

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) 액체의 증기압력이 1기압이 되는 지점에서 T 가 normal boiling temperature 이므로,

$$\ln 1 = -\frac{34450}{T_b} - 2.01 \ln T_b + 33.74 \Rightarrow T_b = 2006 \text{ K}$$

b) 상중립에서의 T 는 solid와 liquid의 증기압력이 같아지는 T 이므로...

$$-\frac{34450}{T_t} - 2.01 \ln T_t + 33.74 = -\frac{31090}{T_t} - 2.52 \ln T_t + 34.66 \Rightarrow T_t = 1239 \text{ K}$$

이때의 pressure는... $P_t = \exp\left(-\frac{34450}{T_t} - 2.01 \ln T_t + 33.74\right) \Rightarrow P_t = 2.29 \times 10^{-4} \text{ atm}$

c) T_b 에서의 molar heat of evaporation 구함...

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

$$\Delta H_{l \rightarrow v} = R(31090 - 2.52 T_b) = 8.314 \times (31090 - 2.52 \cdot 2006) = 216,500 \text{ J}$$

d) T_t 에서 the molar heat of melting을 구하면...

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = \Delta H_{s \rightarrow v} - \Delta H_{l \rightarrow v} \text{ 이다. 따라서 } \Delta H_{s \rightarrow v} = R(34450 - 2.01 T_t) \text{ 이므로 } \Delta H_{s \rightarrow l} = R(34450 - 31090 - (2.01 - 2.52) T_t)$$

$$= 8.314(3360 + 0.51 T_t) \Rightarrow \Delta H_{s \rightarrow l} = 8.314(3360 + 0.51 \times 1239) = 33190 \text{ J 이다.}$$

e) the difference between C_p of liquid and solid는...

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = R(3360 + 0.51 T) \text{ 이므로 } \Delta C_p = \frac{d \Delta H}{dT} = 0.51 R = 4.24 \text{ J/K 이다. } (C_p^l - C_p^s > 0)$$

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 과 ΔS_m 은 melting point 근처에서 constant라고 가정하며,

Solid와 liquid의 molar volume은 V_m 으로 동일하다고 가정함.

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT \text{로 유도된다.}$$

$$dG_m = V_m dP - S_m dT \quad \text{q2} \quad G_m = V_m P - S \Delta T_m \Rightarrow G_m = V_m \frac{2\gamma}{r} - S \Delta T_m \quad \text{q4.}$$

$$\Delta G_m = (V_m \frac{2\gamma_s}{r} - S_s \Delta T_m) - (V_m \frac{2\gamma_l}{r} - S_l \Delta T_m) = \frac{2V_m}{r} (\gamma_s - \gamma_l) - \Delta S_m \Delta T_m \Rightarrow \Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m \text{으로 유도된다.}$$

$$\Delta G_m = 0 \text{ (melting point에서 solid} \rightarrow \text{liquid의 } \Delta G = 0 \text{이다.)} \Rightarrow \Delta T_m = \frac{2V_m(\gamma_s - \gamma_l)}{r \Delta S_m} \quad \text{q2} \quad T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad \text{q20}$$

$$\therefore \frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(\gamma_s - \gamma_l)}{\Delta H_m} \cdot \frac{2V_m}{r} \text{이다.}$$

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

$$\alpha) \text{ 이를 유도하기 위해 } \overline{G}_A = G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A} \text{ 식을 이용할 것이다. 그러면 } \overline{G}_A = G_m + (1-x_A) \left\{ {}^oG_A - {}^oG_B + RT \right.$$

$$\left. [\ln x_A - \ln(1-x_A)] + (1-2x_A)[L_0 + L_1(2x_A-1)] + x_A(1-x_A)2L_1 \right\} = {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2(4x_A-1)L_1 \text{이다.}$$

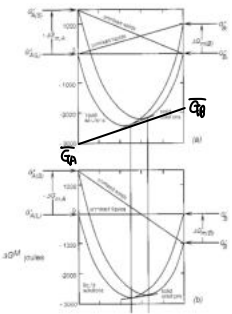
$$\text{또한 } \overline{G}_B = G_m + (1-x_B) \frac{dG_m}{dx_B} = {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2(1-4x_B)L_1$$

b) 라울의 법칙은 $p_A = x_A p_A^\circ$, $p_B = x_B p_B^\circ$ 이고 헨리의 법칙은 $p_A = k_A x_A p_A^\circ$, $p_B = k_B x_B p_B^\circ$ 이고 $k_A = \frac{p_A}{x_A p_A^\circ}$, $k_B = \frac{p_B}{x_B p_B^\circ}$ 이다. 여기서 γ 는 evaporation의 속도이다. 그래서 $k_i > 1$ 인 경우와 $k_i < 1$ 인 경우의 graph를 살펴보면... A-B간의 결합이 A-A, B-B보다 약하면 고유 증발 속도 r_2 보다 r_2' 이 낮은 값을 가져 증기압 곡선이 아래로 볼록하다. 또한 A-B결합이 A-A, B-B보다 불안정하면 고유 증발 속도 r_2 보다 r_2' 이 더 큰 값을 가져 증기압 곡선이 위로 볼록하다. 그러므로 dilute한 영역에서는 Henrian 거동, rich한 영역에서는 Raoultian 거동을 보이는 main reason은 x_A 가 0에 가까울 때, 표면의 A원자 주위를 B원자들이 둘러싸므로 $k_A < 1$ 에서는 A가 덜 안정 \rightarrow 증점 증가이고 $k_A < 1$ 에서는 더 안정해서 증기압이 내려가며 Henrian 거동을 보인다. 하지만 x_A 가 1에 가까울수록 표면 A원자를 둘러싸는 원자 또한 대부분 A이므로 k_A 가 1에 가까워지는 Raoultian 거동을 보이게 된다.

$\therefore \bar{G}_A^{xs} = RT \ln \alpha_A$, $\bar{G}_B^{xs} = RT \ln \alpha_B$ 이므로 $\lim_{x_A \rightarrow 0} \bar{G}_A^{xs} = L_0 - L_1 (\alpha_A \neq 1) \Rightarrow$ Henrian 거동, $\lim_{x_A \rightarrow 1} \bar{G}_A^{xs} = 0 (\alpha_A = 1) \Rightarrow$ Raoultian 거동, $\lim_{x_B \rightarrow 0} \bar{G}_B^{xs} = L_0 + L_1 (\alpha_B \neq 1) \Rightarrow$ Henrian 거동, $\lim_{x_B \rightarrow 1} \bar{G}_B^{xs} = 0 (\alpha_B = 1) \Rightarrow$ Raoultian 거동.

c) Gibbs-Helmholtz Equation이 $\sum_{k=1}^n x_k d\bar{Q}_k = 0$ 이고 \bar{Q} 는 partial molar quantity이다.
 $\therefore x_A d\bar{Q}_A + x_B d\bar{Q}_B = 0 \Rightarrow d\bar{Q}_B = -\frac{x_A}{x_B} d\bar{Q}_A \Rightarrow \bar{Q}_B = \int_{x_B=0}^{x_B} -\frac{x_A}{x_B} d\bar{Q}_A = -\int_{x_B=0}^{x_B} \frac{x_A}{x_B} \frac{d\bar{Q}_A}{dx_A} dx_A$ 이므로...
 \bar{Q} 를 \bar{G} 로 바꿔주면... $\bar{G}_B = -\int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \frac{d\bar{G}_A}{dx_A} dx_A = -\int_{x_A=0}^{x_A} \frac{x_A}{x_B} \left(\frac{RT}{x_A} - 2(1-x_A)L_0 - 2(1-x_A)(4x_A-1)L_1 + 4(1-x_A)^2 L_2 \right) dx_A$
 $\bar{G}_B = {}^\circ G_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B)$ 로 유도할 수 있다. (${}^\circ G_B$ 는 적분상수...)

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)



$\Delta G_{m,A} = G_A^\circ(L) - G_A^\circ(S)$ 이고 $\Delta G_{m,B} = G_B^\circ(L) - G_B^\circ(S)$ 이다.

Regular solution model에... $G_m(\alpha) = x_A^\circ G_A(\alpha) + x_B^\circ G_B(\alpha) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}(\alpha)$ 와 $G_m(\beta) = x_A^\circ G_A(\beta) + x_B^\circ G_B(\beta) +$

$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}(\beta)$ 이다. 평형 상태에서는 기체가 같으므로...

$\frac{\partial G_m(\alpha)}{\partial x_A} \Big|_{x_B=x_B(\alpha)} = \frac{\partial G_m(\beta)}{\partial x_B} \Big|_{x_B=x_B(\beta)}$ 이므로 $G_m(\alpha)$ 와 $G_m(\beta)$ 에 $x_A + x_B = 1$ 을 활용하면...

$$\frac{\partial G_m(\alpha)}{\partial x_A} \Big|_{x_B=x_B(\alpha)} = G_A^\circ(\alpha) - G_B^\circ(\alpha) + RT(-\ln(1-x_A(\alpha)) + \ln x_A(\alpha)) + (1-2x_A(\alpha))L_{AB}(\alpha) = G_A^\circ(\beta) - G_B^\circ(\beta) + RT(-\ln(1-x_A(\beta)) + \ln x_A(\beta)) + (1-2x_A(\beta))L_{AB}(\beta)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \beta} - \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \alpha} &= \Delta^\circ G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = G_A^\circ(\beta) - G_A^\circ(\alpha) = -\Delta G_{m,A} \\ \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \alpha} - \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \beta} &= \Delta^\circ G_B^{\beta \rightarrow \alpha} = G_B^\circ(\alpha) - G_B^\circ(\beta) = \Delta G_{m,B} \end{aligned} \quad \text{상수이다.}$$

$$\therefore -\Delta G_{m,A} + \Delta G_{m,B} + RT(\ln \frac{1-x_A(\beta)}{1-x_A(\alpha)} + \ln \frac{x_A(\alpha)}{x_A(\beta)}) + (1-2x_A(\alpha))L_{AB}(\alpha) - (1-2x_A(\beta))L_{AB}(\beta) = 0 \text{ 의 식에서}$$

reference 표현 값이 없으므로 unique한 값을 가진다.

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

1) 먼저 $\alpha_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$ 이므로, ideal solution에서 $\alpha_i = x_i$ 이므로 $x_B \neq \alpha_B$ 이므로 ideal model에 아니다.

2) 그리고 $G_m = x_A^\circ G_A + x_B^\circ G_B + RT(x_A \ln \alpha_A + x_B \ln \alpha_B)$ 이고 regular model에서 이는 $G_m = x_A^\circ G_A + x_B^\circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$ 이므로, $x_A x_B L_{AB} = RT(x_A \ln \alpha_A + x_B \ln \alpha_B) - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

또한 $RT \ln \alpha_A = L_{AB} x_B^2$, $RT \ln \alpha_B = L_{AB} x_A^2$ 이므로 $L_{AB} x_B^2 x_A + RT x_B \ln \alpha_B = x_A x_B^2 L_{AB} + RT x_B \ln \alpha_B = x_A x_B L_{AB}$

$x_A \ln x_B (1-x_B) = RT \ln r_B$ 식을 정리하면... $r_B = \exp\left(\frac{L_{AB}(1-x_B)^2}{RT}\right)$, $x_B r_B = \alpha_B$ 이므로

$\alpha_B = x_B \exp\left(\frac{L_{AB}(1-x_B)^2}{RT}\right)$ 이다. 그리고 $L_{AB} = \frac{RT \ln r_B}{(1-x_B)^2}$ ($x_B = 0.1 \Rightarrow L_{AB} = -14.9$)

3) Subregular model에서는 3번에서 구한 $RT \ln \alpha_B = RT \ln x_B + (1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1$ 을 정리하면...

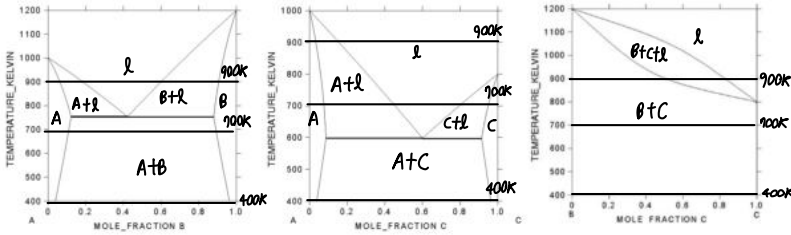
$\alpha_B = x_B \exp\left(\frac{(1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1}{RT}\right)$ 이다. $x_B = 0.1$ 이면 $\alpha_B = 0.032$ 이고, $x_B = 0.2$ 이면 $\alpha_B = 0.08$ 이므로 $L_0 = 15.28$, $L_1 = 661$ 로 계산

된다. 각각의 model 의 α_B 식으로 값을 계산하면...

x_B	ideal α_B	regular α_B	Subregular α_B
0.1	0.032	0.032	0.032
0.2	0.08	0.08	0.08
0.3	0.1498	0.15	0.146
0.4	0.24	0.24	0.23
0.5	0.351	0.35	0.34
⋮	⋮	⋮	⋮

∴ regular model 이 가장 잘 나타낸다.

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)



온도 및 상태를 위와 같이 표시할 수 있다. (lever rule을 사용하여 표시...)

각 온도에서의 Ternary phase diagram은...

