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

AMSE205 Thermodynamics I

due date: Oct. 26, 2021 Prof. Byeong-Joo Lee

Problem Set #3

calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

1. Calculate ΔH_{1600} and ΔS_{1600} for the reaction $Zr(\beta) + O_2 = ZrO_2(\beta)$.
(Utilize the Tables in the APPENDIX of the textbook.)

2. Calculate the value of ΔG for the reaction

$$Si_3N_4 + 3\ O_2 = 3\ SiO_2\ (\alpha\text{-quartz}) + 2\ N_2$$

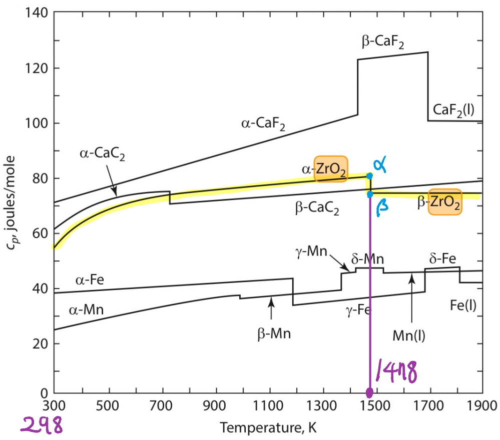
at 800 K. What percentage error occurs if it is assumed that ΔC_p for the reaction is zero?

3. 모든 결정은 원자가 일정한 격자 자리에 위치하고 있다. 원자가 있어야 할 격자 자리가 비어 있는 경우 원자공공 (vacancy)이 발생했다고 한다. Vacancy formation energy 는 vacancy 가 하나 생겼을 때 증가하는 system 의 에너지를 말하며 ΔH_v 로 표시한다. N 개의 격자 자리로 이루어진 순수 결정에서 평형 vacancy 수 (n) 또는 vacancy 와 총 격자 자리 개수 비율 (n/N)의 표현 식을, 통계열역학적 접근 방식과 고전열역학적 접근 방식을 사용하여 각각 유도하시오.

1. Calculate ΔH_{1600} and ΔS_{1600} for the reaction $Zr(\beta) + O_2 = ZrO_2(\beta)$.
(Utilize the Tables in the APPENDIX of the textbook.)

$$\Delta H_{1600} = \sum n \cdot H_{Product} - \sum n \cdot H_{reactant}$$

$$= H_{ZrO_2(\beta)/1600} - H_{Zr(\beta)/1600} - H_{O_2\ 1600}$$



	a	b ($\times 10^{-3}$)	c ($\times 10^{5}$)	Range (K)
$O_{2(g)}$	29.96	4.18	−1.67	298–3000
$Zr_{(\alpha)}$	21.97	11.63	—	298–1136
$Zr_{(\beta)}$	23.22	4.64	—	1136–2128
$ZrO_{2(\alpha)}$	69.62	7.53	−14.06	298–1478
$ZrO_{2(\beta)}$	74.48	—	—	1478–2950(T_m)

$C_p = a + bT + cT^{-2}$ J/K·mole

	Trans	ΔH_{trans}, J	ΔT_{trans}, K
Zr	α → β	3,900	1,136
ZrO_2	α → β	5,900	1,478

	ΔH_{298}, J	S_{298}, J/K
O_2	—	205.1
Zr	—	39.0
ZrO_2	−1,100,800	50.4

$$H_{ZrO_2(\beta),1600} = H_{ZrO_2(\alpha),298} + \int_{298}^{1498} C_{p,ZrO_2(\alpha)}\,dT + \Delta H_{\alpha\to\beta} + \int_{1498}^{1600} C_{p,ZrO_2(\beta)}\,dT$$

$$= -1100800 + \left[(69.62)(1498-298) + (7.53\times10^{-3})\left(\tfrac{1}{2}\right)(1498^2-298^2) + (14.06\times10^{5})\left(\tfrac{1}{1498}-\tfrac{1}{298}\right)\right]$$

$$+ 5900 + \left[(74.48)(1600-1498)\right]$$

$$= -999{,}538\ J$$

$$H_{Zr(\beta)\ 1600} = \cancel{H_{Zr(\alpha),298}}^{\,0} + \int_{298}^{1136} C_{p,Zr(\alpha)}\,dT + \Delta H_{\alpha\to\beta} + \int_{1136}^{1600} C_{p,Zr(\beta)}\,dT$$

stable state

$$= \left[21.97\,(1136-298) + (11.63\times10^{-3})\left(\tfrac{1}{2}\right)(1136^2-298^2)\right] + 3900$$

$$+ \left[23.22\,(1600-1136) + (4.64\times10^{-3})\left(\tfrac{1}{2}\right)(1600^2-1136^2)\right]$$

$$= 43018\ J$$

$$H_{O_2,1600} = H^{\circ}_{O_2,298} + \int_{298}^{1600} C_{p,O_2}\, dT$$

$$= \left[29.96(1600-298) + (4.18\times10^{-3})\left(\frac{1}{2}\right)(1600^2-298^2) + (1.67\times10^{5})\left(\frac{1}{1600} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

$$= 43717 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta H_{1600} = -999538 - 43018 - 43717$$

$$= -1{,}086273 \text{ J}$$

$$\Delta S_{1600} = S_{ZrO_2(\beta),1600} - S_{Zr(\beta),1600} - S_{O_2,1600}$$

$$S_{ZrO_2(\beta),1600} = S_{ZrO_2(\alpha),298} + \int_{298}^{1478} \frac{C_{p,ZrO_2(\alpha)}}{T} dT + \Delta S_{\alpha\to\beta} + \int_{1478}^{1600} \frac{C_{p,ZrO_2(\beta)}}{T} dT$$

$$= 50.4 + \left[69.62 \ln\left(\frac{1478}{298}\right) + (7.53\times10^{-3})(1478-298) + \frac{14.06\times10^{5}}{2}\left(\frac{1}{1478^2} - \frac{1}{298^2}\right)\right]$$

$$+ \frac{5900}{1478} + \left[74.48 \ln\left(\frac{1600}{1478}\right)\right]$$

$$= 173.1 \text{ J/K}$$

$$S_{Zr(\beta),1600} = S_{Zr(\alpha),298} + \int_{298}^{1136} \frac{C_{p,Zr(\alpha)}}{T} dT + \Delta S_{\alpha\to\beta} + \int_{1136}^{1600} \frac{C_{p,Zr(\beta)}}{T} dT$$

$$= 39.0 + \left[21.97 \ln\left(\frac{1136}{298}\right) + (11.63\times10^{-3})(1136-298)\right] + \frac{3900}{1136}$$

$$+ \left[23.22 \ln\left(\frac{1600}{1136}\right) + (4.64\times10^{-3})(1600-1136)\right]$$

$$= 85.0 \text{ J/K}$$

$$S_{O_2,1600} = S_{O_2,298} + \int_{298}^{1600} \frac{C_{p,O_2}}{T} dT$$

$$= 205.1 + \left[29.96 \ln\left(\frac{1600}{298}\right) + (4.18\times10^{-3})(1600-298) + \frac{1.67\times10^{5}}{2}\left(\frac{1}{1600^2} - \frac{1}{298^2}\right)\right]$$

$$= 260.0 \text{ J/K}$$

$$\therefore \Delta S_{1600} = 173.1 - 85 - 260$$

$$= -171.9 \text{ J/K}$$

2. Calculate the value of ΔG for the reaction

$$\text{(1)}\, Si_3N_4 + \text{(3)}\, O_2 = \text{(3)}\, SiO_2\ (\alpha\text{-quartz}) + \text{(2)}\, N_2$$

at 800 K. What percentage error occurs if it is assumed that ΔC_p for the reaction is zero?

We can find the values that we need in Table A.2~5 in textbook.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 이므로 ΔH_{800}, ΔS_{800}을 구하자.

① $\Delta H_{800} = 2H_{N_2,800} + 3H_{SiO_2,800} - 3H_{O_2,800} - H_{Si_3N_4,800}$

$$H_{N_2,800} = \cancel{H_{N_2,298}} + \int_{298}^{800} C_{p\,N_2}\,dT$$

$$= \left[27.87(800-298) + \frac{(4.27\times10^{-3})}{2}(800^2-298^2)\right]$$

$$= 15167.5\ \text{J}$$

$$H_{SiO_2,800} = H_{SiO_2,298} + \int_{298}^{800} C_{p\,SiO_2}\,dT$$

$$= -910900 + \left[43.89(800-298) + \frac{1.00\times10^{-3}}{2}(800^2-298^2) + (6.02\times10^5)\left(\frac{1}{800}-\frac{1}{298}\right)\right]$$

$$= -889859\ \text{J}$$

$$H_{Si_3N_4,800} = H_{Si_3N_4,298} + \int_{298}^{800} C_{p\,Si_3N_4}\,dT$$

$$= -744800 + \left[70.54(800-298) + \frac{(98.74\times10^{-3})}{2}(800^2-298^2)\right]$$

$$= -682176\ \text{J}$$

$$H_{O_2,800} = \cancel{H_{O_2,800}} + \int_{298}^{800} C_{p\,O_2}\,dT$$

$$= \left[29.96(800-298) + \frac{(4.18\times10^{-3})}{2}(800^2-298^2) + (1.67\times10^5)\left(\frac{1}{800}-\frac{1}{298}\right)\right]$$

$$= 15840.3\ \text{J}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{800} = 2\times15167.5 + 3\times(-889859) - 1\times(-682176) - 3\times15840.3$$

$$= -2004587\ \text{J}$$

② $\Delta S_{800} = 2S_{N_2,800} + 3S_{SiO_2,800} - S_{Si_3N_4,800} - 3S_{O_2,800}$

$$S_{N_2,800} = S_{N_2,298} + \int_{298}^{800} \frac{Cp_{N_2}}{T} dT$$

$$= 191.5 + \left[27.87 \ln\left(\frac{800}{298}\right) + (4.27\times10^{-3})(800-298)\right]$$

$$= 221.16 \ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S_{SiO_2,800} = S_{SiO_2,298} + \int_{298}^{800} \frac{Cp_{SiO_2}}{T} dT$$

$$= 41.5 + \left[43.85 \ln\left(\frac{800}{298}\right) + 10^{-3}(800-298) + \frac{(6.02\times10^5)}{2}\left(\frac{1}{800^2} - \frac{1}{298^2}\right)\right]$$

$$= 82.4 \ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S_{Si_3N_4,800} = S_{Si_3N_4,298} + \int_{298}^{800} \frac{Cp_{SiO_2}}{T} dT$$

$$= 113.0 + \left[70.54 \ln\left(\frac{800}{298}\right) + (98.74\times10^{-3})(800-298)\right]$$

$$= 232 \ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S_{O_2,800} = S_{O_2,298} + \int_{298}^{800} \frac{Cp_{O_2}}{T} dT$$

$$= 205.1 + \left[29.96 \ln\left(\frac{800}{298}\right) + (4.18\times10^{-3})(800-298) - \frac{1.67\times10^5}{2}\left(\frac{1}{800^2} - \frac{1}{298^2}\right)\right]$$

$$= 236.2 \ \text{J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{800} = 2\times221.16 + 3\cdot82.4 - 232 - 3\cdot236.2$$

$$= -250.2 \ \text{J/K}$$

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

$$= -2004587 - 800(-250.2)$$

$$= -1804427 \ \text{J}$$

3. 모든 결정은 원자가 일정한 격자 자리에 위치하고 있다. 원자가 있어야 할 격자 자리가 비어 있는 경우 원자공공 (vacancy)이 발생했다고 한다. Vacancy formation energy 는 vacancy 가 하나 생겼을 때 증가하는 system 의 에너지를 말하며 ΔH_v로 표시한다. N 개의 격자 자리로 이루어진 순수 결정에서 평형 vacancy 수 (n) 또는 vacancy 와 총 격자 자리 개수 비율 (n/N)의 표현 식을, 통계열역학적 접근 방식과 고전열역학적 접근 방식을 사용하여 각각 유도하시오.

① 통계열역학적 접근 방법

In Chapter 4 & 6, we defined partition function Z.

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

이는 i 개의 vacancy 가 있을 때의 partition function 이고,

ε_i는 i개째의 vacancy formation E 이다. 즉 $\varepsilon_i = \Delta H_v$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right)$$

$x = \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right)$ 라고 했을 때 이는 vacancy 의 수가 되고, 급수의 형태는 등비수열이므로 아래와 같이 계산 가능하다.

$$Z = \frac{x}{1-x}$$

$$= \frac{e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}{1-e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\Delta H_v}{kT}}-1}$$

$$\therefore \text{비율} = \frac{1}{e^{\frac{\Delta H_v}{kT}}-1}$$

③ 고전열역학적 접근 방법

vacancy가 x mole (개) 있는 결정의 molar free E는 다음과 같다.

$$G = H - ST$$
$$= (\Delta H + H_0) - (\Delta S + S_0)T$$
$$= H_0 - S_0T + \Delta H - T\Delta S$$
$$= G_0 + \Delta H - T\Delta S$$

이때 equilibrium 상태라 하면 $G_0 = 0$, 그리고 $\Delta H = \Delta H_v \cdot x$ 으로 나타낼 수 있고,
$\Delta S = k\left[x\ln x + (1-x)\ln(1-x) \right]$ 이므로

$$G = \Delta H_v \cdot x + Tk\left[x\ln x + (1-x)\ln(1-x) \right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} = 0 \qquad (\because \text{equilibrium})$$

$$\rightarrow \Delta H_v + Tk\left(\ln x - \ln(1-x) \right) = 0$$

$$\rightarrow \Delta H_v + Tk \ln\left(\frac{x}{1-x} \right) = 0$$

$$\rightarrow \frac{x}{1-x} = e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$$

이때 $e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}} > 0$ 이므로 $\frac{x}{1-x} > 0$

즉 $x < 1$ 이고, $\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$가 존재하기 위해서는 $x \ll 1$ 이다.
$(\ln(1-x) \approx \ln 1 = 0)$

$$\therefore x = e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}$$

$$\therefore \text{비율 } \frac{x}{1-x} = \frac{e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\Delta H_v}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\Delta H_v}{kT}} - 1}$$