

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

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74 \quad \text{--- ①}$$

and the vapor pressure of liquid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66 \quad \text{--- ②}$$

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) $P=1$ 일 때, 액상과 기상이 평형에 있는 온도로 ②식에 $P=1$ 대입하면

$$0 = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66 \Leftrightarrow T = 2006 \text{ K}$$

b) ①과 ②가 만나는 지점으로

$$\text{①, ② 연결하면, } \frac{-34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74 = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66$$

$$T = 1239 \text{ K} \quad P = 2.29 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$c) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad \frac{dP}{dT} = P \left(\frac{31090}{T^2} - \frac{2.52}{T} \right)$$

$\Delta V = \Delta V_{기상}$

$$\Delta H_{\text{evap}} = \frac{RT^2}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = R(31090 - 2.52T) = (258500 - 20.95T) \text{ J}$$

평상 끓는점일 때 $\Delta H_{\text{evap}} = 258500 - 20.95(2006) = 216500 \text{ J}$

d) TP 에서

$$\Delta H_{\text{sm}} = \frac{RT^2}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = R(34450 - 2.01T) = (286400 - 16.71T) \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{ev}} = (258500 - 20.95T) \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{sm}} = \Delta H_{\text{sm}} - \Delta H_{\text{ev}} = 27900 + 4.24T$$

$$= 27900 + 4.24(1239) = 33150 \text{ J}$$

e)

$$\Delta H_{\text{sm}} = 27900 + 4.24T$$

$$C_p^L - C_p^S = \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = 4.24 \text{ J/K}$$

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

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

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

$$a) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_A} \right) = {}^oG_A - {}^oG_B + RT \ln \frac{x_A}{1-x_A} + L_0 + (2x_A-1)L_1 - 2x_A L_0 - 2x_A(2x_A-1)L_1 + 2x_A(1-x_B)L_1$$

$$\begin{aligned} a) \quad \overline{G_B} &= G_m - x_A \frac{\partial G_m}{\partial x_A} = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B (L_0 + (x_A - x_B)L_1) \\ &\quad - x_A \left({}^oG_A - {}^oG_B + RT \ln \frac{x_A}{1-x_A} + L_0 + (2x_A-1)L_1 - 2x_A L_0 - 2x_A(2x_A-1)L_1 + 2x_A(1-x_B)L_1 \right) \\ &= {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A x_B (L_0 + (x_A - x_B)L_1) - x_A (L_0 + (2x_A-1)L_1 - 2x_A L_0 - 2x_A(2x_A-1)L_1 + 2x_A(1-x_B)L_1) \\ &= {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 (L_0 + (x_A - x_B)L_1) - 2L_1 x_A^2 x_B \end{aligned}$$

$$G_m = x_A \overline{G_A} + x_B \overline{G_B} \quad \text{에서}$$

$$x_A \overline{G_A} = G_m - x_B \overline{G_B} = x_A {}^oG_A + x_A RT \ln x_A + x_A x_B^2 L_0 + x_A x_B^2 (x_A - x_B)L_1 + 2L_1 x_A^2 x_B^2$$

$$\therefore \overline{G_A} = {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 (L_0 + (x_A - x_B)L_1) + 2L_1 x_A x_B^2$$

b) $\lim_{x_A \rightarrow 0} \overline{G_A}^{XS} = L_0 - L_1$ 에서 a_A 가 1이 아닌 상용도로 henrian 거동을 한다.

$\lim_{x_A \rightarrow 1} \overline{G_A}^{XS} = 1$ $\therefore a_A = 1$ 이므로 raoultian 거동을 한다.

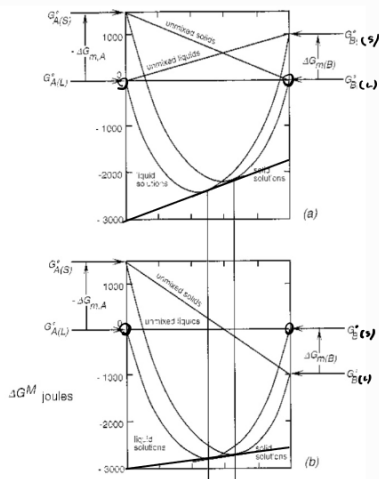
$\lim_{x_B \rightarrow 0} \overline{G_B}^{XS} = L_0 + L_1$ 에서 a_B 가 1이 아닌 상용도로 henrian 거동을 한다.

$\lim_{x_B \rightarrow 1} \overline{G_B}^{XS} = 1$ 이므로 $a_B = 1$ 에서 raoultian 거동을 한다.

c) Gibbs-Duhem eq 에서 $x_A d\overline{G_A} + x_B d\overline{G_B} = 0 \Rightarrow d\overline{G_B} = -\frac{x_A}{x_B} d\overline{G_A}$

$$\begin{aligned} \overline{G_B} &= \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \cdot \frac{d\overline{G_A}}{dx_A} dx_A \\ &= - \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \left(\frac{RT}{x_A} - 2(1-x_A)L_0 - 2(1-x_A)(4x_A-1)L_1 + 4(1-x_A)^2 L_1 \right) dx_A \\ &= {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B) \end{aligned}$$

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)



a) $\text{ref A} \equiv \text{L}, \text{ref B} \equiv \text{L}$, b) $\text{ref A} \equiv \text{L}, \text{ref B} \equiv \text{S}$

$$\Delta G_{m, \alpha} = G_{\alpha}^{\circ}(\text{L}) - G_{\alpha}^{\circ}(\text{S})$$

$$\Delta G_{m, \beta} = G_{\beta}^{\circ}(\text{L}) - G_{\beta}^{\circ}(\text{S})$$

regular solution model

$$G_{m, \alpha} = x_A^{\circ} G_A(\alpha) + x_B^{\circ} G_B(\alpha) + RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] + x_A x_B L_{AB}(\alpha)$$

$$G_{m, \beta} = x_A^{\circ} G_A(\beta) + x_B^{\circ} G_B(\beta) + RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] + x_A x_B L_{AB}(\beta)$$

$$\left. \frac{\partial G_{m, \alpha}}{\partial x_B} \right|_{x_B=x_B(\alpha)} = \left. \frac{\partial G_{m, \beta}}{\partial x_B} \right|_{x_B=x_B(\beta)}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial G_{m, \alpha}}{\partial x_B} \right|_{x_B=x_B(\alpha)} &= G_B^{\circ}(\alpha) - G_B^{\circ}(\alpha) + RT [-\ln(1-x_B(\alpha)) + x_A x_B(\alpha)] + (1-2x_B(\alpha)) L_{AB}(\alpha) \\ &= G_A^{\circ}(\beta) - G_B^{\circ}(\beta) + RT [-\ln(1-x_B(\beta)) + x_A x_B(\beta)] + (1-2x_B(\beta)) L_{AB}(\beta) = \left. \frac{\partial G_{m, \beta}}{\partial x_B} \right|_{x_B=x_B(\beta)} \end{aligned}$$

$$\Delta G_B^{\circ} \text{ref } \beta - \Delta G_B^{\circ} \text{ref } \alpha = -\Delta G_{m, \alpha}$$

$$\Delta G_B^{\circ} \text{ref } \beta - \Delta G_B^{\circ} \text{ref } \alpha = \Delta G_{m, \beta} \quad \text{if } \Delta G_{m, \alpha} = \Delta G_{m, \beta}$$

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

$\therefore$ reference state is not required unique phase equilibrium.

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

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

$$a_i = x_i \gamma_i$$

i) ideal 인데

ideal 에서 $\gamma_i = 1$ 이고 $a_i = x_i$ 이어야 한다

또한 $a_B \neq x_B$ 이므로 ideal model 은 설명하기 어렵다.

ii) regular solution

$$G_m = x_A^\circ G_A + x_B^\circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \alpha_{AB} = x_A^\circ G_A + x_B^\circ G_B + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

$$\Rightarrow x_A \ln a_A + x_B \ln a_B = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \frac{x_A x_B \alpha_{AB}}{RT}$$

$$\Rightarrow x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B = \frac{x_A x_B \alpha_{AB}}{RT}$$

$$RT \ln \gamma_B = \alpha_{AB} x_B^2 \text{ 이므로}$$

$$RT x_B \ln \gamma_B + \alpha_{AB} x_B^2 x_A = x_A x_B \alpha_{AB}$$

$$\therefore \alpha_{AB} = \frac{RT \ln \gamma_B}{(1-x_B)^2} = \frac{RT \ln \left(\frac{a_B}{x_B} \right)}{(1-x_B)^2}$$

이로 이용해 표의 각 $x_B, a_B \rightarrow$ 따른 α_{AB} 를 구하면

x_B	a_B	α_{AB}
0.10	0.0320	-1.5×10^4
0.20	0.0800	-1.5×10^4
0.30	0.1498	-1.5×10^4
0.40	0.2400	-1.5×10^4
0.50	0.3510	-1.5×10^4
0.60	0.4782	-1.5×10^4
0.70	0.6162	-1.5×10^4
0.80	0.7559	-1.5×10^4
0.90	0.8874	-1.5×10^4
1.00	1.0000	-1.5×10^4

α_{AB} 는 -1.5×10^4 으로부터 값은 거의 모든

regular solution model 을 만족한다

iii) subregular model 을 경우

$$\alpha = a + b x_B + c x_B^2 + \dots \text{로 나타낼 수 있는데}$$

ii) 에서 α 가 상수값으로 $b, c, \dots = 0$ 이라 할 수 있으며

iii) 가 더 적합한 모델이다.

이때 각각의 모형은 $G_m = x_A G_A^* + x_B G_B^* + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \alpha_{AB}$ ($\alpha_{AB} = -1.5 \times 10^4$)

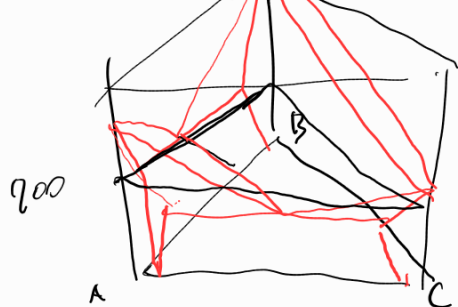
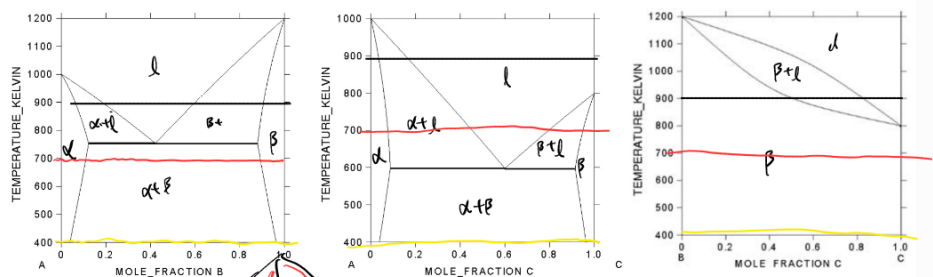
이때 $RT \ln \gamma_B = \alpha_{AB} x_A^2$ 에서 $\gamma_B = e^{\frac{\alpha_{AB} x_A^2}{RT}}$, $\gamma_B = e^{\frac{\alpha_{AB} (1-x_B)^2}{RT}}$ 에서 $a_B = x_B \gamma_B = x_B e^{\frac{\alpha_{AB} (1-x_B)^2}{RT}}$

이를 통해 이론적 a_B 를 구하면,

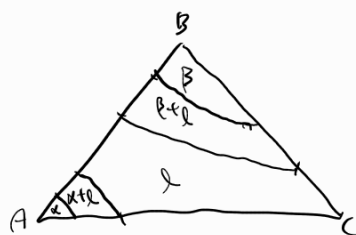
x_B	a_B	a_B (이론적)	오차율(%)
0.10	0.0320	0.0317	0.996
0.20	0.0800	0.0807	0.864
0.30	0.1498	0.1498	0
0.40	0.2400	0.2401	0.0416
0.50	0.3510	0.3508	0.0570
0.60	0.4782	0.4783	0.0209
0.70	0.6162	0.6162	0
0.80	0.7559	0.7559	0
0.90	0.8874	0.8873	0.0113
1.00	1.0000	1.0000	0

대부분은 오차를 가졌으나 regular solution model 이 매우 근사한 모형이라고 할 수 있다

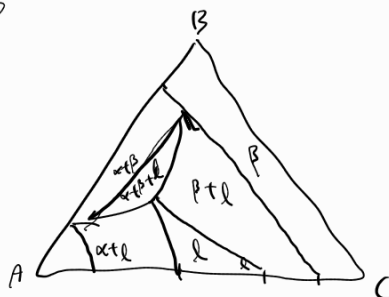
6. The followings are binary phase diagrams among three elements A, B, C, with melting point of 1000, 1200 and 800K, respectively. Based on binary phase diagrams, sketch isothermal sections of the A-B-C ternary phase diagram at 900, 700 and 400K. (20)



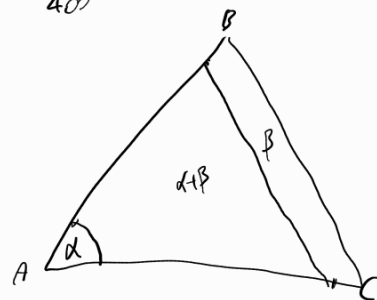
900



700



400



900

