

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

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

- a) The normal boiling temperature of NaF

vapor pressure of liquid NaF에서 $P = 1 \text{ atm}$ 일 때의 온도를 구해보면 된다.

$$\ln 1(\text{atm}) = - \frac{31090}{T_{\text{boil}}} - 2.52 \ln T_{\text{boil}} + 34.66 = 0$$

식은 풀면, $T_{\text{boil}} = 2006 \text{ K}$

- b) The temperature and pressure at the triple point

triple point는 vapor pressure of solid 위의 점이며, vapor pressure of liquid 위의 점이다.

triple point의 온도와 압력은 P_T, T_T 라 두자.

$$\ln P_T = - \frac{34450}{T_T} - 2.01 \ln T_T + 33.74$$

$$\ln P_T = - \frac{31090}{T_T} - 2.52 \ln T_T + 34.66$$

$$\therefore, - \frac{34450}{T_T} - 2.01 \ln T_T + 33.74 = - \frac{31090}{T_T} - 2.52 \ln T_T + 34.66$$

$$\frac{3360}{T_T} - 0.51 \ln T_T + 0.92 = 0$$

$$\text{식은 풀면, } T_T = 1239 \text{ K, } P_T = \exp\left(- \frac{34450}{1239} - 2.01 \ln 1239 + 33.74\right) = 2.287 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\therefore T_T = 1239 \text{ K, } P_T = 2.287 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

- c) The molar heat of evaporation of NaF at its normal boiling temperature

normal boiling temperature에서 Clausius - Clapeyron equation을 통해 ΔH_{evap} 를 구한다.

$$\text{Clausius - Clapeyron Equation: } \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{P\Delta H}{RT^2} \rightsquigarrow \frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{eq}} = \frac{\Delta H}{RT^2} \rightsquigarrow \frac{d}{dT} \ln P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ΔH_{evap} 를 구하고 있으므로 vapor pressure of liquid 식을 미분한다.

$$\frac{d}{dT} \left(- \frac{31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66 \right) = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{RT^2}$$

$$\frac{31090}{T^2} - \frac{2.52}{T} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{RT^2}$$

$$\Delta H_{\text{evap}} = R(31090 - 2.52 T)$$

$T_{\text{boil}} = 2006 \text{ K}$ 를 구했으므로 대입하면

$$\Delta H_{\text{evap}}(\text{boiling temperature}) = 8.3145 (31090 - 2.52 \times 2006) = 216.5 \text{ kJ/mol}$$

d) The molar heat of melting of NaF at the triple point

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = \Delta H_{s \rightarrow g} - \Delta H_{l \rightarrow g}$$

즉, $\Delta H_{\text{melting}}$ 을 구하기 위해 고체가 기체로 승화하고 다시 액화하는 경로를 만들어준다.

$$\Delta H_{l \rightarrow g} = R(31090 - 2.52T)$$

the vapor pressure of solid 식을 통해 $\Delta H_{s \rightarrow g}$ 을 구해보자.

$$\frac{d}{dT} \ln P = \frac{34450}{T^2} - \frac{2.01}{T} = \frac{\Delta H_{s \rightarrow g}}{RT^2}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow g} = R(34450 - 2.01T)$$

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

Triple point의 온도 (T_r)는 1239K 임을 (b)에서 구했으므로 대입하면

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = 8.3145 \times (3360 + 0.51 \times 1239) = 33.19 \text{ kJ/mol}$$

e) The difference between the C_p of liquid and solid NaF

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

임의의 온도 T 에서 $s \rightarrow l$ 과정은 melting point T_m 을 거치는 경로를 만든다면,

$$\begin{array}{ccc} \text{solid, } T & & \text{solid, } T \\ \downarrow & & \uparrow \\ \text{solid, } T_m & \longrightarrow & \text{liquid, } T_m \end{array} \quad \begin{aligned} \Delta H_{s \rightarrow l} &= C_{p, \text{solid}} (T_m - T) + \Delta H_{\text{melt}} + C_{p, \text{liquid}} (T - T_m) \\ &= \alpha + (C_{p, \text{liquid}} - C_{p, \text{solid}}) T \end{aligned}$$

즉, T dependent term이 liquid와 solid의 C_p 차이이다.

$$\therefore C_{p, \text{liquid}} - C_{p, \text{solid}} = 0.51R = 0.51 \times 8.3145 = 4.24 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

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.

bulk의 melting 과정 : $\Delta G_{bulk}^{s \rightarrow l} = \Delta H - T\Delta S$

nano particle의 경우, bulk 식에서 추가적인 압력 $P = \frac{2\gamma}{r}$ 가 존재한다.

$dG = VdP - SdT$ 이므로 nano particle의 ΔG 은 아래와 같다.

nano particle의 melting 과정 : $\Delta G_{p.p}^{s \rightarrow l} = \Delta H - T\Delta S + V_m \left(\frac{2\gamma_L}{r} - \frac{2\gamma_S}{r} \right)$

bulk 상태의 melting point는 T_m , nanoparticle의 melting point는 T_m' 로 둔다.

각각의 m.p에서는 $\Delta G = 0$ 이므로

$$\Delta H_m - T_m \Delta S_m = \Delta H_m - T_m' \Delta S_m + V_m \left(\frac{2\gamma_L}{r} - \frac{2\gamma_S}{r} \right) = 0$$

$$(T_m' - T_m) \Delta S_m = V_m \left(\frac{2\gamma_L}{r} - \frac{2\gamma_S}{r} \right)$$

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

양변을 T_m 으로 나누면

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{2}{r} V_m \frac{(T_s - T_\infty)}{T_m \Delta S_m}$$

bulk의 경우에서 $\Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$ 이므로 $\Delta H_m = T_m \Delta S_m$

$$\therefore \frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(T_s - T_\infty)}{\Delta H_m} \frac{2}{r} V_m \quad (\text{증명됨})$$

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

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

- 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.

(a) $\bar{G}_2 = G + (1-x_2) \frac{dG}{dx_2}$ 식을 통해 각각의 partial molar Gibbs energy를 유도하자.

$$\bar{G}_B = G_m + (1-x_B) \frac{dG_m}{dx_B}$$

$x_B = 1 - x_A$ 양은 고려하여 미분해준다.

$$\begin{aligned} \bar{G}_B &= G_m + (1-x_B) \left[{}^o G_B - {}^o G_A + RT \{ \ln x_A - \ln(1-x_B) \} + (1-2x_B)(L_0 + L_1(1-2x_B)) - 2L_1 x_A(1-x_B) \right] \\ &= {}^o G_B + RT \ln x_B + x_A^2 (L_0 + (x_A - x_B)L_1) - 2L_1 x_A^2 x_B \\ &= {}^o G_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B)L_1 \end{aligned}$$

마찬가지로 $\bar{G}_A$ 도 구해주면

$$\bar{G}_A = {}^o G_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2 (4x_A - 1)L_1$$

(b) $\lim_{x_A \rightarrow 0} \bar{G}_A^{xs} = L_0 - L_1 \neq 0 \rightarrow$ Henrian 거동

$\lim_{x_B \rightarrow 0} \bar{G}_B^{xs} = L_0 + L_1 \rightarrow$ Henrian 거동

$\lim_{x_A \rightarrow 1} \bar{G}_A^{xs} = 0 \rightarrow$ Raoultian 거동

$\lim_{x_B \rightarrow 1} \bar{G}_B^{xs} = 0 \rightarrow$ Raoultian 거동

(c) Gibbs - Duhem equation: $\sum_k x_k d\bar{G}_k = 0$

$\therefore x_A d\bar{G}_A + x_B d\bar{G}_B = 0$

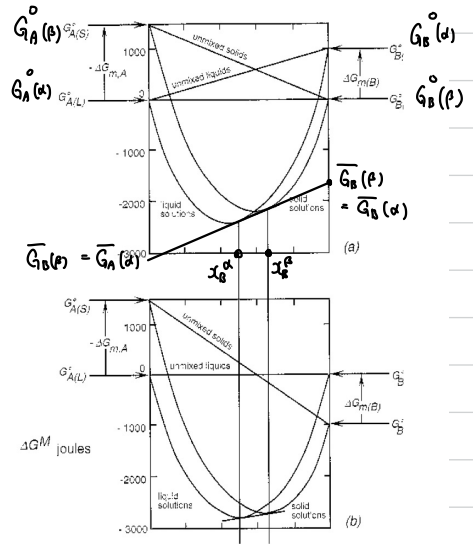
$$\therefore x_A \overline{G_A} + x_B \overline{G_B} = 0$$

$$\overline{G_B} = - \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \frac{d\overline{G_A}}{dx_A} dx_A$$

$$= - \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \left(\frac{RT}{x_A} - 2(1-x_A)L_0 - 2(1-x_A)(4x_A-1)L_1 + 4(1-x_A)^2L_2 \right) dx_A$$

$$= \overline{G_B}^0 + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B)$$

4. A-B 2 원계에서 α, β 두 solution phase 간의 평형 조성은 두 상의 Gibbs energy vs. composition curve에 common tangent line (공통 접선)을 그어, 두 curve와의 접점을 찾음으로써 결정할 수 있다. 그런데, Gibbs energy curve는 그림에서처럼 각 원소의 reference state에 따라 달리 그려질 수 있다. 정규 용액 모델을 사용하여 α, β 두 상 간의 상평형을 나타내는 조건식을 작성하고, 각 원소에 대해 일관된 reference state를 사용하는 한 상평형 조성은 reference state에 관계없이 unique하게 결정된다는 것을 보이시오. (10)



그래프의 식들을 정리해보면,

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

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

Regular solution은 $G_m = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$

α, β 에 각각 대입해주면

$$G_m^\alpha = x_A G_A^0(\alpha) + x_B G_B^0(\alpha) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}^\alpha$$

$$G_m^\beta = x_A G_A^0(\beta) + x_B G_B^0(\beta) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}^\beta$$

이제 각각의 경우에서 slope와 분절편을 비교해보자.

① slope

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_B} \right|_{x_B = x_B^\alpha} = \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_B} \right|_{x_B = x_B^\beta} \text{가 성립해야 한다}$$

$x_A + x_B = 1$ 을 이용해 G_m 식을 x_B 에 대한 값으로만 바꿔준다.

$$G_m^\alpha = (1 - x_B) G_A^0(\alpha) + x_B G_B^0(\alpha) + RT((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B) + (1 - x_B) x_B L_{AB}^\alpha$$

$$G_m^\beta = (1 - x_B) G_A^0(\beta) + x_B G_B^0(\beta) + RT((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B) + (1 - x_B) x_B L_{AB}^\beta$$

$$\left. \frac{\partial G_m}{\partial x_B} \right|_{x_B = x_B^A} = -G_A^0 + G_B^0 + RT(-\ln(1-x_B^A) + \ln x_B^A) + (1-2x_B^A) L_{AB}^A$$

$$\left. \frac{\partial G_m}{\partial x_B} \right|_{x_B = x_B^B} = -G_A^0 + G_B^0 + RT(-\ln(1-x_B^B) + \ln x_B^B) + (1-2x_B^B) L_{AB}^B$$

두 식을 빼보면,

$$(G_A^0(p) - G_A^0(x)) + (G_B^0(p) - G_B^0(x)) + RT \left(\ln \frac{1-x_B^p}{1-x_B^A} + \ln \frac{x_B^A}{x_B^p} \right) + (1-2x_B^A) L_{AB}^A - (1-2x_B^p) L_{AB}^p = 0$$

$$\text{여기서, } G_A^0(p) - G_A^0(x) = -\Delta G_{m,A} \quad (\Delta G_A^{\text{ref} \rightarrow p} - \Delta G_A^{\text{ref} \rightarrow x} = \Delta G_A^{x \rightarrow p} = -\Delta G_{m,A})$$

$$G_B^0(x) - G_B^0(p) = \Delta G_{m,B} \quad (\Delta G_B^{\text{ref} \rightarrow x} - \Delta G_B^{\text{ref} \rightarrow p} = \Delta G_B^{p \rightarrow x} = \Delta G_{m,B})$$

즉, 도출되는 식은

$$-\Delta G_{m,A} + \Delta G_{m,B} + RT \left(\ln \frac{1-x_B^p}{1-x_B^A} + \ln \frac{x_B^A}{x_B^p} \right) + (1-2x_B^A) L_{AB}^A - (1-2x_B^p) L_{AB}^p = 0 \quad \dots \textcircled{a}$$

② 보정편

$$\overline{G}_A^A = \overline{G}_A^p, \quad \overline{G}_B^A = \overline{G}_B^p$$

$$\overline{G}_A^A = G_A^0(x) + RT \ln a_A^A = G_A^0(x) + RT \ln x_A^A + RT \ln \gamma_A^A = G_A^0(x) + RT \ln x_A^A + L_{AB}^A x_A^{A^2}$$

$$\overline{G}_A^p = G_A^0(p) + RT \ln a_A^p = G_A^0(p) + RT \ln x_A^p + L_{AB}^p x_B^{p^2}$$

$$\overline{G}_B^A = G_B^0(x) + RT \ln x_B^A + L_{AB}^A x_A^{A^2}$$

$$\overline{G}_B^p = G_B^0(p) + RT \ln x_B^p + L_{AB}^p x_B^{p^2}$$

$$\overline{G}_A^A = \overline{G}_A^p, \quad \overline{G}_B^A = \overline{G}_B^p \text{ 이므로}$$

$$\overline{G}_A^A = \overline{G}_A^p \Rightarrow \Delta G_{m,A} + RT \ln \left(\frac{x_B^A}{x_B^p} \right) + L_{AB}^A x_B^{A^2} - L_{AB}^p x_B^{p^2} = 0 \quad \dots (b)$$

$$\overline{G}_B^A = \overline{G}_B^p \Rightarrow \Delta G_{m,B} + RT \ln \left(\frac{x_B^A}{x_B^p} \right) + L_{AB}^A x_A^{A^2} - L_{AB}^p x_B^{p^2} = 0 \quad \dots (c)$$

(a) (b) (c) 모두 reference 라는 무관한 값이다. 즉, $\Delta G_{m,A}$, $\Delta G_{m,B}$, L_{AB}^A , L_{AB}^p 모두 constant 이므로

연립하면 reference와 관계 있는 값이 도출된 것이다.

모든 α 값이 -15.00×10^3 에 근접한 constant 이므로 regular solution으로 보는 것이 적절하다.

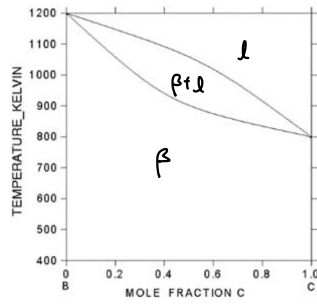
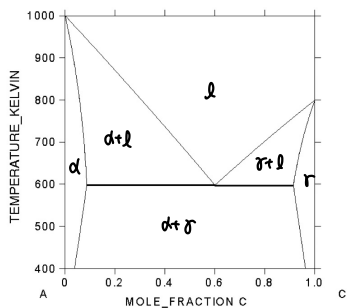
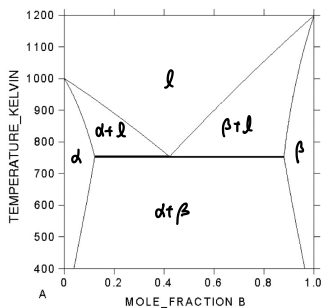
3) subregular solution

$\Delta G^E = \alpha x_A x_B$ 이식 $\alpha = a + b(x_B - x_A)$ 로 적환식은 세운다.

그러나 regular solution에서 이미 α 가 constant로 간 섬김 행이므로

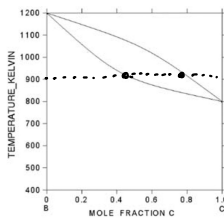
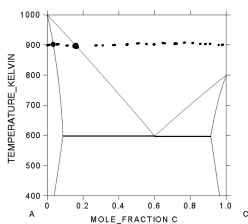
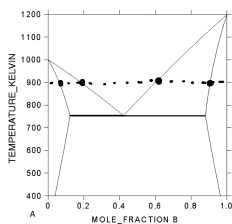
subregular는 진행하지 않는다.

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)

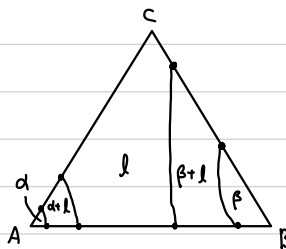
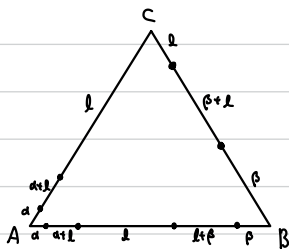


1) 900K

A-B, B-C, A-C 에서 900K에 따른 그어보면

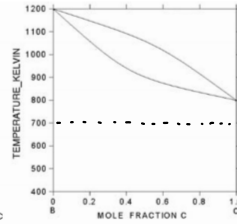
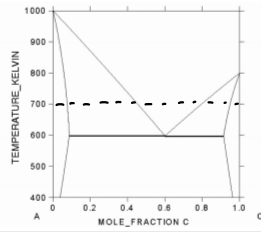
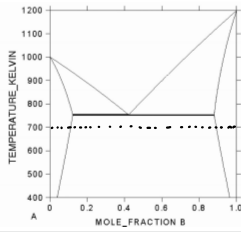


각 교점들은 반영해서 한 삼각형에 그려주면

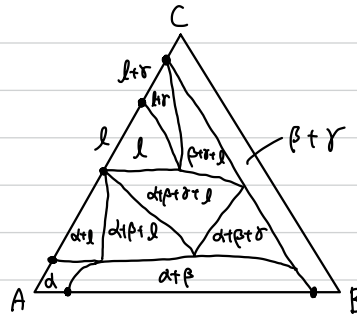
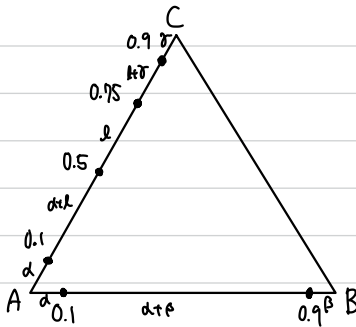


같은 상끼리 충족서
내부를 구하면 이와 같은
ternary phase diagram 이
얻어진다.

2) 700 K



각 교점들은 반영해서 큰 삼각형에 그려주면



인접하는 면에서는
살이 모두 존재하도록
추가하면 다음과 같이 된다.

3) 400 K

