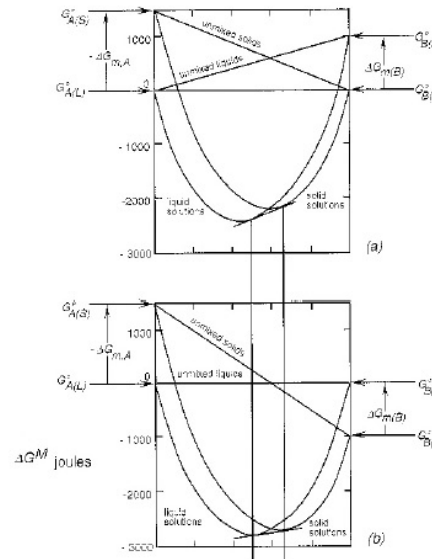




[상평형 기초] A-B 2 원계에서 α , β 두 solution phase 간의 평형 조성은 두 상의 Gibbs energy vs. composition curve 에 common tangent line (공통 접선)을 그어, 두 curve 와의 접점을 찾음으로써 결정할 수 있다. 그런데, Gibbs energy curve 는 그림에서처럼 각 원소의 reference state 에 따라 달리 그려질 수 있다. 정규 용액 모델을 사용하여 α , β 두 상 간의 상평형을 나타내는 조건 식을 작성하고, 각 원소에 대해 일관된 reference state 를 사용하는 한 상평형 조성은 reference state 에 관계없이 unique 하게 결정된다는 것을 보이시오.



$$\begin{aligned} S &= \beta \\ L &= \alpha \end{aligned}$$

$$-\Delta G_{m,A} = G_{A,\beta}^0 - G_{A,\alpha}^0$$

$$\Delta G_{m,B} = G_{B,\alpha}^0 - G_{B,\beta}^0$$

Gibbs-duhem eq.

$$G = \sum \mu_i X_i = \mu_A X_A + \mu_B X_B$$

For regular solution,

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + L X_A X_B$$

$$= X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + L X_A X_B (X_A + X_B) \quad (\because X_A + X_B = 1)$$

$$= X_A (G_A + RT \ln X_A + L X_B^2) + X_B (G_B + RT \ln X_B + L X_A^2)$$

$$\therefore \mu_A = G_A + RT \ln X_A + L X_B^2 = G_A + RT \ln X_A + L(1 - X_A)^2$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln X_B + L X_A^2 = G_B + RT \ln X_B + L(1 - X_B)^2$$

When we express the chemical potential in terms of activity,

$$\mu_A = G_A + RT \ln a_A, \quad \mu_B = G_B + RT \ln a_B$$

Therefore,
$$\begin{cases} RT \ln a_A = RT \ln x_A + L(1-x_A)^2 \\ RT \ln a_B = RT \ln x_B + L(1-x_B)^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} RT \ln \left(\frac{a_A}{x_A} \right) = L(1-x_A)^2 = RT \ln \gamma_A \\ RT \ln \left(\frac{a_B}{x_B} \right) = L(1-x_B)^2 = RT \ln \gamma_B \end{cases}$$

$$\therefore \begin{cases} \gamma_A = \exp \left(\frac{L}{RT} (1-x_A)^2 \right) \\ \gamma_B = \exp \left(\frac{L}{RT} (1-x_B)^2 \right) \end{cases}$$

In phase equilibrium, they share common tangent line.

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_A} = \frac{\partial G^\beta}{\partial x_A} \Leftrightarrow \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \Rightarrow G_{A,\alpha}^\circ + RT \ln a_{A,\alpha} = G_{A,\beta}^\circ + RT \ln a_{A,\beta}$$

At first,
$$-\Delta G_{m,A} = G_{A,\beta}^\circ - G_{A,\alpha}^\circ \quad \Delta G_{m,B} = G_{B,\alpha}^\circ - G_{B,\beta}^\circ$$

$$\begin{cases} \text{ref } A = \alpha \\ \text{ref } B = \beta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta G_{m,A} + RT \ln a_{A,\beta} = RT \ln a_{A,\alpha} \\ \Delta G_{m,B} + RT \ln a_{B,\alpha} = RT \ln a_{B,\beta} \end{cases}$$

$$\Rightarrow -\Delta G_{m,A} + \Delta G_{m,B} = RT \ln \left(\frac{a_{A,\alpha} \cdot a_{B,\beta}}{a_{A,\beta} \cdot a_{B,\alpha}} \right)$$

$$\text{ii) } \begin{cases} \text{ref } A = \alpha \\ \text{ref } B = \alpha \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta G_{m,A} + RT \ln a_{A,\beta} = RT \ln a_{A,\alpha} \\ \Delta G_{m,B} + RT \ln a_{B,\alpha} = RT \ln a_{B,\beta} \end{cases}$$

$$\Rightarrow -\Delta G_{m,A} + \Delta G_{m,B} = RT \ln \left(\frac{a_{A,\alpha} \cdot a_{B,\beta}}{a_{A,\beta} \cdot a_{B,\alpha}} \right)$$

Same!

$\therefore$ The equilibrium composition is regardless of the reference state.