

1. 결장의 면적이 L_1, L_2 일 때, 이 결장의 평형 모양 (L_1/L_2)은 어떤 모양?

평형 상태는 결장의 총 표면자유에너지가 최소가 되는 상태를 고려하여, 결장의 총 표면자유에너지와 평형 모양을 유도하시오

우선 직사각형 결장면의 표면자유에너지 $E = 2(L_1 r_1 + L_2 r_2)$ 이며, 에너지가 최소가 되는 지점은

라그랑주 승수법에 의하면 $A(L_1, L_2) = 2L_1 r_1 + 2L_2 r_2$ s.t. $L_1 L_2 = C$, $L_1 L_2 - C = 0$

따라서, $F(L_1, L_2) = 2L_1 r_1 + 2L_2 r_2 + \lambda(L_1 L_2 - C)$ 이라고 할 때 $\frac{\partial F}{\partial L_1} = 2r_1 + L_2 \lambda = 0$, $\frac{\partial F}{\partial L_2} = 2r_2 + L_1 \lambda = 0$ 일지라도

최소의 지점입니다. 따라서 $L_1 = \frac{2r_2}{\lambda}$, $L_2 = \frac{2r_1}{\lambda}$ 가 성립하므로 $\frac{L_1}{L_2} = \frac{r_2}{r_1}$ 이 평형 모양이 됩니다.

2. 통계역학적 기법을 활용하여, 용적이 A 인 2차원의 네모꼴 내부에 속하는 이상기체의 상태방정식 및 내부에너지를 구하시오.

상태방정식과 에너지를 구하기 위해 Partition function Z 를 먼저 구해보면 $Z = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ 가 성립합니다.

이때, 2차원 네모꼴 내부의 이상기체의 에너지는 $\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)$ 가 성립하며, (a, b 는 2차원 네모꼴의 각 변 길이)

$$Z = \sum e^{-\frac{h^2}{8m k T} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right)} \text{ 가 성립 } Z = \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8m k T} \left(\frac{n_x^2}{a^2} \right)} dn_x \int_0^\infty e^{-\frac{h^2}{8m k T} \left(\frac{n_y^2}{b^2} \right)} dn_y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8m k T \pi}{h^2}} a \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8m k T \pi}{h^2}} b$$

입니다. 따라서 $Z = \frac{1}{4} a b \times \frac{8m k T \pi}{h^2} = \frac{2A m k T \pi}{h^2}$ 가 성립합니다.

이때, $P = N k T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$ 가 성립하며, $\ln Z = \ln A + \ln T + \ln \left(\frac{2m k T \pi}{h^2} \right)$, $P = N k T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = N k T \left(\frac{\partial \ln A}{\partial A} \right)_T$

($\because V = A$ 이므로) $P = \frac{N k T}{A}$ 가 성립합니다.

에너지 $U = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N k T^2 \times \frac{1}{T} = N k T$ 입니다.

3. 길이가 a 인 N 개의 막대꼴 분자가 주어졌다. 이러한 분자들의 상태가 순서없이 주어지는 2가지 상태만 가능할 때,

평형상태의 상용 자유에너지는 $E(E > 0)$, 평형을 깨는 0이다. 온도가 T 일 때 이 분자들의 평균 길이는?

우선, 분자는 분자가 n 이라고 하면, 가능한 경우의 수는 $N! C_n$ 이 됩니다. ($\because N$ 개의 분자 중 n 개를 제외한 $N-n$ 개

중 n 개에 대해서, 이후 $N-2$, $N-3$ 개에 대해서 순서는 관계없으므로 binomial 계수를 씁니다.

따라서 $Z = \sum_{n=0}^{N-1} \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}}$ 가 성립하며, 분자는 분자가 n 일 때, 길이는 $(N-n)a$ 입니다.

따라서 평균 길이를 구하기 위해 Partition function에 길이에 관련된 $(N-n)a$ 를 추가해준 값에 Z 를 나누기하면 평균 길이

$$L = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{N-1} (N-n)a \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}} \text{ 가 성립 } \text{이때 } L = \frac{1}{Z} \left(\sum_{n=0}^{N-1} N a \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}} + \sum_{n=0}^{N-1} n a \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}} \right) \text{ 이므로}$$

$$L = N a - \frac{a}{Z} \left(\sum_{n=0}^{N-1} n \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}} \right) \text{ 가 성립합니다. 이때, } \sum_{n=0}^{N-1} n \binom{N-1}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}} = (N-1) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + \frac{(N-1)(N-2)}{1} e^{-\frac{2\epsilon}{kT}} + \frac{(N-1)(N-2)(N-3)}{2!} e^{-\frac{3\epsilon}{kT}} \dots \frac{(N-1)(N-2) \dots 1}{(N-2)!} e^{-\frac{(N-2)\epsilon}{kT}}$$

이 성립하므로 $(N-1) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \left(\sum_{n=0}^{N-2} \binom{N-2}{n} e^{-\frac{n \epsilon}{kT}} \right)$ 가 되며, 이식을 Z 라고 하면

$$\text{Taylor series를 써서 } Z = (N-1) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} (1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}})^{N-2}, \quad Z = (1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}})^{N-1} \text{ 이 성립합니다.}$$

그러나, $Z' = L = N a - \frac{Q}{Z} \times Z' = N a - a \left(\frac{(N-1)e^{-\frac{Q}{kT}} (1+e^{-\frac{Q}{kT}})^{N-2}}{(1+e^{-\frac{Q}{kT}})^{N-1}} \right) = N b - a \left(\frac{(N-1)e^{-\frac{Q}{kT}}}{(1+e^{-\frac{Q}{kT}})} \right)$
 $= \frac{N a + a e^{-\frac{Q}{kT}}}{(1+e^{-\frac{Q}{kT}})} = a \left(\frac{N(1+e^{-\frac{Q}{kT}})}{(1+e^{-\frac{Q}{kT}})} \right) \text{ 일것.}$

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 compartment contains 1 mole of ideal gas B at 1 atm

(a) $S = k \ln W$ 이 공식을 이용할 때, $W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$ (N_A : A의 mol 수, N_B : B의 mol 수)

그러나 $S = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k \left((N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - (N_A \ln N_A) - (N_B \ln N_B) \right)$

$= k \left((N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \right) = k \left(N_A \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_A} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_B} \right) \right) \text{ 가 됨.}$

따라서 $S = k N_A \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_A} \right) + k N_B \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_B} \right) \Rightarrow k \times 1 \text{ mole} = R \text{ 일것 이용, } N_A = N_B = 1 \text{ mole 이므로}$

$S = R \ln 2 + R \ln 2 = 2R \ln 2$ 이므로 Entropy increase $\Delta S = 2R \ln 2$ 일것.

(b)

A	B
2mol	1mol

 이 상황이므로 Configuration Entropy 대신에 thermal entropy도 계산할 수 있음.

Configuration entropy ΔS_{conf} (a)의 경우 $\Delta S_{\text{conf}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k N_A \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_A} \right) + k N_B \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_B} \right)$

이 상황에서 고려할 때 $N_A = 2 \text{ mol}$, $N_B = 1 \text{ mol}$ 이므로 $\Delta S = 2R \ln \left(\frac{3}{2} \right) + R \ln(3) = 3R \ln 3 - 2R \ln 2 = R \ln \left(\frac{27}{4} \right)$ 일것.

thermal entropy $\Delta S_{\text{ther}} = \frac{Q}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$ 가 됨. 따라서 partition이 사라졌을 때, $n = V$ 이므로:

$N_A : N_B = V_A : V_B = 2 : 1$ 일것. 따라서 Container의 부피가 V 라고 할 때 $V_A = \frac{2}{3}V$, $V_B = \frac{1}{3}V$

A와 B의 처음 부피는 둘 모두 $\frac{1}{2}V$ 이므로 $\Delta S_{\text{ther}} \text{ for A} = 2R \ln \left(\frac{4}{3} \right)$, $\Delta S_{\text{ther}} \text{ for B} = R \ln \left(\frac{2}{3} \right)$

따라서 $\Delta S = \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{ther}} = R \ln \left(\frac{27}{4} \right) + R \ln \left(\frac{16}{9} \right) + R \ln \left(\frac{2}{3} \right) = R \ln 8$ 일것.

(c) (a)의 상황의 경우, Configuration entropy는 A가 가득 차 있으므로 $\Delta S_{\text{conf}} = 0$, 1 mole이 동일하게 존재하므로
 므로 $\Delta S_{\text{ther}} = 0$ 이므로 총 엔트로피 변화 $\Delta S = 0$ 일것

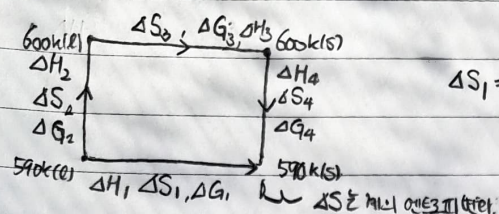
(b)의 상황의 경우, Configuration entropy는 A가 가득 차 있으므로 $\Delta S_{\text{conf}} = 0$ 이지만 thermal entropy ΔS_{ther} 가 존재
 함. (b)를 참고할 때 왼쪽의 A는 부피가 rigid container 전체 부피인 V 라고 할 때 $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{2}{3}V$ 가 되었고,

오른쪽의 A의 경우, 부피가 $\frac{1}{2}V \rightarrow \frac{1}{3}V$ 가 되었으므로 $\Delta S_{\text{ther}} = \frac{Q}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$ 이므로 $2R \ln \left(\frac{2}{3} \right) = 2R \ln \left(\frac{4}{9} \right)$

가 왼쪽 A의 ΔS , $R \ln \left(\frac{4}{3} \right) = R \ln \left(\frac{2}{3} \right)$ 가 오른쪽 A의 ΔS 일것. 따라서 총 $\Delta S = R \ln \left(\frac{9}{27} \right)$ 일것.

5. 1기압 하 Pb의 melting point는 600K, 기압 하 590K로 과냉된 액상 Pb가 응고하는 것은 자발적인 반응이라는 것을 보이시라

우선 ΔH , ΔS , ΔG 가 state function 이므로 다음과 같은 경로를 생각해볼 수 있습니다



$$\Delta S_1 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\bullet \Delta H_{\text{melting}} = 4810 \text{ J/mole}$$

$$\bullet C_{p(l)} = 82.4 - 3.1 \times 10^{-3} T \text{ J/mole}$$

$$\bullet C_{p(s)} = 9.75 \times 10^{-3} T \text{ J/mole}$$

(1) Maximum entropy criterion

$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$ 의 값을 가집시다. 먼저 $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$ 의 값을 구합니다.

$$\Delta S_2 = \int_{590}^{600} \frac{C_{p(l)}}{T} dT = n \int_{590}^{600} \left(\frac{82.4}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right) dT = n(82.4 \ln \left(\frac{600}{590} \right) - 3.1 \times 10^{-3}) = 0.514 n \text{ J/K} \quad (n = \text{mol})$$

$$\Delta S_3 = \left(\frac{\Delta H_{\text{melting}}}{600} \right) n = \frac{4810}{600} n = 8.017 n \text{ J/K}$$

$$\Delta S_4 = \int_{600}^{590} \frac{C_{p(s)}}{T} dT = n \int_{600}^{590} 9.75 \times 10^{-3} dT = -9.75 \times 10^{-3} n \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = (0.514 - 8.017 - 0.00975) n = -7.601 n \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = 178 \text{ J/K} \quad \text{시작점인 } 590\text{K에서 주위의 온도는 변하지 않으므로} \quad \Delta S_{\text{sur}} = -\frac{\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4}{590\text{K}}$$

$$\Delta H_2 = n \int_{590}^{600} (82.4 - 3.1 \times 10^{-3} T) dT = n(324 - 18.445) = 305.55 n \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = -4810 n \text{ J}$$

$$\Delta H_4 = n \int_{600}^{590} 9.75 \times 10^{-3} T dT = -58.01 n \text{ J}$$

$$\text{따라서 } \Delta S_{\text{sur}} = \frac{(305.55 - 4810 - 58.01) n \text{ J}}{590 \text{ K}} = +7.783 n \text{ J/K}$$

$$\text{따라서 } \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0.132 n \text{ J/K} \text{ 이므로 자발적인 반응입니다.}$$

(2) Minimum Gibbs-Energy Criterion

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{의 공식을 활용합니다. } \Delta H \text{의 값들을 활용하면 } \Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -4562.5 n \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sys}} = -7.601 n \text{ J/K} \text{ 이므로, } -4562.5 n \text{ J} - (590 \times (-7.601)) = -77.91 n \text{ J} \text{ 이므로 } \Delta G < 0 \text{, 자발적인 반응입니다.}$$

Pb가 단열된 용기에 존재하고 있다면 Solid가 될 때 발생하는 ΔH 는 주위에 전달되지 않으므로 내부의 온도를 높이는 데 활용됩니다

따라서 $\Delta H_{\text{solid}} = -\Delta H_{\text{melting}} = -4810 n \text{ J}$ 가 활용하며 온도를 높여 melting point에 도달하게 되고 melting point에 도달한

순간 이후 $\Delta H = 0$ 이 되어 온도가 올라가지 않으므로, melting point에서, Solid와 liquid가 공존하는 상태가 된 것입니다.

6. Carbon의 두 동소체 (Graphite and diamond)를 생각할 때, 25°C , 1기압 하에서 안정한 동소체는 Graphite. 다음의 데이터로부터, 같은 온도에서 Graphite를 Diamond로 바꾸려면 적어도 얼마만한 압력을 가해야 하는가?

Data $H_{298}(\text{graphite}) - H_{298}(\text{diamond}) = -454 \text{ calories/mol}$

$S_{298}(\text{graphite}) = 1.37 \text{ calories/mole}\cdot\text{K}$

$S_{298}(\text{Diamond}) = 0.58 \text{ calories/mole}\cdot\text{K}$

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

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

우선 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 가 성립하므로 $\Delta H = -454 \text{ cal/mol} = -1900 \text{ J/mol}$ 이다.

$\Delta S = (0.58 - 1.37) \text{ cal/mole}\cdot\text{K} = -3.31 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ 이므로 $\Delta G = -1900 \text{ J} + 298 \times 3.31 \text{ J/mol} = 2886 \text{ J/mol}$

이때 P 를 가하면 상태방정식 $\Delta G_P = \Delta H - T\Delta S + \int_1^P \Delta V dp$ ($\because \Delta G = -SdT + Vdp$, $dT=0$.)

이때 mol당 부피는 $V_{\text{graphite}} = \frac{12}{2.22} = 5.405 \text{ cm}^3$ $V_{\text{diamond}} = \frac{12}{3.515} = 3.414 \text{ cm}^3$

이므로 $\Delta V = -1.99 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이다.

따라서 $\int_1^P \Delta V dp = [-1.99p]_1^P = -1.99(P-1) \text{ cm}^3\cdot\text{atm}$ $1 \text{ cm}^3\cdot\text{atm} = 0.1013 \text{ J}$

$\Delta G_P = 2886 \text{ J} - 1.99 \times 0.1013(P-1) \text{ J}$, $\Delta G_P < 0$ 일때 자발적인 반응이 일어난다

$2886 - 0.202(P-1) < 0$, $\frac{2886}{0.202} < P$ 이므로 즉 $P = 14289 \text{ atm}$ 이상의 압력을 가해야 한다.