3}$ 이다.

$\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ 에서

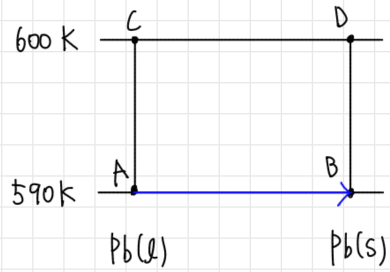
$$\Delta S = 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3}$$
$$= R\ln\frac{16}{9} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{32}{27} \qquad \left(\Delta S_{thermal} = R\ln\frac{32}{27}\right)$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{config} + \Delta S_{thermal} = 0 + R\ln\frac{32}{27}$$
$$= \boxed{R\ln\frac{32}{27}}$$

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)



590K 로 과냉된 Pb(l) 가 응고하는 과정은 A→B 이다.

(1) maximum entropy criterion

$\Delta S_{계}$

$\Delta S_{A\to B} = \Delta S_{A\to C} + \Delta S_{C\to D} + \Delta S_{D\to B}$ 이다. (상태함수이기 때문에)

$\Delta S_{A\to C} = \int_{590}^{600} \frac{nC_p(l)}{T}\,dT$ (n: Pb의 몰수)

$= n\int_{590}^{600} \frac{(32.4-3.1\times10^{-3}T)}{T}\,dT = n\ mol \times 0.514\ J/mol\cdot K$

$= n\times 0.514\ J/K$

$\Delta S_{C\to D} = -\frac{4810\ J/mol}{600K}\times n\ mol$

$= n\times -8.017\ J/K$

$\Delta S_{D\to B} = \int_{600}^{590} \frac{nC_p(s)}{T}\,dT$

$= n\int_{600}^{590} \frac{9.75\times10^{-3}T}{T}\,dT = n\ mol \times (-0.0975)\ J/mol\cdot K$

$= n\times(-0.0975)\ J/K$

$\Delta S_{A\to B} = \Delta S_{A\to C} + \Delta S_{C\to D} + \Delta S_{D\to B} = n(0.514 - 8.017 - 0.0975)\ J/K$

$= -n\times 7.6005\ J/K$

$\Delta S_{주위}$

반응의 자발성을 따지기 위해, $\Delta S_{주위}$ 도 구해야 한다.

계산의 편의를 위해, $n = 1mol$ 이라고 하였다.

$\Delta H_{A\to B} = \Delta H_{A\to C} + \Delta H_{C\to D} + \Delta H_{D\to B}$ (상태함수)

$= \int_{590}^{600} C_p(l)\,dT - 4810J + \int_{600}^{590} C_p(s)\,dT$

$= \int_{590}^{600} (32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\,dT - 4810J + \int_{600}^{590} (9.75\times10^{-3}T)\,dT$

$= 305.56\ J - 4810J - 58.013\ J$

$= -4562.45\ J$

$\Delta S_{A\to B\,(주위)} = \frac{-\Delta H_{A\to B}}{T} = \frac{4562.45J}{590K} = 7.733\ J/K$

$\Delta S_{우주} = \Delta S_{계} + \Delta S_{주위}$

$= -7.6005\ J/K + 7.733\ J/K$

$= 0.133\ J/K > 0$

∴ 따라서 자발적인 과정이다.

(2) minimum Gibbs Energy criterion

$\Delta G = \Delta H_{계} - T\Delta S_{계}$

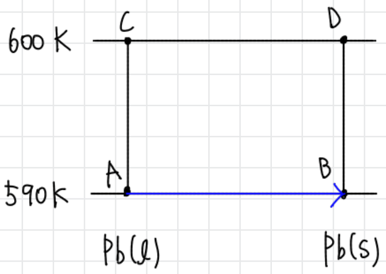
$= -4562.45\ J - (590K)\times(-7.6005\ J/K)$

$= -78.155\ J < 0$

∴ 따라서 자발적인 과정이다.

단열된 용기에 Pb가 보관되어 있었다면 용기 내부는 어떠한 평형 상태가 될 지 예측

단열되어 있다면 Pb(l)가 자발적으로 응고할 때 방출되는 잠열의 영향으로 자발적으로 응고되어 생성된 Pb(s) 와 잠열로 인해 생겨난 Pb(l)가 공존하게 되면서 평형을 이룰 것이다.



A→C→D 과정을 거칠 때

$\Delta H_{A\to D} = \Delta H_{A\to C} + \Delta H_{C\to D} =$ 0 이다. (단열 과정)

Pb의 전체 몰수를 1 mol , Pb(s)은 x mol 만큼 생긴다고 하자.

$\Delta H_{A\to C} = \int_{590}^{600} (32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\,dT = 305.56\,J$

$\Delta H_{C\to D} = -x \times 4810J$

$305.56J - x\cdot 4810J = 0 \quad \therefore x = 0.0635$

따라서 전체 몰수의 약 6.4% 정도의 Pb가 응고

298K

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.

-1899.53J

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

S_{298}(graphite) = 1.37 calories/mole/K = 5.73 J/mol·K

S_{298}(diamond) = 0.58 calories/mole/K = 2.42 J/mol·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

$C_{graphite} \rightarrow C_{diamond}$

$\left.\begin{array}{l}\Delta H = 1899.53\,J/mol \\ \Delta S = -3.31\,J/mol\cdot K\end{array}\right) \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 2885.91\,J/mol$

몰당부피 $V_{graphite} = 5.405\,cm^3/mol$

$V_{diamond} = 3.414\,cm^3/mol$

$\Delta V = -1.991\,cm^3/mol$

$dG = VdP - SdT$, $dT = 0$ (등온)

$G(P) - G(P_0) = \int_{P_0}^{P} V\,dP \approx P\Delta V$

$P \times (1.991\,cm^3/mol) = 2885.91\,J/mol$

$P \times 1.991\times10^{-3}\,L/mol = 28.48\,atm\cdot L/mol$

P = 14304 atm (1 mol 기준)