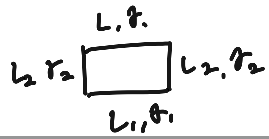
1.



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.

f (총 표면자유에너지), $L_1L_2 = A$ (면적). $\left(L_2 = \frac{A}{L_1}\right)$. γ_1, γ_2

⇒ at equilibrium, f minimum!! → f의 미분값 = 0

$\cdot\ \Delta f = \gamma \cdot A$

$\therefore \Delta f = (L_1L_2)\gamma_1 + (L_1L_2)\gamma_2 = (L_1 \cdot L_2)(\gamma_1 + \gamma_2)$.

$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial L_1} = L_2(\gamma_1+\gamma_2) = 0 \longrightarrow (\gamma_1+\gamma_2) \neq 0$, $L_2 \neq 0$ 이 아닌 실수

$\frac{\partial f}{\partial L_2} = L_1(\gamma_1+\gamma_2) = 0 \longrightarrow (\gamma_1+\gamma_2) \neq 0$, $L_1 \neq 0$ 이 아닌 실수

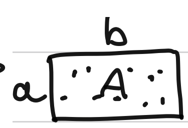
↳ 값이 0으로 같으므로 결국 $L_1 = L_2$ 이다.

↓

$$\frac{\frac{\partial f}{\partial L_2}}{\frac{\partial f}{\partial L_1}} = \frac{L_1\cancel{(\gamma_1+\gamma_2)}}{L_2\cancel{(\gamma_1+\gamma_2)}} = 1 \quad (\therefore L_1 = L_2 \text{ 인 } \boxed{\text{정사각형}}).$$

2.

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

⇒ 

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

$$- Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_T}{kT}} \left(\varepsilon_T = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2}\right)\right)$$

$$= \sum e^{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)\right)} \cdot \sum e^{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)\right)}$$

$$= \int_0^\infty e^{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}\right)\right)} dn_x \cdot \int_0^\infty e^{-\left(\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_y^2}{b^2}\right)\right)} dn_y$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{h^2}{8mkTa^2}}} \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{8mkTa^2}{h^2}\pi}\right)$$

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

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

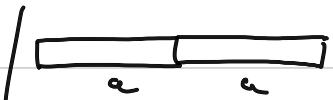
$$= \frac{2AmkT\pi}{h^2}$$

$$- \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial\left(\cancel{\ln 2Amk\pi} + \ln T - \cancel{2\ln h}\right)}{\partial T} = \frac{1}{T}$$

$$\therefore U = NkT^2 \cdot \frac{1}{T} = \boxed{NkT}$$

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 ($\varepsilon>0$)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.)

: ε / 

: E가. 0 / at T

E : $(N-1)\varepsilon$

⇓

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

$$Z = e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}} + \cancel{e^{\frac{0}{kT}}} \nearrow 1$$

$$\underset{\text{평균길이}}{\langle L \rangle} = \frac{d\ln Z}{d\varepsilon} a$$

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

$$\therefore \boxed{a\frac{(1-N)}{kT} e^{-\frac{(N-1)\varepsilon}{kT}}}$$

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)

(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.

$$\Delta S = -k\ln\left(\frac{n_a+n_b!}{n_a!\cdot n_b!}\right) \cong -k(n_a+n_b)(x_a\ln x_a + x_b\ln x_b) \quad / \quad k=\frac{R}{N_0}, \quad x_a=\frac{n_a}{N_0}$$

(a). if Compartment is removed $\longrightarrow$ total 2 mole

$\Rightarrow k\cdot N_0 = R$ 이므로 $k\cdot N_0' = 2R$

$$\therefore \Delta S = -2R\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right) = -2R\cdot\ln\frac{1}{2} = \boxed{2R\ln 2}$$

(b). A : 1mole, 1atm $\longrightarrow$ 2mole, 2atm

B : 1mole, 1atm

i). thermal Entropy (열역학적 S)

$$-A: \Delta S_a = nR\ln\left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{2}}\right) = 2R\ln\frac{4}{3}$$

$$-B: \Delta S_b = nR\ln\left(\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}}\right) = R\ln\frac{2}{3}$$

$$\oplus = R\left(\ln\left(\frac{4}{3}\right)^2+\ln\frac{2}{3}\right) = R\left(\ln\left(\frac{16}{9}\cdot\frac{2}{3}\right)\right) = R\ln\frac{32}{27}$$

ii). Configurational Entropy (통계학적 S)

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

$$= k[N\cdot(\ln 27N^3 - \ln 4N^2 - \ln N)]$$

$$= k[N\cdot(\ln\tfrac{27}{4}N - \ln N)] = k\cdot N\cdot\ln\frac{27}{4}$$

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

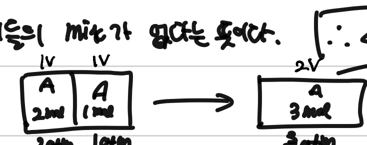
$$\therefore \Delta S_{tot} = \Delta S_{conf} + \Delta S_{th} = R\ln\frac{27}{4} + R\ln\frac{32}{27} = R\ln 8 = \boxed{3R\ln 2}$$

(c).

i). (a)의 경우 :

$\Rightarrow$ 같은 기체로만 구성되어 있으므로 ΔS_{conf}, ΔS_{th} 모두 '0'이 된다. 즉 서로 다른 기체들의 mix가 없다는 뜻이다. $\boxed{\therefore \Delta S = 0}$

ii). (b)의 경우 :



PV=RT

PV=nRT

3

i). $V = \dfrac{2mol\cdot R\cdot T}{\frac{3}{2}atm} = \dfrac{4}{3}V$ ii) $V' = \dfrac{1mol\cdot R\cdot T}{\frac{3}{2}atm} = \dfrac{2}{3}V$

$$\therefore \Delta S_{i)} = 2R\cdot\ln\left(\frac{\frac{4}{3}V}{V}\right) = 2R\ln\frac{4}{3}$$

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

$\Delta S_{conf} = 0$ ($\because$ same 기체).

$$\therefore \Delta S = 2R\ln\frac{4}{3} + R\ln\frac{2}{3} = \boxed{R\ln\frac{32}{27}\ (\cong 1.412\,J/K)}$$

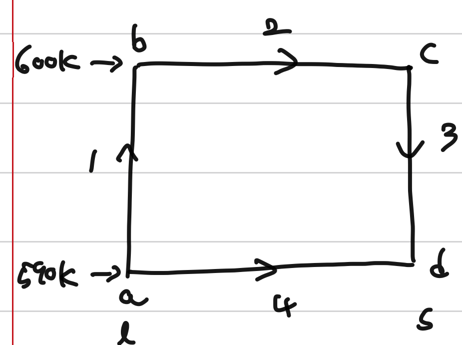
$\frac{16}{9}\cdot\frac{2}{3}$

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)



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

(1). maximum entropy criterion. (n=1mol 로 가정)

$$\Rightarrow \Delta S_1 = \int_{590K}^{600K}\frac{C_{p(l)}}{T}dT = \int_{590K}^{600K}\left(\frac{32.4}{T} - 3.1\times10^{-3}\right)dT$$

$$= 32.4\ln\left(\frac{600}{590}\right) - 3.1\times10^{-3}(10)$$

$$\cong 0.514\ J/K$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_m}{T} = -\frac{4810\,J/mol}{600K} \cong -8.02\,J/K$$

$$\Delta S_3 = \int_{600K}^{590K}\frac{C_{p(s)}}{T}dT = \int_{600K}^{590K} 9.75\times10^{-3}\,dT$$

$$\cong -0.0975\,J/K$$

$$\therefore \Delta S_{계(4)} = -7.0635\ J/K$$

$\Rightarrow \Delta S_{surr}$

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \int_{590}^{600} C_{p(l)}dT = \int_{590}^{600}(32.4 - 3.1\times10^{-3}T)dT$$

$$\cong 306J$$

$$\Delta H_2 = -\Delta H_m = -4810J$$

$$\Delta H_3 = \int_{600}^{590} C_{p(s)}dT = \int_{600}^{590}(9.75\times10^{-3}T)dT$$

$$\cong -58.0J$$

$$\therefore \Delta H_4 = -4562J \longrightarrow \Delta S_{surr} = -\frac{\Delta H_4}{T} = \frac{4562J}{590K} = 7.732J/K$$

$\therefore \Delta S_{irr} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = -7.0635\,J/K + 7.732\,J/K > 0$ 이므로

자발적 반응!!

5-(2).

$$\Delta G = \Delta H_4 - T\Delta S_4 = -4562J - 590k(-7.0635 J/k) = -394 \underline{< 0}$$

∴ 자발적!!

Pb가 단열된 용기에 보관되었다면 남아 있는 잠열로 인해 생기는 액체와 과냉각으로 생긴 고체가 공존해 있을 것이다. 존재하는 고체를 α몰, 액체를 (1-α)몰이라고 하면 · $\Delta H_{a \to c} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ (∵ adiabatic, $q_p = 0$).

$$\Delta H_1 = \int_{590}^{600} C_p dT = \underline{306}$$

$$\Delta H_2 = \underline{-4810\alpha}$$

$$\therefore 306 - 4810\alpha = 0 \longrightarrow \alpha = \frac{306}{4810} = 0.064$$

=> 즉, 고체는 몰분율 0.064, 액체는 몰분율 0.036으로 공존.

(0.064만큼 응고됨)

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 → Diamond 로 바꾸려면 (상변태가 일어나게 하려면) 적어도 얼마만한 압력을 가해야 하는지 계산하시오.

T=298K

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°C is 2.22 gram/cm^3

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

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

· ΔH = 454 calories/mole

· $\Delta S = -(1.37 - 0.58) = -0.79$ calories/mole/k.

$$\therefore \Delta G = 454 - (298k)(-0.79) = \underline{687.05}$$

↓ 상변태.

· $V_{diamond} = \frac{12}{3.515} = 3.415$

· $V_{graphite} = \frac{12}{2.22} = 5.405$

$\Rightarrow \Delta V = -1.99 \text{ cm}^3/\text{mole}$

$$\Rightarrow \Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T$$

$$\Delta G(P, 298k) = \Delta G(P=1, 298) + \int_1^P \Delta V dP$$

$$\Rightarrow \Delta G(P, 298) = 687.05 + (-1.99 \times 0.1013)(P-1)$$

$$\therefore \Delta G = 0 \longrightarrow \frac{687.05}{1.99 \times 0.1013} = \boxed{3401 \text{ atm}}$$