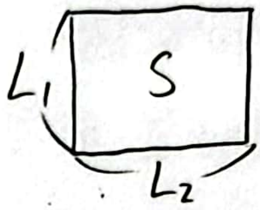
소재열역학 과제 2　20220381 김은찬

1. 

표면에너지 각각 γ_1, γ_2

$S = L_1 L_2$ (constant)

총표면자유에너지는?

sol) $(\text{총표면자유에너지}) = \gamma_1 \cdot L_1 \cdot 2 + \gamma_2 \cdot L_2 \cdot 2$

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

$\gamma_1, \gamma_2, L_1, L_2 \geq 0$ 이므로, 산술 기하 평균 부등식에 따라,

$$2(\gamma_1 L_1 + \gamma_2 L_2) \geq 4\sqrt{\gamma_1 \gamma_2 L_1 L_2} = \text{constant}.$$

등호는 $\gamma_1 L_1 = \gamma_2 L_2$ 일 때 성립하므로,

$\boxed{\frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}}$ 일 때 총표면자유에너지가 최소이며, 또한 평형 모양이다.

2. 넓이 A 사각형 내부 이상기체 상태방정식 & 내부에너지 (U) 는?
(통계 열역학 기법 사용)

sol) 기체입자 개수 : N 개, $ab = A$

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right), \quad Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

$$Z = \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)}$$

$$= \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} dn_x \int_0^\infty \cdots dn_y$$

$$= \left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8mkT\pi}{h^2}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8mkT\pi}{h^2}}\right] = A \cdot \frac{2mkT\pi}{h^2}$$

$$\ln Z = \ln A + \ln T + \ln \frac{2\pi mk}{h^2}$$

S = surface에 가해지는 압력

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right)_T = NkT \cdot \frac{1}{A} \Rightarrow \boxed{SA = NkT}$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_A = NkT \Rightarrow \boxed{U = NkT}$$

3. 길이 a 막대꼴 분자 N개 이어짐, 두 분자 겹치거나(a) 펴지거나$(2a)$.
겹칠때 에너지 $\varepsilon>0$ 펴질때 0. 이웃 분자끼리만 상호작용
온도 T, 평균 길이는?

sol) N-1개
연결에는 <펴짐 상태>와 <겹침 상태> 2가지가 있다.
각 상태를 가진 연결 개수에 의해 전체분자의 평균 길이가 정해진다.
<펴짐 상태> 에너지 $\varepsilon_1=0$, 연결개수 n_1,
<겹침 상태> 에너지 $\varepsilon_2=\varepsilon$, 연결개수 n_2 이면,

$$n_1+n_2=\overset{\text{연결개수}}{N-1},\quad \text{전체 길이 } l=(n_1+1)a.$$

$$n_1=\frac{N-1}{Z}e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}=\frac{N-1}{Z}$$

$$Z=\sum_{i=1}^{2}e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}=1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$\therefore n_1=\frac{N-1}{1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

따라서 전체 길이 $\boxed{l=\left(\frac{N-1}{1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}+1\right)a}$.

확인) $\varepsilon\to\infty$ 일 때 <겹침상태> 개수 $\to 0$ 이므로 l은 Na가 되어야 한다.

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

$\varepsilon\to 0$일 때 <겹침상태> 개수 $\approx$ <펴짐상태> 개수 이므로
l은 $a+\frac{N-1}{2}a$가 되어야 한다.

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left(\frac{N-1}{1+e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}+1\right)a=\left(\frac{N-1}{1+1}+1\right)a=a+\frac{N-1}{2}a.$$

4.

1몰 A	1몰 B
1atm	1atm

$V_1 = V_2 =: V$

A, B : 이상기체 $\quad n_A = N_A = n_B$

(a) 분리막 제거 시 ΔS는?

1몰A + 1몰B	
0.5 atm	0.5atm

$2V$

$$\Delta S = k\ln\Omega = k\ln\frac{(n_A+n_B)!}{n_A!\,n_B!}$$

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

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

$$= \boxed{2R\ln 2}.$$

(b)

2몰 A	1몰 B
V	V

$\longrightarrow$

2몰 A + 1몰 B

분리막 제거 시 ΔS는?

S는 state function이므로 두 단계로 나누어 생각해도 된다.

i)

2몰 A	1몰 B
$\frac{4}{3}V$	$\frac{2}{3}V$

$P_1 = P_2$

$\Delta S = nC_v\ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$ 이므로, 가역 등온에서,

$$\Delta S_A = 2R\ln\frac{\frac{4}{3}V}{V} = 2R\ln\frac{4}{3}$$

$$\Delta S_B = 1R\ln\frac{\frac{2}{3}V}{V} = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\Delta S_A + \Delta S_B = 5R\ln 2 - 3R\ln 3 = \Delta S_i$$

ii) 칸막이 제거

$\Delta S = -k\left(n_A\ln\frac{n_A}{n_A+n_B} + n_B\ln\frac{n_B}{n_A+n_B}\right)$ 이므로,

$$\Delta S_{ii} = -R\left(2\ln\frac{2}{3} + \ln\frac{1}{3}\right) = -2R\ln 2 + 3R\ln 3$$

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_{ii} = \boxed{3R\ln 2}$$

(C) $B \rightarrow A$일 때 (a), (b)는?

(a) 칸막이 제거 전·후 상태 동일하므로,

$\Delta S = \boxed{0}$.

(b) $\Delta S_{\text{i}} = \Delta S_{thermal} = 5R\ln 2 - 3R\ln 3$

$= R\ln\frac{32}{27}$ ((b)번과 같다)

$\Delta S_{\text{ii}} = 0$ ($\because$ 조성 동일)

$\therefore \Delta S = \boxed{R\ln\frac{32}{27}}$

5. 1atm Pb 녹는점 600K. 과냉각 Pb 590K 1atm의 응고가 자발적임을 보여라.

$\Delta H_{melting} = 4810\ J/mol$

$C_{p(l)} = 32.4 - 3.1\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$

$C_{p(s)} = 9.75\times10^{-3}T\ J/molK$

(1) max-entropy criterion.

$\Delta S_{우주} = \Delta S_{계} + \Delta S_{주위} > 0$ 이면 자발적이다.

$Pb(l)\ 590K \xrightarrow{\text{i}} Pb(l)\ 600K \xrightarrow{\text{ii}} Pb(s)\ 600K \xrightarrow{\text{iii}} Pb(s)\ 590K.$

$$\Delta S_{계} = \Delta S_{i} + \Delta S_{ii} + \Delta S_{iii}$$

$$= \int_{590K}^{600K} \frac{nC_{p(l)}}{T} dT - \frac{n\Delta H_{melting}}{T_{melting}} + \int_{600K}^{590K} \frac{nC_{p(s)}}{T} dT.$$

$$= n\left[\int_{590}^{600} \frac{32.4-3.1\times10^{-3}T}{T} dT - \frac{4810}{600} + \int_{600}^{590} 9.75\times10^{-3} dT\right] J/K$$

$$= -7.60n\ J/K.$$

$$\Delta S_{주위} = -\frac{q}{T} = -\frac{\Delta H_{i} + \Delta H_{ii} + \Delta H_{iii}}{T_{590K}}$$

$$= -\frac{1}{T_{590K}}\left(\int_{590K}^{600K} nC_{p(l)} dT - n\Delta H_{melting} + \int_{600K}^{590K} nC_{p(s)} dT\right)$$

$$= -\frac{-4562}{590} J/K = 7.73n\ J/K$$

$$\Delta S_{우주} = (-7.60 + 7.73)n\ J/K = 0.13n\ J/K > 0$$

∴ 자발적이다.

(2) min- Gibbs - E criterion

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - \Delta T S$ 에서 $\Delta T = 0$ 이므로

$\Delta G_{계} = (\Delta H_i + \Delta H_{ii} + \Delta H_{iii} - 590K \Delta S_{계})n$.

$= (-4562 + 590 \cdot 7.6)n$ J

$= -78.5$ J < 0

$\Delta G_{계} < 0$ 이므로, 자발적이다.

단열 용기라면, 평형 상태는?

sol) $\Delta H = 0$.

열이 방출되지 못하므로, 녹는점 600K 에서 상전이가 완전히 진행되지 못하고
일부는 고상, 일부는 액상에서 평형 상태이다. (응고열로 600K 될때까지만 응고)

$\Delta H = \Delta H_i + \Delta H_{ii}'$ $\qquad$ $x_{(s)}, x_{(l)}$를 몰 분율이라 하자. (평형에서)

$= \int_{590K}^{600K} nC_{p(l)}dT + n\Delta H_{melting}\, x_{(s)}$

$= 305.6nJ - 4810n\, x_{(s)}$ J $= 0$.

$\therefore\ x_{(s)} = \frac{305.6}{4810} = 0.0635$

$x_{(l)} = 1 - x_{(s)} = 0.9365$

따라서 $Pb_{(s)}$ 6.35% 600K + $Pb_{(l)}$ 93.65% 600K 이

평형 상태이다.

6. $T=298K$, Graphite → Diamond, 최소압력은?

298K 에서,

$$\begin{cases} H_g - H_d = -454 \text{ cal/mol} \\ S_g = 1.37 \text{ cal/mol K} \\ S_d = 0.58 \text{ cal/mol K} \\ \text{밀도 } D_g = 2.22 \text{ g/cm}^3 \\ \quad D_d = 3.515 \text{ g/cm}^3 \end{cases}$$

$\Rightarrow$

$$\Delta H_{g\to d} = 454 \text{ cal/mol} = 454 \times 4.184 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{g\to d} = -0.79 \text{ cal/mol K} = -0.79 \times 4.184 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta V_{g\to d} = 12 \text{ g/mol} \left(\frac{1}{D_d} - \frac{1}{D_g}\right) = -1.9915 \text{ cm}^3/\text{mol} = -1.9915 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\Delta G = \Delta H_{g\to d} - \Delta S_{g\to d} T + \int_{1atm}^{P} \Delta V_{g\to d}\, dP$$

$$= \Delta H_{g\to d} - \Delta S_{g\to d} T + \Delta V_{g\to d} P - \Delta V_{g\to d} \cdot 101325 \text{ Pa}$$

≤ 0 에서,

$$-\Delta V_{g\to d} P \geq \Delta H_{g\to d} - \Delta S_{g\to d} T - \Delta V_{g\to d} \cdot 101325 \text{ Pa}$$

$-\Delta V_{g\to d} > 0$ 이므로,

$$P \geq \frac{\Delta H_{g\to d} - \Delta S_{g\to d} T}{-\Delta V_{g\to d}} + 101325 \text{ Pa}$$

$$= \left(\frac{454 \times 4.184 \text{ J/mol} + 0.79 \times 4.184 \times 298 \text{ J/mol}}{1.9915 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} + 101325 \text{ Pa}\right) \times \frac{1}{101325 \text{ Pa/atm}}$$

$$= 14296 \text{ atm}$$

따라서 최소 압력은 $\boxed{14296 \text{ atm}}$이다.