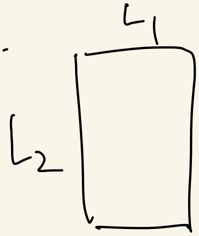
1.



표면자유에너지 $f(L_1\gamma_1+L_2\gamma_2)\times 2$

$=2(L_1\gamma_1+L_2\gamma_2)$

조건 $L_1L_2=c$, 만족.

F min 을 구할 때 ragrangian Multiplier 이용.

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

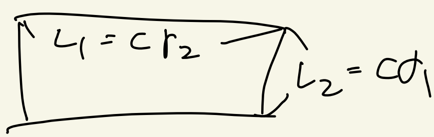
$\nabla F(L_1,L_2,\lambda)=0$ 일 때 F_{min}이 최소

$$\frac{\partial F}{\partial L_1}=2\gamma_1+L_2\lambda=0 \qquad \frac{\partial F}{\partial L_2}=2\gamma_2+L_1\lambda=0.$$

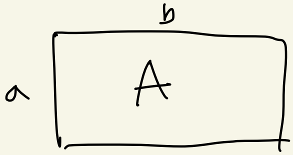
$$\frac{\partial F}{\partial \lambda}=L_1L_2-c=0$$

$L_2\lambda=-2\gamma_1 \qquad L_1\lambda=-2\gamma_2$

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



2.



$$Z = \sum e^{-\varepsilon_i / kT}$$

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

$$Z = \sum \exp\left[\frac{-h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right)\right]$$

$$= \sum \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)\right) \cdot \sum \exp\left[\frac{-h^2}{8mkT}\left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)\right]$$

$$= \int_0^\infty \exp\left[\left(-\frac{h^2}{8mkT}\right)\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)\right] dn_x \cdot \int \exp\left[\left(\frac{-h^2}{8mkT}\right) \cdot \frac{n_y^2}{b^2}\right] dn_y$$

$$Z = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} \; \frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}} = \frac{ab}{4} \cdot \frac{8\pi mkT}{h^2} = \frac{2A\pi mkT}{h^2}$$

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

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

$$P = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = NkT \cdot \frac{1}{A}$$

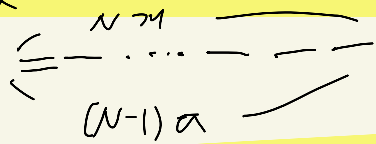
$$PA = NkT$$

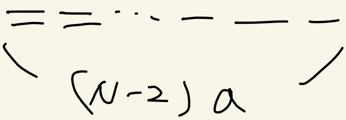
$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = NkT^2\left(\frac{1}{T}\right)$$

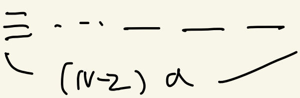
$$= NkT$$

3.

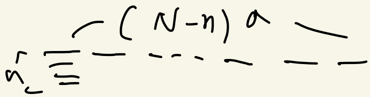
모양	경우의 수	에너지
직선	1	0
1개 접힘	$N-1$	ε
2개 접힘	${}_{N-2}C_2 + {}_{N-2}C_1 = {}_{N-1}C_2$	2ε
⋮	중복조합 이용시 ${}_{N-n}H_n = {}_{N-1}C_n$	$n\varepsilon$







$\left({}_nC_r + {}_nC_{r+1} = {}_{n+1}C_{r+1} \right)$



N-n 개의 구역에 n개를 배치하므로

$$\therefore Z = \sum_{n=0}^{N-1} {}_{N-1}C_n \, e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}} = \left[1 + e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\right]^{N-1}$$

$$\langle 길이 \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{N-1} (N-n)a \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}}{Z} = Na \frac{\cancel{Z}}{\cancel{Z}} - \frac{a}{Z} \sum_{n=1}^{N-1} n \cdot {}_{N-1}C_n \, e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}$$

$$= Na - \frac{a \sum_{n=1}^{N-1} n \cdot {}_{N-1}C_n \, e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}}}{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\right)^{N-1}}$$

이때, $\sum_{n=1}^{N-1} n \cdot {}_{N-1}C_n e^{-\frac{n\varepsilon}{KT}} = \frac{dZ}{d\varepsilon}(-KT)$

$$= Na - \frac{a \sum_{n=1}^{N-1} n \cdot {}_{N-1}C_n e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}}{\left(1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^{N-1}}$$

이때, $\sum_{n=1}^{N-1} n \cdot {}_{N-1}C_n e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} = \frac{dZ}{d\varepsilon}(-kT)$

$$= Na - \frac{a \frac{dZ}{d\varepsilon}(-kT)}{Z}$$

$$\underline{\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon}\ln Z}$$

$$= Na + akT \cdot \frac{d}{d\varepsilon}\ln Z$$

$$\ln Z = (N-1)\ln\left(1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right), \quad \frac{d\ln Z}{d\varepsilon} = \frac{(N-1)\left(-\frac{1}{kT}\right)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

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

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

4.

A	B
n_A mol	n_B mol

$$\Delta S_{config} = k\left(\ln (n_A+n_B)! - \ln (n_A)!(n_B)!\right)$$

스털링 근사 $\ln(n_A+n_B)! \fallingdotseq (n_A+n_B)\ln(n_A+n_B) - n_A - n_B$, $\ln(n_A)!(n_B)! = n_A\ln n_A + n_B\ln n_B - n_A - n_B$

$$\Delta S_{config} = k\left((n_A+n_B)\ln(n_A+n_B) - n_A\ln n_A - n_B\ln n_B\right)$$

$$= k\left(n_A\ln\frac{n_A+n_B}{n_A} + n_B\ln\frac{n_A+n_B}{n_B}\right) = -(n_A+n_B)k\left(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B\right).$$

a) $\Delta S = \Delta S_{config} = -k(2mol)\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right) = 2R\ln 2$

b) $n_A = 2mol$, $n_B = 1mol$ 이면 섞이고 압력차이가 생기고, 이를 고려해 주어야 하므로 $\Delta S = \Delta S_{config} + \Delta S_{ther}$.

$$\Delta S_{config} = -(3\,mol)k\left(\frac{2}{3}\ln\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\ln\frac{1}{3}\right) = R\ln\frac{27}{4}$$

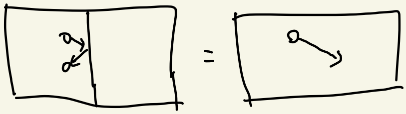
$\Delta S_{ther} = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ 이므로 $\Delta S_{ther} = 2R\ln\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}} + R\ln\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}}$

$$= 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3} = 5R\ln 2 - 3R\ln 3.$$

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

4-c a) 에서 B가 A로 바뀌면, 엔트로피 변화가 일어나지 않는다. 섞이지도 않고, 압력 변화도 없기 때문이다.

이는, '벽'이라는 존재의 유무가 ΔS에 상관 없다는 뜻과 같다.



이는 이상기체의 성질인 완전 탄성 충돌로 해석할 수 있다.

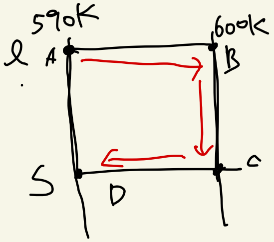
위 그림에서 보듯 벽과 탄성충돌한 것은 벽이 없을 때 직선 진행한 것과 같고 분자입장에서 보면 벽이 있을 때와 없을 때 운동의 변화가 전혀 없음을 알 수 있다. 따라서 $\Delta S=0$이라는 결과를 받아들일 수 있다.

b) 에서는 압력의 변화가 생긴다.

따라서 $\Delta S_{config}=0$, $\Delta S_{ther} \neq 0$ 이다.

$$\Delta S_{ther} = 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3} = 5R\ln 2 - 3\ln 3$$

5.



계의 ΔS

① $\Delta S_{total} = \Delta S_{A\to B} + \Delta S_{B\to C} + \Delta S_{C\to D}$

$$\Delta S_{A\to B} = \int_{590}^{600} \frac{nC_p}{T}\,dT = n\left(32.4\ln\frac{600}{590} - 3.1\times10^{-3}\times(10)\right)$$

$$= 0.514n$$

$$\Delta S_{B\to C} = \frac{\Delta H_m}{600} = \frac{-4810n}{600} = -8.017n$$

$$\Delta S_{C\to D} = \int_{600}^{590} \frac{nC_p}{T}\,dT = n\cdot 9.75\times10^{-3}\times10 = -n\cdot 9.75\times10^{-2}$$

$\Delta S_{계} = -7.6\,n$ J/mK.

$$\Delta S_{주위} : \Delta H_{계} = \int_{590}^{600} nC_p\,dT - 4810n + \int_{600}^{590} n(9.75\times10^{-3})\,dT$$

$$= \int_{590}^{600} n(32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\,dT - 4810n$$

$$+ \int_{600}^{590} T\cdot n\cdot 9.75\times10^{-3}\,dT = \left(324 - \frac{3.1\times10^{-3}(600^2-590^2)}{2}\right.$$

$$\left. -4810 - 9.75\times10^{-3}\cdot(590^2-600^2)n\right)$$

$$= -4562nJ,\ \Delta H_{주위} = 4562\,nJ.$$

$\Delta S_{주위} = \frac{+4562}{590} n = +7.73n$ J/K

$\Delta S_{전체} = \Delta S_{계} + \Delta S_{주위} = n(-7.6 + 7.73) = 0.13n > 0.$

따라서 자발적이다.

2) Gibbs에너지

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$= n(-4810 - (590)(-7.6))$

$= -77.86$ J/mol < 0, 자발적이다.

3) 단열된 상황은 외부와 열출입이 없음.

→ 응고하며 방출된 열이 Pb의 온도를 올리게 됨.

→ 온도가 mp에 도달하면 상전이가 더 이상 일어나지 않아 액상과 고체상이 공존한 평형상태가 된다.

6. 1atm, 298K → Graphite　　등온에서 변화.

$\underline{\Delta G(P,T)} = \Delta G(P_0, T) + \int_{P_0}^{P} \left(\frac{dG}{dP}\right)_T dP$

$= \Delta G(P_0, T) + \int_{P_0}^{P} \Delta V \, dP$　　$\frac{cm^3}{\rho}$

$= +454 - T(-0.79) + \int_{P_0}^{P} 12.011\left(\frac{1}{2.22} - \frac{1}{3.515}\right) dP$

$= +454 + 235 + 1.295(P - P_0) = 0$ ↳ 상전이 하는 평형 지점이므로

→ 단위를 SI로 다시 정리하면 (cal, ρ, cm 등)

$P - P_0 = \frac{6.99 \ cal/mol}{1.99 \ cm^3/mol} \times \frac{4.18 \ J}{1 \ cal} \times \frac{1000 \ \cancel{cm^3}}{\cancel{1 \ L}} \times \frac{1 \ atm \cdot L}{101.3 \ J} = 14300$ atm.

P = 14301 atm, 매우 크고 일어나기 어려움을 알 수 있다.