Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 19, 2023 Prof. Byeong-Joo Lee

Problem Set #2 calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

Wlog) $\gamma_1 < \gamma_2$ 전체 결정면의 개수가 N이라면.

1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 L_1L_2로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1과 L_2의 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 A인 2차원의 네모꼴 내부에 속박된 이상기체의 상태방정식 및 내부 에너지를 구하시오.

3. 길이가 a인 N개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이 때 이웃한 두 분자의 상태는 완전히 겹쳐서 두 분자의 길이가 a 가 되거나 완전히 펴져서 길이가 $2a$가 되는 두 가지 상태만 가능하다고 하자. 이웃하는 두 분자의 겹친 상태에서의 상호작용 에너지는 ε (ε>0)이고, 펴졌을 때는 0이라 하고, 이웃하지 않는 분자 사이에는 상호작용이 없다고 가정하자. 온도가 T일 때 이 분자들의 평균 길이는 얼마인가? (hint: 가장 짧을 때의 길이는 a 이고 에너지는 (N-1) ε이다.)

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.

Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 19, 2023 Prof. Byeong-Joo Lee

Problem Set #2

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.

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

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^{o}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}(graphite) – H_{298}(diamond) = - 454 calories/mole
S_{298}(graphite) = 1.37 calories/mole/K
S_{298}(diamond) = 0.58 calories/mole/K
Density of graphite at 25^{o}C is 2.22 gram/cm^{3}
Density of diamond at 25^{o}C is 3.515 gram/cm^{3}

1. 2 차원 직사각형 결정 면 길이가 각각 L_1, L_2이고, 각 면의 표면에너지는 각각 γ_1, γ_2 라고 하자. 결정의 면적이 L_1L_2로 일정할 때, 이 결정의 평형 모양 (L_1과 L_2의 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.

표면자유에너지 $= \sum$ (면 길이) $\times$ (표면 E) $= \boxed{2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2}$

$\therefore F \equiv 2L_1\gamma_1 + 2L_2\gamma_2$ 라 하자. $\cdots$ ①

$L_1L_2 = K$ 라고 하자. ($\because$ L_1L_2 는 constant)

$\hookrightarrow L_1 = \dfrac{K}{L_2} \cdots$ ②

①과 ②에 의해,

$$F = \frac{2K\gamma_1}{L_2} + 2L_2\gamma_2$$

F가 최소이려면, $\dfrac{\partial F}{\partial L_2} = 0 \longrightarrow$ 이 때 평형

$$\frac{\partial F}{\partial L_2} = -\frac{2K\gamma_1}{L_2^2} + 2\gamma_2 = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\cancel{2}K\gamma_1}{L_2^2} = \cancel{2}\gamma_2$$

$$\therefore L_2 = \sqrt{K\frac{\gamma_1}{\gamma_2}} \longrightarrow \therefore L_1 = \sqrt{K\frac{\gamma_2}{\gamma_1}}$$

$\Rightarrow \boxed{\dfrac{L_1}{L_2} = \dfrac{\gamma_2}{\gamma_1}}$ 일 때 equilibrium 이며, 이러한 길이 비의 결정을 이룬다.

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

partition function $Z = \sum_{\text{state}} e^{-\varepsilon_i/k_BT}$ $\quad \left(\varepsilon_i = \dfrac{h^2}{8m}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2} + \dfrac{n_y^2}{b^2}\right) \right)$ $\quad (ab = A)$

$$= \sum e^{-\frac{h^2}{8mk_BT}\cdot\frac{n_x^2}{a^2}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8mk_BT}\cdot\frac{n_y^2}{b^2}}$$

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mk_BT}\cdot\frac{n_x^2}{a^2}}\,dn_x \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8mk_BT}\cdot\frac{n_y^2}{b^2}}\,dn_y \quad \left(\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right)$$

$$= \left(\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk_BT}{h^2}}\right)\left(\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk_BT}{h^2}}\right)$$

$$= \frac{ab}{4}\cdot\frac{8\pi mk_BT}{h^2} = \frac{2A\pi mk_BT}{h^2}$$

$$\therefore \ln Z = \ln A + \ln T + \ln\frac{2\pi mk_B}{h^2} \longrightarrow \partial\ln Z = \partial\ln T$$

① 2차원에서의 상태 방정식.

$PV = nRT$ 에서, $P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 이므로 2차원에서는 $P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial A}\right)_T$

2차원에서는 P, V 항이 각각 "면적에 대한 압력", "면적" 항으로 바뀌어야 한다.

$\hookrightarrow P_A$라 하자.

$\boxed{\therefore P_A \cdot A = nRT}$

② 내부 에너지

$U = Nk_BT^2\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V$ 이고,

$\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V = \dfrac{1}{T}$ 이 되므로,

$\boxed{U = Nk_BT}$

3. 길이가 a인 N개의 막대꼴 분자가 쇠사슬과 비슷한 모양으로 연이어 이어져 있다. 이때 이웃한 두 분자의 상태는 완전히 겹쳐서 두 분자의 길이가 a 가 되거나 완전히 펴져서 길이가 $2a$가 되는 두 가지 상태만 가능하다고 하자. 이웃하는 두 분자의 겹친 상태에서의 상호작용 에너지는 ε (ε>0)이고, 펴졌을 때는 0이라 하고, 이웃하지 않는 분자 사이에는 상호작용이 없다고 가정하자. 온도가 T일 때 이 분자들의 평균 길이는 얼마인가? (hint: 가장 짧을 때의 길이는 a 이고 에너지는 (N-1) ε이다.)

가능한 energy의 종류 $= \begin{cases} \varepsilon & (2a) = \varepsilon_1 \\ 0 & (a) = \varepsilon_0 \end{cases}$

분자 간 연결고리의 개수 $= N-1$

partition function $Z = \sum_{i=0}^{1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$

$\therefore$ 겹친 개수 $n_\varepsilon = \frac{N-1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$

겹친 개수가 1개씩 늘어날 때마다 분자들의 최대 길이인 Na 에서 a 만큼 짧아진다.

따라서 위에서 구한 n_ε 를 고려하면.

분자의 평균길이 $= Na - \frac{N-1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} a$

$= \boxed{a\left(N - \frac{N-1}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1}\right)}$

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)

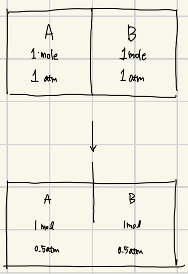
(a) Calculate the entropy increase in the container if the partition between the two compartments is removed.

(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.

(a) $\Delta S_A = \frac{q}{T} = \frac{RT\ln\left(\frac{V_{A2}}{V_{A1}}\right)}{T} = R\ln\left(\frac{P_{A1}}{P_{A2}}\right)$ $(\because P_1V_1 = P_2V_2)$

$= R\ln 2$

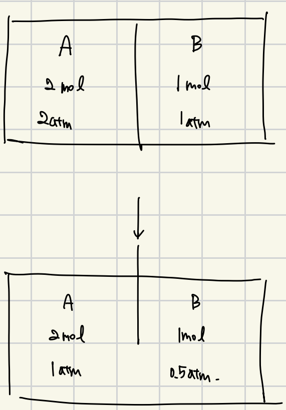


$\Delta S_B = \frac{RT\ln\left(\frac{V_{B2}}{V_{B1}}\right)}{T} = R\ln 2$

$\therefore \Delta S_{total} = \Delta S_A + \Delta S_B = R\ln 4$

$= \boxed{11.526 \text{ J/K}}$

(b) 초기에 A의 입자수가 바뀌더라도, A와 B 모두 ideal gas 이므로 ΔS_B는 동일.



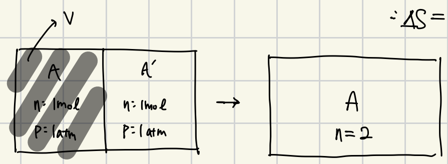
$\Delta S_A = \frac{q}{T} = \frac{2RT\ln\left(\frac{P_{A1}}{P_{A2}}\right)}{T} = 2R\ln 2$

$\Delta S_B = R\ln 2$

$\therefore \Delta S_{Tot} = \Delta S_A + \Delta S_B = R\ln 8 \approx \boxed{17.289 \text{ J/K}}$

(c) ① 좌우에 동일한 양의 기체가 있을 경우 → 기체의 종류가 indistinguish.

$\therefore \Delta S = 0$



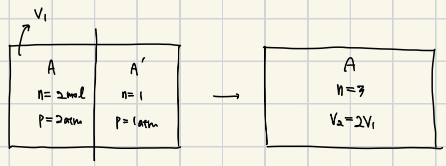
$\begin{cases} P_{A_1} = \frac{RT}{V} \\ P_{A_1}' = \frac{RT}{V} \end{cases} \longrightarrow P_{A_2} = \frac{2RT}{2V} = \frac{RT}{V}$

⇒ 압력의 전후변화가 없음.

$\Delta S = \frac{q}{T} = R\ln\left(\frac{P_{A_1}}{P_{A_2}}\right) + R\ln\left(\frac{P_{A_1}'}{P_{A_2}}\right) = 0$

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

② 좌우에 들어있는 기체의 양이 다르다.



$\begin{cases} P_{A_1} = \frac{2RT}{V_1}, & P_{A_2} = \frac{3RT}{2V_1} \\ P_{A_1'} = \frac{RT}{V_1}, & P_{A_2'} = \frac{3RT}{2V_1} \end{cases}$

$\Delta S_A = 2R\ln\left(\frac{P_{A_1}}{P_{A_2}}\right) = 2R\ln\left(\frac{4}{3}\right)$

$\Delta S_A' = R\ln\left(\frac{P_{A_1}'}{P_{A_2}'}\right) = R\ln\left(\frac{2}{3}\right)$

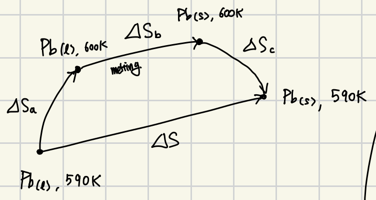
$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_A' = R\ln\left(\frac{32}{27}\right) \approx \boxed{1.413 \text{ J/K}}$

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.

- $\Delta H_{melting} = 4810\ J/mole$
- $C_{p(l)} = 32.4 - 3.1\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$
- $C_{p(s)} = 9.75\times10^{-3}T\ J/mol\cdot K$

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

(1)



n=1 이라 가정. ⟶ molar quantity.

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c$$

$$= \int_{590}^{600} \frac{n\,C_{p(l)}}{T}\,dT + \frac{-\Delta H_{melting}\cdot n}{600\,K} + \int_{600}^{590} \frac{n\,C_{p(s)}}{T}\,dT = -7.6\ (J/K\cdot mol)$$

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} = -\frac{\Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c}{T}$$

$$\Delta H_a = \int_{590}^{600} n\,C_{p(l)}\,dT$$

$$\Delta H_b = -n\cdot\Delta H_m$$

$$\Delta H_c = \int_{600}^{590} n\cdot C_{p(s)}\,dT$$

$$\therefore \Delta H_{sys} = -4562.41\ (J/mol)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{res} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} = -\frac{(-4562.41\,(J/mol))}{590\,K} = 7.73\ (J/K\cdot mol)$$

$$\rightarrow \boxed{\begin{aligned}\Delta S_{universe} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{res}\\ &= 0.13\ (J/K\cdot mol) > 0\\ &\Rightarrow \text{spontaneous}\end{aligned}}$$

(2)

$$\Delta G = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$$

$$= -4562.41\ (J/mol) - 590K\,(-7.6\ J/K\,mol)$$

$$= -78.41\ (J/mol)$$

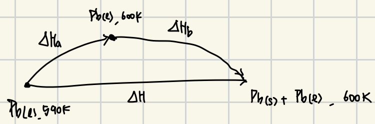
$\boxed{\Delta G < 0 \text{ 이므로 spontaneous}}$

if 단열된 용기?

단열된 용기 안에서는 전체 반응의 $\Delta H = 0$ 일 것이며, 과냉각된 Pb가 solid로 변하는 과정에서 잠열이 빠져나갈 수 없기에 적절한 시점에 solid와 liquid state가 평형을 이룰 것이다. → 이때 $n_s + n_l = n$ 이라 하자.

$\therefore n_l = n - n_s$

따라서 아래와 같은 경로로 설명 가능할 것이다.



$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b$$

$$\Delta H_a = \int_{590}^{600} n\cdot C_{p(l)}\cdot dT = 305.6\cdot n\ (J)$$

$$\Delta H_b = -4810\cdot n_s\ (J)$$

$$\therefore \Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = 305.6\cdot n - 4810\cdot n_s = 0\ (J)$$

$$\Leftrightarrow 305.6\,(n_s + n_l) - 4810\cdot n_s = 0$$

$$\Leftrightarrow 305.6\,n_l = 4504.4\,n_s$$

$\therefore \frac{n_s}{n_l} = 0.068$ 의 개수 비를 이루는 평형상태를 이룰 것이다.

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.

25°C ⇒ 298 K

Data: H_{298}(graphite) – H_{298}(diamond) = - 454 calories/mole = − 1900 J / mol

S_{298}(graphite) = 1.37 calories/mole/K

S_{298}(diamond) = 0.58 calories/mole/K

→ S_{298}(graphite) − S_{298}(diamond) = 0.79 cal / mol·K = 3.37 J/mol·K

Density of graphite at 25°C is 2.22 gram/cm^3

Density of diamond at 25°C is 3.515 gram/cm^3

C : 12 g/mol

$\therefore V_{graphite} = \dfrac{12\,g/mol}{2.22\,g/cm^3} = 5.4\ cm^3/mol$

$V_{diamond} = \dfrac{12\,g/mol}{3.515\,g/cm^3} = 3.5\ cm^3/mol$

298 K, 1atm 에서 graphite → diamond의 자발성 판단.

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

$= 1900\ J/mol - (298\ K)(3.37\ J/K\cdot mol)$

$\approx 2904\ J/mol \gg 0$

이 반응이 자발적이게 되려면, $\Delta G < 0$ 이 될 만큼의 압력 변화가 필요하다.

$dG = VdP - SdT$ 인데 isothermal process 이므로

$dG = VdP$

$\Rightarrow \left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_V = \Delta V$, $\Delta V = -1.9\ cm^3/mol$

$\Rightarrow \Delta G_{P,\,298K} = \Delta G_{1atm,\,298K} + \int_1^P \Delta V\, dP$

$= 2904\,J + \int_1^P (-1.9 \times 0.1013)\, dP$ $(\because 1\,cm^3 = 0.1013\ J/atm)$

$= 2904 - 0.202\,(P-1)\ (J/mol) < 0$

$\therefore P > 14406.7\ atm$.

초기 압력이 1atm 이므로, 14405.7 atm 이상의 압력을 추가로 가해야 자발적으로 graphite → diamond 가 일어난다.