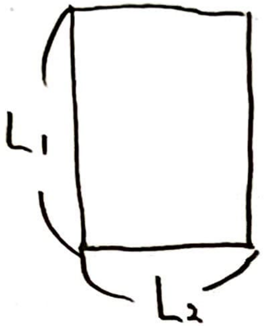
20220735 김주영.

1



$A := L_1 L_2$ (constant)

U := 결정의 총 표면 자유에너지

$$U = \int \gamma \, dl = 2\int_0^{L_1} \gamma_1 \, dl + 2\int_0^{L_2} \gamma_2 \, dl$$

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

$$= 2\gamma_1 L_1 + 2\gamma_2 \frac{A}{L_1}$$

$\dfrac{\partial U}{\partial L_1} = 2\gamma_1 - 2\gamma_2 \dfrac{A}{L_1^2} = 0$ 일때 U가 최소가 된다.

양변에 L_1을 곱해주면 $2\gamma_1 L_1 - 2\gamma_2 \dfrac{A}{L_1} = 0$

$$2\gamma_1 L_1 - 2\gamma_2 L_2 = 0$$

$\therefore \dfrac{L_1}{L_2} = \dfrac{\gamma_2}{\gamma_1}$ 일때 U가 최소가 된다.

2.

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

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

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

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

$$=\left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mkT}{h^2}}\right]=\frac{ab}{4}\cdot\frac{8\pi mkT}{h^2}$$

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

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

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

$$\Rightarrow\ PA=nRT$$

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

3.

$$Z = \sum_{state} e^{-\epsilon/kT} = e^{-0/kT} + e^{-\epsilon/kT}$$ (이웃한 분자 2개에 대하여)

$$= 1+e^{-\epsilon/kT}$$

완전히 겹쳐질 확률 : $\dfrac{e^{-\epsilon/kT}}{1+e^{-\epsilon/kT}}$

안겹쳐질 확률 : $\dfrac{1}{1+e^{-\epsilon/kT}}$

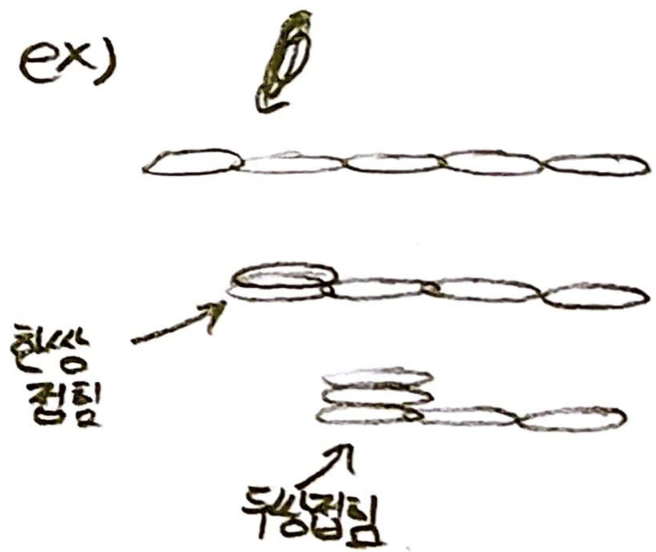
꺾이는 관절 수

평균적으로 완전히 겹쳐지는 이웃한 분자쌍의 수 : $(N-1)\dfrac{e^{-\epsilon/kT}}{1+e^{-\epsilon/kT}}$

x 쌍이 접히면 분자 전체 길이는 $Na - xa = (N-x)a$

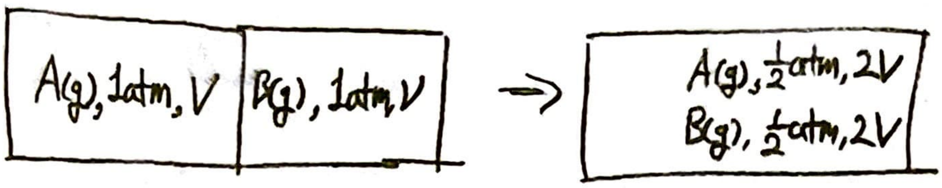
$$\therefore \boxed{\left(N-(N-1)\frac{e^{-\epsilon/kT}}{1+e^{-\epsilon/kT}}\right)a}$$

ex)



→ N개의 분자가 있고 N-1개의 이웃한 분자쌍이 있음.

4.



~~$S = k_B \ln \Omega$~~

(a)

$$\Delta S'_{conf} = -k(n_A+n_B)\left[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B\right]$$

$$= -2R\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right) = R\ln 4 \quad \left(k = \frac{R}{N_A}\right)$$

(b)

$$\Delta S_{config} = k\ln\left(\frac{3N_A!}{2N_A!\cdot N_A!}\right) \simeq k\left(3N_A\ln 3N_A - 3N - 2N_A\ln 2N_A + 2N_A - N_A\ln N_A + N_A\right)$$

$$= 3R\ln 3N_A - 2R\ln 2N_A - R\ln N_A$$

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

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

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

$$\Delta S_{total} = R\ln\frac{27}{4} + R\ln\frac{16}{9} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln 8$$

(c)

(a)에서는 $\Delta S_{thermal} = 0$ (부피변화 X), $\Delta S_{config} = k\left(\ln\frac{2N_A!}{2N_A!}\right) = 0$

$\Delta S_{total} = 0$.

(b)에서는 $\Delta S_{thermal,A_1} = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2R\ln\left(\frac{\frac{2}{3}V}{\frac{1}{2}V}\right) = 2R\ln\frac{4}{3}$

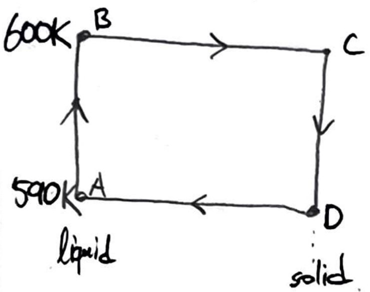
$$\Delta S_{thermal,A2} = R\ln\left(\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}}\right) = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\Delta S_{config} = k\left(\ln\frac{3N_A!}{3N_A!}\right) = 0$$

$$\Delta S_{total} = 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3} = R\ln\frac{32}{27}$$

#5.

(1) maximum entropy criterion.



$n = 1mol$로 가정

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

$$\Delta S_{A\to B} = \int_{590K}^{600K} \frac{nC_{p(l)}}{T} dT = \int_{590K}^{600K} \left(\frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\right) J/K \, dT = \left(32.4 \ln\frac{600K}{590K} - 3.1\times10^{-3}(600K - 590K)\right) J/K$$

$$= 0.51\ J/K$$

$$\Delta S_{B\to C} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-n\Delta H_m}{T} \ (\because \text{등압조건이기 때문}) = \frac{-4810J}{600K} = -8.02\ J/K \quad (\Delta H_{응고} = -\Delta H_m)$$

$$\Delta S_{C\to D} = \int_{600K}^{590K} \frac{nC_{p(s)}}{T} dT = 9.75\times10^{-3}(590K - 600K) = -0.10\ J/K$$

$\Delta S_{A\to D} = -7.61\ J/K$ which is ΔS_{sys}

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta H_{A\to D}}{T}$$

$$\Delta H_{A\to B} = \int_{590K}^{600K} nC_{p(l)} dT = \int_{590K}^{600K} (32.4 - 3.1\times10^{-3}T)\, dT = 32.4(600K - 590K) - \frac{1}{2}(3.1\times10^{-3})(600^2 - 590^2) = 306J$$

$$\Delta H_{B\to C} = -n\Delta H_m = -4810J$$

$$\Delta H_{C\to D} = \int_{600}^{590} nC_{p(s)} dT = \frac{1}{2}(9.75\times10^{-3})(590^2 - 600^2) = -58.0J$$

$$\Delta H_{A\to D} = -4562\ J$$

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta H_{A\to D}}{T} = \frac{4562}{590} = 7.73\ J/K$$

$$-4810 = \int_{590}^{T_2} C_{p(s)} dT$$

$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0.12 J/K > 0 \Rightarrow$ 자발적

(2)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{A\to D} - T\Delta S_{sys} = -4562 - 590\times(-7.61) = -72.1J < 0 \Rightarrow$ 자발적

단열상태였다면 응고하며 생성된 열이 system을 빠져나오지 못해 고체의 일부는 다시 녹는다.

$n = 1mol$ 중에 x의 몰 만큼 응고된다고 해보면, adiabatic 과정이므로 $\Delta H = \Delta H_{A\to B} + \Delta H_{B\to C} = 0$

600K의 액상 600K의 고상 동시에 존재

$$\Delta H_{A\to B} = \int_{590}^{600} nC_{p(l)} dT = 306J \ (\text{위에서 구함})$$

응고될 때 방출된 엔탈피는 4562J 이었는데 $\Delta H_m = 4810$ 이고, 실제로 4562 중에 일부는 온도 변화에 사용됐으므로 최종온도는 melting point에 걸리게 된다.

고체와 액체가 공존할 거라 생각한 이유

$$\Delta H_{B\to C} = -x\Delta H_m = -4810x\ J$$

$x = \frac{306}{4810} = 0.06$ 따라서 0.94 몰만큼 액상으로, 0.06몰만큼 고상으로 존재한다.

#6

$n=1$몰이라고 가정하라

25°C 1기압에서

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 454 - 298(0.58-1.37)$

$= 689\,J > 0$로 비자발적이다.

1기압에서 P_0 기압으로 바뀌면,

$\Delta H_{298,1\to P_0(graphite)} = \int_1^{P_0} V_g(1-\alpha_g T)\,dP = V_g(1-\alpha_g T)(P_0-1)$

$\Delta H_{298,1\to P_0(diamond)} = \int_1^{P_0} V_d(1-\alpha_d T)\,dP = V_d(1-\alpha_d T)(P_0-1)$

따라서 P_0 압력에서 몰 엔탈피의 차이는

$-454 + V_g(1-\alpha_g T)(P_0-1) - V_d(1-\alpha_d T)(P_0-1)$ 이다.

$=: -\Delta H_{new}$

P_0 압력에서 엔트로피의 차이를 구해보면

$S_{298,P_0(graphite)} = 1.37 - \int_1^{P_0} \alpha_g V_g\,dP = 1.37 - \alpha_g V_g(P_0-1)$, $S_{298,P_0(diamond)} = 0.58 - \int_1^{P_0} \alpha_d V_d\,dP = 0.58 - \alpha_d V_d(P_0-1)$

$\Delta S_{new} := S_{298,P_0(diamond)} - S_{298,P_0(graphite)} = -0.79 + \alpha_g V_g(P_0-1) - \alpha_d V_d(P_0-1)$

$\Delta G = \Delta H + T\Delta S = (P_0-1)\{V_d(1-\alpha_d T) - V_g(1-\alpha_g T) + \alpha_g V_g T - \alpha_d V_d T\} + 218.6$

$= \Delta H_{new} + T\Delta S_{new}$

$= (P_0-1)(V_d - V_g) + 218.6\,cal = (P_0-1)(V_d-V_g) + 9.03\,atm\cdot L$

$\Delta G < 0$ 이면 자발적이므로 $P_0 > -\frac{9.03}{V_d - V_g} + 1$ $(V_d < V_g)$ 인 P_0를 압력으로 설정하면 반응이 일어난다.

$V_g = 0.0053\,L$ $\left(\frac{1}{2.22} \times 12 \times 10^{-3}(L/cm^3)\right)$

$V_d = 0.0034\,L$ $\left(\frac{1}{3.515} \times 12 \times 10^{-3}(L/cm^3)\right)$

$P_0 > 4753\,(atm)$ 일때 반응이 일어난다.