
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
2015/2016 Academic Session

December 2015 / January 2016

EBB 236/3 – Materials Thermodynamic [Termodinamik Bahan]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

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

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

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

[Kertas soalan ini mengandungi TUJUH soalan. SATU soalan dari BAHAGIAN A, TIGA soalan dari BAHAGIAN B dan TIGA soalan dari 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 in the examination questions, the English version shall be used.

[Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah digunapakai.]

PART A / BAHAGIAN A

1. [a] Copper and nickel are fully soluble in each other in solid and liquid states. Assuming ideal solutions, calculate the solidus and liquidus curves of the Cu-Ni phase diagram. The melting points are 1356 K dan 1728 K with the entropy of fusion values are 9.432 J/mole-K and 9.927 J/mole-K for Cu and Ni, respectively.

Kuprum dan nikel amat larut antara satu sama lain dalam keadaan pepejal dan cecair. Dengan membuat anggapan bahawa larutan tersebut adalah larutan ideal, kirakan keluk pepejalan dan cecair bagi gambarajah fasa Cu-Ni. Takat lebur kuprum dan nikel ialah 1356 K dan 1728 K manakala entropi pelakuran ialah 9.432 J/mol-K dan 9.927 J/mol-K untuk Cu dan Ni.

(50 marks/markah)

- [b] Differentiate between Frenkel and Schottky defects.

Bezakan antara kecacatan Frenkel dan Schottky.

(20 marks/markah)

- [c] At a high temperature (1300°C), the surface energy of magnesia (MgO) is 1000 J/cm². For liquid iron against its own vapor, the surface energy is 1900 J/cm². Under the same conditions, the interfacial energy between iron and MgO is about 3000 J/cm². Estimate the contact angle of a small piece of iron melted on an MgO plate.

Pada suhu tinggi (1300°C), tenaga permukaan Magnesia (MgO) ialah 1000 J/cm². Bagi cecair besi terhadap wapnya sendiri, tenaga permukaan adalah 1900 J/cm². Pada keadaan yang sama, tenaga permukaan antara besi dan MgO adalah 3000 J/cm². Anggarkan sudut sentuhan bagi sebahagian kecil besi cair ke atas kepingan MgO?

(30 marks/markah)

PART B / BAHAGIAN B

2. [a] Sketch and label the phase diagram of a one component system on (i) the axes $\ln P$ and $1/T$ (ii) the axes P and V .

Lakar dan label gambar rajah fasa sistem satu komponen pada (i) paksi $\ln P$ dan $1/T$ (ii) paksi P dan V .

(20 marks/markah)

- [b] Consider the substance M which has two allotropes α and β . Explain is it possible that four phases (solid α , solid β liquid M and vapor of M) coexist in equilibrium.

Pertimbangkan bahan M yang mempunyai dua alotrop α dan β . Terangkan adakah mungkin empat fasa (pepejal α , pepejal β pepejal, cecair M dan wap M) wujud bersama-sama dalam keseimbangan.

(30 marks/markah)

- [c] Near the triple point of NH_3 , the equilibrium vapor pressure of solid and the liquid are well represented by:

$$\ln P_{\text{NH}_3(s)} = 23.03 - 3754 / T$$

$$\ln P_{\text{NH}_3(l)} = 19.49 - 3063 / T$$

where the temperature and pressure are expressed in Kelvin and bar units.

- (i) Calculate the temperature T_{tp} and pressure P_{tp} of the triple point.
- (ii) Consider the functional form of the integrated Clausius-Clapeyron equation (assume ΔH is constant) to determine the molar heat of sublimation and the molar of fusion for NH_3 .

Pada takat tiga NH_3 , keseimbangan fasa tekanan wap bagi pepejal dan cecair diberi sebagai

$$\ln P_{\text{NH}_3(s)} = 23.03 - 3754 / T$$

$$\ln P_{\text{NH}_3(l)} = 19.49 - 3063 / T$$

di mana suhu dan tekanan diberi dalam unit Kelvin dan bar.

- (i) *Kirakan suhu T_{tp} dan tekanan P_{tp} pada takat tiga.*
- (ii) *Gunakan ungkapan pengamiran Clausius-Clapeyron (anggap ΔH ialah malar) untuk menganggarkan haba pemejalwapan dan pelakuran bagi NH_3 .*

(50 marks/markah)

3. [a] For the majority of metals the triple point lies far below atmospheric pressure and the critical point well above atmospheric pressure. Figure 1 given below is the P-T phase diagram of the metal M. Discuss the change of the vapor pressure when the metal is gradually heated from the solid state (a) to the temperature above the boiling point.

Titik tigaan untuk kebanyakan logam terletak jauh lebih rendah daripada tekanan atmosfera dan titik kritikal pula jauh melebihi tekanan atmosfera. Rajah 1 yang diberikan di bawah adalah gambarajah fasa P-T logam M. Bincangkan perubahan tekanan wap apabila logam itu secara beransur-ansur dipanaskan dari keadaan pepejal (a) sehingga ke suhu di atas takat didih.

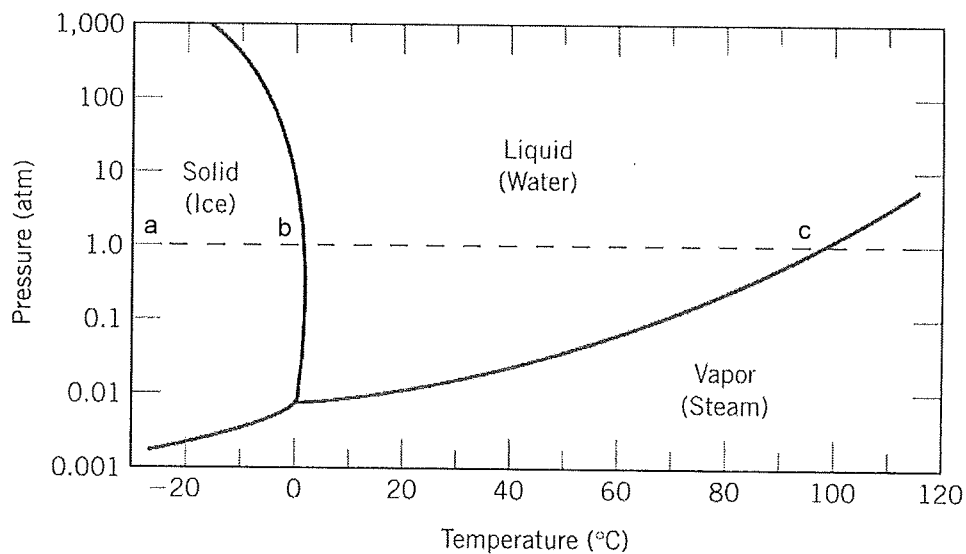


Figure 1: P-T Phase Diagram for Metal M

Rajah 1: Gambar rajah fasa logam M

(40 marks/markah)

- [b] Based on the phase diagram in Figure 2, construct the Gibbs free energy curves for the solid α , solid β and liquid phases at T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , and T_5 . Assume that two components are completely miscible at high temperatures in the liquid state and phase-separated into two solids at low temperatures to form eutectic system.

Berdasarkan gambarajah fasa dalam Rajah 2, bina keluk tenaga bebas Gibbs untuk fasa pepejal α , pepejal β dan cecair pada T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , dan T_5 . Andaikan dua komponen keterlarutancampuran lengkap pada suhu yang tinggi dalam keadaan cecair dan fasa dipisahkan kepada dua pepejal pada suhu rendah untuk membentuk sistem eutektik.

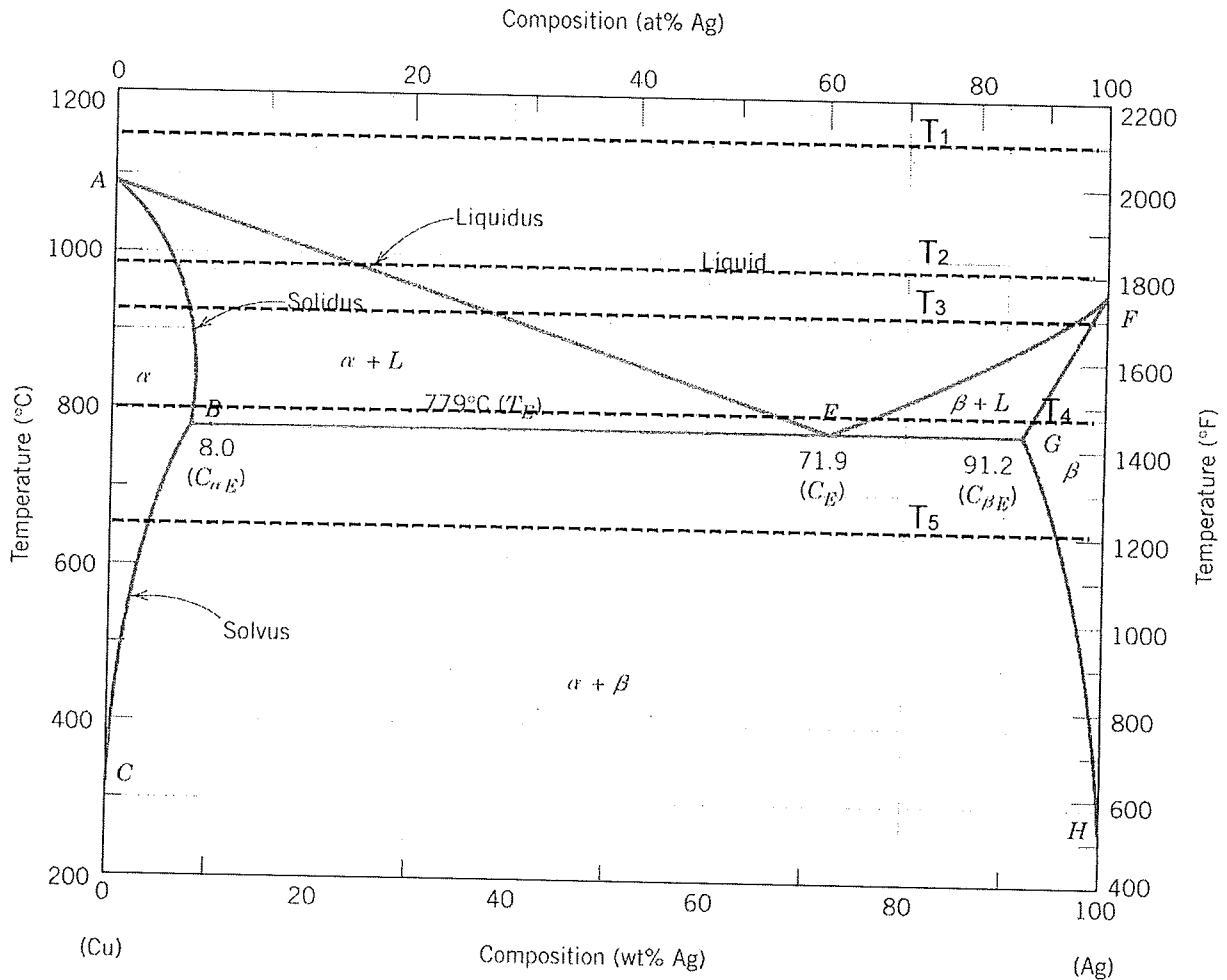


Figure 2: Phase diagram for eutectic system

Rajah 2: Gambar rajah fasa sistem eutektik

(30 marks/markah)

... 7/-

- [c] At one atmosphere pressure, pure water ice melts at 0°C . At 10 atm, the melting point is found to be -0.08°C . The density of water at 0°C is 1.0 g/cm^3 while that of ice is 0.917 g/cm^3 . From this information, estimate the entropy of fusion of ice.

Pada tekanan atmosfera satu, ais air tulen cair pada 0°C . Pada 10 atm, takat lebur didapati -0.08°C . Ketumpatan air pada 0°C ialah 1.0 g/cm^3 manakala ais adalah 0.917 g/cm^3 . Daripada maklumat ini, anggarkan entropi pelakuran ais.

(30 marks/markah)

4. [a] In condition of heterogeneous nucleation, if γ_{LS} is only 0.02 J/m^2 , how much undercooling is required for a reasonable nucleation rate of $10^6\text{ nuclei/m}^3\cdot\text{s}$?

Dalam keadaan penukleusan heterogen, jika γ_{LS} ialah hanya 0.02 J/m^2 , berapa banyak pengurang-dinginanan yang diperlukan untuk kadar penukleusan sebanyak $10^6\text{ nuclei/m}^3\cdot\text{s}$ untuk berlaku?

(30 marks/markah)

[b] Suppose that a second phase β nucleates from a primary phase α in a polycrystalline metal, two possible sites for nucleation of the second phase are; 1) It can nucleate as a sphere within the bulk of the grain or 2) nucleate as a double spherical cap at a grain boundary. For such condition.

- (i) Determine an expression for the ratio of ΔG^* (sphere) / ΔG^* (double spherical cap).
- (ii) If the dihedral (2δ) angle were 120° would you expect the β nucleus to form first at grain boundaries or in the bulk? Explain. When would you expect the nucleus to form first within the bulk?

Andaikan fasa kedua β menukleus daripada fasa utama α dalam logam polihablur, dua lokasi yang mungkin untuk penukleusan fasa kedua adalah 1) menukleus sebagai sfera dalam sebahagian besar butiran ira atau 2) menukleus sebagai dua hemisfera di sempadan butiran ira. Dalam keadaan demikian:

- (i) *Tentukan ungkapan bagi nisbah ΔG^* (sfera) / ΔG^* (dua kali hemisfera).*
- (ii) *Jika sudut dwisatah (2δ) adalah 120° , adakah anda akan mendapati nukleus β akan membentuk terlebih dahulu pada sempadan butiran ira atau dalam butiran ira? Terangkan. Bila anda boleh mendapati nukleus terbentuk dahulu dalam butiran ira?*

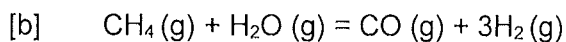
(70 marks/markah)

PART C / BAHAGIAN C

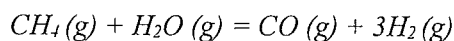
5. [a] (i) Explain the 1st law of Thermodynamics?
Terangkan hukum pertama termodinamik?
(10 marks/markah)

- (ii) Express the free energy criteria for equilibrium.
Nyatakan kriteria tenaga bebas pada keseimbangan.
(20 marks/markah)

- (iii) Infer the Van't Hoff equation and state the assumptions made in the equation.
Simpulkan persamaan Van't Hoff dan nyatakan andaian yang dibuat dalam persamaan tersebut.
(20 marks/markah)



- (i) Explain what will happen to the above system when the reaction has reached equilibrium?
- (ii) If 1 liter vessel contains 1.5 moles $\text{CO}(\text{g})$, 4.5 moles $\text{H}_2(\text{g})$, 0.5 moles of $\text{CH}_4(\text{g})$ and 2.0 moles $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, calculate the equilibrium constant.



- (i) *Terangkan apa yang akan berlaku kepada sistem di atas apabila tindakbalas telah mencapai keseimbangan?*
- (ii) *Jika satu liter tong mengandungi 1.5 mol $\text{CO}(\text{g})$, 4.5 mol $\text{H}_2(\text{g})$, 0.5 mol of $\text{CH}_4(\text{g})$ and 2.0 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, kirakan nilai pemalar keseimbangan.*

(50 marks/markah)

6. [a] Explain the following items;

- (i) Homogeneous and Heterogeneous Equilibrium
- (ii) Microstates and Macrostates
- (iii) Crystal Bond Energy
- (iv) Fugacity of ideal gas
- (v) Raoult's Law

Terangkan perkara di bawah;

- (i) *Keseimbangan homogen dan heterogen*
- (ii) *Keadaan mikro dan makro*
- (iii) *Tenaga ikatan hablur*
- (iv) *Fugasiti gas unggul*
- (v) *Hukum Raoult*

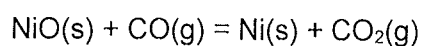
(50 marks/markah)

[b] The following equilibrium data have been determined for the reaction:

- (i) Calculate ΔH° , K , and ΔG° at 1000K by using a plot.

Persamaan berikut adalah ditentukan bagi tindakbalas

- (i) *Kirakan ΔH° , K , dan ΔG° pada suhu 1000K dengan menggunakan plot.*



T(°C)	663	716	754	793	852
K x 10 ⁻³	4.535	3.323	2.554	2.037	1.577

(30 marks/markah)

- (ii) Would an atmosphere containing 15% CO₂, 5% CO, and 80% N₂ oxidize nickel at 1000K?

Bolehkah atmosfera mengandungi 15% CO₂, 5% CO, dan 80% N₂ nikel mengoksidakan pada suhu 1000K?

(20 marks/markah)

7. [a] Consider a system with 2 particles that are allowed to occupy 4 energy states. Tabulate the microstates and macrostates of this system.

Pertimbangkan suatu sistem yang mempunyai 4 partikel yang boleh merangkumi 2 keadaan tenaga. Jadualkan keadaan makro dan keadaan mikro untuk sistem ini.

(20 marks/markah)

- [b] For the solidification of a metal, T_m=1200 K with undercooling of 100 K, calculate the rate of homogenous nucleation in nuclei/m³.s using equation below. Neglect activation energy. Assume the constant v=10¹⁰/s and the constant s*pd in the equation below was estimated as 10²⁷/m³, ΔH=-1.26*10⁹ J/m³ and γ_{LS}=0.16 J/m².

*Hitung kadar penukluesan homogen dalam unit nuclei/m³.s bagi suatu logam, pada T_m=1200 K dengan kadar penyejukan sebanyak 100 K dengan menggunakan persamaan di bawah. Abaikan tenaga pengaktifan. Andaikan v=10¹⁰/s, pemalar s*pd =10²⁷/m³ di dalam persamaan, ΔH=-1.26*10⁹ J/m³ dan γ_{LS}=0.16 J/m².*

$$N = vs^*pd \exp\left[-\frac{\Delta G^* + \Delta G_M}{kT}\right]$$

(50 marks/markah)

... 12/-

- [c] Copper and gold form complete ranges of solid solution at temperatures between 410°C- 889°C, and at 600°C, the excess molar Gibbs free energy of formation of the solid solutions is given by equation 1 below. Calculate the partial pressures of Au using equation 2 exerted by a solid solution of $X_{Cu} = 0.6$ at 600°C with $\Omega = -28,280$ J.

Kuprum dan emas membentuk larutan pepejal antara suhu 410°C- 889°C, dan pada suhu 600°C, tenaga bebas Gibbs pembentukan diberikan dalam persamaan 1. Kirakan tekanan separa emas dengan menggunakan persamaan 2 untuk larutan pepejal di mana $X_{Cu} = 0.6$ pada 600°C dengan pemalar $\Omega = -28,280$ J.

$$G^{AS} = -28,280 X_{Au} X_{Cu} J \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\ln P_{Au}^o (atm) = -\frac{45,650}{T} - 0.306 \ln T + 10.81 \quad \text{Eq. (2)}$$

(30 marks/markah)