

20220018 임진성 화학공학 과제 3.

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) Normal boiling temperature $\Rightarrow$ 액체가 1atm의 압력에서 끓기 시작하는 온도.

$$\therefore \ln 1 = -\frac{31090}{T_b} - 2.52 \ln T_b + 34.66$$

$$2.52 \ln T_b + \frac{31090}{T_b} = 34.66$$

T_b 를 구해보면

$$T_b = 2006 \text{ K}$$

(b) 3중점에서 고체 NaF와 액체 NaF의 증기압은 같으므로

T_{triple} 에서 $\ln P_{\text{solid}} = \ln P_{\text{liquid}}$ 가 성립한다. 그러므로

$$-\frac{34450}{T_{\text{tr}}} - 2.01 \ln T_{\text{tr}} + 33.74 = -\frac{31090}{T_{\text{tr}}} - 2.52 \ln T_{\text{tr}} + 34.66$$

이를 이용하여 T_{tr} 를 구하면 $T_{\text{tr}} = 1239 \text{ K}$ 이를 다시 대입하면

$$P = \exp\left(-\frac{34450}{1239} - 2.01 \ln 1239 + 33.74\right) = 2.29 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

(c) clausius - clapeyron equation of fH

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{31090}{T^2} - \frac{952}{T} \text{ K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta H = (31090 \times 2.3144) - (952 \times 2.3144)T$$

$$= 258500 - 20.95T$$

$$T_b = 200 \text{ K} \rightarrow \Delta H_{lv} = 216500 \text{ J}$$

(d) $\frac{d \ln P}{dT}$

$$\ln P = - \frac{34450}{T} - 2.01 \ln T + 23.14 \text{ or c.f.H}$$

$$\Delta H_{lv} = 286400 - 16.11T$$

$$S \rightarrow L + L \rightarrow V = S \rightarrow V \text{ or } \Delta H_{sv}$$

$$\Delta H_{S \rightarrow L} = 286400 - 16.11T - 258500 + 20.95T$$

$$= 27900 + 4.84T$$

at triple point, $T_p = 12.29 \text{ K}$

$$\rightarrow 27900 + 4.84 \times 12.29$$

$$= 22150 \text{ J}$$

(e) ΔH_{lv}

$$\Delta H_{lv} = 27900 + 4.84T$$

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \Delta C_p = 4.84 \text{ J/K} > 0$$

$$\Rightarrow C_p^L - C_p^S > 0$$

$$C_p^L > C_p^S$$

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.

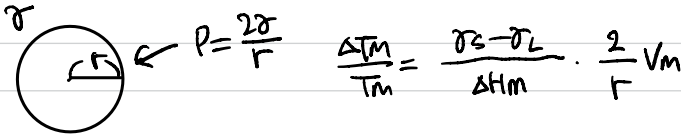
ΔT_m 은 melting point가 낮아진 정도이며, 낮아졌을 때 (+)값을 가짐.

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.



melting point $\rightarrow$ Solid $\Rightarrow$ liquid

$$dG^L = -S^L dT^L + V^L dp^L$$

$$dG^L = dG^S \text{ 이므로}$$

$$dG^S = -S^S dT^S + V^S dp^S$$

$$\therefore -S^L dT^L + V^L dp^L = -S^S dT^S + V^S dp^S$$

$$V^L = V^S = V_m, \text{ 그러므로}$$

$$(S^S - S^L) dT = V_m (dp^S - dp^L)$$

$$\frac{\Delta H}{T} dT = V_m \frac{2(\sigma_s - \sigma_L)}{r}$$

$$\text{정리하면: } \frac{\Delta T_m}{T} = \frac{2(\sigma_s - \sigma_L)}{\Delta H} \cdot \frac{V_m}{r}$$

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

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

- 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 낼 수 보이시오.
- 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

(A) $\bar{G}_A$ (partial molar Gibbs E of A) = $G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A}$ $x_A + x_B = 1$

$$= G_m + (1-x_A) ({}^oG_A - {}^oG_B + RT(\ln x_A - \ln(1-x_A)) + (1-2x_A)(L_0 + L_1(2x_A-1)) + x_A(1-x_A)2L_1)$$

$$= x_A {}^oG_A + (1-x_A) {}^oG_B + RT x_A \ln x_A + RT (1-x_A) \ln (1-x_A) + x_A (1-x_A) (L_0 + (2x_A-1)L_1) + (1-x_A) ({}^oG_A - {}^oG_B + RT(\ln x_A - \ln(1-x_A)) + (1-2x_A)(L_0 + L_1(2x_A-1)) + x_A(1-x_A)2L_1)$$

정리하면

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

이제까지 방정식 partial molar Gibbs E of B 는

$$\bar{G}_B = G_m + (1-x_B) \frac{dG_m}{dx_B} \quad \text{여기서 대칭, 미분가능하면}$$

$$\bar{G}_B = {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 (L_0 + (x_A - x_B)L_1) - 2L_1 x_A^2 x_B$$

(b) Henrian $\pi_E \rightarrow$ dirichlet boundary constant

Poultrian $\pi_E \rightarrow$ rich boundary ideal behavior.

$$\lim_{\gamma_A \rightarrow 0} \overline{G_A}^{XS} = L_0 - L_1 \Rightarrow a_A \neq 1 \quad \text{Henrian } \pi_E \quad \lim_{\gamma_B \rightarrow 0} \overline{G_B}^{XS} = L_0 - L_1 \quad a_A \neq 1 \quad \text{Henrian } \pi_E$$

$$\lim_{\gamma_A \rightarrow 1} \overline{G_A}^{XS} = 0 \Rightarrow a_A = 1 \quad \text{Poultrian } \pi_E \quad \lim_{\gamma_B \rightarrow 1} \overline{G_B}^{XS} = 0 \quad a_A = 1 \quad \text{Poultrian } \pi_E$$

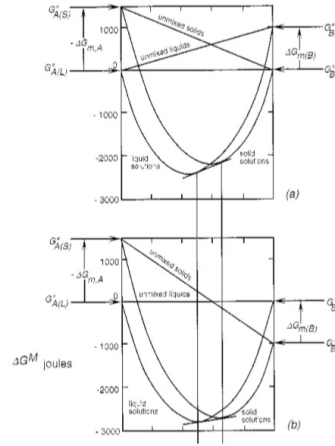
(c) Gibbs-Duhem equation 2 이용하기

$$\gamma_A \overline{G_A} + \gamma_B \overline{G_B} = G_m$$

$$\therefore \overline{G_B} = G_m - \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \overline{G_A} \quad \leftarrow \text{excess part.}$$

$$= {}^0G_B + RT \ln \gamma_B + \gamma_A^2 \{ L_0 + (\gamma_A - \gamma_B) L_1 \} - 2L_1 \gamma_A^2 \gamma_B.$$

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)



$$\bar{G}_A(l) = \bar{G}_A(s), \bar{G}_B(l) = \bar{G}_B(s)$$

by regular solution model

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

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

$$\frac{dG_M(x)}{dx_A} = \frac{dG_M(\beta)}{dx_B}, \quad x_A + x_B = 1 \text{ 이므로 } dx_B = -dx_A$$

$$\frac{dG_M(x)}{dx_A} = G_A^0(x) - G_B^0(x) + RT(\ln x_A - \ln(1-x_A)) + (1-2x_A)L_{AB}(x)$$

$$\frac{dG_M(\beta)}{dx_B} = G_A^0(\beta) - G_B^0(\beta) + RT(\ln x_A - \ln(1-x_A)) + (1-2x_A)L_{AB}(\beta)$$

} 두 식을 빼면

$$\underbrace{(G_A^0(x) - G_A^0(\beta)) - (G_B^0(x) - G_B^0(\beta))}_{\Delta G_{AB}} + RT \left(\ln \frac{x_A(\beta)}{1-x_A(\beta)} + \ln \frac{x_A(x)}{1-x_A(\beta)} \right) + (1-2x_A(x))L_{AB}(x) - (1-2x_A(\beta))L_{AB}(\beta) = 0$$

ref. state 다 같으면 cancel X → ref. state 상관 X.

5. 1273 K, A-B 2 원계 한 고용상에서 성분 B의
 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 B의 activity와 molar Gibbs
 energy of mixing을 analytic한 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

ideal

$$a = \frac{f_i}{f_i^0}$$

$\rightarrow a_B = a_B \rightarrow$ data가 idealX.

regular

$$G_m = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

$$x_A x_B \Delta G = RT (x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

$$RT \ln a_A = x x_B^2, \quad RT \ln a_B = x x_A^2.$$

이 둘이 같으면 $x_B = \exp\left(\frac{L_{AB}(1-x_B)^2}{RT}\right)$, $a_B = x_B x_B$.

x_B	$\frac{a_B}{d_B}$	regular	x_B	α
0.10	0.0320	0.032	0.32	-14888
0.20	0.0800	0.081	0.4	-15153
0.30	0.1498	0.151	0.49	-15200
0.40	0.2400	0.241	0.6	-15098
0.50	0.3510	0.351	0.7	-14919
0.60	0.4782	0.479	0.8	-15009
0.70	0.6162	0.616	0.88	-14994
0.80	0.7559	0.756	0.95	-15003
0.90	0.8874	0.887	0.97	-14921
1.00	1.0000	1	1	

α
 거의 0
 $\therefore$ regular가 적당

sub-regular

→ Limit 연산자 L → $L = \alpha$ 인 α 도 바깥으로 적혀져 있다.

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)

