

PHYSICAL CHEMISTRY

EXAM III (6/15/2016)
Closed Book 100분, 141점

Dept. Chem. & Biol. Eng., Korea Univ.

Prof. D. J. Ahn

1(30). 일정 압력(1 atm)하에서 각각 1 mol의 분자 A, B의 온도가 298K로부터 473K로 올라갈 때, ΔH_A^θ , ΔH_B^θ , ΔS_A^θ , ΔS_B^θ 의 값을 계산하시오. 또한 473K에서 $A \rightarrow 2B$ 의 반응이 일어날 때 $\Delta_r H^\theta$, $\Delta_r S^\theta$ 를 계산하시오. (298K에서 standard enthalpy of formation는 $\Delta_f H_A^\theta = 294.1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta_f H_B^\theta = 0$ 이고 standard molar entropy는 $S_A^\theta = 239.97 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S_B^\theta = 116.135 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

[표1. Standard enthalpies of fusion and vaporization at the transition temperature]

	T_f/K	$\Delta_{fus}H^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$	T_b/K	$\Delta_{vap}H^\theta / (\text{kJmol}^{-1})$
A	195.4	5.652	239.7	23.35
B	386.8	15.52	458.4	41.80

[표2. Temperature variation of molar heat capacities, $C_{p,m}/(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$]

	a	$b/(10^{-3}\text{K}^{-1})$	$c/(10^5\text{K}^2)$
A(g)	29.75	25.1	-1.55
B(g)	37.40	0.59	-0.71
A(l)	79.5	0	0
B(l)	80.33	0	0
A(s)	20.67	12.38	0
B(s)	40.12	49.79	0

2(20). 1 mol의 단원자분자 perfect gas가 closed system에서 그림 1과 같이 reversible isothermal process (1→2), isochoric process (2→3), reversible adiabatic process (3→4), 그리고 isobaric process (4→1)의 공정으로 구성되어 있다. (A)단계에서 부피가 두 배로 증가하였고, (B)단계에서 온도가 400K(T_3)로 증가하였다. 각 공정단계 (A), (B), (C), (D) 및 전체 Cycle에 대해 q, w, ΔU , ΔH , ΔS 의 값을 계산하시오. (기체의 초기 상태는 1.00 atm, 22.44 dm³이다.)

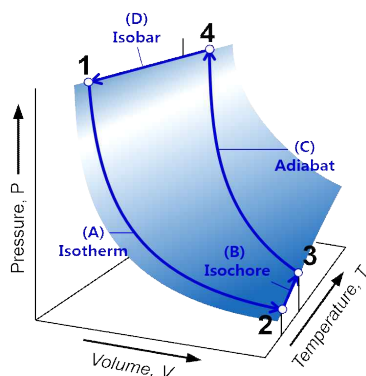


그림 1

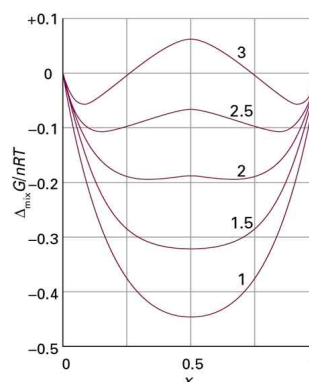


그림 2

3(41). 액상 혼합물 A와 B의 activity coefficients는 Margules equation을 만족한다: $\ln \gamma_A = \beta x_B^2$ and $\ln \gamma_B = \beta x_A^2$, where $\beta = w/RT$.

(a:7) Gibbs's free energy of mixing($\Delta_{mix}G$)에 대한 관계식을 구하시오.

(b:10) (a)의 관계식을 이용하여 상분리가 일어나는 경계의 β 값을 구하고 β 의 값에 따른 A, B의 혼합거동에 대해 설명하시오. (그림 2 참조)

(c:7) $x_A \rightarrow 0$ 일 때, Henry constant를 구하고 이를 이용하여 β 값의 변화가 partial pressure curve와 Henry constant에 미치는 영향에 대해 설명하시오.

(d:10) 조성에 따른 Excess properties(G^E , S^E , and H^E)를 구하고 도시하시오. 이 때, 액체 혼합물이 Regular solution인지 판단하시오. (* G^E/nRT , S^E/nR , H^E/nRT vs x_A 로 도시)

(e:7) 이 혼합물을 활용하여, 더울 때 사용하는 신제품 ‘아~ 시원해’(가칭)를 발명하려고 한다. 그 방안을 고안하시오.

4(20). Raoult's Law을 따르는 이성분계 혼합물에 대한 Pxy VLE 상평형도가 그림 3에 주어졌다. 순수한 경우의 증기압이 37.38 kPa, 47.12 kPa이다.

(a:10) Bubble-point line과 dew-point line을 묘사하는 관계식을 각각 유도하시오.

(b:10) Pxy 상평형도에 대응하는 Txy 상평형도를 개념적으로 도시하고, Txy 상평형도를 이용하여 $T = T_B^*$ (순수한 B의 끓는점)에서 $x_B = 0.1$ 인 액체 혼합물을 $x_B = 0.9$ 로 순도를 높이는 공정을 제시하고 VLE 이론단수를 구하시오.

5(30). 다음은 압력 1 bar에서 물질 A와 B로 구성된 이성분계의 Txy 상평형도 사례들이다.

(a:6) 그림 4와 그림 5에서 혼합물 a_1 이 $T_1 \rightarrow T_3 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ 로 온도가 단계적으로 변화할 때, 각 단계에서 존재가능한 모든 상들의 조성을 구하시오.

(b:6) 6 mol의 A와 4 mol의 B의 혼합물이 그림 4의 상평형도를 따른다고 한다. 온도가 T_1 일 때, 두 상의 몰수와 조성을 구하시오. 단일 액체상을 얻기 위해서 온도를 어떻게 조절해야 할지 서술하시오.

(c:10) (b)의 혼합물을 최초 온도 T_1 에서 최종 T_3 로 승온한다. 이 공정에서 상변화 단계들을 묘사하고(DOF 포함), 각 단계에 존재하는 모든 상의 몰수와 조성을 표기하시오.

(d:4) 그림 5에서 $e_1 \rightarrow e_2 \rightarrow e_3$ 로 온도를 순차적으로 낮추었을 경우 각 지점에서 DOF를 구하고 조성의 변화를 예측하시오.

(e:4) 그림 5에서 액체혼합물 a_1 을 온도를 제어하여 A가 97% 이상인 액체를 추출하기 위한 방법론을 제안하시오.

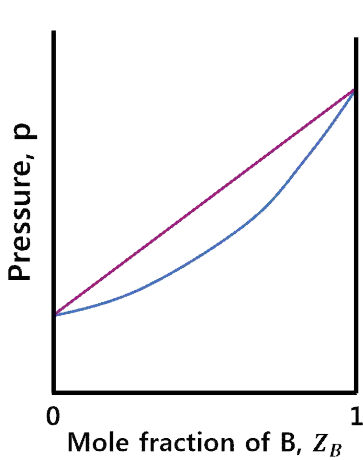


그림 3 (T: 일정)

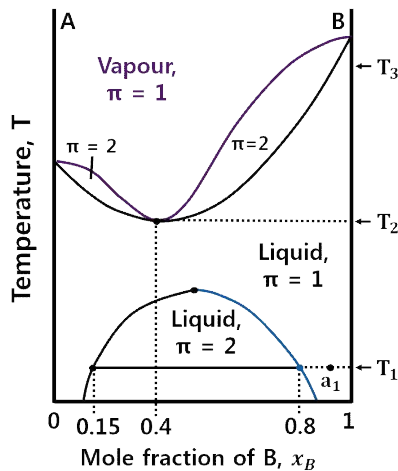


그림 4 (P: 일정)

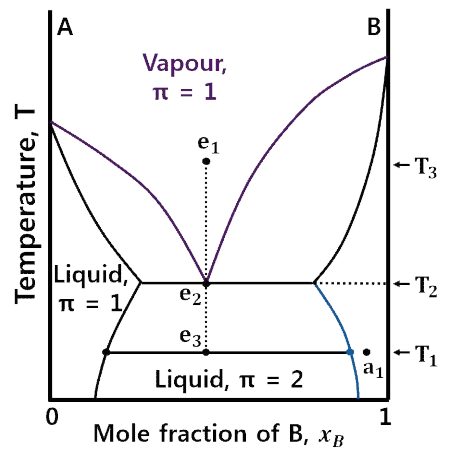


그림 5 (P: 일정)

PHYSICAL CHEMISTRY

EXAM III (6/15/2016)
Open Book 80분, 70점

Dept. Chem. & Biol. Eng., Korea Univ.

Prof. D. J. Ahn

1(30). 한 발명가가 상온, 고압의 공기를 이용하여 연속적으로 차가운 공기와 뜨거운 공기를 생산해내는 장치를 만들었다 주장하고 Hilsch vortex tube라 명명하였다. 그는 298 K, 10 atm의 기체를 집어넣어 273 K, 1 atm의 차가운 공기와 313 K, 1 atm의 뜨거운 공기를 얻을 수 있다고 주장하였다.

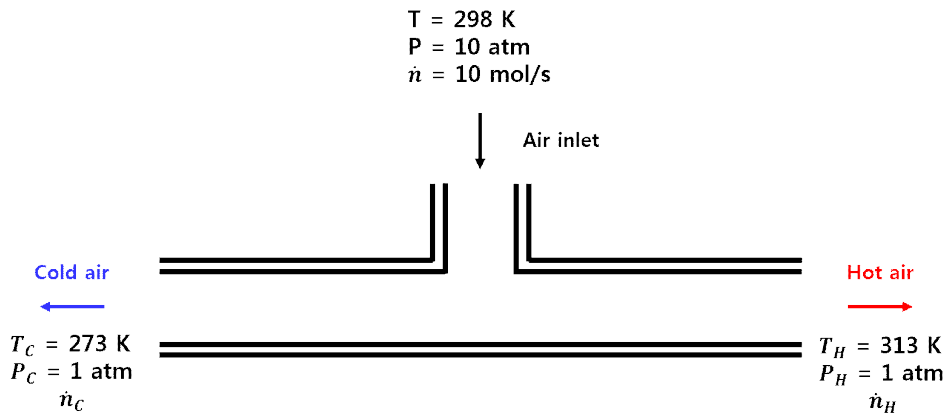
(a:7) 아래와 같은 General Balance식에 입각하여 Energy Balance식(2.28)을 유도하시오.

$$\left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{accumulation} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{input} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{output} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{generation} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{rate of} \\ \text{disappearance} \end{array} \right]$$

(b:10) 장치 내 moving part는 없으며, 유체의 주입과 배출을 제외한 어떠한 에너지도 공급되지 않는다(외부와의 열교환이 없음). 몰유량 10 mol/s의 이상 기체가 주입된다고 할 때, 차가운 기체의 몰유량을 구하시오.

(기체의 운동 및 위치에너지 변화는 무시, $C_p = 2.5R$)

(c:13) 이 공정의 가능성을 열역학 관점에서 판단하시오.



2(20). 350 K에서 n-Butane의 증기압이 9.4573 bar로 주어져 있다. 이 조건에서 SRK 상태방정식을 이용하여 saturated-vapor와 saturated-liquid의 V_m 을 구하시오. (n-Butane의 T_c , P_c 및 acentric factor는 교과서에 수록됨.)

※ Iteration method를 이용하여 i 번째에서 $\frac{|V_i - V_{i-1}|}{V_i} \times 100 \leq 1\%$ 를 만족할 때까지 계산하시오.

3(20). Carnot cycle이 1.00 mol의 van der Waals gas($P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$)를

작동 물질로 사용하고 초기 온도는 T_H 이다. 이 기체를 등온팽창하고(단계 1), 온도가 T_c 가 될 때까지 단열 팽창한다(단계 2). 이어서 등온압축한 후(단계 3), 단열압축(단계 4)에 의해서 최초 상태로 돌아간다.

(a:15) 각 공정단계 1, 2, 3, 4와 전체 Cycle에 대해 q , w , ΔU , ΔS 의 표현식을 구하시오.

(b:5) 이 공정의 효율을 구하고, perfect gas인 경우와 비교하시오.

※ $C_{v,m} = 1.5R$, $C_{p,m} = 2.5R$, $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

