

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 19, 2023

Problem Set #2

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

1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2 이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 L_1L_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.
2. 통계 열역학 기법을 이용하여, 넓이가 A 인 2차원의 네모꼴 내부에 속박된 이상기체의 상태방정식 및 내부 에너지를 구하시오.
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.)
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.

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 19, 2023

Problem Set #2

Prof. Byeong-Joo Lee
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.

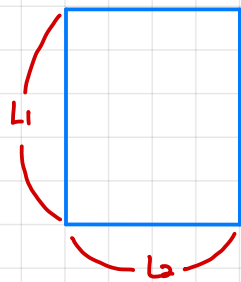
- $\Delta H_{melting} = 4810 \text{ J / mole}$
- $C_{p(l)} = 32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T \text{ J / mol} \cdot K$
- $C_{p(s)} = 9.75 \times 10^{-3} T \text{ J / mol} \cdot K$

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

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: $H_{298}(\text{graphite}) - H_{298}(\text{diamond}) = - 454 \text{ calories/mole}$
 $S_{298}(\text{graphite}) = 1.37 \text{ calories/mole/K}$
 $S_{298}(\text{diamond}) = 0.58 \text{ calories/mole/K}$
Density of graphite at 25°C is 2.22 gram/cm³
Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm³

1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2 이고, 각 면의 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.



표면에너지 각각 γ_1, γ_2

$$L_1 L_2 = \text{constant} = A \Rightarrow L_2 = \frac{A}{L_1}$$

(U (표면에너지)) $\Rightarrow$ 최소가 되는 지점 $\frac{\partial U}{\partial L_1} = 0$ 이 되는 지점

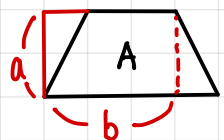
$$U = \int \gamma dl = 2 \int_0^{L_1} \gamma_1 dl + 2 \int_0^{L_2} \gamma_2 dl = 2(\gamma_1 L_1 + \gamma_2 L_2) = 2(\gamma_1 L_1 + \gamma_2 \frac{A}{L_1})$$

$$\frac{\partial U}{\partial L_1} = 0 \text{ 일때 } U \text{ 가 최소이므로 } \frac{dU}{dL_1} = 2(\gamma_1 - \frac{\gamma_2 A}{L_1^2}) = 0$$

$$\therefore L_1 = \sqrt{\frac{\gamma_2 A}{\gamma_1}}, L_2 = \frac{A}{L_1} = \sqrt{\frac{\gamma_1 A}{\gamma_2}} \quad \therefore \frac{L_1}{L_2} = \sqrt{\frac{\gamma_2 A}{\gamma_1}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1 A}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

$$\text{답: } \frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

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



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

$$Z = \sum e^{-\varepsilon_z/kT} \Rightarrow \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)} \quad \left(\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right)$$

$$= \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} dn_x \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)} dn_y = \left(\frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right) \left(\frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \right) = A \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)$$

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

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

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A = NkT^2 \left(\frac{1}{T} \right) = NkT$$

$\text{B: } PA = nRT, U = NkT$

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.)

에너지	길이	경우의 수
0	Na	1
ε	$(N-1)a$	$N-1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n\varepsilon$	$(N-n)a$	$N-1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$(N-1)\varepsilon$	a	1

→ Partition Function을 구해보면

$$Z = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_{n=0}^{N-1} N-1 C_n e^{-n\varepsilon/kT} =$$

$$\left(\sum_{n=0}^N n C_n x^n = (1+x)^N \right)$$

$$N-1 C_0 e^{-0} + N-1 C_1 e^{-\varepsilon/kT} + N-1 C_2 e^{-2\varepsilon/kT} + \dots + N-1 C_{N-2} e^{-(N-2)\varepsilon/kT} + N-1 C_{N-1} e^{-(N-1)\varepsilon/kT} = [1 + e^{-\varepsilon/kT}]^{N-1}$$

$$\text{길이의 평균} = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a N-1 C_n e^{-n\varepsilon/kT} = \frac{1}{Z} \left[Na \left(\sum_{n=0}^{N-1} N-1 C_n e^{-n\varepsilon/kT} \right) - a \left(\sum_{n=0}^{N-1} n N-1 C_n e^{-n\varepsilon/kT} \right) \right]$$

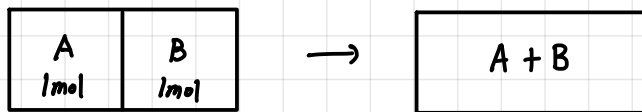
$$= Na - \frac{a}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} n N-1 C_n e^{-n\varepsilon/kT} = Na + a kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\ln Z) = Na + a kT \left(-\frac{1}{kT} \left(\frac{N-1}{e^{\varepsilon/kT} + 1} \right) \right)$$

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

$$\boxed{\text{답: } a \left(N - \frac{N-1}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \right)}$$

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.

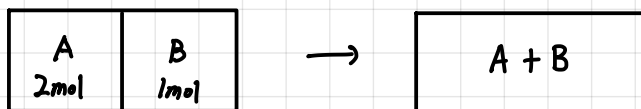


(a) $S_1 = S_A + S_B = k \ln \frac{n_A!}{n_A!} + k \ln \frac{n_B!}{n_B!} = k \ln 1 + k \ln 1 = 0$ ($\ln x! = x \ln x - x$)

$S_2 = S_{A+B} = k \ln \frac{(n_A+n_B)!}{(n_A!)(n_B!)} = k \{ (n_A+n_B) \ln (n_A+n_B) - \cancel{(n_A+n_B)} - n_A \ln n_A - n_B \ln n_B + \cancel{(n_A+n_B)} \}$ ($k(n_A+n_B) = 2R$)

$= -k \{ n_A \ln \frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A+n_B} \} = -k \{ \ln \frac{1}{2} + \ln \frac{1}{2} \} = -k \ln \frac{1}{4} = k \ln 4 = 2R \ln 2$ ($N_A k = R$)

$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = k \ln 4 = R \ln 4$ 답 $R \ln 4$



(b) 압력의 차이가 존재 $\Rightarrow \Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_T$

$\Delta S_c = k \ln \frac{3N!}{2N!1N!} = k \{ 3N \ln 3N - \cancel{2N} - 2N \ln 2N + \cancel{2N} - N \ln N + \cancel{N} \}$

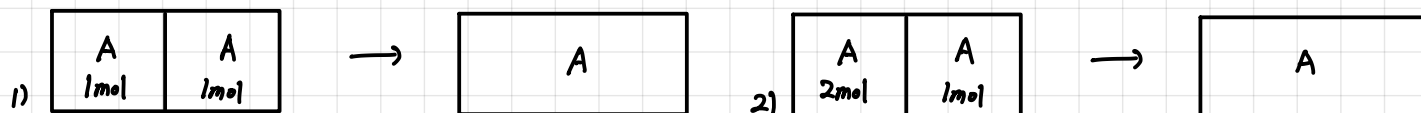
$= kN \{ \ln(3N)^3 - \ln(2N)^2 - \ln N \} = kN \ln \frac{27N^3}{4N^2 \cdot N} = R \ln \frac{27}{4}$

A의 부피 변화: 전체를 V라고 하면 $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{2}{3}V$, B의 부피 변화: $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{1}{3}V$

$\Delta S_A = \frac{1}{T} \int P dV$ (또 $PdV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$) $= \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{2}{3}V} \frac{nR}{V} dV = 2R \ln \frac{4}{3}$

$\Delta S_B = \frac{1}{T} \int P dV = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{1}{3}V} \frac{nR}{V} dV = R \ln \frac{2}{3}$

$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_A + \Delta S_B = R \ln \frac{27}{4} + 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln 8$ 답 $R \ln 8$



(c) 1)의 경우 칸막이가 분리되어도 기체의 혼합이나 부피변화가 존재하지 않아

$\Delta S_c = \Delta S_T = 0 \quad \therefore \Delta S = \Delta S_c + \Delta S_T = 0$

2)의 경우

각각의 A 입자가 차지하는 부피가 달라지게 되고

2mol의 A의 경우 전체 부피를 V라 하면 $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{2}{3}V$, 1mol의 A는 $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{1}{3}V$

따라서 $\Delta S = \Delta S_{2mol} + \Delta S_{1mol}$ ($\Delta S_c = 0$, 입자가 섞이는 것 X)

$\Delta S_{2mol} = \frac{1}{T} \int P dV = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{2}{3}V} \frac{nR}{V} dV = 2R \ln \frac{4}{3}$

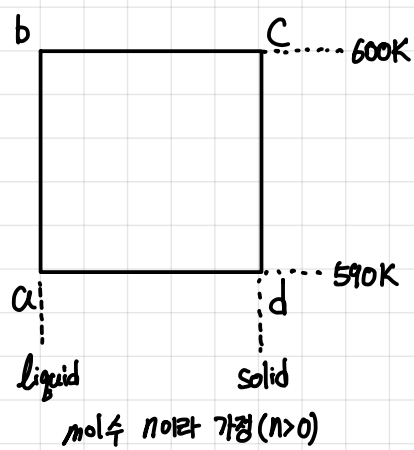
$\Delta S_{1mol} = \frac{1}{T} \int P dV = \int_{\frac{1}{2}V}^{\frac{1}{3}V} \frac{nR}{V} dV = R \ln \frac{2}{3}$

$\rightarrow R \ln \frac{16}{9} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{32}{27}$ 답 $R \ln \frac{32}{27}$

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.

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

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



(1) maximum-entropy criterion

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \Delta S_{a \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow c} + \Delta S_{c \rightarrow d}$$

$$\Delta S_{a \rightarrow b} = \int \frac{dq_p}{T} \text{ (constant-pressure)} = \int \frac{n C_p}{T} dT = n \int_{590K}^{600K} \left(\frac{32.4}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right) dT = 0.514n \text{ (J/K)}$$

$$\Delta S_{b \rightarrow c} = \frac{\Delta S}{T} = - \frac{\Delta H_{melting}}{T} n = - \frac{4810}{600} n = -8.017n \text{ (J/K)}$$

$$\Delta S_{c \rightarrow d} = \int \frac{dq_p}{T} = \int \frac{n C_p}{T} dT = n \int_{600K}^{590K} (9.75 \times 10^{-3}) dT = -0.0975n \text{ (J/K)}$$

$$\therefore \Delta S_{a \rightarrow d} = 0.514n - 8.017n - 0.0975n = -7.6005n \text{ (J/K)}$$

$\Delta S_{surround}$ (Heat reservoir)

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} + \Delta H_{c \rightarrow d}$$

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = n \int C_p dT = n \int_{590K}^{600K} (32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T) dT = 306n \text{ (J)} \quad \Delta H_{b \rightarrow c} = -4810n \text{ (J)}$$

$$\Delta H_{c \rightarrow d} = n \int C_p dT = n \int_{600K}^{590K} (9.75 \times 10^{-3} T) dT = -58.0125n \text{ (J)} \quad \therefore \Delta H_{a \rightarrow d} = 306n - 4810n - 58.0125n = -4562.0125n \text{ (J)}$$

$$\Delta S_{surround} = \frac{4562.0125}{590} n = 7.73n \text{ (J/K)} \quad \Delta S_{surround} + \Delta S_{a \rightarrow d} = 7.73n - 7.6005n = 0.1295n \text{ (J/K)} > 0 \quad (\therefore \text{자발적인 반응})$$

(2) minimum Gibbs-Energy criterion

$$\Delta G = \Delta H_{a \rightarrow d} - T \Delta S_{a \rightarrow d} = -4562.0125n \text{ (J)} - 590 \text{ (K)} \times (-7.6005n) = -77.7175n < 0 \quad (\therefore \text{자발적인 반응})$$

단열된 용기에 보관된 경우 평형상태 예측

단열된 용기에 보관되면 위에서 증명한 바와 같이 자발적으로 만들어지는 고체와 빠져나가지 못하는 열에 의해 만들어진 액체가 공존하게 될 것이다. 이 때 $n \text{ (mol)}$ 의 Pb 중 X_s 의 몰분을 만큼 응고되었다 하면

Adiabatic 이므로 $q_p = \Delta H = 0$ $a \rightarrow b \rightarrow c$ 과정을 거침 (d에 도달하면 모두 고체상)

$$\therefore \Delta H = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} = 0$$

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \int_{590K}^{600K} n C_p dT = n \int_{590K}^{600K} (32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T) dT = 306n$$

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = -4810 \cdot n x$$

$$306n - 4810nx = 0 \quad x = \frac{306}{4810} = 0.064 \quad \therefore X_s = 0.064 \text{ 분율의 고체} + \text{나머지 액체}$$

(평형)

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/cm³
Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm³

$$1 \text{ calories/mole} = 4.2 \text{ J/mole}$$

graphite $\rightarrow$ diamond 반응의 ΔG 계산

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -454 \times 4.2 - 298 \times (0.58 - 1.37) \times 4.2 = 2896 \text{ (J)}$$

graphite와 diamond의 부피 구하기

$$V_g = \frac{12 \text{ (g/mol)}}{2.22 \text{ (g/cm}^3\text{)}} = 5.405 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$$

$$V_d = \frac{12 \text{ (g/mol)}}{3.515 \text{ (g/cm}^3\text{)}} = 3.415 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$$

$$\left. \begin{array}{l} V_g = 5.405 \text{ (cm}^3\text{/mol)} \\ V_d = 3.415 \text{ (cm}^3\text{/mol)} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta V = -1.99 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$$

$$\text{이때 } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \text{ 이므로 } \Delta G(P, T=298\text{K}) = \Delta G(P=1, T=298\text{K}) + \int_1^P \Delta V dp$$

$$1 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ atm} \cdot \text{L}} = 0.1013 \text{ (J)} \quad \therefore \Delta G(P, T=298\text{K}) = 2896 + (-1.99 \times 0.1013)(P-1) = 0 \text{ 일때}$$

(두 상의 등온 압축률 차 ↓)

$$P-1 = \frac{2896}{1.99 \times 0.1013} = 14,366 \quad \therefore P = 14,367 \text{ (atm)}$$

답: 14,367 (atm)