

20220422 김준영

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

1/2

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 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.

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_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.

면적: $L_1L_2 = A$ 라고 하자 $L_1 = \frac{A}{L_2}$

총 에너지 $E = 2\gamma_1L_1 + 2\gamma_2L_2$
 $= \frac{2A\gamma_1}{L_2} + 2L_2\gamma_2$

$\frac{\partial E}{\partial L_2} = 2\gamma_2 - \frac{2A\gamma_1}{L_2^2}$ (A 는 상수)

$= \frac{2}{L_2^2} (L_2^2\gamma_2 - A\gamma_1) = 0$ (when $L_2^2\gamma_2 = A\gamma_1$)

$L_2^2\gamma_2 = A\gamma_1$ 일때 최소값을 가지므로 계산하면 ($\because L_2$ 가 작으면 $\frac{\partial E}{\partial L_2} < 0$, L_2 가 크면 $\frac{\partial E}{\partial L_2} > 0$ 이기 때문)

$L_2\gamma_2 = \frac{A}{L_2}\gamma_1 = L_1\gamma_1$

$\frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ 일때 $L_1 = \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1} A}$, $L_2 = \sqrt{\frac{\gamma_1}{\gamma_2} A}$ 가 되고

$E = 4\sqrt{\gamma_1\gamma_2}A = 4\sqrt{\gamma_1\gamma_2}L_1L_2$ 값을 가진다

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

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

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)} \\ &= \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} dn_x \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)} dn_y \\ &= \frac{a}{2} \sqrt{\frac{8mkT}{h^2}} \cdot \frac{b}{2} \sqrt{\frac{8mkT}{h^2}} = A \cdot \frac{8mkT}{h^2} \end{aligned}$$

$$\ln \mathcal{Z} = \ln A + \ln T + \ln \left(\frac{8mk}{h^2} \right)$$

$$P = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial A} \right)_T = \frac{Nk_B T}{A} = \frac{nRT}{A} \quad \therefore PA = Nk_B T = nRT$$

$$U = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V = Nk_B T^2 \cdot \frac{1}{T} = Nk_B T \quad \therefore U = Nk_B T = nRT$$

3. 길이가 a 인 N 개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이때 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.)

길이 na 일때 경우의수: $N-1 C_{N-n}$ 이때 에너지: $(N-n)\varepsilon$

$$Z = \sum_{n=0}^{N-1} N-1 C_n \cdot e^{-n\varepsilon/kT} = (1 + e^{-\varepsilon/kT})^{N-1}$$

$$L_{avg} = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a \cdot N-1 C_n \cdot e^{-n\varepsilon/kT}$$

$$= Na - \frac{a}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} n \cdot N-1 C_n \cdot e^{-n\varepsilon/kT}$$

$$= Na - \frac{a}{Z} \cdot (-kT) \cdot \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon}$$

$$= Na + \frac{kTa}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon} = Na + kTa \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon}$$

$$= Na + kTa \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\ln Z)$$

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

$$\therefore \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\ln Z) = \frac{1-N}{kT} \cdot \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\varepsilon/kT}}$$

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

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

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	V	B	V
1 mol		1 mol	
1 atm		1 atm	

$$(a) S = nC_v \ln T + nR \ln V + S_0$$

$$A: S_f - S_i = 1 \cdot C_v \ln T + 1 \cdot R \ln 2V + S_0 - (1 \cdot C_v \ln T + 1 \cdot R \ln V + S_0)$$

$$= R \ln 2$$

$$B: S_f - S_i = R \ln 2$$

$$\therefore \Delta S = 2R \ln 2$$

(b)

A	V	B	V
2 mol		1 mol	
2 atm		1 atm	

$$A: S_f - S_i = 2C_v \ln T + 2R \ln 2V + S_0 - (2C_v \ln T + 2R \ln V + S_0)$$

$$= 2R \ln 2$$

$$B: S_f - S_i = R \ln 2$$

$$\therefore \Delta S = 3R \ln 2$$

(c)

i) (a)

A	V	A	V
1 mol		1 mol	
1 atm		1 atm	

Thermo Entropy & Configuration Entropy are X

$$\Delta S = 0$$

ii) (b)

A	V	A	V
2 mol		1 mol	
2 atm		1 atm	

Configuration Entropy : 0

Thermo Entropy : ΔS



A	$\frac{4}{3}V$	$\frac{2}{3}V$
2 mol		1 mol
$\frac{3}{2}$ atm		$\frac{3}{2}$ atm

$$\Delta S = 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3}$$

$$= R \ln \frac{32}{27}$$

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)



편의상 $C_p(l) = A - BT$
 $C_p(s) = CT$ 라고 하자

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

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

$$= A \ln \frac{600}{590} - B(600-590) - \frac{\Delta H_m}{600} + C(590-600) = -7.6 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_{590}^{600} n C_p(l) dT - \Delta H_m + \int_{600}^{590} n C_p(s) dT$$

$$= A(600-590) - \frac{1}{2} B(600^2 - 590^2) - \Delta H_m - \frac{1}{2} C(600^2 - 590^2) = -4562.5 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{sur} = - \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{T} = \frac{4562.5}{590} = 7.73 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = 0.13 \text{ J/mol} \cdot K > 0 \quad \therefore \text{자발적}$$

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

$$\Delta H = -4562.5 \text{ J/mol} \quad , \quad T = 500 \text{ K} \quad \Delta S = -7.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G = -78.5 \text{ J/mol} < 0 \quad \therefore \text{자발적}$$

만약 단열된 상황에서 진행되었다면 액체에서 고체로 상변화하는 과정에서 방출되는 잠열이 내부 온도를 높일 것이고 따라서 일부는 상변화 하지 못하고 액체 상태로 남아있을 것이라 예상한다

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

$$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \text{ 으로 일정}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 454 - 298 \cdot (0.58 - 1.37) \text{ cal/mol} \\ &= 689.42 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

압력 P가 한 일 W

$$W = -P\Delta V = -P \cdot \left(\frac{M}{D_d} - \frac{M}{D_g} \right)$$

$W = \Delta G$ 일때의 압력 P가 문제에서 구하는 P이다

$$\begin{aligned} P &= \frac{\Delta G}{\left(\frac{M}{D_g} - \frac{M}{D_d} \right)} = 3462 \text{ cal/cm}^3 \times 4.184 \text{ J/cal} \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \\ &= 1.448 \times 10^9 \text{ Pa} = 1.43 \times 10^4 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\therefore P = 1.43 \times 10^4 \text{ atm}$$