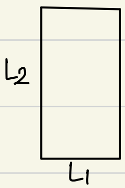
20210482 김승주

1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L1, L2이고, 각 면의 표면에너지는 각각 ?1 (r_1), ?2 (r_2) 라고 하자. 결정의 면적이 L1L2로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L1과 L2의 비율)은 어떠한 모양일까? 평형 상태는 결정의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태임을 고려 하여, 결정의 총 표면자유에너지를 표현하고, 평형 모양 (L1/L2 비율)을 유도하시오.

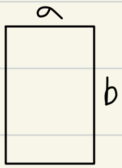


Total 표면 자유 $E=2(L_1r_1+L_2r_2)$ 이고 결정 면적은 L_1L_2로 일정하다.

라그랑주 승수법을 이용하면... $\mathcal{L}=f+\lambda(c-g)$ 가 식이고 $\mathcal{L}(L_1,L_2)=2(L_1r_1+L_2r_2)-\lambda(A-L_1L_2)$ 이다. $\mathcal{L}_{L_1}=2r_1-\lambda L_2=0$이고 $\mathcal{L}_{L_2}=2r_2-\lambda L_1=0$이다.

$\therefore\ \lambda=\frac{2r_1}{L_2}=\frac{2r_2}{L_1}$ 이므로, $\frac{L_1}{L_2}=\frac{r_2}{r_1}$ 이다.

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



$ab=A$라고 하면.. $Z=\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ 이므로 $\varepsilon_i=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}\right)$ 이고, 이를 정리하면..

$$Z=\int_0^\infty e^{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right)\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)}dn_x\cdot\int_0^\infty e^{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\right)\left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)}dn_y \text{ 이다.}$$

$\int_0^\infty e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$ 이고, 이를 위의 식에 대입하면... $\int_0^\infty e^{-\frac{h^2n_x^2}{a^2\cdot 8mkT}}dn_x=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{h^2n_x^2}{a^2\cdot 8mkT}}}$ 이다.

그러므로 $Z=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{a^2\cdot 8m\pi kT}{h^2}}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b^2\cdot 8m\pi kT}{h^2}}=\frac{1}{4}ab\cdot\frac{8m\pi kT}{h^2}=\frac{2abm\pi kT}{h^2}=\frac{2Am\pi kT}{h^2}$ 이다.

$\ln Z=\ln A+\ln T+\ln\left(\frac{2m\pi k}{h^2}\right)$ 이므로 $P=NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right)_T=\frac{NkT}{A}$, $U=NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V=NkT$

$\therefore$ $PA=NkT$, $U=NkT$ 식이 도출된다.

3. 분자들의 분포 상태를 구체화하면...

energy	전체 길이	방법수	모양
0	Na	1	— — — — ···—
ε	$(N-1)a$	$\binom{N-1}{1}$	— — — —
...	...	..	...
$n\varepsilon$	$(N-n)a$	$\binom{N-1}{n}$	— — — ···— —
...	...	..	...
$(N-1)\varepsilon$	a	1	모두 겹침.

그러므로 분배함수는 $Z=\sum_{n=0}^{(N-1)}\binom{N-1}{n}\exp(-\beta n\varepsilon)=(1+\exp(-\beta e))^{N-1}$이다.

따라서 길이의 평균은... $\frac{1}{Z}\sum_{n=1}^{(N-1)}(N-n)a\binom{N-1}{n}\exp(-\beta n\varepsilon)$

$= Na-\frac{a}{Z}\sum_{n=1}^{(N-1)} n\binom{N-1}{n}\exp(-\beta n\varepsilon) = Na+\frac{a}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\ln Z$

$= a\left(1+\frac{N-1}{1+\exp(-\beta n\varepsilon)}\right)$이 된다.

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) 칸막이를 제거하면, $\Delta S = k\ln\frac{(n_A+n_B)!}{n_A!\,n_B!}$ 식에서 $\ln N! \approx N\ln N - N$ 근사식을 활용해 정리한다.

$\Delta S = k\{(n_A+n_B)\ln(n_A+n_B)-(n_A+n_B)-n_A\ln A+n_A-n_B\ln n_B+n_B\}$ (n_A=A의 개수, n_B=B의 개수)

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

$=k\{n_A\ln\frac{n_A+n_B}{n_A}+n_B\ln\frac{n_A+n_B}{n_B}\}$이다.

동일 : 동일

ideal gas 이므로 $kn_A=R$, $kn_B=R$이고 $\Delta S=-R\{\ln\frac{1}{2}+\ln\frac{1}{2}\}=-2R\ln\frac{1}{2}=R\ln 4$이다.

(b) a)와 동일하게 configuration S의 변화로 답을 구하면...

$\Delta S_{conf}=-k\{2n_A\ln\frac{2}{3}+n_B\ln\frac{1}{3}\}=-R(\ln\frac{4}{9}+\ln\frac{1}{3})=R\ln\frac{27}{4}$이다.

압력 변화로 인한 thermal S도 고려하면... container 부피를 V라고 할 때, $V_{A_i}=\frac{V}{2}$, $V_{A_f}=\frac{2}{3}V$, $V_{B_i}=\frac{V}{2}$, $V_{B_f}=\frac{1}{3}V$

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

전체 S변화인 $\Delta S_{tot}=R\ln\frac{27}{4}+R\ln\frac{32}{27}=R\ln 8$이다.

c) a)에 대해서 풀면, 모두 동일한 A입자이므로 칸막이 제거 후 기체들이 섞여도 초기 상태와의 구분이 어렵다.

$\Delta S_{conf}=0$이고 부피, 압력 변화에 연관된 $\Delta S_{ther}=0$이다. $\therefore \Delta S=0$

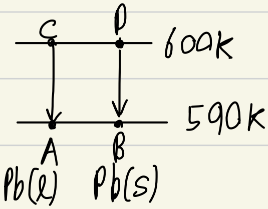
b)에 대해서 풀면, a)와 동일하게 모두 동일한 A입자만 존재하여 $\Delta S_{conf}=0$이다. ΔS_{ther}를 부피 변화로 구하면...

각각 $\frac{V}{2}\to\frac{2}{3}V$, $\frac{V}{2}\to\frac{1}{3}V$가 된다. $\Delta S_{th}=nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ ∋ $\Delta S_{th}=2R\ln\frac{4}{3}+R\ln\frac{2}{3}=R\ln\left(\frac{16}{9}\cdot\frac{2}{3}\right)=R\ln\frac{32}{27}$

$\therefore \Delta S_{tot}=\Delta S_{conf}+\Delta S_{ther}=R\ln\frac{32}{27}$이다.

5. 1기압하Pb의meltingpoint는600K이다. 1기압하 590K로 과냉된 액상Pb가 응고하는 것은 자발적인 반응이라는 것을 (1) maximum-entropy criterion 과 (2) minimum- Gibbs-Energy criterion 을 이용하여 보이시오.

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



590K으로 과냉각된 액상 Pb가 응고하는 것은 A→B이다.

1) $\Delta S_{A\to B}^{sys} = \Delta S_{A\to C} + \Delta S_{C\to D} + \Delta S_{D\to B}$ 이다. (S는 상태함수이므로)

$\Delta S_{A\to C} = \int_{590k}^{600k} \frac{nC_p(l)}{T}dT$ (n은 Pb의 몰수) $= n\int_{590k}^{600k} \frac{(32.4-3.1\times10^{-3}T)}{T}dT = n\times0.514\,J/K$

$\Delta S_{C\to D} = -\frac{4810J/mol}{600K}\times n\,mol = n\times-8.017J/K$

$\Delta S_{D\to B} = \int_{600}^{590}\frac{nC_p(s)}{T}dT = n\int_{600}^{590}\frac{9.75\times10^{-3}T}{T}dT = n\times(-0.0975)J/K$

$\therefore \Delta S_{A\to B} = \Delta S_{A\to C} + \Delta S_{C\to D} + \Delta S_{D\to B} = (-n\times7.6)J/K$ (계)

ΔS_{surr}도 구해야 하므로... $\Delta H_{A\to B} = \Delta H_{A\to C} + \Delta H_{C\to D} + \Delta H_{D\to B}$ (상태함수이다.)

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

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

$= 305.56J - 4810J - 58.013J$

$= -4562.45J$ 이다.

$\therefore \Delta S_{(surr)A\to B} = -\frac{\Delta H_{A\to B}}{T} = \frac{4562.45J}{590K} = 7.733J/K$ (각 값들 reference 참조)

$\Delta S_{전체} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = -7.6J/K + 7.733J/K = 0.133J/K > 0$

이는 자발적인 과정이다.

2) $\Delta G = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$

$= -4562.45J - 590K \times (-7.6J/K)$

$= -78.155J < 0$ 이는 자발적인 과정이다.

3) 단열된 용기에 Pb가 보관되어 있었다면, Pb(l)가 자발적으로 응고할 때 생성되는 잠열의 영향으로

자발적으로 응고된 Pb(s), 잠열로 인해 다시 생성된 Pb(l)이 평형을 이루며 공존할 것이다.

앞의 그림에서 A→C→D 과정을 거치면... $\Delta H_{A\to D} = \Delta H_{A\to C} + \Delta H_{C\to D} = 0$이다. (단열)

Pb(s)의 생성 몰수를 x mol 이라고 하면.. $\Delta H_{A\to C} = \int_{590}^{600} (32.4 - 3.1\times10^{-3}T)dT = 305.56J$ 이고

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

Pb의 전체 mol수를 1mol이라고 가정하면... $305.56J - x \times 4810J = 0$, $x = 0.0635$이다.

∴ Pb 전체 몰수의 약 6.4%가 응고된다. (나머지 Pb(l)과 평형)

6. Carbon 의 두 동소체 (Graphite and Diamond)를 생각하자. 25oC, 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:

줄로

H298(graphite) – H298(diamond) = - 454 calories/mole S298(graphite) = 1.37 calories/mole/K

S298(diamond) = 0.58 calories/mole/K 줄로..

Density of graphite at 25oC is 2.22 gram/cm3 Density of diamond at 25oC is 3.515 gram/cm3

$C_{graphite} \to C_{diamond}$에서 $\Delta H = +1900.81 J/mol$, $\Delta S = -3.3076\ J/mol\cdot K$이다.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 2886.4 J/mol$

V per mole : $V_{graphite} = 5.405 cm^3/mol$, $V_{diamond} = 3.414 cm^3/mol$

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

$dG = -SdT + VdP$, $dT = 0$ (등온이므로)

$G(P) - G(P_0) = \int_{P_0}^{P} VdP \approx V\Delta P \Rightarrow P\Delta V$ (P일정)

$P \times (1.991 cm^3/mol) = 2886.4 J/mol$ 1atm=101.325J

$1.991 \times 10^{-3} L/mol$ $28.49\ atm\cdot L/mol$

$P = 14{,}307 atm$ (per mole)