

AMSE205 Thermodynamics I

Nov. 30, 2023

Problem Set #3

Prof. Byeong-Joo Lee
calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

1. The vapor pressure of solid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74$$

and the vapor pressure of liquid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66$$

Calculate: (20)

- The normal boiling temperature of NaF
 - The temperature and pressure at the triple point
 - The molar heat of evaporation of NaF at its normal boiling temperature
 - The molar heat of melting of NaF at the triple point
 - The difference between the C_p of liquid and solid NaF
2. 반경이 r 인 spherical particle 은 표면 효과로 인해 다음 식만큼 압력을 받게 된다.
(capillary pressure)

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

여기서 γ 는 표면에너지를 의미한다.

Nano particle이나 wire는 위 효과로 인해 melting point 등 thermodynamic property가 bulk 상태일 때와는 달라지게 되는데, spherical nano particle의 melting point 강하 정도가 다음의 식으로 표현될 수 있음을 유도하시오. (10)

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(\gamma_S - \gamma_L)}{\Delta H_m} \cdot \frac{2}{r} V_m$$

T_m 은 bulk 상태에서의 melting point임.

ΔT_m 은 melting point가 낮아진 정도이며, 낮아졌을 때 (+)값을 가짐.

γ_S, γ_L 는 각각 solid와 liquid의 표면에너지,

ΔH_m 은 enthalpy of melting을 나타냄.

ΔH_m 와 ΔS_m 은 melting point 근처에서 constant라고 가정하며,

Solid 와 liquid 의 molar volume은 V_m 으로 동일하다고 가정함.

AMSE205 Thermodynamics I

Nov. 30, 2023

Problem Set #3

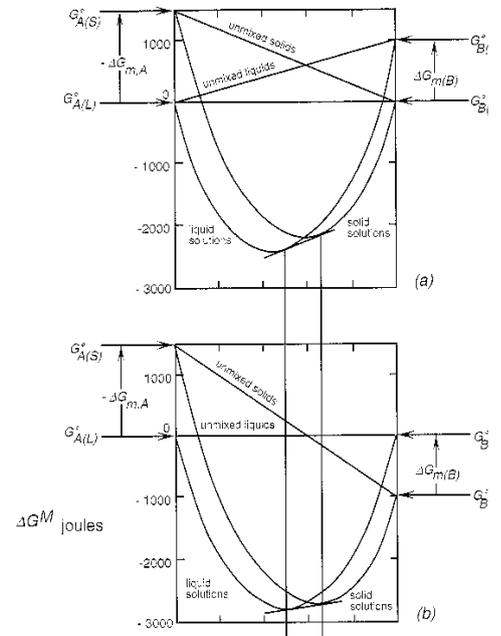
Prof. Byeong-Joo Lee
 calphad@postech.ac.kr
 Room 1- 311

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_0 + (x_A - x_B)L_1\}$$

- a) 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
- b) 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
- c) 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

4. A-B 2 원계에서 α, β 두 solution phase 간의 평형 조성은 두 상의 Gibbs energy vs. composition curve 에 common tangent line (공통 접선)을 그어, 두 curve 와의 접점을 찾음으로써 결정할 수 있다. 그런데, Gibbs energy curve 는 그림에서처럼 각 원소의 reference state 에 따라 달리 그려질 수 있다. 정규 용액 모델을 사용하여 α, β 두 상 간의 상평형을 나타내는 조건 식을 작성하고, 각 원소에 대해 일관된 reference state 를 사용하는 한 상평형 조성은 reference state 에 관계없이 unique 하게 결정된다는 것을 보이시오. (10)



AMSE205 Thermodynamics I

Nov. 30, 2023

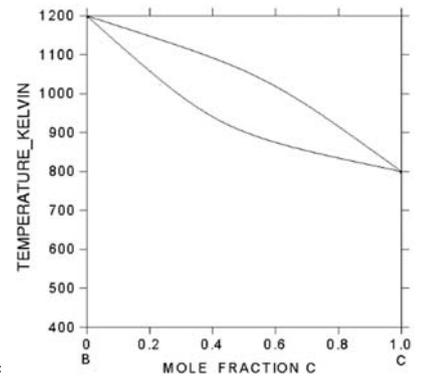
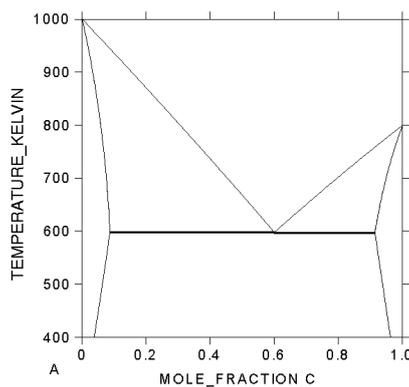
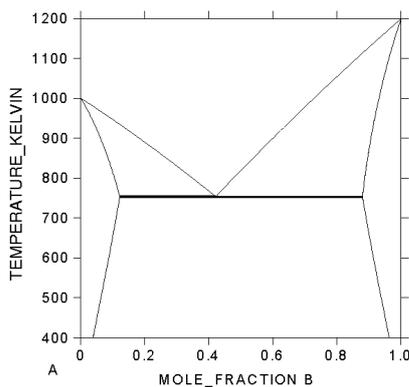
Problem Set #3

Prof. Byeong-Joo Lee
 calphad@postech.ac.kr
 Room 1- 311

5. 1273 K, A-B 2 원계 한 고용상에서 성분 B 의
 조성에 따른 activity (wrt. solid B)가 다음과 같이
 측정되었다. 이 고용상의 열역학 특성을 가장
 잘 나타내는 모델을 찾고 (ideal, regular, sub-
 regular model), 성분 B 의 activity 와 molar Gibbs
 energy of mixing 을 analytic 한 수식으로
 표현하시오. 또, 모델 수식으로 계산한 각
 조성에서의 activity 값과 실험 측정된 activity
 값을 비교하여 모델의 우수성을 보이시오. (20)

x_B	a_B
0.10	0.0320
0.20	0.0800
0.30	0.1498
0.40	0.2400
0.50	0.3510
0.60	0.4782
0.70	0.6162
0.80	0.7559
0.90	0.8874
1.00	1.0000

6. The followings are binary phase diagrams among three elements A, B, C, with melting point of 1000, 1200 and 800K, respectively. Based on binary phase diagrams, sketch isothermal sections of the A-B-C ternary phase diagram at 900, 700 and 400K. (20)



1. The vapor pressure of solid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74$$

and the vapor pressure of liquid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66$$

Calculate: (20)

- The normal boiling temperature of NaF
- The temperature and pressure at the triple point
- The molar heat of evaporation of NaF at its normal boiling temperature
- The molar heat of melting of NaF at the triple point
- The difference between the C_p of liquid and solid NaF

a) Liquid의 vapor pressure가 기압과 같아지는 점에서 T 가 boiling point에서 T 이므로

$$\ln 1 = -\frac{31090}{T_b} - 2.52 \ln T_b + 34.66 \quad \therefore T_b = 2006(\text{K})$$

b) Solid와 Liquid의 vapor pressure가 같아지는 점에서 T 가 triple point에서 T 이므로

$$-\frac{34450}{T_t} - 2.01 \ln T_t + 33.74 = -\frac{31090}{T_t} - 2.52 \ln T_t + 34.66 \quad \therefore T_t = 1239(\text{K})$$

이때 pressure을 구해보면 $P_t = \exp\left[-\frac{34450}{T_t} - 2.01 \ln T_t + 33.74\right] \quad \therefore P_t = 2.29 \times 10^{-4}(\text{atm})$

c) T_b 에서 the molar heat of evaporation을 구해보면

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \frac{d}{dT}\left(-\frac{31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66\right) = \frac{31090}{T^2} - \frac{2.52}{T}$$

$$\therefore \Delta H_{l \rightarrow v} = R(31090 - 2.52 T_b) = 8.314(\text{J/mol}\cdot\text{K}) \times (31090 - 2.52 \times 2006(\text{K})) = 216500(\text{J})$$

d) T_t 에서 the molar heat of melting을 구해보면

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = \Delta H_{s \rightarrow v} - \Delta H_{l \rightarrow v} \text{ 이므로}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow v} = R(34450 - 2.01 T) \quad \therefore \Delta H_{s \rightarrow l} = R(34450 - 31090 - (2.01 - 2.52) T) = 8.3144 (3360 + 0.51 T)$$

$$T = T_t \text{ 이므로 } \Delta H_{s \rightarrow l} = 8.3144(\text{J/mol}\cdot\text{K})(3360 + 0.51 \times 1239(\text{K})) = 33190(\text{J})$$

$$e) \Delta H_{s \rightarrow l} = R(3360 + 0.51 T)$$

$$\Delta C_p = \frac{d \Delta H}{dT} = 0.51 R = 4.24(\text{J/K}) = C_p^l - C_p^s > 0$$

2. 반경이 r 인 spherical particle 은 표면 효과로 인해 다음 식만큼 압력을 받게 된다.
(capillary pressure)

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

여기서 γ 는 표면에너지를 의미한다.

Nano particle이나 wire는 위 효과로 인해 melting point 등 thermodynamic property가 bulk 상태일 때와는 달라지게 되는데, spherical nano particle의 melting point 강하 정도가 다음의 식으로 표현될 수 있음을 유도하시오. (10)

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(\gamma_s - \gamma_L)}{\Delta H_m} \cdot \frac{2}{r} V_m$$

T_m 은 bulk 상태에서의 melting point임.

ΔT_m 은 melting point가 낮아진 정도이며, 낮아졌을 때 (+)값을 가짐.

γ_s, γ_L 는 각각 solid와 liquid의 표면에너지,

ΔH_m 은 enthalpy of melting을 나타냄.

ΔH_m 와 ΔS_m 은 melting point 근처에서 constant라고 가정하며,

Solid 와 liquid 의 molar volume은 V_m 으로 동일하다고 가정함.

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$dG_m = V_m dp - S_m dT_m$$

$$G_m = V_m P - S_m \Delta T_m \Rightarrow G_m = V_m \frac{2\gamma}{r} - S_m \Delta T_m$$

$$\Delta G_m = \left(V_m \frac{2\gamma_s}{r} - S_s \Delta T_m \right) - \left(V_m \frac{2\gamma_L}{r} - S_L \Delta T_m \right) = \frac{2V_m}{r} (\gamma_s - \gamma_L) - \Delta S_m \Delta T_m$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m$$

$$\Delta G_m = 0 \rightarrow \Delta T_m = \frac{2V_m (\gamma_s - \gamma_L)}{r \Delta S_m}$$

(melting point에서
 $s \rightarrow l \Delta G = 0$)

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(\gamma_s - \gamma_L)}{\Delta H_m} \cdot \frac{2V_m}{r}$$

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^\circ G_A + x_B {}^\circ G_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_0 + (x_A - x_B)L_1\}$$

- 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
- 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
- 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

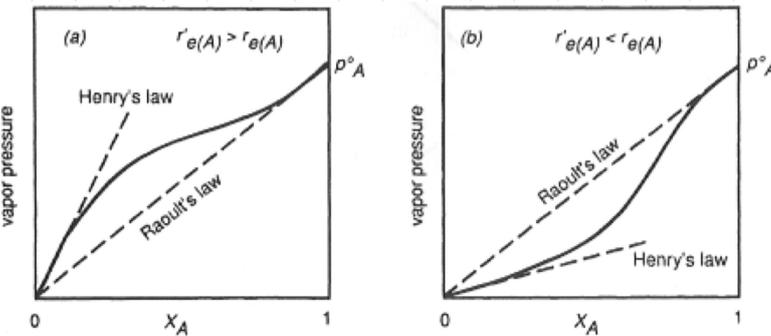
a) $\bar{Q}_2 = Q + (1-x_2) \frac{dQ}{dx_2} \Rightarrow$ 이 식을 이용하여 partial molar Gibbs energy를 구해보면

$$\begin{aligned} \bar{G}_A &= G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A} = G_m + (1-x_A) [G_A - G_B + RT \{ \ln x_A - \ln(1-x_A) \} + (1-2x_A) \{L_0 + L_1(2x_A-1)\} + x_A(1-x_A)2L_1] \\ &= \underline{{}^\circ G_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2 (4x_A-1)L_1} \end{aligned}$$

같은 방식으로 $\bar{G}_B = G_m + (1-x_B) \frac{dG_m}{dx_B} = \underline{{}^\circ G_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B)L_1}$

b) Raoult's law : $P_A = x_A P_A^\circ, P_B = x_B P_B^\circ$
 Henry's law : $P_A = k_A x_A P_A^\circ, P_B = k_B x_B P_B^\circ$ } $k_A = \frac{r'_A}{r_A}, k_B = \frac{r'_B}{r_B}$ (여기서 r은 The rate of evaporation)

$k_z > 1$ 일때와 $k_z < 1$ ($z=A, B$) 일 때 x_i - vapor pressure graph를 그려보면 아래와 같다. 정성적으로 생각해보면



A-B 결합이 A-A, B-B 결합보다 안정하면 과 증발 속도 r'_z 보다 r_z 이 낮은 값을 가지므로 증기압이 아래로 블록해지고
 A-B 결합이 A-A, B-B 결합보다 불안정하면 과 증발 속도 r'_z 보다 r_z 이 큰 값을 가지므로 증기압이 위로 블록해진다.
 이때 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 보이는 이유는 예를들어 x_A 가 0에 가까우면 표면의 A원자 주변을 B원자가 감싸게 되어

$k_A > 1$ 일때는 A가 덜 안정해져 증기압이 증가하고 $k_A < 1$ 에서는 더 안정해져 증기압이 내려가면서 Henrian 거동을 보이고 x_A 가 1에 가까워질수록 표면의 A원자 주변을 감싸는 원자가 대부분 A가 되므로 k_A 가 1에 가까워지면서 Raoultian 거동을 보인다.
 식으로 살펴보면 $\bar{G}_A^{xs} = RT \ln a_A, \bar{G}_B^{xs} = RT \ln a_B$ 이므로

$$\begin{aligned} \lim_{x_A \rightarrow 0} \bar{G}_A^{xs} &= L_0 - L_1 \quad (a_A \neq 1) \Rightarrow \text{Henrian 거동} & \lim_{x_B \rightarrow 0} \bar{G}_B^{xs} &= L_0 + L_1 \quad (a_B \neq 1) \Rightarrow \text{Henrian 거동} \\ \lim_{x_A \rightarrow 1} \bar{G}_A^{xs} &= 0 \quad (a_A = 1) \Rightarrow \text{Raoultian 거동} & \lim_{x_B \rightarrow 1} \bar{G}_B^{xs} &= 0 \quad (a_B = 1) \Rightarrow \text{Raoultian 거동} \end{aligned}$$

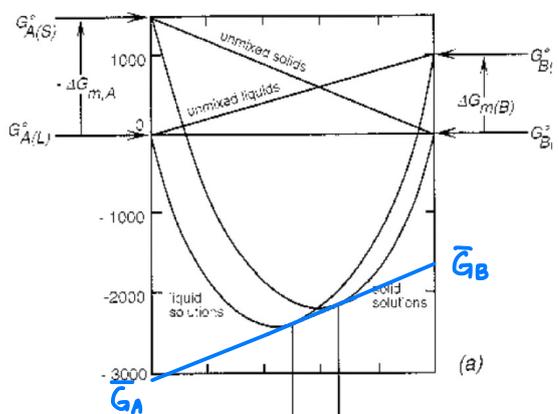
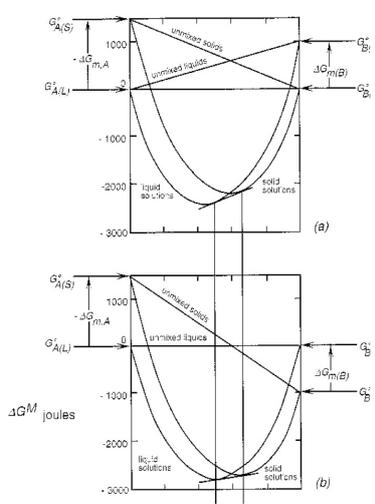
c) Gibbs-Duhem Equation : $\sum_{k=1}^2 x_k d\bar{Q}_k = 0$ (\bar{Q} : Partial Molar Quantity)

$$\therefore x_A d\bar{Q}_A + x_B d\bar{Q}_B = 0 \Rightarrow d\bar{Q}_B = -\frac{x_A}{x_B} d\bar{Q}_A \therefore \Delta \bar{Q}_B = \int_{x_B=0}^{x_B} -\frac{x_A}{x_B} d\bar{Q}_A = -\int_{x_B=0}^{x_B} \frac{x_A}{x_B} \frac{d\bar{Q}_A}{dx_A} dx_A \text{ 가 되므로}$$

$$\Delta \bar{Q}_B \text{ 자리에 } \bar{G}_A \text{ 를 넣어주면 } \bar{G}_B = -\int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \frac{d\bar{G}_A}{dx_A} dx_A$$

$$= -\int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \left(\frac{RT}{x_A} - 2(1-x_A)L_0 - 2(1-x_A)(4x_A-1)L_1 + 4(1-x_A)L_1 \right) dx_A = \underline{{}^\circ G_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B)L_1}$$

4. A-B 2 원계에서 α, β 두 solution phase 간의 평형 조성은 두 상의 Gibbs energy vs. composition curve 에 common tangent line (공통 접선)을 그어, 두 curve 와의 접점을 찾음으로써 결정할 수 있다. 그런데, Gibbs energy curve 는 그림에서처럼 각 원소의 reference state 에 따라 달리 그려질 수 있다. 정규 용액 모델을 사용하여 α, β 두 상 간의 상평형을 나타내는 조건 식을 작성하고, 각 원소에 대해 일관된 reference state 를 사용하는 한 상평형 조성은 reference state 에 관계없이 unique 하게 결정된다는 것을 보이시오. (10)



$$\Delta G_{m,A} = G_A^0(L) - G_A^0(S)$$

$$\Delta G_{m,B} = G_B^0(L) - G_B^0(S)$$

Regular Solution model

$$\Rightarrow G_m(\alpha) = X_A G_A(\alpha) + X_B G_B(\alpha) + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + X_A X_B L_{AB}(\alpha)$$

$$\Rightarrow G_m(\beta) = X_A G_A(\beta) + X_B G_B(\beta) + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + X_A X_B L_{AB}(\beta)$$

equilibrium 에서는 기울기가 같다는 점을 이용

$$\left. \frac{\partial G_m(\alpha)}{\partial X_A} \right|_{X_B=X_B(\alpha)} = \left. \frac{\partial G_m(\beta)}{\partial X_B} \right|_{X_B=X_B(\beta)}$$

$G_m(\alpha)$ 와 $G_m(\beta)$ 에 $X_A + X_B = 1$ 을 대입하면

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial G_m(\alpha)}{\partial X_A} \right|_{X_B=X_B(\alpha)} &= G_A^0(\alpha) - G_B^0(\alpha) + RT(-\ln(1-X_A(\alpha)) + \ln X_A(\alpha)) + (1-2X_A(\alpha))L_{AB}(\alpha) \\ &= G_A^0(\beta) - G_B^0(\beta) + RT(-\ln(1-X_A(\beta)) + \ln X_A(\beta)) + (1-2X_A(\beta))L_{AB}(\beta) = \left. \frac{\partial G_m(\beta)}{\partial X_B} \right|_{X_B=X_B(\beta)} \end{aligned}$$



$$G_A^0(\alpha) - G_A^0(\beta) - G_B^0(\alpha) + G_B^0(\beta) + RT\left(\ln \frac{1-X_A(\beta)}{1-X_A(\alpha)} + \ln \frac{X_A(\alpha)}{X_A(\beta)}\right) + (1-2X_A(\alpha))L_{AB}(\alpha) - (1-2X_A(\beta))L_{AB}(\beta) = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_A^{\text{ref} \rightarrow \beta} - \Delta G_A^{\text{ref} \rightarrow \alpha} &= \Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = G_A^0(\beta) - G_A^0(\alpha) = -\Delta G_{m,A} \\ \Delta G_B^{\text{ref} \rightarrow \alpha} - \Delta G_B^{\text{ref} \rightarrow \beta} &= \Delta G_B^{\beta \rightarrow \alpha} = G_B^0(\alpha) - G_B^0(\beta) = \Delta G_{m,B} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{constant}$$

$$\therefore -\Delta G_{m,A} + \Delta G_{m,B} + RT\left(\ln \frac{1-X_A(\beta)}{1-X_A(\alpha)} + \ln \frac{X_A(\alpha)}{X_A(\beta)}\right) + (1-2X_A(\alpha))L_{AB}(\alpha) - (1-2X_A(\beta))L_{AB}(\beta) = 0$$

즉에서 reference state가 남아있지 않으므로 unique 하다.

5. 1273 K, A-B 2 원계 한 고용상에서 성분 B 의
 조성에 따른 activity (wrt. solid B)가 다음과 같이
 측정되었다. 이 고용상의 열역학 특성을 가장
 잘 나타내는 모델을 찾고 (ideal, regular, sub-
 regular model), 성분 B 의 activity 와 molar Gibbs
 energy of mixing 을 analytic 한 수식으로
 표현하시오. 또, 모델 수식으로 계산한 각
 조성에서의 activity 값과 실험 측정된 activity
 값을 비교하여 모델의 우수성을 보이시오. (20)

x_B	a_B
0.10	0.0320
0.20	0.0800
0.30	0.1498
0.40	0.2400
0.50	0.3510
0.60	0.4782
0.70	0.6162
0.80	0.7559
0.90	0.8874
1.00	1.0000

i) $a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$ 이 때 ideal solution에서 $a_i = x_i$ 인데 위에서 x_B 와 a_B 값이 같지 않으므로 Ideal model은 아니라는 걸 알 수 있다.

ii) $G_m = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$ regular model 이서 이는

$$\Rightarrow G_m = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

$$= x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB} \text{ 이므로 } x_A x_B L_{AB} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

이 때 $RT \ln \gamma_A = \alpha' x_B^2$, $RT \ln \gamma_B = \alpha' x_A^2$ ($\alpha' = L_{AB}$) $\therefore \alpha' x_B^2 x_A + RT x_B \ln \gamma_B = x_A x_B^2 L_{AB} + RT x_B \ln \gamma_B = x_A x_B L_{AB}$

$\Rightarrow x_A L_{AB} (1-x_B) = RT \ln \gamma_B$ 이 식을 정리하면 $\gamma_B = \exp\left(\frac{L_{AB}(1-x_B)^2}{RT}\right)$, $x_B \gamma_B = a_B$ 이므로

$$\therefore a_B = x_B \exp\left(\frac{L_{AB}(1-x_B)^2}{RT}\right), \text{ 또 ①식에서 } L_{AB} = \frac{RT \ln \gamma_B}{(1-x_B)^2}, (\text{ex. } L_{AB} = \frac{RT \ln(0.0320/0.1)}{(1-0.1)^2} = -14.889)$$

iii) subregular model에서

3번 problem에서 구한 것처럼 $RT \ln a_B = RT \ln x_B + (1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1$

$$\therefore a_B = x_B \exp\left(\frac{(1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1}{RT}\right)$$

L_0 와 L_1 을 구해보면 ($x_B = 0.1 \rightarrow a_B = 0.032$ / $x_B = 0.2 \rightarrow a_B = 0.08$)

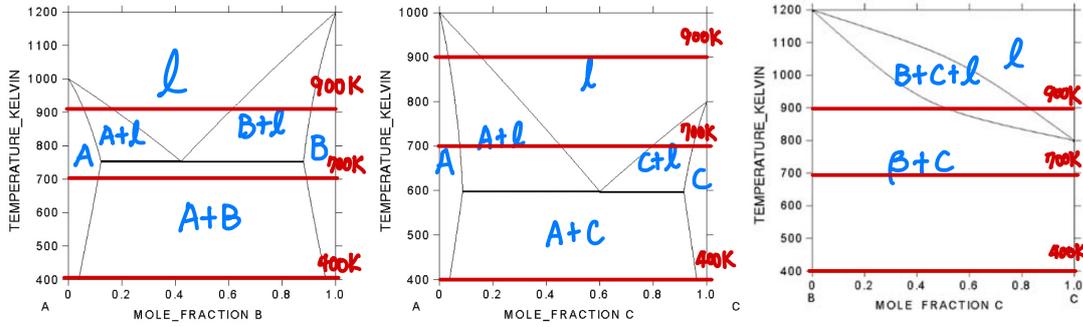
괄호 안의 값을 위의 식에 대입 후 연립방정식을 풀어보면 $L_0 = 15.278$, $L_1 = 661$

각각의 model에서 구한 a_B 식을 이용하여 각 model에서 a_B 값을 나타내면 아래와 같다.

x_B	a_B	ideal(a_B)	regular(a_B)	subregular(a_B)	오차(ideal)	오차(regular)	오차(subregular)
0.10	0.0320	0.10	0.031999836	0.032018454	0.048083261	1.15677E-07	1.30486E-05
0.20	0.0800	0.20	0.081289721	0.080037203	0.084852814	0.00091197	2.63067E-05
0.30	0.1498	0.30	0.150579619	0.146989753	0.106207439	0.000551274	0.001987145
0.40	0.2400	0.40	0.241060283	0.234704326	0.113137085	0.000749733	0.003744607
0.50	0.3510	0.50	0.351753017	0.343136466	0.10535891	0.000532463	0.005560358
0.60	0.4782	0.60	0.479074064	0.469649019	0.086125606	0.000618056	0.006046456
0.70	0.6162	0.70	0.616757526	0.608532962	0.059255548	0.00039423	0.005421414
0.80	0.7559	0.80	0.756228149	0.750978694	0.031183409	0.000232037	0.003479889
0.90	0.8874	0.90	0.887428194	0.885662849	0.008909545	1.99364E-05	0.001228352
1.00	1.0000	1.00	1	1	0	0	0

\therefore 가장 잘 나타내는 model은 regular model이다. (또 excel의 STDEV function 사용)

6. The followings are binary phase diagrams among three elements A, B, C, with melting point of 1000, 1200 and 800K, respectively. Based on binary phase diagrams, sketch isothermal sections of the A-B-C ternary phase diagram at 900, 700 and 400K. (20)



각 영역에서 상태를 표시하면 위와 같다.

900(K), 700(K), 400(K)에서 Ternary phase diagram을 그려보면 아래와 같다.

