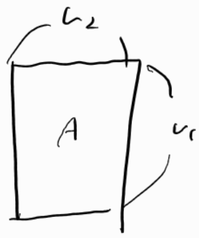
1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 L_1L_2로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1과 L_2의 비율)은 어떠한 모양일까? 평형 상태는 결정의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태임을 고려하여, 결정의 총 표면자유에너지를 표현하고, 평형 모양 (L_1/L_2 비율)을 유도하시오.



(총 표면 자유 에너지) $= E = 2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2$

$L_1L_2 = A$ 로 두자

$L_1L_2 - A = 0$

Lagrangian undetermined multiplier method를 이용하면

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

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial L_1} &= 2\gamma_1 + L_2\lambda = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial L_2} &= 2\gamma_2 + L_1\lambda = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= L_1L_2 - A = 0 \end{aligned}\right\}$$

연립하면 $\lambda = -\frac{2\gamma_1}{L_2} = -\frac{2\gamma_2}{L_1}$

$L_1L_2 = A$

따라서 $\frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ 일때 표면 자유 에너지가 최소가 된다.

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

$$Z = \sum_{state} e^{-\varepsilon_j/kT}, \quad \varepsilon_i = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right)$$

$$Z = \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)}$$

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

$$= \left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right] = \frac{2ab\pi mkT}{h^2} = \frac{2A\pi mkT}{h^2}$$

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

$dU = TdS - PdA$, $F = U - ST = -NkT\ln Z$, $dF = dU - d(ST) = -SdT - PdA = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)dA$

$$\therefore P = -\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right) = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right) = NkT \cdot \frac{1}{A} \Rightarrow PA = nRT$$

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

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.)

총 N-1개의 상호작용(겹침 or 안겹침)

각 상호작용의 에너지는 0 or ε

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

$$(\text{겹쳐질 확률}) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{Z} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

$$(\text{평균 겹침 개수}) = (N-1) \times \left(\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \right)$$

$$\therefore (\text{분자의 평균길이}) = a\left(N - (\text{평균 겹침수})\right)$$

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

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

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.

엔트로피 변화를 thermal entropy S_T와 configurational entropy S_c 로 구분하여 접근하라

a)

양쪽의 압력이 같으므로 $\Delta S_T = 0$ 이다

$$\Delta S_c = k\ln\left(\frac{2N_A!}{N_A!\,N_A!}\right) - k\ln 1$$

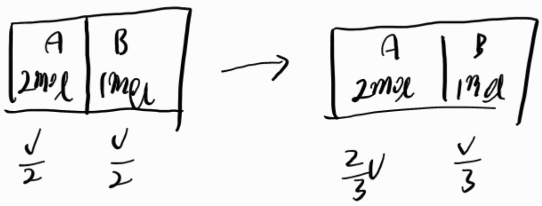
$$= k\left(2N_A\ln(2N_A) - N_A\ln N_A - N_A\ln N_A\right)$$

$$= k\times 2N_A\ln 2$$

$$= R\ln 4$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_T + \Delta S_c = R\ln 4$$

b



압력 차이에 의해 S_T 변화가 일어난다, 등온과정이다

$$dS_T = \frac{dQ}{T} = \frac{dW}{T} = \frac{nR}{V}dV \Rightarrow \Delta S_T = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

따라서 b과정에서 $\Delta S_T = 2R\ln\left(\frac{\frac{2}{3}V}{\frac{1}{2}V}\right) + R\ln\left(\frac{\frac{V}{3}}{\frac{V}{2}}\right)$

$$= 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln\left(\frac{32}{27}\right)$$

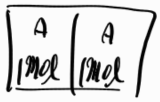
$$\Delta S_c = k\ln\left(\frac{3N_A!}{2N_A!\,N_A!}\right) - k\ln 1 = k\left(2N_A\ln\left(\frac{3}{2}\right) + N_A\ln 3\right)$$

$$= R\ln\left(\frac{27}{4}\right)$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_T + \Delta S_c = R\ln 8$$

C.

C-a

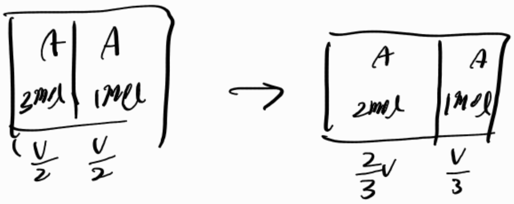


a) 와 마찬가지로 $\Delta S_T = 0$ 이다

경우의 수가 1가지로 $\Delta S_C = 0$ 이다.

$\therefore \Delta S = \Delta S_T + \Delta S_C = 0$

C-b



b) 와 마찬가지로 압력변화에 의한 ΔS_T가 발생한다

$$\Delta S_T = R \ln\left(\frac{32}{27}\right)$$

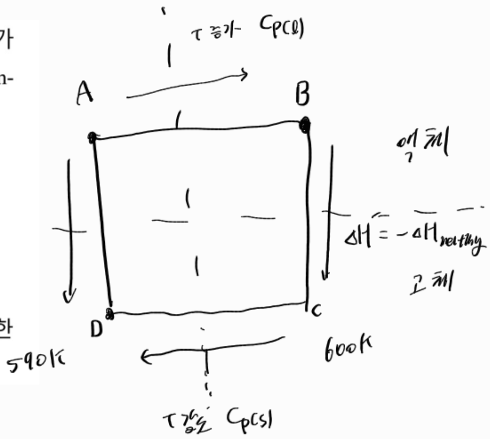
경우의 수가 1이므로 $\Delta S_C = 0$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_T + \Delta S_C = R \ln\left(\frac{32}{27}\right)$$

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.

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

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



계의 엔트로피 변화

1). $\Delta S_{AB계} = \int_{590}^{600} \frac{C_{p(l)}}{T} dT = 32.4 \ln\left(\frac{600}{590}\right) - 3.1\times10^{-3}(600-590)$

$= 0.5136 \ J/mol\cdot K$

$\Delta S_{BC계} = \frac{\Delta H_{BC}}{T} = \frac{-4810 J/mol}{600 K} = -8.017 \ J/mol\cdot K$

$\Delta S_{CD계} = \int_{600}^{590} \frac{C_{p(s)}}{T} dT = 9.75\times10^{-3}(590-600) = -0.0975 \ J/mol\cdot K$

$\therefore \Delta S_{계} = \Delta S_{AB계} + \Delta S_{BC계} + \Delta S_{CD계} = -7.601 \ J/mol\cdot K$

주위의 엔트로피 변화

$\Delta S_{AB주위} = \frac{-\Delta H_{AB}}{590K} = \frac{1}{590}\int_{590}^{600} -C_{p(l)} dT = \frac{1}{590}\left(324 - \frac{3.1\times10^{-3}}{2}(600^2-590^2)\right)$

$= -\frac{305.56}{590} \ J/mol\cdot K = -0.518 \ J/mol\cdot K$

$\Delta S_{BC주위} = \frac{-\Delta H_{BC}}{590K} = 8.153 \ J/mol\cdot K$

$\Delta S_{CD,주위} = \frac{-\Delta H_{CD}}{590K} = -\frac{1}{590}\int_{600}^{590} C_{p(s)} dT = -\frac{1}{590}\times\frac{9.75\times10^{-3}}{2}(590^2-600^2) = \frac{58.0125 J/mol}{590K} = 0.0983 \ J/mol\cdot K$

$\Delta S_{주위} = 7.733 \ J/mol\cdot K$

$\therefore \Delta S_{우주} = 0.132 \ J/mol\cdot K \quad > 0 \qquad \therefore$ 자발적이다.

2) $\Delta G = \Delta H_{계} - T\Delta S_{계}$ (590K로 일정)

$= (305.56 - 4810 - 58.0125) J/mol - 590K\cdot(-7.601 \ J/mol\cdot K)$

$= -77.86 \ J/mol \quad < 0$

$\therefore$ 자발적이다

3) 단열된 용기 $\Delta H = 0$인 상황으로

1)에서 $\Delta H_{AB} = 305.56 \ J/mol$

$\Delta H_{BC} = -4810 \ J/mol$

A→B에서 흡수된 열만큼 B→C 과정에서 방출 하므로 일부만이 상 변화하여 600K에서 고체와 액체가 평형을 이룬다.

이 때 $\frac{305.56}{4810} = 0.0635$ 따라서 6.35 mol%의 Pb가 고체상태로, 93.65 mol% Pb가 액체상으로 존재한다

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

$G = G_0 + \int dH - \int Tds + \int vdP$ 에서

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta V \Delta P$

ΔV는 diamond 와 graphite 의 부피차이 (몰당)

$V_{다이아} = 12\,g/mol \,/\, 3.515\,g/cm^3 = 3.414\,cm^3/mol$

$V_{흑연} = 12\,g/mol \,/\, 2.22\,g/cm^3 = 5.405\,cm^3/mol$

$\therefore \Delta V = V_{다이아} - V_{흑연} = -1.991\,cm^3/mol$

$\therefore \Delta G = 454\,cal/mol - 298\,K\left(0.58\,cal/mol\cdot K - 1.37\,cal/mol\cdot K\right) + (-1.991\,cm^3/mol) \times (P' - 1)$

$\Delta G = 0$ 을 기준으로 상변화가 일어나기 시작하므로 $\Delta G = 0$ 일 때

$$P' - 1 = \frac{689.49\,cal/mol}{1.991\,cm^3/mol} \times 4.184\,J/cal \times \frac{1\,atm\cdot L}{101.325\,J} \times \frac{1000\,cm^3}{1\,L}$$

$$= 14300\,atm$$

$$\therefore P' = 14301\,atm$$