

AMSE205 Thermodynamics I

Nov. 30, 2023

Problem Set #3

Prof. Byeong-Joo Lee
calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

1. The vapor pressure of solid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74$$

and the vapor pressure of liquid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66$$

Calculate: (20)

- The normal boiling temperature of NaF
- The temperature and pressure at the triple point
- The molar heat of evaporation of NaF at its normal boiling temperature
- The molar heat of melting of NaF at the triple point
- The difference between the C_p of liquid and solid NaF

2. 반경이 r 인 spherical particle 은 표면 효과로 인해 다음 식만큼 압력을 받게 된다.
(capillary pressure)

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

여기서 γ 는 표면에너지를 의미한다.

Nano particle이나 wire는 위 효과로 인해 melting point 등 thermodynamic property가 bulk 상태일 때와는 달라지게 되는데, spherical nano particle의 melting point 강하 정도가 다음의 식으로 표현될 수 있음을 유도하시오. (10)

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(\gamma_s - \gamma_L)}{\Delta H_m} \cdot \frac{2}{r} V_m$$

T_m 은 bulk 상태에서의 melting point임.

ΔT_m 은 melting point가 낮아진 정도이며, 낮아졌을 때 (+)값을 가짐.

γ_s, γ_L 는 각각 solid와 liquid의 표면에너지,

ΔH_m 은 enthalpy of melting을 나타냄.

ΔH_m 와 ΔS_m 은 melting point 근처에서 constant라고 가정하며,

Solid 와 liquid 의 molar volume은 V_m 으로 동일하다고 가정함.

AMSE205 Thermodynamics I

Nov. 30, 2023

Problem Set #3

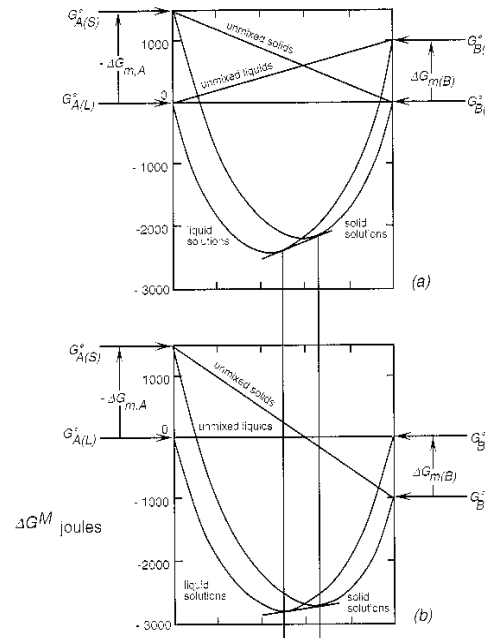
Prof. Byeong-Joo Lee
calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_o + (x_A - x_B)L_1\}$$

- 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
- 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
- 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

4. 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. (10)



AMSE205 Thermodynamics I

Nov. 30, 2023

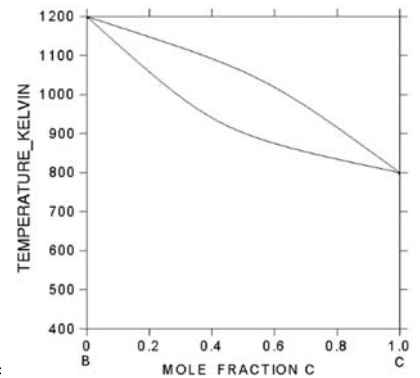
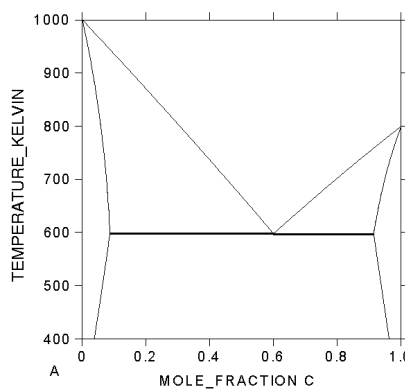
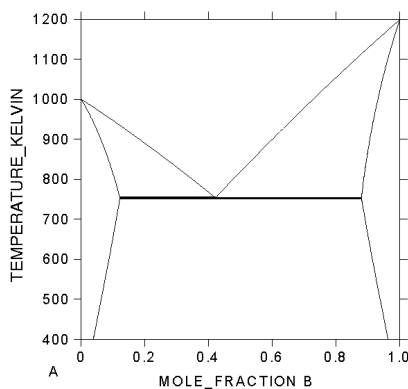
Problem Set #3

Prof. Byeong-Joo Lee
calphad@postech.ac.kr
Room 1- 311

5. 1273 K, A-B 2 원계 한 고용상에서 성분 B 의 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 B 의 activity 와 molar Gibbs energy of mixing 을 analytic 한 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

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)



1. The vapor pressure of solid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74 \quad S \rightarrow g$$

and the vapor pressure of liquid NaF varies with temperature as

$$\ln P(\text{atm}) = \frac{-31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66 \quad l \rightarrow g$$

Calculate: (20)

- The normal boiling temperature of NaF
- The temperature and pressure at the triple point
- The molar heat of evaporation of NaF at its normal boiling temperature
- The molar heat of melting of NaF at the triple point
- The difference between the C_p of liquid and solid NaF

$$(a) \ln 1 = -\frac{31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66$$

$$T = 2006 \text{ K}$$

$$(b) S \rightarrow g, l \rightarrow g \text{ for finding triple point } P, T$$

$$\ln P = -\frac{34450}{T} - 2.01 \ln T + 33.74 = -\frac{31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66$$

$$T = 1239 \text{ K}, P(T=1239 \text{ K, triple pt}) = 2.29 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$(c) \Delta H_{\text{vap}} \rightarrow l \rightarrow g \quad (1 \text{ atm}, 2006 \text{ K})$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{31090}{T^2} - \frac{2.52}{\ln T}, R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta H = R(31090 - 2.52T) = 258500 - 20.95T, T = 2006 \text{ K}$$

$$= 21.6 \text{ kJ/mol}$$

$$(d) \Delta H_{\text{melt}} \rightarrow S \rightarrow l \quad (2.29 \times 10^{-4} \text{ atm}, 1239 \text{ K})$$

$$\Delta H^{S \rightarrow l} = \Delta H^{S \rightarrow g} - \Delta H^{l \rightarrow g}$$

$$\Delta H^{S \rightarrow g} = R(34450 - 2.01T) = 266400 - 16.71T$$

$$\Delta H^{S \rightarrow l} = 266400 - 258500 - (16.71 - 20.95)T$$

$$= 29900 + 4.24T, T = 1239 \text{ K}$$

$$= 33150 \text{ J/mol} = 33.15 \text{ kJ/mol}$$

$$(e) \text{Solid, liquid } C_{p,l} \text{ at } T$$

$$\frac{d \Delta H}{dT} = \Delta C_p = \frac{d(29900 + 4.24T)}{dT} = 4.24 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

2. 반경이 r 인 spherical particle 은 표면 효과로 인해 다음 식만큼 압력을 받게 된다.
(capillary pressure)

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

여기서 γ 는 표면에너지를 의미한다.

Nano particle이나 wire는 위 효과로 인해 melting point 등 thermodynamic property가 bulk 상태일 때와는 달라지게 되는데, spherical nano particle의 melting point 강하 정도가 다음의 식으로 표현될 수 있음을 유도하시오. (10)

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{(\gamma_s - \gamma_L)}{\Delta H_m} \cdot \frac{2}{r} V_m = \frac{2}{r} (\sigma_s - \sigma_L) \cdot \frac{V_m}{\Delta H_m}$$

T_m 은 bulk 상태에서의 melting point임.

ΔT_m 은 melting point가 낮아진 정도이며, 낮아졌을 때 (+)값을 가짐.

γ_s, γ_L 는 각각 solid와 liquid의 표면에너지,

ΔH_m 은 enthalpy of melting을 나타냄.

ΔH_m 과 ΔS_m 은 melting point 근처에서 constant라고 가정하며,

Solid 와 liquid 의 molar volume은 V_m 으로 동일하다고 가정함.

- ① Capillary pressure : T const, V const $\rightarrow$ Helmholtz Free Energy

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - PdV + \gamma dA \\ &= -(p^\beta - p^\alpha) dV^\beta + \gamma dA \end{aligned}$$

$\rightarrow$ for equilibrium : $dF = 0$.

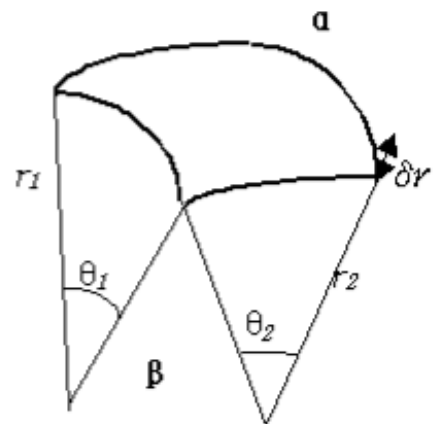
$$\Delta p = p^\beta - p^\alpha = \frac{\gamma dA}{dV^\beta}$$

$$dA = (r_1 + \delta r) \theta_1 + (r_2 + \delta r) \theta_2 - r_1 \theta_1 - r_2 \theta_2$$

$$= (r_1 + r_2) \delta r \theta_1 \theta_2 + \delta r^2 \theta_1 \theta_2 \approx (r_1 + r_2) \delta r \theta_1 \theta_2 \quad (\text{second delta})$$

$$dV^\beta = r_1 r_2 \delta r \theta_1 \theta_2$$

$$\Delta G = G_m^\beta - G_m^\alpha = V_m \Delta p = \gamma V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \mu^\beta - \mu^\alpha$$



② $\Delta G_{\text{capillary}} = \frac{2\sigma}{r} V_m$

$$\Delta G_{\text{particle}}^{S \rightarrow L} = \Delta G_{\text{bulk}}^{S \rightarrow L} + \Delta G_{\text{capillary}}^{S \rightarrow L} = 0$$

$$\Delta G_{\text{bulk}}^{S \rightarrow L} = \Delta H_m - T \Delta S_m = \Delta H_m - T \cdot \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{\Delta H_m}{T_m} (T_m - T)$$

$$\frac{\Delta H_m}{T_m} (T_m - T) + \frac{2}{r} (\sigma_L V_L - \sigma_S V_S) = 0$$

$$T_m - T = \Delta T_m = \frac{T_m}{\Delta H_m} \cdot \frac{2}{r} (\sigma_S V_S - \sigma_L V_L) \quad V_S = V_L (1 + \epsilon)$$

$$\therefore \frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{2(\sigma_S - \sigma_L) V_m}{\Delta H_m \cdot r}$$

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_0 + (x_A - x_B)L_1\}$$

- a) 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
b) 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
c) 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

$$\bar{G}_B = G + x_A \frac{\partial G}{\partial x_B} \quad , \quad \bar{G}_A = G + x_B \frac{\partial G}{\partial x_A}$$

a) $G_m = x_A {}^oG_A + (1-x_A) {}^oG_B + RT (x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln (1-x_A)) + (x_A - x_A^2) (L_0 + (2x_A - 1)L_1)$

①
$$\bar{G}_A = G + x_B \left({}^oG_A - {}^oG_B + RT (\ln x_A + 1 - \ln(1-x_A) - 1) + (1-2x_A) (L_0 + (2x_A - 1)L_1) + 2(x_A - x_A^2)L_1 \right)$$

$$= x_A {}^oG_A + (1-x_A) {}^oG_B + RT (x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)) + (x_A - x_A^2) (L_0 + (2x_A - 1)L_1)$$

$$(1-x_A) {}^oG_A - (1-x_A) {}^oG_B + RT ((1-x_A) \ln x_A - (1-x_A) \ln(1-x_A)) + (1-x_A) (1-2x_A) (L_0 + (2x_A - 1)L_1) + 2(1-x_A) (x_A - x_A^2)L_1$$

$$= {}^oG_A + RT \ln x_A + (L_0 + (2x_A - 1)L_1) \left((1-x_A) (1-2x_A) + (1-x_A)x_A \right) + 2(1-x_A) (x_A - x_A^2)L_1$$

$$= {}^oG_A + RT \ln x_A + (L_0 + (2x_A - 1)L_1) (1-x_A) (1-x_A) + 2(1-x_A)^2 x_A L_1$$

$$= {}^oG_A + RT \ln x_A + (1-x_A)^2 L_0 + (1-x_A)^2 L_1 (2x_A - 1 + 2x_A)$$

$$= {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + 2(1-x_A)^2 L_1 (4x_A - 1)$$

$$= {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + 2x_B^2 (3x_A - x_B) L_1$$

② $G_B = {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A x_B (x_A - x_B) L_1 - \frac{2x_A x_B^2 (3x_A - x_B) L_1}{B}$

$$= {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A (x_A - x_B) L_1 - 2x_A x_B (3x_A - x_B) L_1$$

→ L_1 부분은 두가지 다시 계산함.

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_0 + (x_A - x_B)L_1\}$$

- a) 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
 b) 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
 c) 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

$$\bar{G}_B = G + x_A \frac{\partial G}{\partial x_B} \quad , \quad \bar{G}_A = G + x_B \frac{\partial G}{\partial x_A}$$

a) $G_m = x_A {}^oG_A + (1-x_A) {}^oG_B + RT (x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln (1-x_A)) + (x_A - x_A^2) (L_0 + (2x_A - 1)L_1)$

< L₁항 따지 밑 > : 앞 2x_A이 2x_B도 되.

$$G = x_A x_B (x_A - x_B) L_1 = x_B (1-x_B) (1-2x_B)$$

$$\bar{G}_B = x_B (1-x_B) (1-2x_B) + (1-x_B) \left((1-x_B) (1-2x_B) - x_B (1-2x_B) - 2x_B (1-x_B) \right)$$

$$(1-x_B) \left(x_B (1-2x_B) + ((1-x_B) (1-2x_B) - x_B (1-2x_B) - 2x_B (1-x_B)) \right)$$

$$(1-x_B) \left((1-2x_B) - x_B (1-2x_B) - 2x_B (1-x_B) \right)$$

$$(1-x_B) (1-2x_B) - 2x_B (1-x_B)$$

$$(1-x_B)^2 (1-4x_B)$$

$$x_A^2 (1-4x_B)$$

$$G_T x_A x_B (x_A - x_B) = x_A (1-x_A) (2x_A - 1)$$

$$\bar{G}_A = x_A (1-x_A) (2x_A - 1) + (1-x_A) \left((1-x_A) (2x_A - 1) - x_A (2x_A - 1) + 2x_A (1-x_A) \right)$$

$$(1-x_A) \left(x_A (2x_A - 1) + ((1-x_A) (2x_A - 1) - x_A (2x_A - 1) + 2x_A (1-x_A)) \right)$$

$$(1-x_A) \left((2x_A - 1) - x_A (2x_A - 1) + 2x_A (1-x_A) \right)$$

$$(1-x_A) (2x_A - 1) + (1-x_A) 2x_A$$

$$(1-x_A)^2 (4x_A - 1) = x_B^2 (4x_A - 1)$$

$$\therefore \bar{G}_A = {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2 (4x_A - 1)$$

$$\bar{G}_B = {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B)$$

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_0 + (x_A - x_B)L_1\}$$

- a) 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
b) 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
c) 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

$$\begin{aligned}\bar{G}_A &= {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + (1-x_A)^2 (4x_A - 1)L_1 \\ \bar{G}_B &= {}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B)L_1\end{aligned}$$

(b) $\lim_{x_A \rightarrow 0} \bar{G}_A^{RS} = \lim_{x_A \rightarrow 0} RT \ln a_A = L_0 - L_1 \neq 0$

$\rightarrow a_A \neq 1$: Henritian

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \bar{G}_A^{RS} = 0$$

$\rightarrow a_A = 1$: Raoultian

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} \bar{G}_B^{RS} = L_0 + L_1 \neq 0$$

$\rightarrow a_B \neq 1$: Henritian

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} \bar{G}_B^{RS} = 0$$

$\rightarrow a_B = 1$: Raoultian

3. 다음은 subregular solution model을 이용하여 A-B 2원 용액의 molar Gibbs energy를 표현한 것이다. (20)

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} + x_A x_B \{L_0 + (x_A - x_B)L_1\}$$

- a) 이 식으로부터 A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 식을 유도하시오.
b) 위 subregular 용액 모델이, A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동을, rich 영역에서는 Raoultian 거동을 나타낸다는 실험적 사실을 재현해 냄을 보이시오.
c) 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

$$G_A^{\text{RS}} = x_B^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) = x_A^2 (4x_A-3)$$

$$G_B^{\text{RS}} = x_A^2 L_0 + (-x_A)^2 (4x_A-1)$$

((

$$x_A \frac{\partial \bar{G}_A}{\partial x_A} + x_B \frac{\partial \bar{G}_B}{\partial x_A} = 0 \text{ for Gibbs Duhem.}$$

<각 부분 L1, L2, n 미지수>

① ${}^oG_B, {}^oG_A$: 미지수

② $x_A \left(\frac{RT}{x_A} \right) - (1-x_A) \left(\frac{RT}{(1-x_A)} \right) = 0 \rightarrow \text{configurational entropy} (RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B))$

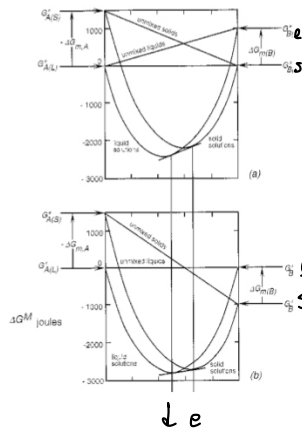
$$x_B \frac{\partial}{\partial x_A} (x_A^2 L_0) + x_A \frac{\partial}{\partial x_A} (x_B^2 L_0) = 2x_A x_B L_0 - 2x_A x_B L_0 = 0 \rightarrow \text{thermal} \approx 0 \text{ K.}$$

$\rightarrow x_A x_B L_0$ 미지수.

③ $x_A \frac{\partial G_A^{\text{RS}}}{\partial x_A} + x_B \frac{\partial G_B^{\text{RS}}}{\partial x_B} = 0 \rightarrow L_2 x_A x_B (x_A - x_B) \neq 0.$

$$\begin{aligned} & x_A \left(4(1-x_A)^2 - 2(1-x_A)(4x_A-1) \right) L_1 + (1-x_A) \left(2x_A(4x_A-3) + 4x_A^2 \right) L_1 \\ &= \left(4x_A(1-x_A)^2 - 2x_A(1-x_A)(4x_A-1) + 2x_A(1-x_A)(4x_A-3) + 4x_A^2(1-x_A) \right) L_1 \\ &= \left(4x_A(1-x_A) + 4x_A(1-x_A)(1-x_A) \right) L_1 = 0. \end{aligned}$$

4. 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. (10)



<regular solution model>

$$\Delta G^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \alpha x_A x_B$$

$$G_B^{\circ S \rightarrow L} = \Delta G_m^{\circ}(B) = RT \ln \left(\frac{a_{\text{solid } B}}{a_{\text{liquid } B}} \right)$$

$$G_A^{\circ S \rightarrow L} = \Delta G_m^{\circ}(B) = RT \ln \left(\frac{a_{\text{solid } A}}{a_{\text{liquid } B}} \right)$$

$$\Delta G^M = n_A^{\circ} G_A^{\text{ref} \rightarrow \text{phase}} + n_B^{\circ} G_B^{\text{ref} \rightarrow \text{phase}} + RT (n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) \alpha x_A x_B$$

$$A(L) \rightleftharpoons B(S), \quad x_B = d \text{ u } e \text{ } \eta \text{ } \text{equilibrium} \rightarrow \Delta \bar{G}_B^M(S) (x_B = e) - \Delta \bar{G}_B^M(L) (x_B = d) = 0$$

(a)

$$\Delta G_L^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_B \Delta G_m^{\circ}(B) \quad \Delta \bar{G}_{LB}^M = RT \ln x_A x_B + \Delta G_m^{\circ}(B)$$

$$\Delta G_S^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - x_A \Delta G_m^{\circ}(B) \quad \Delta \bar{G}_{SB}^M = RT \ln x_A x_B + \Delta G_m^{\circ}(A)$$

$$\Delta \bar{G}_B^M(L) (x_B = d) - \Delta \bar{G}_B^M(S) (x_B = e) = RT \ln (1-d)d - RT \ln (1-e)e + \Delta G_m^{\circ}(B) - \Delta G_m^{\circ}(A) = 0$$

(b)

$$\Delta G_L^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta G_S^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - x_B \Delta G_m^{\circ}(B) - x_A \Delta G_m^{\circ}(A)$$

$$\Delta \bar{G}_{LB}^M = RT \ln x_A x_B$$

$$\Delta \bar{G}_{SB}^M = RT \ln x_A x_B - \Delta G_m^{\circ}(B) + \Delta G_m^{\circ}(A)$$

$$\Delta \bar{G}_B^M(L) (x_B = d) - \Delta \bar{G}_B^M(S) (x_B = e) = RT \ln (1-d)d - RT \ln (1-e)e + \Delta G_m^{\circ}(B) - \Delta G_m^{\circ}(A) = 0$$

→ 동일.

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

$$G^M = x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + x_A \ln a_A + x_B \ln a_B$$

$$= x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \quad (\text{Ideal})$$

$$= x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + L_0 x_A x_B \quad (\text{Regular})$$

$$= x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A x_B [L_0 + (x_A - x_B) L_1]$$

$$\rightarrow \bar{G}_B = G_B^\circ + RT x_B \ln x_B \quad (\text{Ideal}) \rightarrow a_B = x_B$$

$$= G_B^\circ + RT x_B \ln x_B + (x_B - 1)^2 L_0 \quad RT x_B \ln a_B = RT x_B \ln x_B + L_0 (x_B - 1)^2$$

$$= G_B^\circ + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A (x_A - x_B) L_1 - 2 x_A x_B (3 x_A - x_B) L_1$$

$$= G_B^\circ + RT \ln a_i = (1 - x_B)^2 L_0 + (1 - x_B)^2 (1 - 4 x_B) L_1 + G_B^\circ$$

(1) Ideal : $a_B = x_B$

(2) Regular : ($x_B = 0.1 \rightarrow a_B = 0.032$ / $x_B = 1 \rightarrow a_B = 1$)

$$\rightarrow RT \ln \frac{a_B}{x_B} = L_0 (x_B - 1)^2 \quad (T = 1273 \text{ K}, R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$$

$$\rightarrow L_0 = -14681.05$$

$$a_B = \exp\left(\frac{L_0 (x_B - 1)^2}{RT}\right) \times x_B$$

② Subregular

$$RT \ln a_B = (1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1 + RT \ln x_B$$

$$x_1 = 0.1 \quad a_B = 0.032$$

$$x_1 = 0.2 \quad a_B = 0.008$$

$$RT \ln \frac{a_B}{x_B} = (1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1$$

$$L_0 = -15277.6 \quad L_1 = 661.03$$

$$a_B = \exp \left(\frac{(1-x_B)^2 L_0 + (1-x_B)^2 (1-4x_B) L_1}{RT} \right) \cdot x_B$$

x	a	Ideal		regular		subregular
0.1	0.032	0.1	-1.13323	0.032199	-1.12371	0.032507
0.2	0.008	0.2	-0.89539	0.08169	-0.89187	0.081978
0.3	0.1498	0.3	-0.68553	0.151146	-0.68589	0.151092
0.4	0.24	0.4	-0.50366	0.241727	-0.50617	0.24112
0.5	0.351	0.5	-0.34976	0.352428	-0.35307	0.351264
0.6	0.4782	0.6	-0.22385	0.479662	-0.22696	0.47817
0.7	0.6162	0.7	-0.12591	0.617183	-0.12823	0.615756
0.8	0.7559	0.8	-0.05596	0.75646	-0.05724	0.755493
0.9	0.8874	0.9	-0.01399	0.887496	-0.01437	0.887157
1	1	1	0	1	0	1

Subregular 이 ~~높은~~ 이온 계산기의 오차일 듯하다.
이 반응열치는 regular model이 우수함

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)

