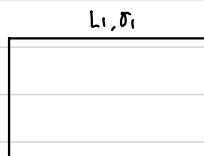


1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2 이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 $L_1 L_2$ 로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1 과 L_2 의 비율)은 어떠한 모양일까? 평형 상태는 결정의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태임을 고려하여, 결정의 총 표면자유에너지를 표현하고, 평형 모양 (L_1/L_2 비율)을 유도하시오.



L_1 인 면의 표면에너지는 γ_1 , L_2 인 면의 표면에너지는 γ_2
각각이 2개씩 존재하므로 총 표면에너지는 $2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2$ 이다.

총 표면에너지 $2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2$, 만족해야 하는 조건: $L_1 L_2 = C$ ($\because$ 면적이 일정)

Lagrange Multiplier Method를 통해 최소 지점을 구해본다.

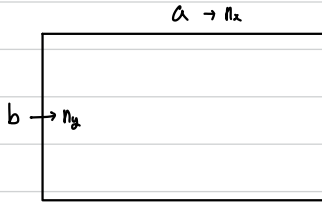
$$f(L_1, L_2) = 2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2, \quad g(L_1, L_2) = L_1 L_2$$

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

$\nabla f = \lambda \nabla g$ 를 만족할 때, 최소점론 가짐다.

$$\begin{aligned} \therefore 2\gamma_1 &= \lambda L_2 \\ 2\gamma_2 &= \lambda L_1 \end{aligned} \quad \text{두 식을 나누면} \quad \frac{L_1}{L_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

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



1차원에 속박된 입자의 에너지는 $\frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ 꼴로 나타났다.

마찬가지로 상자꼴도 구하면 $\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)$ 로 나타난다.

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n_x} e^{-\beta \frac{n_x^2}{8ma^2}} \sum_{n_y} e^{-\beta \frac{n_y^2}{8mb^2}} \\
 &= \int_0^\infty e^{-\frac{\beta}{8ma^2} n_x^2} dn_x \int_0^\infty e^{-\frac{\beta}{8mb^2} n_y^2} dn_y \quad \left[\text{가우스 적분 } \left(\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) \text{ 를 이용, } \beta = \frac{1}{k_B T} \text{ 대입} \right] \\
 &= \left(\frac{a}{2} \sqrt{\frac{8\pi m k_B T}{h^2}} \right) \left(\frac{b}{2} \sqrt{\frac{8\pi m k_B T}{h^2}} \right) = \frac{2A\pi m k_B T}{h^2} \\
 \ln Z &= \ln \left(\frac{2A\pi m k_B T}{h^2} \right) = \ln A + \ln T + \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2}
 \end{aligned}$$

1) 상태방정식

3차원에서 $P = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$, P 는 단위 면적 당 힘 $\left(\frac{F}{A} \right)$ 를 의미했다.

2차원에서는 단위 길이 당 힘 $\pi \left(= \frac{F}{L} \right)$ 를 새로 정의하자.

$$\pi = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A} \right)_T = \frac{NkT}{A}$$

$$\therefore \pi A = Nk_B T = nRT$$

2) 내부에너지

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

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.)

(풀이 1)

분자들의 가능한 분포 상태, 그 때의 에너지와 경우의 수를 구해본다.

길이가 $(N-k)a$ 인 상황은 생각해본다. k 개가 겹쳐 있으므로 에너지는 $k\varepsilon$ 이다.

$\overline{=}$ $\overline{=}$ $\overline{=}$ $\cdots$ $\overline{=}$ $\overline{=}$ 왼쪽 사원처럼 기본적인 $(N-k)$ 개 막대 (검은색) 위 k 개의 추가적인 막대 (빨간색)을 쌓아놓는 것이다. 각 칸 위에 놓일 수 있는 빨간 막대의 수를 $C_1, C_2, \dots, C_{N-k}$ 라고 두면

$C_1 + C_2 + \dots + C_{N-k} = k$ 이다. 이를 만족하는 경우의 수는 중복조합으로 구할 수 있다.

$\therefore$ 길이 $(N-k)a$, 에너지 $k\varepsilon$ 인 경우의 수는 ${}_{N-k}H_k = {}_{N-1}C_k$

전체 경우를 정리하면 아래의 표와 같다.

길이	에너지	경우의 수	모양
Na	0	${}_NH_0 = {}_{N-1}C_0$	— — — — — — — —
$(N-1)a$	ε	${}_{N-1}H_1 = {}_{N-1}C_1$	$\overline{=}$ — — — — — — — —
$(N-2)a$	2ε	${}_{N-2}H_2 = {}_{N-1}C_2$	$\overline{=}\overline{=}$ — — — — — — — — or $\overline{=}$ — — — — — — — —
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
a	$(N-1)\varepsilon$	${}_1H_{N-1} = {}_{N-1}C_{N-1}$	(N 등으로 모두 겹쳐있는 형태)

분자의 길이의 평균은 구하기 위해 분배함수를 구한다.

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n=0}^{N-1} {}_{N-1}C_n e^{-\beta n\varepsilon} = [1 + \exp(-\beta\varepsilon)]^{N-1} \quad (\text{이항정리론 사용})$$

길이의 평균을 $\langle L \rangle$ 로 표기하자. 각 state에서 길이는 $(N-n)a$ 이므로

$$\langle L \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a {}_{N-1}C_n e^{-\beta n\varepsilon}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{Na}{Z} \frac{\sum_{n=0}^{N-1} n C_n e^{-n\beta\epsilon}}{L=Z} - \frac{a}{Z} \frac{\sum_{n=0}^{N-1} n \cdot n C_n e^{-n\beta\epsilon}}{L = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon}} \\
 &= Na + \frac{a}{\beta} \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \epsilon} \quad [\ln Z = N-1 \ln(1 + \exp(-\beta\epsilon))] \\
 &= Na + \frac{a}{\beta} (N-1) \frac{-\beta \exp(-\beta\epsilon)}{1 + \exp(-\beta\epsilon)} = Na - \frac{(N-1)a}{1 + \exp(\beta\epsilon)}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{길이의 평균: } Na - \frac{(N-1)a}{1 + \exp(\epsilon/k_B T)}$$

(풀이 2)



그림처럼 N개 사슬 사이의 (N-1)개의 point를 잡아준다.

각 point에서는 두 가지의 경우가 존재한다.

1) 뒤의 사슬은 앞의 사슬과 겹치게 쌓인다.

2) 뒤의 사슬은 겹치지 않고 퍼지게 쌓인다.

1)의 경우에는 전체 사슬의 길이가 a 감소하고 계의 엔트로피는 증가한다.

2)의 경우에는 전체 사슬의 길이는 변함 없고 엔트로피도 변함 없다.

$$\begin{aligned}
 \text{즉, } \epsilon &= \begin{cases} \epsilon & (\text{겹쳤을 때}) \\ 0 & (\text{퍼졌을 때}) \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$Z = \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{0}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

겹친 point의 평균 개수를 n_ϵ 라고 두자.

$$n_\epsilon = \frac{\exp(-\epsilon/k_B T)}{Z} \times (N-1)$$

1개가 겹칠 때마다 전체에서 a 감소한다고 했으므로

$$\langle L \rangle = Na - a n_\epsilon = Na - \frac{(N-1)a}{\exp(\epsilon/k_B T) + 1}$$

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) $S = k_B \ln \Omega$

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} = k_B [\ln((n_A + n_B)!) - \ln(n_A!) - \ln(n_B!)]$$

스털링 근사를 이용하면, $\Delta S = k_B [(n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - (n_A + n_B) - n_A \ln n_A + n_A - n_B \ln n_B + n_B]$

$$= k_B [(n_A + n_B) \ln(n_A + n_B) - n_A \ln n_A - n_B \ln n_B]$$

$$= k_B [n_A \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}]$$

n_A 1 mol	n_B 1 mol
----------------	----------------

$$= -k_B (n_A + n_B) (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$$\chi_A = \frac{1}{2}, \chi_B = \frac{1}{2}$$

$$\Delta S = -k_B (2N_A) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right)$$

$$= -2R \ln \frac{1}{2} = R \ln 4$$

(b)

n_A 2 mol	n_B 1 mol
----------------	----------------

이 경우에는 양쪽이 다르므로 thermal entropy 와 configuration entropy 를 더해준다.

$$\Delta S_{\text{config}} = k_B \ln \frac{3N!}{N! 2N!} \approx k_B (3N \ln(3N) - 3N - 2N \ln(2N) + 2N - N \ln N + N)$$

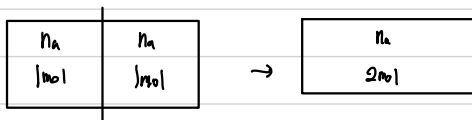
$$= R \ln \frac{27}{4}$$

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

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

$$\therefore \Delta S_{\text{tot}} = R \ln \frac{27}{4} + 2R \ln \frac{3}{1} + R \ln \frac{3}{1} = R \ln 81$$

(C) (a)



결과 같은 기체이므로 칸막이를 다시하면 원래의 상태로 돌아갈 수 있다.

$$\therefore \Delta S = 0$$

(b) 양쪽의 압력이 같았으므로 같은 종류의 분자라도 엔트로피의 변화가 존재한다.

2 mol	1 mol
A (A ₁)	A (A ₂)
2P	P

마찬가지로 같은 종류의 기체이므로 configuration entropy의 변화는 있음.

$$\Delta S_{\text{thermal}, A_1} = 2R \ln \left(\frac{\frac{4}{3}V}{V} \right) = 2R \ln \frac{4}{3}$$

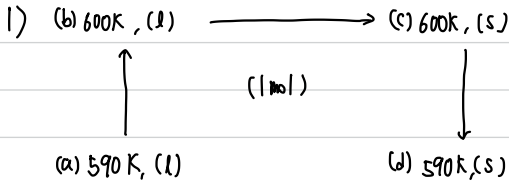
$$\Delta S_{\text{thermal}, A_2} = R \ln \left(\frac{\frac{2}{3}V}{V} \right) = R \ln \frac{2}{3}$$

$$\therefore \Delta S = 2R \ln \frac{4}{3} + R \ln \frac{2}{3} = R \ln \frac{8}{27}$$

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.

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

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



Melting point가 600K 이므로 위와 같은 반응 경로를 만들어 엔트로피, 엔탈피를 구한다.

엔탈피, 엔트로피는 상태함수이므로 이처럼 임의의 경로를 만들어 구할 수 있다.

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \Delta S_{a \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow c} + \Delta S_{c \rightarrow d}$$

a $\rightarrow$ b: 등압하에서 액상의 온도만 변함.

$$\Delta S_{a \rightarrow b} = \int_{590}^{600} \frac{C_p}{T} dT = \int_{590}^{600} \frac{32.4}{T} - 3.1 \times 10^{-3} dT = 32.4 \ln \frac{600}{590} - 3.1 \times 10^{-3} (600 - 590) = 0.514 \text{ J/K}$$

b $\rightarrow$ c : melting point 에서 l $\rightarrow$ s 로 상변화

$$\Delta S_{b \rightarrow c} = \frac{-\Delta H_{\text{melt}}}{T} = \frac{-4810}{600} = -8.017 \text{ J/K}$$

c $\rightarrow$ d : 등압하에서 고상의 온도만 변함.

$$\Delta S_{c \rightarrow d} = \int_{600}^{590} \frac{23.6}{T} + 9.75 \times 10^{-3} dT = 23.6 \ln \frac{590}{600} + 9.75 \times 10^{-3} (590 - 600) = -0.494 \text{ J/K}$$

$$\therefore \Delta S_{a \rightarrow d} = 0.514 - 8.017 + 0.494 = -7.997 \text{ J/K}$$

(제)

$$\Delta H_{a \rightarrow d} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} + \Delta H_{c \rightarrow d}$$

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \int_{590}^{600} C_p(l) dT = \int_{590}^{600} 32.4 - 3.1 \times 10^{-3} T dT = 306 J$$

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = -\Delta H_{\text{melting}} = -4810 J$$

$$\Delta H_{c \rightarrow d} = \int_{600}^{590} 23.6 + 9.75 \times 10^{-3} T dT = -294 J$$

$$\therefore \Delta H_{a \rightarrow d} = 306 J - 4810 J - 294 J = -4799 J$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} = \frac{4799}{590} = 8.134 J/K$$

$$\therefore \Delta S_{\text{irr}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0.317 J/K > 0$$

$\therefore$ 자발적인 반응이다.

$$2) \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$= -4799 - 590(-7.997) = -80.77 J < 0$$

$\therefore$ 자발적인 반응이다.

3) 단열된 용기

단열된 경우 상변화 준의 잠열이 빠져나가지 못한다.

즉, 자발적으로 만들어진 고체와 잠열로 인한 액체 상의 공존이 이루어진다.

대략적인 액체, 고체의 분율을 구해본다. 1몰의 남, 분율 χ 만큼 응고.

$a \rightarrow b \rightarrow c$ 까지만 보면

$$\Delta H_{a \rightarrow c} = \Delta H_{a \rightarrow b} + \Delta H_{b \rightarrow c} = 0 \quad (\because \text{adiabatic})$$

$$\Delta H_{a \rightarrow b} = \int_{590}^{600} n C_p(l) dT = 306 J \quad (1) \text{에서 구했음}$$

$$\Delta H_{b \rightarrow c} = -4810 J$$

$$\therefore \chi = \frac{306}{4810} = 0.064$$

즉, $\chi = 0.064$ 만큼 응고, 나머지는 액체 상으로 평형을 이룬다. (온도는 600K)

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

$C_{(\text{graphite})} \rightarrow C_{(\text{diamond})}$

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

$$dG = VdP - SdT \quad \text{이므로} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\Delta G(P) = \Delta G(P_0) + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = \Delta G(P_0) + \int_{P_0}^P \Delta V dP = \Delta G(P_0) + (P - P_0)\Delta V = 0$$

$$\text{정리하면, } P = P_0 - \frac{\Delta G(P_0)}{\Delta V} = P_0 - \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta V}$$

$$P = 1 \text{ atm} - \frac{454 \text{ cal/mol} - (298 \text{ K})(0.58 \text{ cal/mol/K} - 1.37 \text{ cal/mol/K})}{\left(\frac{12 \text{ g/mol}}{3.515 \text{ g/cm}^3}\right) - \left(\frac{12 \text{ g/mol}}{2.22 \text{ g/mol}}\right)} = 14350 \text{ atm}$$

$\xrightarrow{\text{단위가 cal/cm}^3 \text{ 이므로}} \frac{4.83}{1 \text{ cal}} \times \frac{1 \text{ atm} \cdot \text{L}}{101.325 \text{ J}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \text{ 로 환산}$

∴ 적어도 14350 atm을 가해야 함.