

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.

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

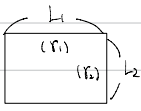
이 문제에서의 Pb 가 단열된 용기에 보관되어 있었다면 용기 내부는 결국 어떠한 (평형)상태가 될 것인지 예측하시오. (20 points)

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

Thermodynamics HW 2

20210304 박태승

1.  면적, 코일의 자기유도계 계산

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E} \cdot dl = 2(r_1 l_1 + r_2 l_2)$$

전체 면적 $= l_1 l_2$ 만큼 비슷하다.

by Lagrangian method,

minimize $f(l_1, l_2) = 2r_1 l_1 + 2r_2 l_2$ (총 코일 energy)

$$F(l_1, l_2, \lambda) = 2r_1 l_1 + 2r_2 l_2 + \lambda(l_1 l_2 - l_1 l_2).$$

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial l_1} = 2r_1 + \lambda l_2 = 0 \Rightarrow \lambda = -\frac{2r_1}{l_2} \\ \frac{\partial F}{\partial l_2} = 2r_2 + \lambda l_1 = 0 \Rightarrow \lambda = -\frac{2r_2}{l_1} \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda} = l_1 l_2 - l_1 l_2 = 0 \end{cases}$$

이 식을 연결하면, $\lambda = -\frac{2r_1}{l_2} = -\frac{2r_2}{l_1} \Rightarrow \frac{r_1}{l_2} = \frac{r_2}{l_1} \Rightarrow l_1 = l_2$

총 자기 에너지 $= 2(r_1 l_1 + r_2 l_2)$. $l_1/l_2 = r_2/r_1$.

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

$$\begin{aligned} \therefore Z &= \sum e^{-\left(\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)\right)/kT} \\ &= \int_0^a e^{-\left(\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)\right)/kT} dn_x \int_0^b e^{-\left(\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)\right)/kT} dn_y \\ &= \left(\frac{A}{2} \sqrt{\frac{8mkT}{h^2}} \right) \left(\frac{B}{2} \sqrt{\frac{8mkT}{h^2}} \right) = A \left(\frac{2mkT}{h^2} \right) \end{aligned}$$

$$+ \int_0^b e^{-\frac{n_y^2}{b^2}} dn_y = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot \frac{b}{2}$$

$$Z = A \left(\frac{2mkT}{h^2} \right), \quad \ln Z = \ln A + \ln T + \ln \left(\frac{2mkT}{h^2} \right)$$

$$P = N \cdot k \cdot T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \Rightarrow N \cdot k \cdot T \left(\frac{1}{V} \right) \quad P = N \cdot k \cdot T$$

$$U = N \cdot k \cdot T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \quad U = N \cdot k \cdot T^2 \cdot \frac{1}{T} \quad \therefore U = N \cdot k \cdot T$$

3.

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

$$P_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \dots \quad P_N = \frac{e^{-(N-1)\varepsilon/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{평균 } \langle \text{length} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a \cdot (N+1-n) e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} \\
 & Z = 1 + (N+1)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + \dots + \frac{(N+1)!}{(N-1)!} e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}} \\
 & \left\{ NaZ - a(N+1)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} - 2a \frac{(N+1)(N+2)}{2!} e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} - \dots \right\} / Z \\
 & = Na - \frac{a}{Z} \left[(N+1)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2 \cdot \frac{(N+1)(N+2)}{2!} e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \dots + (N+1) \frac{(N+1)!}{(N-1)!} e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}} \right] \\
 & = Na - a \left(\frac{-1/T \cdot \frac{\partial Z}{\partial T}}{Z} \right) = Na + kT \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) = Na + kT \left(-\frac{1}{Z} \left(e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 1 \right) \right) \\
 & = Na - (N+1)a \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} \right) \\
 & \therefore a \left(N - \frac{N+1}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} \right)
 \end{aligned}$$

4. (a)

A	B
atom-mol	atom-mol

$$S_A + S_B = k \ln \frac{N_A!}{N_A!} + k \ln \frac{N_B!}{N_B!} = k \ln 1 + k \ln 1 = 0$$

$$\begin{aligned}
 S_A + S_B &= k \ln \frac{(N_A N_B)!}{(N_A! N_B!)} = k \ln \frac{(N_A N_B)!}{(N_A! N_B!)} = k \ln \frac{(N_A N_B)!}{(N_A! N_B!)} \\
 &\Rightarrow k \ln \frac{N_A! N_B!}{N_A! N_B!} + k \ln \frac{N_B!}{N_B!} = -k \ln \frac{N_A!}{N_A!} + k \ln 1 = k \ln 1 \Rightarrow 2k \ln 2 \\
 &\therefore \text{if } N_A = N_B, \quad k \ln 4 = \underline{k \ln 4}
 \end{aligned}$$

same way

(b)

2mol A	1mol B	→ 3mol C
2mol A	1mol B	1mol A, 2mol B, 1mol C

$$S_A + 2R \ln(24) - 2R \ln V = 2R \ln 2$$

$$S_B + R \ln(24) - R \ln V = R \ln 2 \quad \therefore R \ln 8$$

(c)

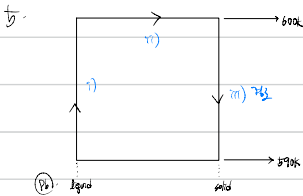
① KZ를 통해 각각의 열과, 일의 변화는 ΔS_{univ} & $\Delta S_{\text{system}} = 0$

$$\therefore 0$$

② ΔS_{system} 이 존재한다.

$$\Delta S_{\text{system}} = R \ln \frac{V_f}{V_i} + R \ln \frac{2V_i}{V_f} = R \ln \frac{2V_i}{V_i} = R \ln 2$$

$\frac{1}{T} dQ = \frac{P}{T} dV$ $\frac{1}{T} dQ = \frac{P}{T} dV$



1) KZ를 통해 $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

$$\int_{200}^{300} \frac{nR \ln 2}{T} dT + \frac{(-200 \text{ J})}{T_m} + \int_{300}^{200} \frac{nR \ln 2}{T} dT = -\eta \cdot Q_{\text{in}} \quad \text{system}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

$$\begin{aligned} \text{1) } \int_{200}^{300} nR \ln 2 dT &= 200 \text{ J} \\ \text{2) } -\Delta H_{\text{sys}} &= -480 \text{ J} \\ \text{3) } \int_{300}^{200} nR \ln 2 dT &= -200 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{sys}} = -480 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} = 1.6 \text{ J/K}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{univ}} = 0.137 \text{ K} \cdot 200 \text{ J/K} = 27.4 \text{ J}$$

$$2) \Delta G = \Delta H - T \Delta S = -480 \text{ J} - 300(-1.6) = -120 \text{ J} < 0 \quad \therefore \text{spontaneous}$$

→ KZ를 통해 각각의 열과, 일의 변화는 ΔS_{univ} & $\Delta S_{\text{system}} = 0$

→ KZ를 통해 각각의 열과, 일의 변화는 ΔS_{univ} & $\Delta S_{\text{system}} = 0$

$$1) \text{ 1) } \Delta H_{\text{sys}} = -480 \text{ J} \quad 2) \int_{200}^{300} nR \ln 2 dT = 200 \text{ J}$$

$$3) -480 \text{ J} \cdot n(\text{mol}) = 200 \text{ J}$$

$$\therefore \eta = 0.064$$

$$6.4\% \text{ 열}$$

$$6. \quad \Delta G_{\text{mix}} (18\% \text{에 대해}) = \Delta H - T\Delta S.$$

$$= 454 \text{ cal/mol} - 298 \text{ K} \cdot (0.58 \text{ cal/mol} - 1.39 \text{ cal/mol})$$

$$= 289 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} \text{에 대해 } p_{\text{at}} \text{의 } \ln K = -p_{\text{at}} \Delta V = -p_{\text{at}} \left(\frac{12.011}{2.515} \cdot 10^{-6} - \frac{12.011}{2.22} \cdot 10^{-6} \right)$$

$$= -p_{\text{at}} \cdot 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3.$$

$$\therefore p_{\text{at}} = 14320 \text{ atm}$$

이것은 거대한

$$289 \text{ J} - (2 \times 10^{-6}) (p_{\text{at}}) \leq 0.$$

$$p_{\text{at}} \geq \frac{289 \text{ J}}{2 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$