

제 11 장

평형상태에 관한 열역학 응용

11.1 상률(Phase Rule)

- **기계적 평형** : 물체가 가장 낮은 위치에 있을 때 위치 에너지가 최소가 되고, 정지해 있을 때 물체에 작용하는 힘의 합이 0인 상태
- **열적 평형** : 두 물체가 접촉하고 있을 때 온도차가 생기면 등온상태를 이루기 위해 더운 물체에서 차가운 물체 쪽으로 열이 흘러 계의 어느 곳에서나 온도가 같은 상태
- **화학적 평형** : 원자나 분자의 퍼텐셜에너지가 계의 어떤 부분에서나 같은 상태
- **열역학적 평형** : 기계적, 열적, 화학적 평형이 동시에 이루어진 상태
- 열역학이 재료공학에 도움이 되는 3가지 이유 :
 - ① 정해진 계내에 존재할 수 있는 상의 최대수를 예측 가능
 - ② 한정된 열역학적인 자료를 이용해 간단한 평형상태도를 계산 가능
 - ③ 실험적 방법이 매우 다른 결과를 나타낼 때 상태도에 대한 검증의 도구로 활용

11.1.1 상률의 유도

- **깁스의 상률** : 화학반응이 없는 불균일상이 평형일 때 상의 수 즉, 독립변수에 따라 자유도를 정함
- 여러 상과 다성분계에서 평형에 미치는 외부인자 : 온도, 압력, 농도

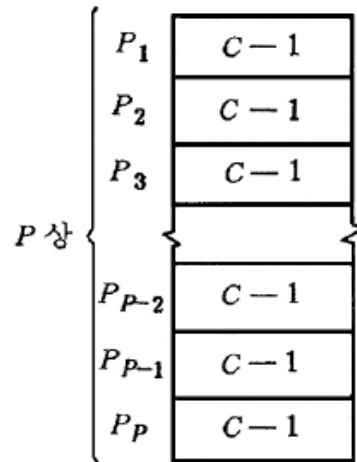


그림 11.1 다상과 다성분계

- P개의 상간에 C개의 조성이 분배되어 있는 계에서 각 상의 조성은 각 상 중에 있는 C개의 성분 가운데 C-1개만 알면 나머지 성분은 전체의 값에서 빼면 알 수 있음
- 전체상을 결정하기 위해서 $P(C-1)$ 농도항을 알아야 하고, 계의 온도와 압력에 조성을 첨가하면 상태가 정해짐. 모든 상이 동일한 농도와 압력으로 되어 있을 때 평형에서 전체변수의 수는

$$P(C-1) + 2$$

- 평형에서의 어느 한 개 성분의 화학퍼텐셜은 각 상에 있어서 전부 동일.
즉, 이 성분은 한 상에서 다른 상으로 물질이동이 없음
- 2개의 분리된 용액상 S_1 과 S_2 가운데 B성분의 화학퍼텐셜을 μ_{B1} 과 μ_{B2} 라 하고, 일정한 온도와 압력에서 평형이면 $\mu_{B1}=\mu_{B2}$. 즉, 각 상의 B성분의 화학퍼텐셜은 동일
- C개의 성분과 P개의 상으로 된 계에서도 각 상마다 성분을 전부 알 필요 없이 한 개의 상 중에 들어 있는 각 성분의 화학퍼텐셜을 알면 모든 상에 대한 값을 알 수 있으므로 한 개의 농도항이 필요함. 따라서 성분 A, B, ... C개가 평형한 화학퍼텐셜은

$$\begin{aligned}\mu_{A_1} &= \mu_{A_2} \cdots \cdots \mu_{A_P} \\ \mu_{B_1} &= \mu_{B_2} \cdots \cdots \mu_{B_P} \\ &\vdots \\ \mu_{C_1} &= \mu_{C_2} \cdots \cdots \mu_{C_P}\end{aligned}$$

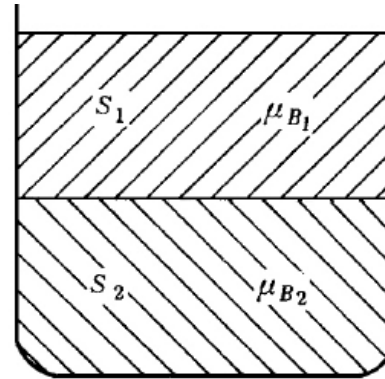


그림 11.2 두 상과 화학퍼텐셜과의 관계

- 화학퍼텐셜로써 자동적으로 고정되는 농도항의 수 : $C(P-1)$
- 계를 규정하기 위해 지정해야 할 전체 변수의 수 : $[P(C-1)+2] - [C(P-1)] = C-P+2$
- 따라서 자유도(degree of freedom)의 수 : $F = C - P + 2$
 $F = C - P + 1$ (압력이 일정할 경우)

11.1.2 2성분계의 상률

1) 2성분계의 상평형

- 자유도의 수는 한 계의 조건을 정하기 위해서 고정할 수 있는 온도, 압력, 농도 등의 변수의 수
- 평형상태도는 압력이 1기압으로 일정할 경우이므로 $F=C-P+1$ 사용
- 공정형 평형상태도에서 금속의 경우

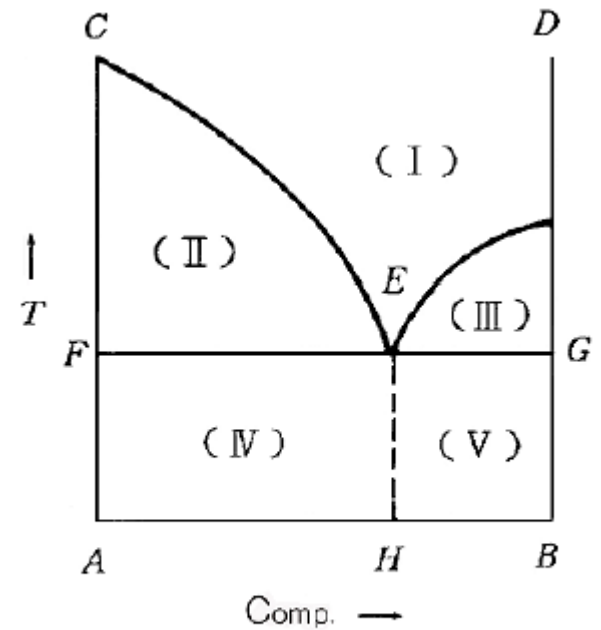


그림 11.3 2원계 공정형 평형상태도

영역 (I) : 성분은 A, B 2개($C=2$), 상은 1개의 액상($P=1$)
자유도 $F=C-P+1=2-1+1=2$ (이변계)
즉, 온도와 조성을 자유롭게 변화가능

CE선상 : 성분은 A, B 2개($C=2$), 액상과 고상 2상($P=2$)
 $F=2-2+1=1$ (일변계)
즉, 온도 또는 조성 한가지만 변화가능

C점 : 성분은 A 1개($C=1$), A의 액상과 고상의 2상($P=2$)
 $F=C-P+1=1-2+1=0$ (불변계)
즉, 온도와 조성을 변화시킬 수 없음

예제 1

순금속의 용융점이 일정함을 상률을 적용하여 설명하여라.(단, 압력은 일정하다.)

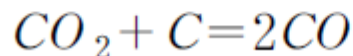
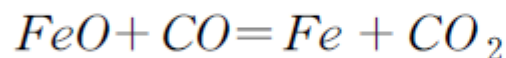
◆ 풀 이 대기압에서 상률 $F = C - P + 1$ 에서 순금속의 성분은 1이며, 용융점에서 액상과 고상이 서로 공존하므로 $P = 2$ 이다.

$$\therefore F = 1 - 2 + 1 = 0$$

즉, 자유도가 0이므로 불변계이다. 따라서 온도를 자유롭게 변화할 수 없다.

예제 2

용광로에서 다음과 같은 반응이 진행될 때, 이때의 자유도 수는 얼마인가?



◆ 풀 이 상의 수 $= FeO + Fe + C + \text{기체}(CO + CO_2) = 4$
 성분 수 $= (\text{화학종} - \text{독립된 반응 수}) = 5 - 2 = 3$

$$\therefore F = C - P + 2 = 3 - 4 + 2 = 1$$

11.2 평형상태도의 응용

- 반응계의 평형은 온도-조성의 상태도와 자유에너지와의 관계로부터 알 수 있음
- 온도에 따른 자유에너지-조성의 변화를 알면 상변화를 예측 가능함
 - 자유에너지가 가장 낮을 때 안정한 상태이며,
 - 여러 상이 평형을 이룰 때 모든 상의 분몰깁스자유에너지는 동일하고,
 - 상태도와 자유에너지와의 어떤 대응관계를 알 수 있음

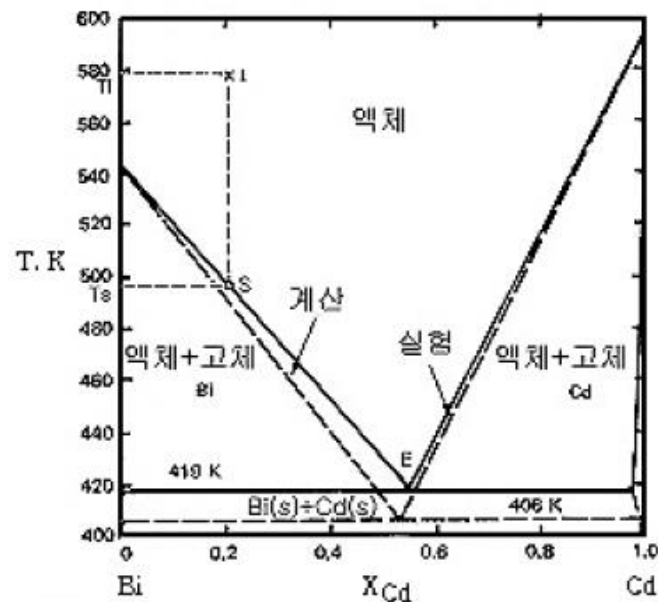


그림 11.4 계산 및 실험으로 작성한 Bi-Cd 평형상태도

11.2.2 평형상태도 계산을 위한 자유에너지와 농도 표시

- 고상과 액상의 자유에너지변화와 농도와의 관계를 도시하고, 두 자유에너지 곡선에 공통접선으로 접하는 점이 평형상태로 존재하는 고상과 액상의 조성이 됨

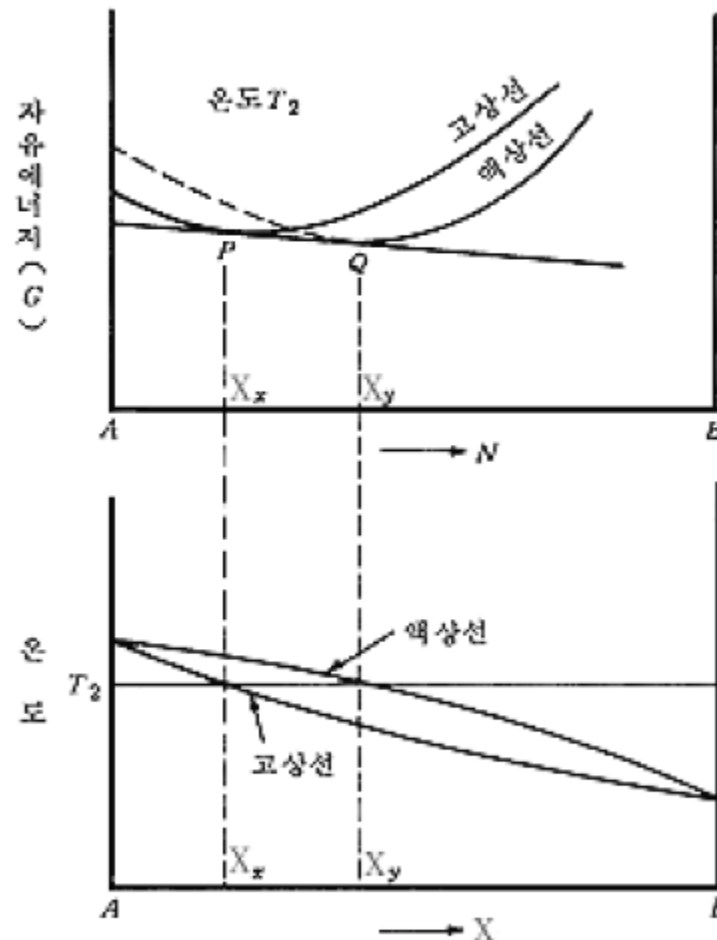


그림 11.5 A-B 합금계에 대한 온도 T_2 에서의 자유에너지 곡선과 상태도

- 고체 MgO와 액체 NiO의 조성이 $[(\text{NiO})_x(\text{MgO})_y]_s$ 인 고용체를 생성할 때 자유에너지변화 $\Delta G(s)$ 와 $\Delta G(l)$

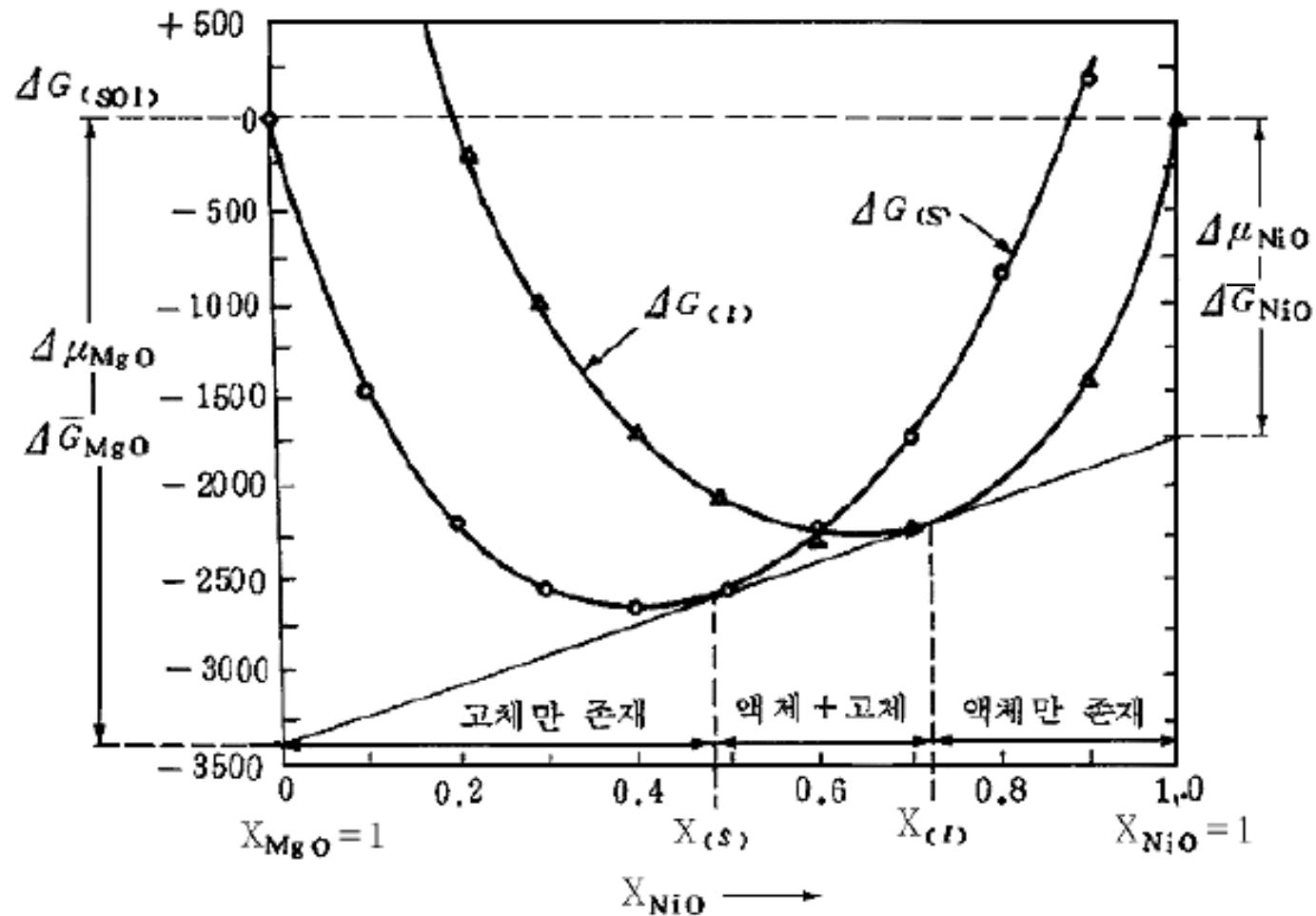


그림 11.6 1 그램몰의 NiO 또는 MgO 용해시 자유에너지변화

11.2.3 비이상용액의 자유에너지와 농도 표시

- 이상계를 가상해서 유도한 모든 열역학식들은 농도항을 활동도로 바꾸어 사용하면 비이상계에도 사용 가능
- 혼합자유에너지식을 이용하여 몰분율 대신에 활동도로 바꾸면

$$\Delta G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

- 이상용액을 기준으로 해서
아래쪽은 (-)의 편차곡선
위쪽은 (+)의 편차곡선

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

이상용액의 경우 $\Delta H^M = 0$, $a = X$

$$\begin{aligned}\Delta G^M &= -T\Delta S^M \\ &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)\end{aligned}$$

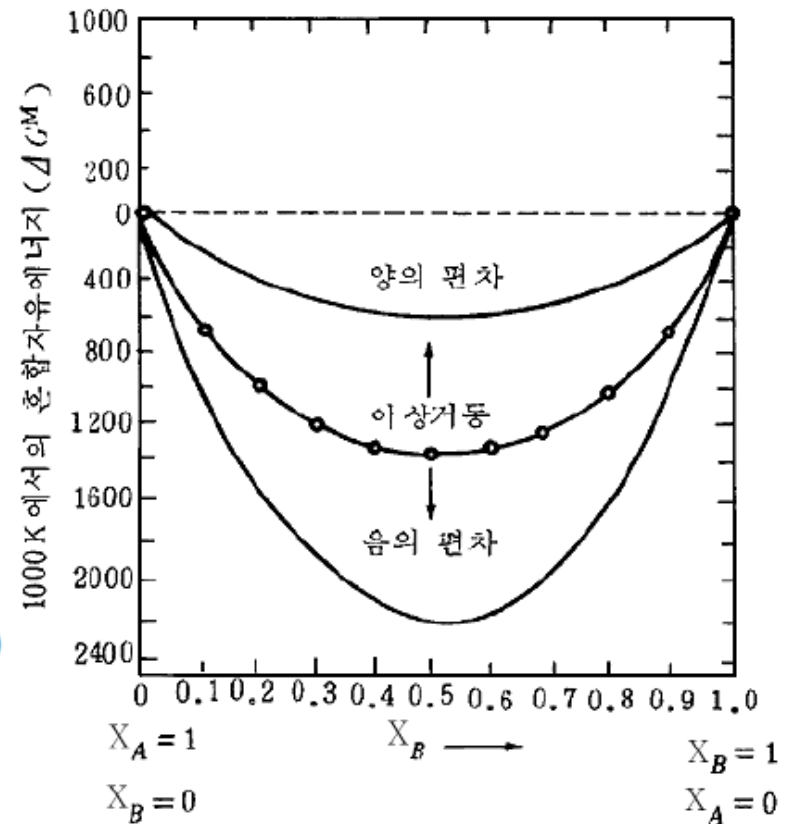


그림 11.7 A-B 조성 and 혼합자유에너지와의 관계곡선