상변태 HW#7 2022233기 이지수

1. (a) Solid miscibility critical T

spinodal decomposition 의 necessary condition for unstability 성립X

$$\rightarrow f'' + \frac{2Eh^2}{1-v} = 0 \quad \rightarrow ①$$

$$f = \frac{G_m}{V_m}, \quad G_m = X_A G_A^\circ + X_B G_B^\circ + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + \Omega X_A X_B$$

$$= (1-X_B)G_A^\circ + X_B G_B^\circ + RT\left((1-X_B)\ln X_B + X_B \ln X_B\right) + \Omega(1-X_B)X_B$$

$$V_m = V_a X_a + V_B X_B$$

G_m은 조성에 대한 함수이므로 X_B에 대해 미분 $\left(f'' = \frac{G''_m}{V_m} \right)$

V_m도 조성에 대한 함수이지만, 주어진 조성에서는 constant라 함

(f''를 계산할 때의 Simplicity)

$$G'_m = -G_A^\circ + G_B^\circ + RT(-\ln(1-X_B) - 1 + \ln X_B + 1) - 2X_B\Omega$$

$$G''_m = \left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right)RT - 2\Omega$$

$$\therefore \frac{1}{V_m}\left\{\left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right)R \cdot T^* - 2\Omega\right\} + \frac{2Eh^2}{1-v} = 0$$

$$\therefore T^* = \left\{\left(\frac{2Eh^2}{v-1}\right) \times V_m + 2\Omega\right\} \Big/ R \cdot \left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right)$$

(b) * $X_B = 0.75$

$V_m = V_a X_a + V_B X_B$ (X_A, X_B 가 정해지면 V_m: 상수, $X_B = 0.75$)

$= \frac{M_A}{\rho_A} X_A + \frac{M_B}{\rho_B} X_B = 9.07 X_A + 10 X_B = 9.77\ cm^3/mol$

i) a) 의 T^* 에 대한 식에

$h = 0$, $X_B = 0.75$, $V_m = 9.77 \times 10^{-6}$, $R = 8.314$ $T^* = 676.57$

$\Omega = 15 \times 10^3$, $E = 10^{11}$ ($pa \rightarrow J/m^3$), $V = 0.3$ 대입

ii) $h = 0.06$, $X_B = 0.75$, $V_m = 9.77 \times 10^{-6}$, $R = 8.314$ $T^* = 449.94$

$\Omega = 15 \times 10^3$, $E = 10^{11}$, $V = 0.3$ 대입

* $X_B = 0.6$

$V_m = 9.07 X_A + 10 X_B = 9.63\ cm^3/mol$

i) a) 의 T^* 에 대한 식에

$h = 0$, $X_B = 0.6$, $V_m = 9.63 \times 10^{-6}$, $R = 8.314$ $T^* = 866.01$

$\Omega = 15 \times 10^3$, $E = 10^{11}$ ($pa \rightarrow J/m^3$), $V = 0.3$ 대입

ii) $h = 0.06$, $X_B = 0.6$, $V_m = 9.63 \times 10^{-6}$, $R = 8.314$ $T^* = 580.08$

$\Omega = 15 \times 10^3$, $E = 10^{11}$, $V = 0.3$ 대입

(c) Spinodal decomposition이 일어나기 위한 critical wavelength

$$\beta_c^2 = -\frac{1}{2K}\left[f''(C_0) + \frac{2E\eta}{1-\nu}\right] \quad \left(\beta = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$$

(a)의 결과에서 $f'' = \frac{1}{V_m}\left\{\left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right)\cdot R\cdot T - 2\Omega\right\}$

i) $X_B = 0.75$, $\eta = 0$ $\Rightarrow \beta_c^2 = -\frac{1}{2}\times 10^9 \times 4.46\times 10^8 < 0$

$X_B = 0.75$. $\eta = 0.06 \Rightarrow \beta_c^2 = -\frac{1}{2}\times 10^9 \times 1.47\times 10^9 < 0$

$\Rightarrow$ 두 경우 다 critical wavelength X, Spinodal decomposition X

ii) $X_B = 0.6$, $\eta = 0$ $\Rightarrow \beta_c^2 = -\frac{1}{2}\times 10^9 \times (-3.27\times 10^8)$

$= 1.63\times 10^{17}$

$\therefore \beta_c = 4.04\times 10^8 m$

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{\beta_c} = 1.55\times 10^{-8} m$$

$X_B = 0.6$ $\eta = 0.06$ $\Rightarrow \beta_c^2 = -\frac{1}{2}\times 10^9 \times 7.01\times 10^8 < 0$

$\Rightarrow$ critical wavelength X, Spinodal decomposition X

(d) 현재, 주어진 온도에서 fastest growing wavelength를 위해 바꿀수 있는 조건은 X_B

X_B에 영향을 받는 term은 $V_m \times \left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right)$ term 이다 (f'' 의 변화)

극단적 세경우 생각

① $X_B = 0.99$, $V_m = 9.07 X_A + 10 X_B = 9.99$

$$V_m \times \left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right) = 1009$$

② $X_B = 0.5$, $V_m = 9.07 X_A + 10 X_B = 9.54$

$$V_m \times \left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right) = 38.16$$

③ $X_B = 0.01$, $V_m = 9.07 X_A + 10 X_B = 9.08$

$$V_m \times \left(\frac{1}{1-X_B} + \frac{1}{X_B}\right) = 917$$

Spinodal decomposition의 necessary condition for unstability는

$f'' + \frac{2E\eta}{1-v}$ 가 $\ll 0$ 일수록 유리하기 때문에 case ② $X_B = 0.5$일때

가장 빠르게 일어나는 wavelength가 존재할것.

$R/R_{max} = 4\left(\beta/\beta_c\right)^2 \left[1 - \left(\beta/\beta_c\right)^2\right]$ 에서 $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_c$

i) $X_B = 0.5$, $\eta = 0$ $\beta_c^2 = -\frac{1}{2} \times 10^9 \times (-4.43 \times 10^8)$

$\beta_c = 4.71 \times 10^8$, $\lambda_c = 1.33 \times 10^{-8} m$

$\therefore \lambda_m = 1.89 \times 10^{-8} m$

ii) $X_B = 0.5$, $\eta = 0.06$ $\quad \beta_c^2 = -\frac{1}{2}\times 10^9 \times 5.86\times 10^8 < 0$

f''의 unstability가 가장 유리한 $X_B = 0.5$ 에서도 Spinodal decomposition 안 일어남 ⇒ $\eta = 0.06$이면 A-B system의 anywhere에서도 Spinodal decomposition이 일어나지 않으며 fast growing 존재 ×.

e) i) $\eta = 0$

$$R(\beta) = -M\beta^2\left[f'' + \frac{2E\eta^2}{1-\nu} + 2k\beta^2\right]$$

mobility $M = (1-X_B)X_B\{(1-X_B)D_B^* + X_B D_A^*\}$

$$= (1-X_B)\cdot X_B \times 10^{-3}\exp(-100000/RT)$$
$$= (1-X_B)\cdot X_B \times 1.82\times 10^{-10}$$

$R(\beta)$의 maximum은 $R/R_{max} = \lambda_m/\lambda_c = \beta_c/\beta_m = \sqrt{2}$ 일때

$$\beta_m = \beta_c/\sqrt{2} = 3.33\times 10^8$$
$$R(\beta) = -(0.5)^2\cdot(1.82\times 10^{-10})\times(3.33\times 10^8)^2$$
$$\times\{(-4.43\times 10^8) + 2\cdot 10^{-9}\cdot(3.33\times 10^8)^2\} = 1.13\times 10^{15}$$

ii) $\eta = 0.06$

(d)에서 증명한 것처럼 Spinodal decomposition이 일어나지 × (at 775K)

2. (a)

$C_A(x,t) = C_A(x,0) \times \exp(-\pi^2 Dt/\lambda^2)$, $\lambda = 10^{-8}m$

at R.T $\rightarrow$ $D_A = 10^{-4}\exp(-85000/(8.314\cdot 297)) = 1.12\times10^{-19}\, m^2/s$

$C_A(x,10) = C_A(x,0)\times\exp(-\pi^2\times(1.12\times10^{-19})\times10/10^{-16}) = C_A(x,0)\times 0.895$

$C_A(x,100) = C_A(x,0)\times 0.331$

$\therefore \dfrac{C_A(x,100)}{C_A(x,10)} = 0.37$

(b) $t=100$, $\mu = 0.01$ $\qquad$ $t=100$, $\mu=0.1$

$C_A(x,100) = C_A(x,0)\times 0.331$ $\qquad$ $C_A(x,100) = C_A(x,0)\times 0.989$

$\therefore \dfrac{C_A(x,100) \text{ of } \mu=0.01}{C_A(x,100) \text{ of } \mu=0.1} = 0.335$

(c) at R.T above 100K $\rightarrow D_A = 10^{-4}\exp(-85000/(8.314\cdot397)) = 6.54\times10^{-16}\, m^2/s$

$t=100$, $\mu=0.01$, $T=397$

$C_A(x,100) = C_A(x,0)\times e^{-6454} \simeq 0$

$\therefore \dfrac{C_A(x,100) \text{ of } T=397}{C_A(x,100) \text{ of } T=297} = 0$

(d) t의 10배 차이 효과 ≃ λ의 10배 차이 효과 ≪ T의 100K 차이 효과

Temperature에 가장 sensitive 하다