Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 19, 2023

Prof. Byeong-Joo Lee
calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

Problem Set #2

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.

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

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 ($\varepsilon>0$)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 $(N-1)\varepsilon$이다.)

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.

Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 19, 2023 Prof. Byeong-Joo Lee

Problem Set #2 calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

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.

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

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

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

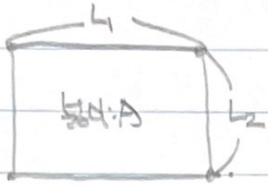
S_{298}(diamond) = 0.58 calories/mole/K

Density of graphite at 25°C is 2.22 gram/cm^3

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

소재열역학 Problem Set #2 2021094 [illegible]

#1.



→ constant $A = L_1 L_2$

minimize $f(L_1, L_2) = 2L_1 r_1 + 2L_2 r_2$: $L_1 L_2 = A$. 3차원에서. 라그랑주 승수법

$$F(L_1, L_2, \lambda) = 2(L_1 r_1 + L_2 r_2) + \lambda(L_1 L_2 - A).$$

$$\frac{\partial F}{\partial L_1} = 2r_1 + \lambda L_2 = 0 \Rightarrow L_2 = -\frac{2r_1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = -\frac{2r_1}{L_2}$$

$$\frac{\partial F}{\partial L_2} = 2r_2 + \lambda L_1 = 0 \Rightarrow L_1 = -\frac{2r_2}{\lambda}.$$

$$\Rightarrow L_1 = -\frac{-2r_2}{-\frac{2r_1}{L_2}} = \frac{2r_2}{2r_1} L_2.$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = L_1 L_2 - A = 0 \text{ : 자명}$$

$$\boxed{\frac{L_1}{L_2} = \frac{r_2}{r_1}}.$$

+)

$f(L_1, L_2) = 2L_1 r_1 + 2L_2 r_2$, $L_1 L_2 = A$: constant

$$= \frac{2A}{L_2} r_1 + 2L_2 r_2.$$

$$\frac{\partial f}{\partial L_2} = -\frac{2A}{L_2^2} r_1 + 2r_2 = 0 \Rightarrow 2r_2 = \frac{2A}{L_2^2} r_1 = \frac{2L_1 L_2}{L_2^2} r_1 \Rightarrow \frac{L_1}{L_2} = \frac{r_2}{r_1}.$$

소재열역학 Problem Set #2 20210194 [illegible]

#2

3D에서 Ideal gas law → $PV = nRT$ ↗ 2D에서 기체상수

2D에서 Ideal gas law → $\pi A = nR'T$ (π: 면적에 대한 압력, A: 면적) ↗ $A = a \times b$.

$$Z = \sum_{\text{energy level } i} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \Rightarrow Z = \sum_{\text{state}} e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad \varepsilon_i = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right) : 2 \text{ Dimension.}$$

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

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\cdot\frac{n_x^2}{a^2}} dn_x \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mkT}\cdot\frac{n_y^2}{b^2}} dn_y \quad \left(\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right)$$

$$Z = \left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right] = A \cdot \frac{2\pi mkT}{h^2} \Rightarrow \underline{\ln Z = \ln A + \ln T + \ln\frac{2\pi mk}{h^2}}$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_A : 2 \text{ dimension} \quad / \quad U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V : 3 \text{ dimension.}$$

$$= NkT^2 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) = \underline{NkT}$$

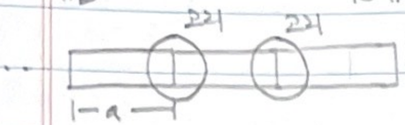
2D에서 ideal gas law → $\pi A = nR'T$

2D에서 Internal Energy → $U = NkT$

소재열역학 Problem Set #2 2021[illegible]

#3

N개.



$\Rightarrow$ 연결고리 : $N-1$개
접힘 작용 고리 개수 : n개.

E state $<$ ε : 접혔을 때 / 0 : 접히지 X

$$z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-0/kT} + e^{-\varepsilon/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT}.$$

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

전체길이 : Na, 접어진길이 : na $\Rightarrow$ Average length : $[illegible] - na = Na - \frac{N-1}{1+e^{\varepsilon/kT}} a = \left(N - \frac{N-1}{1+e^{\varepsilon/kT}}\right) a.$

소재열역학 Problem Set #2 2021[illegible]94 [illegible]

#4

(a)

A	B
1atm	1atm
1mol	1mol

- A와 B기체의 mixing → Configuration Entropy (ΔS_{conf}) → $k\ln\Omega$
- 기체의 부피변화 → thermal Entropy (ΔS_{ther}) → $\underset{zero}{0}$ (부피변화X) ∵ 분자가 차지하는 공간

$$\Delta S_{conf} = k\ln\Omega,\quad \Omega = \frac{2N!}{N!N!} \Rightarrow \ln\Omega = \ln\left(\frac{2N!}{N!N!}\right) \underset{근사}{\simeq} 2N\ln 2N - 2N + (N\ln N - N + N\ln N - N) = 2N\ln 2 = N\ln 4$$

$$\Delta S_{conf} = k\ln\Omega = k\cdot N\ln 4 = R\ln 4 \ (1mol)$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{ther} + \Delta S_{conf} = 0 + R\ln 4 = \underline{R\ln 4}$$

(b)

A	B
2atm	1atm
2mol	1mol

- A와 B기체의 mixing → ΔS_{conf} → $k\ln\Omega$
- 기체들의 부피변화 → ΔS_{ther} → $\Delta S_A + \Delta S_B$.

$$\Delta S_{conf} = k\ln\Omega = k\ln\frac{3N!}{2N!N!} \underset{근사}{=} k(3N\ln 3N - 3N - (2N\ln 2N - 2N + N\ln N - N)) = Nk\ln\frac{27}{4} = R\ln\frac{27}{4}$$

기체 A의 thermal Entropy (ΔS_A)

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

기체 B의 thermal Entropy (ΔS_B)

$$\Delta S_B = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 1\cdot R\ln\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}} = R\ln\frac{2}{3}$$

$\Rightarrow \Delta S_{ther} = \Delta S_A + \Delta S_B$.

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{conf} + \underbrace{\Delta S_A + \Delta S_B}_{\Delta S_{ther}} = R\ln\frac{27}{4} + R\ln\frac{16}{9} + R\ln\frac{2}{3} = \underline{R\ln 8}.$$

소재열역학 Problem Set #2 2021094 김민종

#4

(c)

A	A
1atm	1atm
1mol	1mol

기체의 혼합X

· 기체의 mixing X → ΔS_{conf} → X → $\Delta S_{conf} = 0$

· 기체의 부피변화 X → ΔS_{ther} → X → $\Delta S_{ther} = 0$

⇒ $\underline{\Delta S_{tot} = 0}$

A_1	A_2
2atm	1atm
2mol	1mol

· 기체의 mixing X → $\Delta S_{conf} = 0$

· 기체의 부피변화 O → ΔS_{ther} 有

기체의 thermal energy

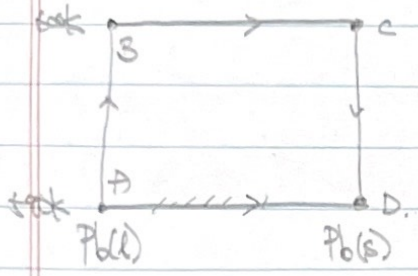
$$\Delta S_{A_1} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 2R\ln\frac{4}{3} = R\ln\frac{16}{9}$$

$$\Delta S_{A_2} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{tot} = \Delta S_{conf} + \underbrace{\Delta S_{ther}}_{\Delta S_{A_1} + \Delta S_{A_2}} = 0 + R\ln\frac{16}{9} + R\ln\frac{2}{3} = \underline{\underline{R\ln\frac{32}{27}}}$$

소재열역학 Problem Set #2 2021494 [illegible]

#5.



1개 원자에서 n mol 가정 (n>0).

(1) A→B→C→D 경로

system: $\Delta S_{A\to D} = \Delta S_{A\to B} + \Delta S_{B\to C} + \Delta S_{C\to D}$

$$= \int_{590}^{600} \frac{nC_p(l)}{T}dT + \frac{n(-\Delta H_m)}{T_m} + \int_{600}^{590} \frac{nC_p(s)}{T}dT$$

$$= n\left\{32.4\ln\frac{600}{590} - (3.1\times10^{-3})(600-590) - \frac{4810}{600} + (9.75\times10^{-3})(590-600)\right\} = -7.6n\ J/K \quad \Delta S_{sys}.$$

surrounding $\Delta H_{A\to D} = \Delta H_{A\to B} + \Delta H_{B\to C} + \Delta H_{C\to D}$.

$$= \int_{590}^{600} nC_p(l)dT - n\Delta H_m + \int_{600}^{590} nC_p(s)dT = n\left\{32.4\times10 - \frac{1}{2}3.1\times10^{-3}(600^2-590^2) - 4810 + \frac{1}{2}\times9.75\times10^{-3}(590^2-600^2)\right\} = -4562.4J \quad \Delta H_{sys}$$

$$\Delta S_{sur} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} = \frac{4562.4}{590}n = 7.73n\ J/K.$$

$$\Delta S_{universe} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = -7.6n + 7.73n = \underbrace{0.13n\ J/K > 0}_{\text{따라서 자발적인 반응이다.}}$$

(2)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. = \Delta H_{A\to D} - T\Delta S_{A\to D}. = -4562.4n - 590\times(-7.6n) = \underbrace{-78.4n\ J < 0}_{\text{따라서, 자발적 반응.}}$$

(3).

만약 액체 용기에 보관되어 있었다면 반응중에서 장벽이 [illegible] 이로 인해 자발적으로 응고된 고체와 상전이 (장벽 때문에) 되지 못한 액상이 공존할 것이라고 예상된다.

고체: x
liquid: 1−x

* n몰의 액가 주어졌으므로, 응고된 고체상의 분율을 x라고 가정해보자. (A→B→C의 과정을 거치면,)

$\Delta H_{A\to C} = \Delta H_{A\to B} + \Delta H_{B\to C} = 0$: 단열

$\Delta H_{A\to B} = \int_{590}^{600} nC_p(l)dT = n\left[32.4T - 3.1\times10^{-3}T^2\right]_{590}^{600} = 305.6nJ \quad \Delta H_{B\to C} = -4810\cdot nx.$

$n\{305.6 - 4810x\} = 0 \Rightarrow x = 0.064$

따라서, 분율 0.064 만큼 굳고, 나머지는 액상과 함께 공존할 것이다.

소재열역학 Problem Set #2 2021194 [illegible]

#6

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \int_1^P \Delta V dP$.

1mol에서 graphite $\begin{cases} d_{graphite} = \frac{2.22g}{1cm^3} \times \frac{1mol}{12g} = 0.185 \text{ mol/mL} \\ d_{diamond} = \frac{3.51g}{1cm^3} \times \frac{1mol}{12g} = 0.293 \text{ mol/mL} \end{cases}$

$\Delta V \Rightarrow \left(\frac{1}{0.293} - \frac{1}{0.185}\right) \text{mL/mol} = -1.99 \text{ mL/mol}$.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \int_1^P \Delta V dP$에서 Graphite → diamond로 변화할 때, $\Delta G = 0$

4.18J = kal

*

$\Delta H_{d \leftarrow gra} = 454 \text{ cal/mol} = 1898 \text{ J/mol}$,

$\Delta S_{d \leftarrow gra} = (0.58 - 1.37) \times 4.18 = -3.30 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

$0 = 1898 \text{ J/mol} - 298K \times -3.30 \text{ J/mol}\cdot\text{K} + \underbrace{\Delta V(P-1)}$

$\rightarrow -1.99 \times 10^{-3} (P-1) \cdot \text{atm}\cdot\text{L} \cdot \frac{101.325 J}{\text{atm}\cdot\text{L}}$

$-1.99 \times 10^{-3}(P-1) \times 101.325 = -1898 - 298 \times 3.30 = -2881.4$

$P - 1 = \frac{2881.4}{1.99 \times 10^{-3} \times 101.325} \Rightarrow P = 1 + \frac{2881.4}{1.99 \times 10^{-3} \times 101.325} \Rightarrow$ P = 약 14300이상 정도