

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

(a) liquid NaF

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

$$P = 1 \text{ atm} \text{ 대입}$$

$$\Rightarrow \frac{31090}{T} + 2.52 \ln T - 34.66 = 0$$

$$\therefore T_b = 2006 \text{ K}$$

(b) triple point

두 P-T 곡선의 교점을 찾으면 된다.

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

$$\therefore T = 1239 \text{ K}$$

$$P = 2.29 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

(d) triple point에서 NaF의 melting

$$\frac{d}{dT} \ln P = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ 이기}$$

$$\frac{34450}{T^2} - \frac{2.01}{T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\rightarrow \Delta H^{\text{sv}} = (34450)R - (2.01)RT$$

$$\Delta H^{\text{sl}} + \Delta H^{\text{lv}} = \Delta H^{\text{sv}}$$

$$\Delta H^{\text{sl}} = \Delta H^{\text{sv}} - \Delta H^{\text{lv}}$$

$$= \{(34450)R - (2.01)RT\} - \{(31090)R - (2.52)RT\}$$

$$= 3360R + 0.51RT$$

$$T = 1239 \text{ K} \text{ 대입}$$

$$\Delta H = 33188 \text{ J}$$

(e) ΔC_p (liquid & solid)

위에서 $\Delta H^{\text{sl}} = 3360R + 0.51RT$ 이다.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = 0.51R \quad (\because \Delta H = \int C_p dT)$$

$$= 4.24 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

(c) T_b 에서 NaF의 증발 $\rightarrow$ molar heat?

Clausius - Clapeyron equation을 이용한다.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \left(-\frac{31090}{T} - 2.52 \ln T + 34.66 \right)$$

$$= \frac{31090}{T^2} - \frac{2.52}{T}$$

$$\rightarrow \Delta H^{\text{lv}} = (31090)R - (2.52)RT$$

$$T_b = 2006 \text{ K} \text{ 대입}$$

$$\Delta H = 216,454 \text{ J}$$

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.

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

$$dG = V dp - S dT$$

$$= V dp$$

$$\text{Bulk에서, } \Delta G^{sol} = \Delta H_m - T_m \Delta S_m$$

$$\text{nanoparticle에서, } \Delta G^{sol} = \Delta H_m - T \Delta S_m + V_m \int_{\frac{2\gamma_s}{r}}^{\frac{2\gamma_L}{r}} dp \quad (V_m \text{은 } V_m \text{으로 일정})$$

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

melting point 이므로 $\Delta G = 0$ 이다.

$$\Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$\Delta H_m - T \Delta S_m + V_m \cdot \frac{2(\gamma_L - \gamma_s)}{r} = 0$$

두 식을 빼면

$$(-T_m + T) \Delta S_m - V_m \cdot \frac{2(\gamma_L - \gamma_s)}{r} = 0$$

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

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

$$\Delta T_m = \frac{\gamma_s - \gamma_L}{\Delta S_m} \times \frac{2}{r} V_m$$

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{\gamma_s - \gamma_L}{T_m \Delta S_m} \times \frac{2}{r} V_m$$

$$\Delta H_m = T_m \Delta S_m \text{ 이므로,}$$

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{\gamma_s - \gamma_L}{\Delta H_m} \times \frac{2}{r} V_m$$

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 낼 수 보이시오.
 c) 위 a)에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs energy로부터 Gibbs-Duhem equation을 이용하여 B 성분의 partial molar Gibbs energy를 유도하시오.

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

(a) A, B 성분의 partial molar Gibbs energy 4을 유도

Partial molar properties from total properties

$$\bar{Q}_2 = Q + (1-x_2) \frac{dQ}{dx_2}$$

$$\bar{Q}_1 = Q + (1-x_1) \frac{dQ}{dx_1}$$

• A 성분의 partial molar Gibbs Energy

$$: G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A}$$

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

$$\frac{dG_m}{dx_A} = {}^oG_A - {}^oG_B + RT \{\ln x_A + 1 - \ln (1-x_A) - 1\} + (1-2x_A) L_0 + (-6x_A^2 + 6x_A - 1) L_1$$

$$= {}^oG_A - {}^oG_B + RT \ln \frac{x_A}{1-x_A} + (1-2x_A) L_0 + (-6x_A^2 + 6x_A - 1) L_1$$

$$(1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A} = (1-x_A) {}^oG_A - (1-x_A) {}^oG_B + (1-x_A) RT \ln \frac{x_A}{1-x_A} + (1-x_A) (1-2x_A) L_0 + (1-x_A) (-6x_A^2 + 6x_A - 1) L_1$$

$$G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A} = {}^oG_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2 (4x_A - 1) L_1 = \bar{Q}_A \text{ 라 하자.}$$

같은 방법으로, B 성분의 partial molar Gibbs E : ${}^oG_B + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B) L_1 = \bar{Q}_B$ 라 하자.

$$x_A \bar{Q}_A + x_B \bar{Q}_B = G_m \text{ 이 성립함을 알 수 있다.}$$

(b) A, B 각 성분이 dilute 영역에서는 Henrian 거동 → dilute, rich 영역의 activity 값을 확인해야 한다.
 rich 영역에서는 Raoultian

위 식에서, $RT \ln a_A = RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2 (4x_A - 1) L_1$ 이다.
 $(a_A = \gamma_A x_A)$

$x_A \rightarrow 1$ 이면 $RT \ln a_A \rightarrow 0$ 이므로 $a_A \rightarrow 1$ 이다.

$(x_B \rightarrow 0)$

$a_A = x_A$ 에서 Raoultian 거동임을 알 수 있다.

$x_A \rightarrow 0$ 이면 $RT \ln a_A = RT \ln x_A + L_0 - L_1$

$(x_B \rightarrow 1)$

$$= RT \ln x_A + \ln e^{(L_0 - L_1)}$$

$$\ln a_A = \ln x_A + \frac{1}{RT} \ln e^{(L_0 - L_1)}$$

$$= \ln x_A + \frac{(L_0 - L_1)}{RT}$$

$$\therefore a_A = e^{(L_0 - L_1)/RT} \cdot x_A$$

↳ constant.

$a_A = \gamma_A \cdot x_A$ 형태이므로 Henrian 거동임을 알 수 있다.

$(\gamma_A \text{ 는 constant})$

같은 방법으로, $RT \ln a_B = RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B) L_1$ 이다.
 $(a_B = \gamma_B x_B)$

$x_B \rightarrow 1$ 이면

$(x_A \rightarrow 0)$

$RT \ln a_B \rightarrow 0$ 에서 $a_B \rightarrow 1$

$a_B = x_B$ 에서 Raoultian 거동임을 알 수 있다.

$x_B \rightarrow 0$ 이면

$(x_A \rightarrow 1)$

$$RT \ln a_B = RT \ln x_B + L_0 + L_1$$

$$a_B = e^{(L_0 + L_1)/RT} \cdot x_B$$

따라서 Henrian 거동임을 알 수 있다.

$$(a_B = \gamma_B \cdot x_B, \gamma_B \text{ 는 constant})$$

(c) Gibbs - Duhem equation.

$$\sum_{k=1}^c x_k d\bar{Q}_k = 0$$

(a) 에서 유도한 A 성분의 partial molar Gibbs Energy 식은 다음과 같다.

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

Gibbs - Duhem equation 에 의해, $x_A d\bar{Q}_A + x_B d\bar{Q}_B = 0$ 이 성립한다.

$$d\bar{Q}_B = -\frac{x_A}{x_B} d\bar{Q}_A$$

$$\bar{Q}_A = ^{\circ}G_A + RT \ln x_A + x_B^2 L_0 + x_B^2 (4x_A - 1) L_1 \quad \text{라 하면} \quad (\bar{Q}_A : A \text{의 partial molar Gibbs Energy})$$

$$\bar{Q}_A = ^{\circ}G_A + RT \ln x_A + (1-x_A)^2 L_0 + (1-x_A)^2 (4x_A - 1) L_1$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{Q}_A}{dx_A} &= \frac{RT}{x_A} - 2(1-x_A)L_0 - 2(1-x_A)(4x_A-1)L_1 + 4(1-x_A)^2 L_1 \\ &= \frac{RT}{x_A} - 2x_B L_0 - 2x_B(4x_A-1)L_1 + 4x_B^2 L_1 \end{aligned}$$

$$-\frac{x_A}{x_B} \frac{d\bar{Q}_A}{dx_A} = -\frac{RT}{x_B} + 2x_A L_0 + 2x_A(4x_A-1)L_1 - 4x_A x_B L_1 = \frac{d\bar{Q}_B}{dx_A} \quad (\bar{Q}_B : B \text{의 partial molar Gibbs Energy})$$

$$d\bar{Q}_B = \left(-\frac{RT}{x_B} + 2x_A L_0 + 2x_A(4x_A-1)L_1 - 4x_A x_B L_1 \right) dx_A$$

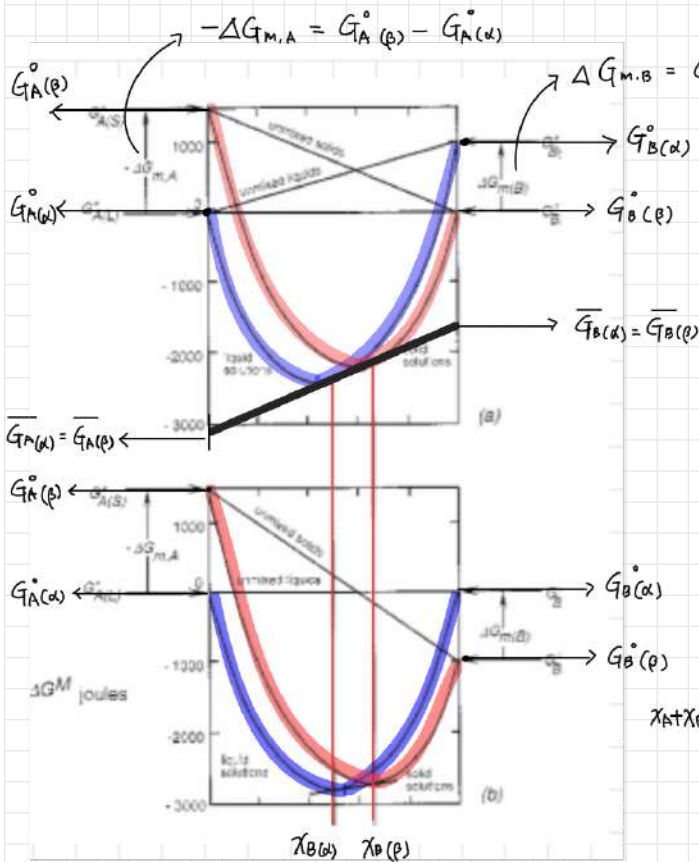
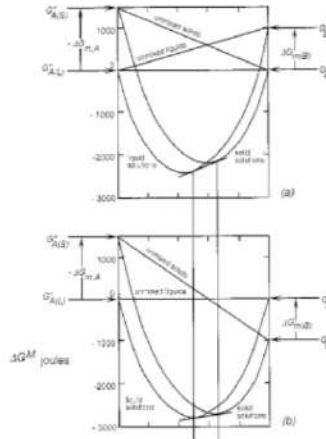
$$x_A + x_B = 1 \quad \text{이므로} \quad dx_A = -dx_B$$

$$d\bar{Q}_B = \left(\frac{RT}{x_B} - 2x_A L_0 - 2x_A(4x_A-1)L_1 + 4x_A x_B L_1 \right) dx_B$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}_B &= \int \left(\frac{RT}{x_B} - 2x_A L_0 - 2x_A(4x_A-1)L_1 + 4x_A x_B L_1 \right) dx_B \\ &= \underbrace{{}^{\circ}G_B}_{\text{적분상수}} + RT \ln x_B + x_A^2 L_0 + x_A^2 (1-4x_B) L_1 \end{aligned}$$

따라서 (a) 와 동일한 결과를 Gibbs - Duhem equation 으로부터 얻을 수 있다.

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 model을 사용한다.

$$G' = \chi_A \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \text{phase}} + \chi_B \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \text{phase}} + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

$$G_m = \chi_A^\circ G_A + \chi_B^\circ G_B + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) + \chi_A \chi_B L_{AB}$$

위 식을 이용하면,

$$G_m^\alpha = \chi_A G_A^\alpha + \chi_B G_B^\alpha + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) + \chi_A \chi_B L_{AB}^\alpha$$

$$G_m^\beta = \chi_A G_A^\beta + \chi_B G_B^\beta + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) + \chi_A \chi_B L_{AB}^\beta$$

phase equilibrium 이면, common tangent line 이 같다는 것을 이용할 수 있다.

$$\text{기울기가 동일하므로, } \left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial \chi_B} \right|_{\chi_B = \chi_B(\alpha)} = \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial \chi_B} \right|_{\chi_B = \chi_B(\beta)}$$

$$\chi_A + \chi_B = 1 \rightarrow G_m^\alpha = \chi_A G_A^\alpha + \chi_B G_B^\alpha + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) + \chi_A \chi_B L_{AB}^\alpha$$

$$G_m^\beta = (1 - \chi_B) G_A^\beta + \chi_B G_B^\beta + RT[(1 - \chi_B) \ln(1 - \chi_B) + \chi_B \ln \chi_B] + (1 - \chi_B) \chi_B L_{AB}^\beta$$

$$\left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial \chi_B} \right|_{\chi_B = \chi_B(\alpha)} = -G_A^\alpha + G_B^\alpha + RT[-\ln(1 - \chi_B(\alpha)) + \ln \chi_B(\alpha)] + (1 - 2\chi_B(\alpha)) L_{AB}^\alpha$$

$$\left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial \chi_B} \right|_{\chi_B = \chi_B(\beta)} = -G_A^\beta + G_B^\beta + RT[-\ln(1 - \chi_B(\beta)) + \ln \chi_B(\beta)] + (1 - 2\chi_B(\beta)) L_{AB}^\beta$$

$$\left. \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial \chi_B} \right|_{\chi_B = \chi_B(\alpha)} = \left. \frac{\partial G_m^\beta}{\partial \chi_B} \right|_{\chi_B = \chi_B(\beta)} \quad \text{이므로,}$$

$$(G_A^\beta - G_A^\alpha) + (G_B^\alpha - G_B^\beta) + RT \left(\ln \frac{1 - \chi_B(\beta)}{1 - \chi_B(\alpha)} + \ln \frac{\chi_B(\alpha)}{\chi_B(\beta)} \right) + (1 - 2\chi_B(\alpha)) L_{AB}^\alpha - (1 - 2\chi_B(\beta)) L_{AB}^\beta = 0 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\text{위 그림에서, } -\Delta G_{m,A} = G_A^\beta - G_A^\alpha$$

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

$$\begin{aligned} G_A^\beta &= \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \beta} \\ G_A^\alpha &= \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \alpha} \\ G_B^\alpha &= \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \alpha} \\ G_B^\beta &= \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \beta} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} -\Delta G_{m,A} &= \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \beta} - \Delta^\circ G_A^{\text{ref} \rightarrow \alpha} = \Delta^\circ G_A^{\alpha \rightarrow \beta} \\ \Delta G_{m,B} &= \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \alpha} - \Delta^\circ G_B^{\text{ref} \rightarrow \beta} = \Delta^\circ G_B^{\beta \rightarrow \alpha} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{m,A}, \Delta G_{m,B} \text{ 가 constant.}$$

$$\text{따라서 } \textcircled{1} \text{ 식을 다시 쓰면 } -\Delta G_{m,A} + \Delta G_{m,B} + RT \left(\ln \frac{1 - \chi_B(\beta)}{1 - \chi_B(\alpha)} + \ln \frac{\chi_B(\alpha)}{\chi_B(\beta)} \right) + (1 - 2\chi_B(\alpha)) L_{AB}^\alpha - (1 - 2\chi_B(\beta)) L_{AB}^\beta = 0 \text{ 이다.}$$

----- $\textcircled{2}$

Common tangent
line의

다음으로, 접선 (chemical potential을 의미) 이 같다는 조건을 사용할 수 있다.

$$\text{즉, } \begin{cases} \bar{G}_A(\alpha) = \bar{G}_A(\beta) \\ \bar{G}_B(\alpha) = \bar{G}_B(\beta) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_A(\alpha) &= G_A^\circ(\alpha) + RT \ln a_{A(\alpha)} = G_A^\circ(\alpha) + RT \ln \chi_{A(\alpha)} + RT \ln \gamma_{A(\alpha)} \\ &= G_A^\circ(\alpha) + RT \ln \chi_{A(\alpha)} + L_{AB}^\alpha \chi_{B(\alpha)}^2 \end{aligned}$$

$$\text{같은 방법으로, } \bar{G}_A(\beta) = G_A^\circ(\beta) + RT \ln \chi_{A(\beta)} + L_{AB}^\beta \chi_{B(\beta)}^2$$

$$\bar{G}_B(\alpha) = G_B^\circ(\alpha) + RT \ln \chi_{B(\alpha)} + L_{AB}^\alpha \chi_{A(\alpha)}^2$$

$$\bar{G}_B(\beta) = G_B^\circ(\beta) + RT \ln \chi_{B(\beta)} + L_{AB}^\beta \chi_{A(\beta)}^2$$

$$\bar{G}_A(\alpha) = \bar{G}_A(\beta) \text{ 에서,}$$

$$\underbrace{G_A^\circ(\alpha) - G_A^\circ(\beta)}_{\rightarrow \Delta G_{m,A}} + RT \ln \frac{\chi_{A(\alpha)}}{\chi_{A(\beta)}} + L_{AB}^\alpha \chi_{B(\alpha)}^2 - L_{AB}^\beta \chi_{B(\beta)}^2 = 0 \quad \dots \textcircled{b}$$

$$\bar{G}_B(\alpha) = \bar{G}_B(\beta) \text{ 에서,}$$

$$\underbrace{G_B^\circ(\alpha) - G_B^\circ(\beta)}_{\rightarrow \Delta G_{m,B}} + RT \ln \frac{\chi_{B(\alpha)}}{\chi_{B(\beta)}} + L_{AB}^\alpha \chi_{A(\alpha)}^2 - L_{AB}^\beta \chi_{A(\beta)}^2 = 0 \quad \dots \textcircled{c}$$

$\Delta G_{m,A}$ 와 $\Delta G_{m,B}$ 가 constant임을 앞에서 보였고, L_{AB}^α 와 L_{AB}^β 도 일정한 상수이므로

식 $\textcircled{a} \sim \textcircled{c}$ 이 따라 $\chi_{B(\alpha)}, \chi_{B(\beta)}$ 값. 즉 상평형 조성도 reference와 관계없이
일정한 값을 갖는다.

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

x_A	x_B	a_B	γ_B	$\ln \gamma_B$
0.90	0.10	0.0320	0.320	-1.139
0.80	0.20	0.0800	0.400	-0.916
0.70	0.30	0.1498	0.499	-0.694
0.60	0.40	0.2400	0.600	-0.511
0.50	0.50	0.3510	0.702	-0.354
0.40	0.60	0.4782	0.797	-0.227
0.30	0.70	0.6162	0.880	-0.128
0.20	0.80	0.7559	0.945	-0.057
0.10	0.90	0.8874	0.986	-0.014
0.00	1.00	1.0000	1.000	0.000

$$(a_i = x_i \gamma_i)$$

• ideal

ideal model에서, $\gamma_i = 1$ 이 되어야 한다.

data를 통해 $\gamma_i \neq 1$ 을 알 수 있다.

따라서 ideal model은 우수하다고 보기 어렵다.

• regular solution

regular solution을 가정하면, 다음과 같은 식을 사용할 수 있다.

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

$$\Delta H = \alpha x_A x_B \quad \alpha \text{는 constant}$$

$$\Delta \bar{H}_B = \alpha x_A^2 = \alpha (1 - x_B)^2 \quad \text{이고, Hildebrand 식에 의해 } RT \ln \gamma_B = \alpha x_A^2 \text{이다.}$$

$$\text{따라서 } \alpha (1 - x_B)^2 = RT \ln \gamma_B, \quad \alpha = \frac{RT \ln \gamma_B}{(1 - x_B)^2} \text{이다.}$$

RT는 상수이므로 그대로 두고, data를 바탕으로 $\frac{\ln \gamma_B}{(1 - x_B)^2}$ 의 값을 구하면 다음 표와 같다.

x_B	$\ln \gamma_B$	$\frac{\ln \gamma_B}{(1 - x_B)^2}$
0.10	-1.139	-1.407
0.20	-0.916	-1.432
0.30	-0.694	-1.417
0.40	-0.511	-1.419
0.50	-0.354	-1.415
0.60	-0.227	-1.418
0.70	-0.128	-1.417
0.80	-0.057	-1.418
0.90	-0.014	-1.410
1.00	0.000	0.000

subregular model은 x_B 에 따라 α 값이 선형적으로 변하므로 적합하지 않다.
($\alpha = a + b x_B$ 형태)

계산 결과, α 가 constant 일 것이라는 가정에 적합하다.

regular solution model을 가정으로 한 계산 결과이므로, regular solution model이 잘 맞다고 할 수 있다.

RT 값까지 고려했을 때, α 는 약 -6.5×10^4 값을 갖는다.

구한 α 값을 바탕으로 activity를 계산할 수 있다.

$$RT \ln \gamma_B = \alpha x_A^2 = \alpha (1 - x_B)^2$$

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

$$\gamma_B = \exp \left[\frac{\alpha (1 - x_B)^2}{RT} \right]$$

$$a_B = \gamma_B x_B$$

$$\frac{a_B(\text{측정}) - a_B(\text{계산})}{a_B(\text{측정})}$$

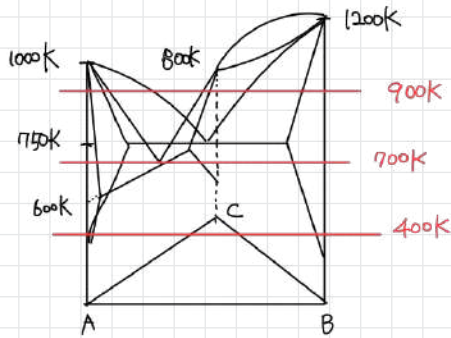
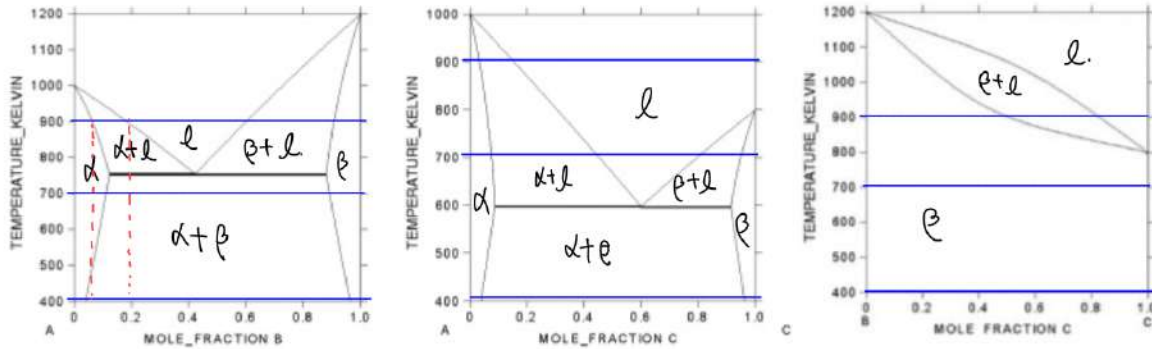
α	x_B	RT	γ_B	$a_B(\text{계산})$	$a_B(\text{측정})$	오차
-15000	0.1	10583.7	0.317	0.032	0.032	0.0085
-15000	0.2	10583.7	0.404	0.081	0.080	(0.0093)
-15000	0.3	10583.7	0.499	0.150	0.150	(0.0000)
-15000	0.4	10583.7	0.600	0.240	0.240	(0.0006)
-15000	0.5	10583.7	0.702	0.351	0.351	0.0005
-15000	0.6	10583.7	0.797	0.478	0.478	(0.0001)
-15000	0.7	10583.7	0.880	0.616	0.616	0.0000
-15000	0.8	10583.7	0.945	0.756	0.756	(0.0000)
-15000	0.9	10583.7	0.986	0.887	0.887	0.0001
-15000	1	10583.7	1.000	1.000	1.000	0.0000

* 붉은색 값은 $a_B(\text{계산}) > a_B(\text{측정})$ 의미.

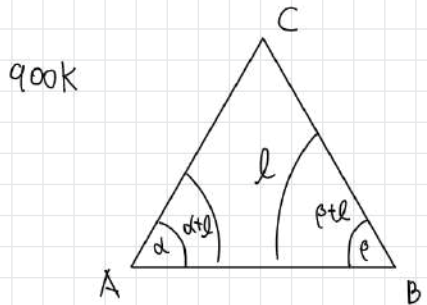
model 수식으로 계산한 activity와 측정된 activity가 거의 일치함을 확인할 수 있다.

따라서 regular solution model의 우수성을 보일 수 있다.

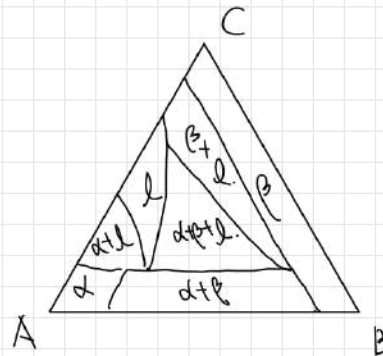
6. The followings are binary phase diagrams among three elements A, B, C, with melting point of 1000, 1200 and 800K, respectively. Based on binary phase diagrams, sketch isothermal sections of the A-B-C ternary phase diagram at 900, 700 and 400K. (20)



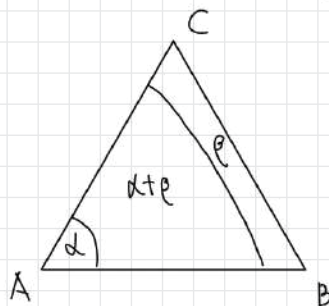
900K, 700K, 400K 에서
왼쪽 그림과 같이 자른 단면을 생각해 볼 수 있다.



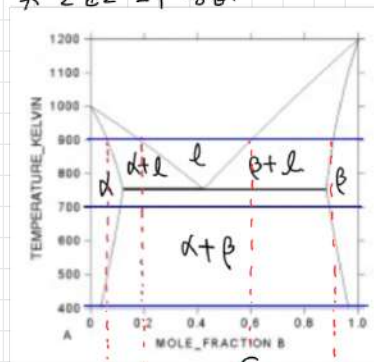
700K



400K



* 문물을 표기 방법.



B-C, A-C 측에 대해서도
동일하게 할 수 있다.

