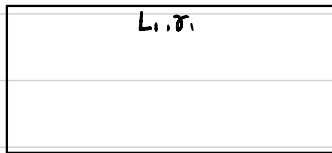


1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2 이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 $L_1 L_2$ 로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1 과 L_2 의 비율)은 어떠한 모양일까? 평형 상태는 결정의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태임을 고려하여, 결정의 총 표면자유에너지를 표현하고, 평형 모양 (L_1/L_2 비율)을 유도하시오.



총 표면 자유에너지: $2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2$

면적이 일정해야함 조건: $L_1 L_2 = A$

Using Lagrange undetermined multiplier method

$$f(L_1, L_2) = 2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2, \quad g(L_1, L_2) = L_1 L_2$$

$$\downarrow \quad \downarrow$$

$$\nabla f = (2\gamma_1, 2\gamma_2) \quad \nabla g = (L_2, L_1)$$

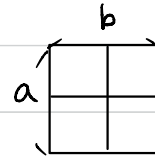
표면자유에너지는 $\nabla f = \lambda \nabla g$ 를 만족할 때 최소야.

$$\begin{aligned} 2\gamma_1 &= \lambda L_2 \\ 2\gamma_2 &= \lambda L_1 \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \lambda = \frac{2\gamma_1}{L_2} = \frac{2\gamma_2}{L_1}$$

Switching denominator and numerator,

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{2\gamma_2}{2\gamma_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

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



$$Z = \sum_{\text{State}} e^{-\epsilon_i/kT}$$

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

이를 대입하면,

$$Z = \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} \cdot \sum e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)} \\ = \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_x^2/a^2)} dn_x \cdot \int_0^\infty e^{-(h^2/8mkT)(n_y^2/b^2)} dn_y$$

Since $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}},$

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

Since $ab = A,$

$$= \frac{2A\pi mkT}{h^2}$$

both sides $\ln,$

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

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

$$P \Rightarrow - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NKT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \\ = NKT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A} \right)_T \\ = NKT \times \frac{1}{A}$$

$$\therefore PA = nRT$$

$$U = NKT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_N$$

$$U = NKT$$

$$= NKT^2 \times \frac{1}{T}$$

$$= NKT$$

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 떨어져서 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.)

Energy	Length	# of cases
0	Na	1
ε	$(N-1)a$	$\binom{N-1}{1}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$(N-1)\varepsilon$	a	1

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

$$= \sum_{n=0}^{N-1} \binom{N-1}{n} C_n e^{-n\varepsilon/kT}$$

$$= \binom{N-1}{0} C_0 e^{-0} + \binom{N-1}{1} C_1 e^{-\varepsilon/kT} + \dots + \binom{N-1}{N-1} C_{N-1} e^{-(N-1)\varepsilon/kT}$$

$$= [1 + e^{-\varepsilon/kT}]^{N-1}$$

$$\text{평균길이} = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} (N-n) \binom{N-1}{n} C_n e^{-n\varepsilon/kT}$$

$$= \frac{1}{Z} [Na \times Z - a \left(\sum_{n=0}^{N-1} n \binom{N-1}{n} C_n e^{-n\varepsilon/kT} \right)]$$

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

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

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

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)
- Calculate the entropy increase in the container if the partition between the two compartments is removed.
 - 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?
 - Calculate the corresponding entropy changes in each of the above two situations if both compartments had contained ideal gas A.

(a)

Gas A 1 mole 1 atm	X	Gas B 1 mole 1 atm
--------------------------	---	--------------------------

Entropy before removing partition $S_b = k \ln \frac{n_A!}{n_A!} + k \ln \frac{n_B!}{n_B!} = 0$

" after " " $S_a = k \ln \frac{(n_A+n_B)!}{n_A! n_B!}$

Since $S_a - S_b = \Delta S = k \ln \frac{(n_A+n_B)!}{n_A! n_B!}$

Using logarithm transformation,

$$= k (\ln(n_A+n_B)! - \ln n_A! - \ln n_B!)$$

Using $\ln N! = N \ln N - N$ approximation,

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

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

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

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

We know that $k = \frac{R}{N_A} = \frac{R}{N_B} \rightarrow N_A k = R = N_B k$

$$\Delta S = -R \ln \frac{1}{2} - R \ln \frac{1}{2}$$

$$= -R \times 2 \times \ln \frac{1}{2}$$

$$= -R \times \ln \frac{1}{4}$$

$$= \boxed{R \ln 4}$$

(b) (Boltzman Entropy $\leftrightarrow$ Thermal Energy + Configuration Energy 중 후자 선택).

Gas A	Gas B
2mol	1mol
2atm	1atm

$$A's \Delta S_{thermal} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 2R \ln \left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}} \right) = 2R \ln \frac{4}{3}$$

$$B's \Delta S_{thermal} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \ln \left(\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}} \right) = R \ln \frac{2}{3}$$

$$\Delta S_{config} = k \ln \left(\frac{3N!}{2N!N!} \right)$$

Using the same equation from (a),

$$= k (3N \ln 3N - 3N - 2N \ln 2N + 2N - N \ln N + N)$$

$$= -R \left(\ln \frac{4}{9} + \ln \frac{1}{3} \right)$$

$$= -R \ln \frac{4}{27}$$

$$= R \ln \frac{27}{4}$$

$$\therefore \Delta S_{total} = R \ln \frac{27}{4} + 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3}$$

$$= R \ln \frac{27}{4} + R \ln \frac{16}{9} + R \ln \frac{2}{3}$$

$$= R \ln \frac{27}{4} + R \ln \frac{32}{27}$$

$$= R \ln \left(\frac{27}{4} \times \frac{32}{27} \right)$$

$$= \boxed{R \ln 8}$$

(c) (a)와 같은 경우:

1mol A	1mol A
--------	--------

 $\rightarrow$

2mol A

실질적으로 같은 기체이기 때문에 칸막이가 있던 것은 non distinguishable하다.

$$\rightarrow \Delta S_{config} = 0.$$

Volume과 pressure change가 없다.

$$\rightarrow \Delta S_{thermal} = 0.$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_{config} + \Delta S_{thermal} = \boxed{0}$$

(b)와 같은 경우:

2mol A	1mol A
--------	--------

 $\rightarrow$

3mol A

$$\Delta S_{config} = \text{서로 다른 기체의 교환이 아나기 때문에 0이다. (Same as (a))}$$

$$\Delta S_{thermal} \rightarrow \text{Change in volume}$$

$$\text{전체 컨테이너의 부피} = 2V, \text{ pressure after removing} \rightarrow \frac{3}{2}P$$

$$\text{왼쪽 Volume} \Rightarrow \frac{2NRT}{\frac{3}{2}P} = \frac{4}{3}V$$

$$\text{오른쪽 Volume} \Rightarrow 2V (\text{전체}) - \frac{4}{3}V = \frac{2}{3}V$$

$$\Delta S_{thermal, left} = 2R \ln \left(\frac{\frac{4}{3}V}{V} \right) = 2R \ln \frac{4}{3}$$

$$\Delta S_{thermal, right} = R \ln \left(\frac{\frac{2}{3}V}{V} \right) = R \ln \frac{2}{3}$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_{config} + \Delta S_{thermal, left} + \Delta S_{thermal, right}$$

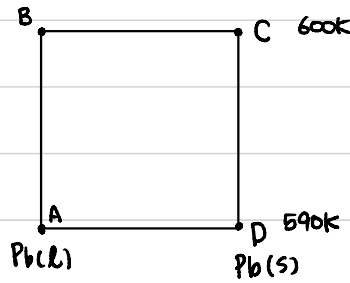
$$= 0 + 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3}$$

$$= R \ln \frac{16}{9} + R \ln \frac{2}{3} = \boxed{R \ln \frac{32}{27}}$$

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.

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

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



(1) Maximum-entropy criterion. (A → B → C → D)

$$\Delta S_{(A \rightarrow D)} = \Delta S_{A \rightarrow B} + \Delta S_{B \rightarrow C} + \Delta S_{C \rightarrow D}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(A \rightarrow B)} &= \int_{590}^{600} n \frac{C_{p(l)}}{T} dT \\ &= \int_{590}^{600} n \left(\frac{32.4}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right) dT \\ &= 0.514 n \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{(B \rightarrow C)} = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H_m}{T} = \frac{-4810}{600} n = -8.017 n \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{(C \rightarrow D)} &= \int \frac{dq_p}{T} = \int \frac{n C_{p(s)}}{T} dT = \int_{600}^{590} n (9.75 \times 10^{-3}) dT \\ &= -0.0975 n \text{ (J/K)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{net}} = \Delta S_{A \rightarrow D} &= 0.514 n \text{ J/K} - 8.017 n \text{ J/K} - 0.0975 n \text{ J/K} \\ &\approx -7.6005 n \text{ J/K} \end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{surround}}$ 찾기

$$\begin{aligned} \Delta H_{A \rightarrow D} &= \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} \\ &= \int_{590}^{600} n (32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T) dT - 4810 \text{ J} + \int_{600}^{590} n (9.75 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 305.56 n - 4810 n - 58.013 \text{ J} \end{aligned}$$

$$= -4562.45 n$$

$$\therefore \Delta S_{\text{surround}} = \frac{-4562.45 n}{590} = 7.733 n \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= -7.6005 n + 7.733 n \\ &= 0.133 n \text{ J/K} \end{aligned}$$

Since $\Delta S_{\text{total}} > 0$, 자발적인 반응

(2) Minimum Gibbs - Energy criterion

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H_{(A \rightarrow D)} - T \Delta S_{(A \rightarrow D)} \\ &= -4562.45 n - 590 \text{ K} \times (-7.6005 n) \\ &= -78.155 n < 0 \end{aligned}$$

Since $\Delta G < 0$, 자발적 반응.

단열된 용기에 보관된 경우 평형상태 예측.

단열용기에 보관된다면 자발적으로 만들어진 고체와 여전히 존재하는 액체로 인해 존재하는 액체상이 함께 공존할 것이다.

Suppose Pb 는 n mol 밖에 있고, 분율 x 만큼 응고되어 있다. → Adiabatic 일로 a → b → c 과정.

$$\Delta H_{(A \rightarrow C)} = \Delta H_{(A \rightarrow B)} + \Delta H_{(B \rightarrow C)} = q_p = 0 \text{ (Since it is adiabatic)}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{(A \rightarrow B)} &= \int_{590}^{600} n C_{p(l)} dT \\ &= \int_{590}^{600} n (32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 306 n \end{aligned}$$

$$\Delta H_{(B \rightarrow C)} = -4810 n x$$

$$\text{Since } \Delta H_{(A \rightarrow B)} + \Delta H_{(B \rightarrow C)} = 0 \text{ (평형)}$$

$$306 n = 4810 n x$$

$$x = 0.064$$

→ 분율 0.064 만큼 응고하고 나머지는 액체

6. Carbon 의 두 동소체 (Graphite and Diamond)를 생각하자. 25°C, 1 기압 하에서 안정한 형태는 Graphite 이다. 다음의 data로부터, 같은 온도에서 Graphite 를 Diamond 로 바꾸려면 (상변태가 일어나게 하려면) 적어도 얼마만한 압력을 가해야 하는지 계산하시오.

Data: $H_{298}(\text{graphite}) - H_{298}(\text{diamond}) = -454 \text{ calories/mole}$ $\Delta H = 454 \text{ calories/mole}$.
 $S_{298}(\text{graphite}) = 1.37 \text{ calories/mole/K}$ $\rightarrow \Delta S = 0.79 \text{ calories/mole/K}$
 $S_{298}(\text{diamond}) = 0.58 \text{ calories/mole/K}$
Density of graphite at 25°C is 2.22 gram/cm³
Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm³

$$\Delta G (\text{Graphite} \rightarrow \text{diamond})$$

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

$$= 454 - (273+25) \times 0.79$$

$$= 689.42 \text{ calories/mole}$$

$$= 689.42 \text{ calories/mole} \times 4.186 \text{ J/mole}$$

$$= 2885.9 \text{ J/mol}$$

$$V_{\text{grap}} = \frac{12 \text{ g/mol}}{2.22 \text{ g/cm}^3} = 5.405 \text{ (cm}^3/\text{mol)} \quad \Delta V = -1.99 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

$$V_{\text{diam}} = \frac{12 \text{ g/mol}}{3.515 \text{ g/cm}^3} = 3.415 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \rightarrow \Delta G (p, T=298\text{K}) = \Delta G (1 \text{ atm}, 298\text{K}) + \int_1^p \Delta V dp$$

$$\downarrow$$

$$0$$

$$2885.9 + (-1.99 \times \frac{101.325 \text{ J}}{1000}) (p-1) = 0$$

$$p-1 = \frac{2885.9}{1.99 \times 0.1013} = 14316 \text{ atm}$$

$$p = 14317 \text{ atm}$$