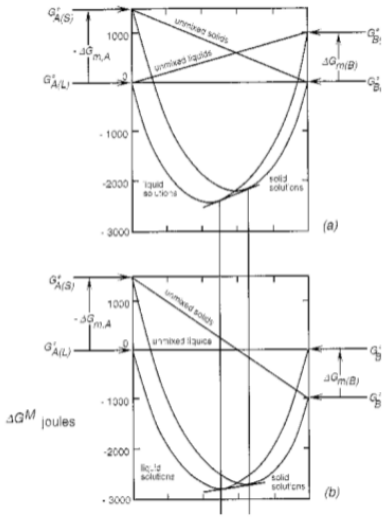


4. A-B 2 원계에서  $\alpha, \beta$  두 solution phase 간의 평형 조성은 두 상의 Gibbs energy vs. composition curve에 common tangent line (공통 접선)을 그어, 두 curve와의 접점을 찾음으로써 결정할 수 있다. 그런데, Gibbs energy curve는 그림에서처럼 각 원소의 reference state에 따라 달리 그려질 수 있다. 정규 용액 모델을 사용하여  $\alpha, \beta$  두 상 간의 상평형을 나타내는 조건식을 작성하고, 각 원소에 대해 일관된 reference state를 사용하는 한 상평형 조성은 reference state에 관계없이 unique하게 결정된다는 것을 보이시오. (10)



5. 1273 K, A-B 2 원계 한 고용상에서 성분 B의 조성에 따른 activity (wrt. solid B)가 다음과 같이 측정되었다. 이 고용상의 열역학 특성을 가장 잘 나타내는 모델을 찾고 (ideal, regular, sub-regular model), 성분 B의 activity와 molar Gibbs energy of mixing을 analytic한 수식으로 표현하시오. 또, 모델 수식으로 계산한 각 조성에서의 activity 값과 실험 측정된 activity 값을 비교하여 모델의 우수성을 보이시오. (20)

| $x_B$ | $a_B$  |
|-------|--------|
| 0.10  | 0.0320 |
| 0.20  | 0.0800 |
| 0.30  | 0.1498 |
| 0.40  | 0.2400 |
| 0.50  | 0.3510 |
| 0.60  | 0.4782 |
| 0.70  | 0.6162 |
| 0.80  | 0.7559 |
| 0.90  | 0.8874 |
| 1.00  | 1.0000 |

i). Ideal model

$\Rightarrow \gamma_B = 1$  (일정한 상수),  $a_B = \gamma_B x_B$ 의 조성을 제외한 주어진 data에서  $x_B$ 와  $a_B$ 는 서로 같지 않다. 따라서 ideal model은 아님.

ii). Regular model: 적당함

$$\Rightarrow \Delta G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \Omega_{AB}$$

$$(RT \ln \gamma_A = \Omega x_B^2, RT \ln \gamma_B = \Omega x_A^2) \quad (\Omega_{AB} = \Omega)$$

$$RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) = x_A x_B \Omega$$

$$x_A \Omega x_B^2 + x_B \Omega x_A^2 = x_A x_B^2 \Omega + RT x_A \ln \gamma_B - x_A x_B \Omega$$

$$\downarrow$$

$$\Omega x_A (-x_B) = RT \ln \gamma_B \Rightarrow \Omega = \frac{RT \ln \gamma_B}{(1-x_B)x_A}$$

$$\therefore \Omega = \frac{RT \ln \gamma_B}{(1-x_B)^2}$$

| $x_B$ | $a_B$  | $\gamma_B (=a_B/x_B)$ | $\Omega$    |
|-------|--------|-----------------------|-------------|
| 0.1   | 0.032  | 0.32                  | -14488.2    |
| 0.2   | 0.08   | 0.4                   | -15152.8    |
| 0.3   | 0.1498 | 0.4993                | -15000.4    |
| 0.4   | 0.24   | 0.6                   | -15017.9    |
| 0.5   | 0.351  | 0.702                 | -14979      |
| 0.6   | 0.4782 | 0.797                 | -15009.1    |
| 0.7   | 0.6162 | 0.880286              | -14994.6    |
| 0.8   | 0.7559 | 0.944895              | -15003.1    |
| 0.9   | 0.8874 | 0.986                 | -14921.9    |
| 1.0   | 1.0    | 1.0                   | -(-14996.3) |

$\Rightarrow$  함수는  $\Omega$ 가 거의 constant한 상수를 가지고 있다. 따라서 Regular solution model이 적당하다고 할 수 있다.

iii). Sub-regular model

$\Rightarrow$  3항에 따라  $\Omega_{AB}$  값이 변하는 상수를 가지고 있다.

$$\text{하지만 주어진 } \Omega(-\Omega_{AB}) = a + b x_B \text{ k } \Delta G^M = x_A x_B \Omega$$

식을 얻어  $\Omega(\Omega_{AB})$  값이 constant 라는 것을 알았기 때문에 Sub-regular model은 이에 적합하지 않는다.

먼저 두 상간의 Phase equilibrium 일련의 조건들은 다음과 같다.

i). 같은 기온기.

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_B} \right|_{(x_B=x_B^*)} = \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_B} \right|_{(x_B=x_B^*)} \quad (x_A + x_B = 1)$$

$$G_m^\alpha = (1-x_B)G_{A(\alpha)}^\circ + x_B G_{B(\alpha)}^\circ + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B) + (1-x_B)x_B L_{AB(\alpha)}$$

$$G_m^\beta = (1-x_B)G_{A(\beta)}^\circ + x_B G_{B(\beta)}^\circ + RT((1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B) + (1-x_B)x_B L_{AB(\beta)}$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_B} \right|_{(x_B=x_B^*)} = -G_{A(\alpha)}^\circ + G_{B(\alpha)}^\circ + RT(-\ln(1-x_B) + \ln x_B) + (1-2x_B)L_{AB(\alpha)}$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_B} \right|_{(x_B=x_B^*)} = -G_{A(\beta)}^\circ + G_{B(\beta)}^\circ + RT(-\ln(1-x_B) + \ln x_B) + (1-2x_B)L_{AB(\beta)}$$

$\downarrow$  이 두식이 같게 되면

$$\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_B} - \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_B} = 0 \text{ 이다}$$

$$\left[ -\Delta G_{m,A}^\circ + \Delta G_{m,B}^\circ + RT \left( \ln \frac{1-x_B^\beta}{1-x_B^\alpha} + \ln \frac{x_B^\beta}{x_B^\alpha} \right) + (1-2x_B^\beta)L_{AB(\beta)} - (1-2x_B^\alpha)L_{AB(\alpha)} \right] = 0$$

$$(G_{A(\alpha)}^\circ - G_{A(\beta)}^\circ) = \Delta G_{m,A}^{\text{ref-}\alpha} - \Delta G_{m,A}^{\text{ref-}\beta} = -\Delta G_{m,A}^\circ \text{ k } G_{B(\alpha)}^\circ - G_{B(\beta)}^\circ = \Delta G_{m,B}^{\text{ref-}\alpha} - \Delta G_{m,B}^{\text{ref-}\beta} = \Delta G_{m,B}^\circ$$

ii). 1273K (chemical potential)이 같다.  $= \Delta G_{m,B}^\circ$

$$\Rightarrow \textcircled{1} \overline{G}_A^\alpha = \overline{G}_A^\beta \text{ k } \textcircled{2} \overline{G}_B^\alpha = \overline{G}_B^\beta$$

$$\overline{G}_A^\alpha = G_{A(\alpha)}^\circ + RT \ln a_{A(\alpha)} = G_{A(\alpha)}^\circ + RT \ln x_{A(\alpha)} + L_{AB(\alpha)} x_{B(\alpha)}^2$$

$$\overline{G}_A^\beta = G_{A(\beta)}^\circ + RT \ln a_{A(\beta)} = G_{A(\beta)}^\circ + RT \ln x_{A(\beta)} + L_{AB(\beta)} x_{B(\beta)}^2$$

$$\overline{G}_B^\alpha = G_{B(\alpha)}^\circ + RT \ln a_{B(\alpha)} = G_{B(\alpha)}^\circ + RT \ln x_{B(\alpha)} + L_{AB(\alpha)} x_{A(\alpha)}^2$$

$$\overline{G}_B^\beta = G_{B(\beta)}^\circ + RT \ln a_{B(\beta)} = G_{B(\beta)}^\circ + RT \ln x_{B(\beta)} + L_{AB(\beta)} x_{A(\beta)}^2$$

$$\textcircled{1}. G_{A(\alpha)}^\circ - G_{A(\beta)}^\circ + RT \ln \frac{x_{A(\alpha)}}{x_{A(\beta)}} + L_{AB(\alpha)} x_{B(\alpha)}^2 - L_{AB(\beta)} x_{B(\beta)}^2 = 0$$

$$\textcircled{2}. G_{B(\alpha)}^\circ - G_{B(\beta)}^\circ + RT \ln \frac{x_{B(\alpha)}}{x_{B(\beta)}} + L_{AB(\alpha)} x_{A(\alpha)}^2 - L_{AB(\beta)} x_{A(\beta)}^2 = 0$$

$$(G_{A(\alpha)}^\circ - G_{A(\beta)}^\circ) = \Delta G_{m,A}^\circ \text{ k } (G_{B(\alpha)}^\circ - G_{B(\beta)}^\circ) = \Delta G_{m,B}^\circ$$

$\Rightarrow$   $\square$  친 식들 중,  $\Delta G_{m,A}^\circ, \Delta G_{m,B}^\circ, L_{AB(\alpha)}, L_{AB(\beta)}$ 는

모두 constant 한 값이다. 따라서  $\alpha, \beta$  상의 상평형 조성을 reference state가

간단히 unique한 밀접한 값이 된다. ( $\because \Delta G_{m,A}^\circ, \Delta G_{m,B}^\circ$ 가 되는 3원자 reference 및 1기)

5

$$i) \Rightarrow a_B(\text{activity}) = \gamma_B \bar{v}_B, \bar{v}_B = e^{\frac{\Delta C_f \bar{v}_B}{RT}}$$

$$a_B = \gamma_B e^{\frac{\Delta C_f \bar{v}_B}{RT}}$$

$$\downarrow T=1203K$$

$$\Delta \approx -14996.3$$

$$\Rightarrow \Delta G_{B, \text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}(\text{ideal})} + \Delta G_{\text{mix}(\text{excess})}$$

$$= RT \bar{v}_B \ln \gamma_B + \Delta C_f (-\bar{v}_B)^2$$

$$\downarrow T=1203K$$

$$\Delta \approx -14996.3$$

(L). regular model의 공식은 보이기.

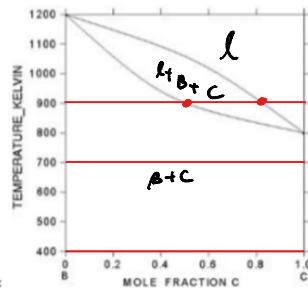
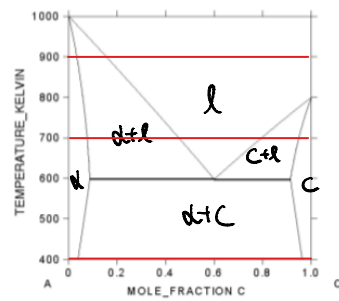
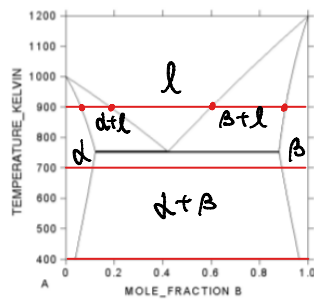
| $a_B$  | $\gamma_B \bar{v}_B$ | 공식 (%) |
|--------|----------------------|--------|
| 0.032  | 0.0310736            | 0.82   |
| 0.08   | 0.080076             | 0.95   |
| 0.1498 | 0.149828             | 0.02   |
| 0.24   | 0.240076             | 0.07   |
| 0.351  | 0.350857             | 0.04   |
| 0.4682 | 0.468292             | 0.02   |
| 0.6162 | 0.616191             | 0.001  |
| 0.7559 | 0.755919             | 0.002  |
| 0.8876 | 0.887338             | 0.01   |
| 1.0    | 1.0                  | 0      |

$\Rightarrow$  공식의 상수값은 2499

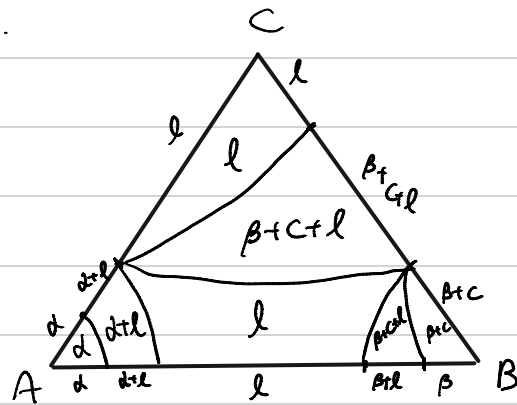
2499는 regular solution model의

공식과 관련이 있다.

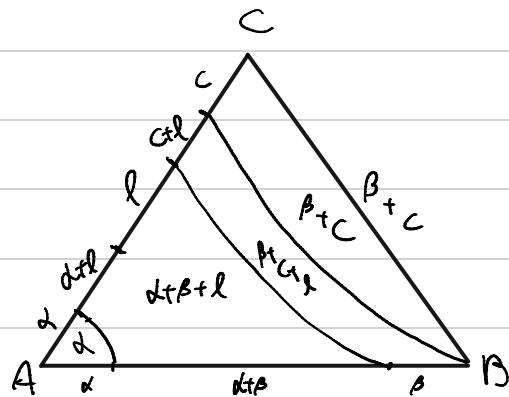
6. The followings are binary phase diagrams among three elements A, B, C, with melting point of 1000, 1200 and 800K, respectively. Based on binary phase diagrams, sketch isothermal sections of the A-B-C ternary phase diagram at 900, 700 and 400K. (20)



i). 900K.



ii) 700K



iii) 400K

