Problem Set #5

20202876
이승현

1. $\Delta G = -V\Delta G_v + \Gamma A r$

for spherical, $V = nv = \frac{4}{3}\pi r^3$ $\quad A = 4\pi r^2$

$r^3 = \frac{3nv}{4\pi}$, $r^2 = \left(\frac{3nv}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}$ $\quad A = 4\pi\left(\frac{3nv}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} = (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}}$

$\therefore \Delta G = -nv\Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} r$

2. (a) $\Delta G = -nv\Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} r$

(b) $\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right|_{n=n^*} = -v\Delta G_v + \frac{2}{3}(36\pi)^{\frac{1}{3}} n^{-\frac{1}{3}} v^{\frac{2}{3}} r = 0$

$n^{*-\frac{1}{3}} = \frac{v\Delta G_v}{\frac{2}{3}(36\pi)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{2}{3}} r}$ $\quad n^* = \frac{32\pi}{3v}\left(\frac{r}{\Delta G_v}\right)^3$

$\Delta G^* = -\frac{32\pi}{3}\left(\frac{r}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + (36\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{32\pi}{3v}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{r}{\Delta G_v}\right)^2 \cdot v^{\frac{2}{3}} r$

$= \frac{16}{3}\pi \frac{r^3}{(\Delta G_v)^2}$ ~~$(36\pi)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{32\pi}{3v}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{r}{\Delta G_v}\right)^2$~~

(c). ~~$\Delta G_{gra} = -n({}^\circ G^{gas} - {}^\circ G_{gra}) + (36\pi)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{32\pi}{3v}\right)$~~

$\Delta G_{gra} = -n({}^\circ G^{gas} - {}^\circ G_{gra}) + (36\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot V_{gr}^{\frac{2}{3}} r_{gr}$

$\Delta G_{dia} = -n({}^\circ G^{gas} - {}^\circ G_{dia}) + (36\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot V_{dia}^{\frac{2}{3}} r_{dia}$

same stability, $\Delta G_{gra} = \Delta G_{dia}$

$n({}^\circ G_{gra} - {}^\circ G_{dia}) + n^{\frac{2}{3}} \cdot (36\pi)^{\frac{1}{3}}\left(V_{gr}^{\frac{2}{3}} r_{gr} - V_{dia}^{\frac{2}{3}} r_{dia}\right) = 0$

$n = \frac{\left(-V_{gr}^{\frac{2}{3}} \cdot r_{gr} + V_{dia}^{\frac{2}{3}} \cdot r_{dia}\right)^3}{({}^\circ G_{gra} - {}^\circ G_{dia})^3}$

$1 J/m^2 = 6.24 \times 10^{-2} eV/Å^2$

$r_{gra} = 0.1934 eV/Å^2$

① $r_{dia} = 3.6 J/m^2$ $\quad n = 463$

$= 0.2246 eV/Å^2$

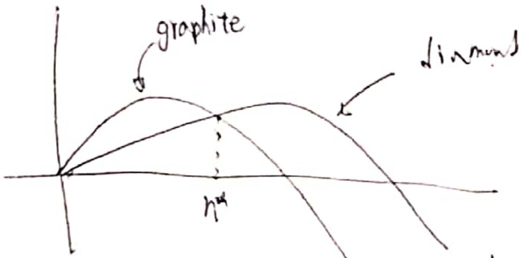
② $r_{dia} = 3.65 J/m^2$ $\quad n = 139$

$= 0.2278 eV/Å^2$

③ $r_{dia} = 3.7 J/m^2$ $\quad n = 20$

$= 0.2309 eV/Å^2$

(d). $\Delta G_{dia} < \Delta G_{gra}$



$n < 36\pi \left(\frac{V_{dia}^{\frac{2}{3}} \gamma_{dia} - V_{gra}^{\frac{2}{3}} \gamma_{gra}}{{}^{\circ}G_{gra} - {}^{\circ}G_{dia}} \right)^3$

(e). $n^* = 100 = \frac{32\pi}{3V_{gr}} \cdot \left(\frac{\gamma_{gra}}{\Delta G_V} \right)^3$ $\qquad \gamma_{gra} = 3.1 J/m^2$, $V_{gr} = 8 Å^3/atom$

$\Delta G_V^{gra} = 1.077 \times 10^{10} J/m^3$

(f). $\frac{J_{gra}}{J_{dia}} = \frac{A \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{gr}}{kT}\right)}{A \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{dia}}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta G^*_{dia} - \Delta G^*_{gra}}{kT} \right)$

$\Delta G^*_{dia} = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma_{dia}^3}{(\Delta G_V)^2} \qquad \Delta G^*_{gra} = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma_{gra}^3}{(\Delta G_{V,gra})^2}$

$\frac{J_{gra}}{J_{dia}} = \exp\left(\frac{\frac{16}{3}\pi \left(\frac{\gamma_{dia}^3}{(\Delta G_{V,dia})^2} - \frac{\gamma_{gra}^3}{(\Delta G_{V,gra})^2} \right)}{kT} \right)$

$V_{gr} \Delta G_V^{gr} = {}^{\circ}G_{vap} - {}^{\circ}G_{r} \implies \Delta G_V^{dia} = \frac{V_{gra}\Delta G_V^{gr} + {}^{\circ}G_{gra} - {}^{\circ}G_{dia}}{V_{dia}} = 1.38 \times 10^{10} J/m^3$

$V_{dia} \Delta G_V^{dia} = {}^{\circ}G_{vap} - {}^{\circ}G_{dia}$

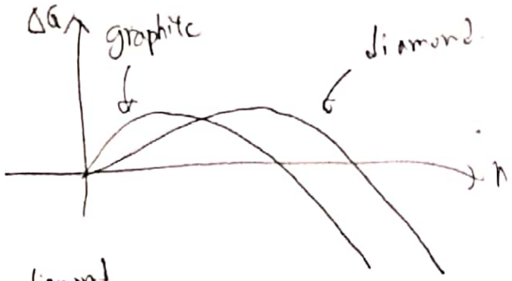
$\Delta G_{gr}^* = \frac{16}{3}\pi \cdot \frac{(\gamma_{gr})^3}{(\Delta G_{V,gr})^2} = 4.3 \times 10^{-18} J$

$\Delta G_{dia}^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma_{dia}^3}{(\Delta G_V^{dia})^2} = \begin{cases} 4.10 \times 10^{-18} J & \text{at } \gamma_{dia} = 3.6 J/m^2 \\ 4.28 \times 10^{-18} J & \gamma_{dia} = 3.65 J/m^2 \\ 4.46 \times 10^{-18} J & \gamma_{dia} = 3.7 J/m^2 \end{cases}$

T= 300K 일때

$\frac{J_{gra}}{J_{dia}} = \begin{cases} 3.4 \times 10^{-21} & \gamma_{dia} = 3.6 J/m^2 \\ 5.3 \times 10^{-3} & \gamma_{dia} = 3.65 J/m^2 \\ 2.61 \times 10^{16} & \gamma_{dia} = 3.7 J/m^2 \end{cases}$

(g) Diamond는 graphite에 비해 상대적으로 ΔG_v (driving force)는 작기 때문에 r이 큰 경우에는 graphite가 안정하다. $V \propto r$, 즉 surface는 term은 diamond가 더 작기 때문에 size가 작은 경우에는 diamond가 더 안정해 질 수 있다.
e,f에서 ΔG_v 값 계산과 $V \propto r$ 계산을 통해 확인하였다



포신. surface energy에 따라 diamond graphite 보다 안정해 지는 시점의 r^*이 r의 작은 차이로도 order 단위의 차이가 생기는 것으로 보아 크게 바뀔 수 있으며 I_{dia}/I_{gra}도 작은 차이로도 큰 영향을 주는 것을 알게 되었다.
diamond의 surface energy의 작은 차이가 kinetics와 결정형성에 매우 큰 영향을 주는 것을 알게 되었다.

(h). (e)에서 얻은 값은 $C(g) \rightarrow C_{gra}(s)$ 일 때의 driving force이다. 이 경우 $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ 의 반응을 통해 모두가 $H_2(g)$와 $C(g)$로 형성되었다고
따라서 이 경우의 driving force는 $H_2(g) + C(g) \rightarrow C_{gra}(s)$ 에서 보다 작은
ΔG 값이 될것이다.