

---

# UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination  
Academic Session 2011/2012

January 2012

## EBB 236/3 – Materials Thermodynamic *[Termodinamik Bahan]*

Duration : 3 hours  
*[Masa : 3 jam]*

---

Please ensure that this examination paper contains TEN printed pages before you begin the examination.

*[Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi SEPULUH muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.]*

This paper consists of SEVEN questions. ONE question in PART A, THREE questions in PART B and THREE questions in PART C.

*[Kertas soalan ini mengandungi TUJUH soalan. SATU soalan di BAHAGIAN A, TIGA soalan di BAHAGIAN B dan TIGA soalan di BAHAGIAN C.]*

**Instruction:** Answer FIVE questions. Answer ALL questions from PART A, TWO questions from PART B and TWO questions from PART C. If a candidate answers more than five questions only the first five questions answered in the answer script would be examined.

**Arahan:** Jawab LIMA soalan. Jawab SEMUA soalan dari BAHAGIAN A, DUA soalan dari BAHAGIAN B dan DUA soalan dari BAHAGIAN C. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.]

The answers to all questions must start on a new page.

*[Mulakan jawapan anda untuk semua soalan pada muka surat yang baru.]*

You may answer a question either in Bahasa Malaysia or in English.

*[Anda dibenarkan menjawab soalan sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.]*

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

*[Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.]*

**PART A / BAHAGIAN A**

1. [a] Sketch curves representing the variation of the molar Gibbs free energy with temperature at the pressure corresponding to triple point for an element. Repeat this sketch for a pressure slightly above and below the triple point.

*Lakarkan lengkung yang mewakili perubahan tenaga bebas Gibbs molar dengan suhu pada tekanan titik tigaan sesuatu unsur. Ulang lakaran ini pada tekanan di atas dan di bawah titik tigaan.*

(30 marks/markah)

- [b] The energy of formation for vacancies in gold is about 0.8 eV. Assuming that there is no changes in vibration entropy associated with the formation of a vacancy, calculate the vacancy concentration in gold at 500 K and 1000 K. Given that  $\Delta S_v/k = 1.0$  and  $k = 8.617 \times 10^{-5}$ .

*Tenaga pembentukan kekosongan bagi emas adalah 0.8 eV. Diandaikan tiada sebarang perubahan dalam entropi getaran semasa pembentukan kekosongan, kirakan kepekatan kekosongan dalam emas pada suhu 500 K dan 1000 K. Diberi  $\Delta S_v/k = 1.0$  dan  $k = 8.617 \times 10^{-5}$ .*

(30 marks/markah)

- [c] The change in Gibbs free energy for the conversion of aragonite to calcite at 25°C is 1.046 kJ mol<sup>-1</sup>. The density of aragonite is 2.93 g cm<sup>-3</sup> at 25°C and density of calcite is 2.71 g cm<sup>-3</sup>. At what pressure these two forms of CaCO<sub>3</sub> be at equilibrium at 25°C?

*Pada suhu 25°C, perubahan tenaga bebas Gibbs bagi pertukaran bentuk aragonit kepada hablur kalsit ialah 1.046 kJ mol<sup>-1</sup>. Jika ketumpatan aragonit dan kalsit pada suhu 25°C masing-masing adalah 2.93 gm cm<sup>-3</sup> dan 2.71 gm cm<sup>-3</sup>. Pada tekanan berapa kedua-dua bentuk ini boleh berada dalam keseimbangan pada suhu tersebut.*

(40 marks/markah)

**PART B / BAHAGIAN B**

2. [a] State the difference between steady state and equilibrium state?

*Nyatakan perbezaan antara keadaan mantap dan keadaan keseimbangan?*

(10 marks/markah)

- [b] The melting point of gallium is 30°C at 1 atm. The densities of solid and liquid gallium are 5.885 g/cm<sup>3</sup> and 6.08 g/cm<sup>3</sup>, respectively. The heat of fusion of gallium is 77.40 kJ/mole. Calculate the change in melting point of gallium for an increase of pressure of 1 atm. Given JMR of gallium is 69.72.

*Takat lebur galium ialah 30°C pada 1 atm. Ketumpatan galium dalam bentuk pepejal dan cecair ialah masing-masing 5.885 g/cm<sup>3</sup> dan 6.08 g/cm<sup>3</sup>. Haba pelakuran galium ialah 77.40 kJ/mol. Hitung perubahan titik lebur galium untuk peningkatan tekanan sebanyak 1 atm? Diberi JMR bagi galium adalah 69.72.*

(30 marks/markah)

- [c] Copper and lead are completely miscible in solid and liquid state. Assuming an ideal solution, calculate the solidus and liquids lines of the Cu-Pb based on the following data:

*Tembaga dan plumbum larut sepenuhnya dalam keadaan pepejal dan cecair. Dengan mengandaikan larutan tersebut ideal, kirakan garisan sempadan pepejal dan cecair Cu-Pb berdasarkan data berikut:*

	Cu	Pb
Melting point (°C) <i>Titik lebur (°C)</i>	1083	327
Heat of fusion (J/mole) <i>Haba perlakuran (J/mol)</i>	12790	4799

*Note: Use the graph paper provided to sketch the phase boundary.*

*Nota: Gunakan kertas graf yang disediakan untuk lakaran sempadan fasa.*

(60 marks/markah)

3. [a] Show that the Langmuir adsorption isotherm has the equation in the form

$$V = \frac{V_m KP}{1 + KP}$$

where  $V$  = volume adsorbed

$V_m$  = monolayer volume

$P$  = pressure

$K$  = Langmuir constant

*Tunjukkan bahawa persamaan isoterma jerapan Langmuir dapat diberikan dalam persamaan*

$$V = \frac{V_m KP}{1 + KP}$$

*di mana  $V$  = isipadu gas yang terjerap*

*$V_m$  = isipadu lapisan tunggal*

*$P$  = tekanan*

*$K$  = Pemalar Langmuir*

(40 marks/markah)

- [b] The following data list the volume of ammonia (reduced to S.T.P) adsorbed per gram by a sample of activated carbon at 0°C:

*Data di bawah merupakan senarai isipadu ammonia (pada STP) yang terjerap per gram bagi karbon teraktif sampel pada suhu 0°C:*

<b>Pressure/mm Hg</b> <i>Tekanan /mm Hg</i>	50	100	200	400	600
<b>Volume/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></b> <i>Isipadu/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></i>	74	111	147	177	189

Show that the data fit a Langmuir adsorption isotherm expression and determine the constants  $K$ .

*Tunjukkan bahawa data yang diberikan itu sesuai dengan sebutan jerapan isoterma Langmuir dan tentukan pemalar  $K$ .*

(60 marks/markah)

...5/-

4. [a] Crystal defects have a great impact on material properties. Cite one appropriate example and discuss how such defects will affect of the system. In a table, list the advantages and disadvantages of defects aforementioned example.

*Kecacatan kristal boleh mendatangkan kesan yang besar ke atas sesuatu sistem bahan. Berikan satu contoh yang sesuai dan bincangkan bagaimana kecacatan tersebut akan mempengaruhi sifat bahan itu. Dalam bentuk jadual, nyatakan kebaikan dan keburukan kecacatan ke atas contoh yang diberikan.*

(40 marks/markah)

- [b] Take the energy to form a mole of vacancies in Fe as 20,000 calories and the vibrational entropy as  $1.0k$  per vacancy, where  $k$  is Boltzman's constant. Compute the number of vacancies per cubic centimeter of Fe at  $20^{\circ}\text{C}$  and its melting point ( $1538^{\circ}\text{C}$ ). Take the density of Fe as  $7.88\text{ g/cm}^3$  and the JMR for Fe = 56.  $1\text{ calorie} = 4.184\text{ J/mole}$ .

*Katakan tenaga untuk membentuk satu mol kekosongan dalam Fe adalah 20,000 kalori dan entropi getaran adalah  $1.0\text{ k/kekosongan}$  yang mana  $k$  adalah pemalar Boltzman. Kirakan bilangan kekosongan per sentimeter kubik bagi Fe pada suhu  $20^{\circ}\text{C}$  dan pada suhu takat lebur ( $1538^{\circ}\text{C}$ ). Diberikan ketumpatan Fe adalah  $7.88\text{ g/cm}^3$  dan JMR untuk Fe = 56.  $1\text{ kalori} = 4.184\text{ J/mol}$ .*

(60 marks/markah)

**PART C / BAHAGIAN C**

5. [a] It is shown that for a spherical nucleus

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_{B^2}} \quad \text{and} \quad r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_B}$$

Show that  $\Delta G^*$  is related to the volume of the critical sized nucleus,  $V^*$  by the equation

$$\Delta G^* = - \frac{V^*}{2} \Delta G_B$$

*Telah ditunjukkan bahawa bagi nukleus sfera*

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_{B^2}} \quad \text{dan} \quad r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_B}$$

*Tunjukkan bahawa  $\Delta G^*$  berkaitan dengan isipadu saiz nukleus yang kritikal,  $V^*$  oleh persamaan*

$$\Delta G^* = - \frac{V^*}{2} \Delta G_B$$

(25 marks/markah)

- [b] Expression for  $\Delta G^*$  and  $r^*$  are also derived for the case where the nucleus is in a spherical cap shape (heterogeneous case). Show that for this case  $\Delta G^*$  is related to the volume of the critical sized nucleus,  $V^*$  by the same equation as found in 5 [a].

*Ungkapan  $\Delta G^*$  dan  $r^*$  juga diperolehi bagi kes di mana nukleus dalam bentuk hemisfera (heterogen). Tunjukkan bahawa  $\Delta G^*$  bagi kes ini adalah berkaitan dengan isipadu saiz nukleus kritikal, oleh persamaan yang sama seperti yang terdapat dalam bahagian 5 [a].*

(25 marks/markah)

- [c] Suppose that a second phase  $\beta$  nucleates from a primary phase in a polycrystalline metal. Consider two possible sites for nucleation of the second phase.

Site 1:  $\beta$  phase nucleate as a sphere within the bulk of a grain

Site 2:  $\beta$  phase nucleates as a double spherical cap at a grain boundary.

From problem 5 [a] and [b] above we have the following relations that apply to both site 1 and 2.

$$\Delta G^* = -\frac{V^*}{2} \Delta G_B \quad \text{----- (1)}$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_B} \quad \text{----- (2)}$$

The second equation shows that the critical radius of curvature  $r^*$  is the same whether the nucleus is a sphere or a double spherical cap. To form a critical nucleus, a small cluster grows by fluctuations until it attains a critical radius of curvature that is independent of its shape. The critical volume will be independent of shape.

Problem:

- (i) Determine an expression for the ratio of  $\Delta G^*$  (sphere)/ $\Delta G^*$  (double spherical cap).
- (ii) If the dihedral ( $2\delta$ ) angle is  $120^\circ$  would you expect the  $\beta$  nucleus to form first at grain boundaries or in the bulk? Explain. When would you expect the nucleus to form first within the bulk?

Katakan fasa kedua  $\beta$  menukles daripada fasa utama dalam logam polihabluran. Pertimbangkan dua lokasi yang mungkin untuk penukleusan fasa kedua.

*Bahagian 1:* fasa  $\beta$  menukles sebagai sfera dalam sebahagian besar butiran ira

*Bahagian 2:* fasa  $\beta$  menukles sebagai dua hemisfera di sempadan butiran ira. Dari bahagian 5 [a] dan [b] di atas, kita mempunyai hubungan berikut yang boleh digunakan bagi kedua-kedua bahagian 1 dan 2.

$$\Delta G^* = - \frac{V^*}{2} \Delta G_B \quad \text{----- (1)}$$

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta G_B} \quad \text{----- (2)}$$

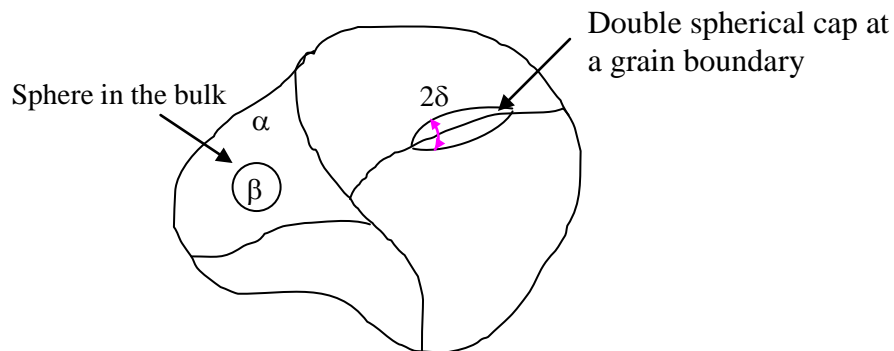
Persamaan kedua menunjukkan bahawa jejari kritikal lengkungan  $r^*$  adalah sama bagi nukleus sfera atau dua hemisfera. Untuk membentuk nukleus yang kritikal, satu kelompok kecil akan tumbuh dengan perubahan sehingga ia mencapai jejari kritikal lengkungan yang mana bebas daripada bentuknya. Jumlah isipadu kritikal tidak akan bebas daripada bentuk

*Soalannya:*

- (i) Tentukan ungkapan bagi nisbah (sfera)/(dua kali hemisfera).
- (ii) Jika sudut dwisatah ( $2\delta$ ) adalah  $120^\circ$ , adakah anda akan mendapati nukleus  $\beta$  akan membentuk terlebih dahulu pada sempadan butiran ira atau dalam butiran ira? Terangkan bila anda boleh mendapat nukleus terbentuk dahulu dalam butiran ira?

(50 marks/markah)





**Figure 1 - Formation of secondary phase in polycrystal metal**

**Rajah 1 - Pembentukan fasa kedua dalam logam polikristal**

6. [a] What is the different between macrostate and microstate of a system in statistical thermodynamics. Explain briefly with an example.

*Apakah perbezaan antara makrokeadaan dan mikrokeadaan bagi sesuatu sistem dalam ilmu termodinamik statistik. Terangkan secara ringkas dengan memberikan satu contoh.*

(40 marks/markah)

- [b] If one mole of atoms  $N_A$  is equal to the sum of atoms  $N_1$  at level I and  $N_2$  at level II, obtained the expression of the entropy of mixing per mole. Compared your results with an ideal entropy for ideal solution in term of mole fractions of 2 components.

*Jika satu mol atom  $N_A$  merupakan jumlah campuran antara atom-atom  $N_1$  pada aras tenaga I dan  $N_2$  pada aras tenaga II, dapatkan sebutan entropi campuran per mol dari keduanya. Bandingkan jawapan anda dengan entropi campuran bagi larutan sejati dalam sebutan pecahan mol bagi dua komponen.*

(60 marks/markah)

7. [a] Describe about Frenkel and Schottky defect.

*Jelaskan mengenai kecacatan Frenkel dan Schottky.*

(20 marks/markah)

- [b] Three phases  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\delta$  meet at a common boundary which is normal to section of the sample examined. The dihedral angles measured inside the phases  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\delta$  are  $95^\circ$ ,  $125^\circ$  and  $140^\circ$ , respectively. If the value of the interface energy for  $\alpha$ - $\beta$  interfaces is  $0.5 \text{ J/m}^2$ , find the corresponding values for the other two interfaces.

*Tiga fasa  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\delta$  berkumpul di sempadan yang normal kepada bahagian sampel yang diperiksa. Sudut dihedral yang diukur di dalam fasa  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\delta$  adalah masing-masing  $95^\circ$ ,  $125^\circ$  dan  $140^\circ$ . Jika nilai tenaga antaramuka bagi antaramuka  $\alpha$ - $\beta$  ialah  $0.5 \text{ J/m}^2$ , kirakan nilai bagi antaramuka yang selainnya.*

(50 marks/markah)

- [c] Soldering is an application of surface tension and surface energy. Explain briefly about soldering based on these two surface concepts.

*Pematerian merupakan aplikasi tegangan permukaan dan tenaga permukaan. Terangkan dengan ringkas mengenai pematerian berdasarkan dua konsep permukaan ini.*

(30 marks/markah)