

## Фазовые переходы чистых веществ

### Понятия

- Фаза
- Химический потенциал
- Правило фаз
- Фазовая диаграмма
- Тройная точка
- Критическая точка

### Уравнения

- Связь между мольной энергией Гиббса и химическим потенциалом для чистых веществ,  $\mu = G/n = G_m$
- Химический потенциал чистых веществ как функция температуры и давления,  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$
- Условия равновесия
- Уравнение Клаузиуса-Клапейрона,  $dp/dT = \Delta_{\text{trs}}H/(T\Delta_{\text{trs}}V)$

### Проблемы

#### Работа в компьютерном классе

Перед началом работы скопируйте файлы sembex?.tcm из каталога H:\311 на диск D:.

*A) Расчет равновесного состава в между графитом, алмазом и жидким углеродом с помощью программы Thermocalc.*

Запустите консоль (Command Prompt), перейдите на диск (D:) и запустите программу Thermocalc (tc). Подайте команду (macro sembex1.tcm). В результате будут выполнены следующие команды.

```
go dat (переключение в модуль баз данных)
sw pure (переключение в базу данных чистых веществ)
de-sy c (определение системы: графит, алмаз и жидкий углерод)
get (получение термодинамических свойств)
go poly (переход в модуль расчета равновесного состава)
s-c t=500 p=1e5 n=1 (задание начальных условий)
c-e (расчет равновесного состава)
l-e (вывод результатов расчета равновесного состава)
```

Чему равен равновесный состав при заданных условиях ( $T = 500 \text{ K}$ ,  $p = 1e5 \text{ Па}$ )?

Поменяйте внешние условия с использованием команды set и проведите расчет равновесного состава при новых условиях.

Подберите условия, где стабилен графит, и где стабилен жидкий углерод.

Как можно определить температуру плавления?

**Б) Расчет моновариантного равновесия графитом и алмазом с помощью программы Thermocalc.**

Запустите консоль (Command Prompt), перейдите на диск (D:) и запустите программу Thermocalc (tc). Подайте команду (масло sembex2.tcm). В результате будут выполнены следующие команды.

```
go dat (переключение в модуль баз данных)
sw pure (переключение в базу данных чистых веществ)
de-sy c (определение системы: графит, алмаз и жидкий углерод)
get (получение термодинамических свойств)
go poly (переход в модуль расчета равновесного состава)
s-c n(graphite,c)=1 n(diamond,c)=1 t=500 (задание условий для
расчета равновесия)
s-a-s (выбор начального приближения)
c-e (расчет равновесного состава)
l-e (вывод результатов расчета равновесного состава)
```

Чему равно давление, при котором графит и алмаз будут сосуществовать?

Что позволило рассчитать это давление? (Сравните условия для расчета равновесия в этом и предыдущих заданиях).

**В) Расчет диаграммы состояния углерода с помощью программы Thermocalc.**

Запустите консоль (Command Prompt), перейдите на диск (D:) и запустите программу Thermocalc (tc). Подайте команду (масло sembex3.tcm). В результате будут выполнены следующие команды.

```
go dat (переключение в модуль баз данных)
sw pure (переключение в базу данных чистых веществ)
de-sy c (определение системы: графит, алмаз и жидкий углерод)
get (получение термодинамических свойств)
go poly (переход в модуль расчета равновесного состава)
s-c n=1 (число молей углерода равно единице)
s-a-v 1 p 1e5 1e10 (задание оси по давлению)
s-a-v 2 t 300 7000 (задание оси по температуре)
c-e (расчет равновесного состава)
map (проведение серии расчетов)
post (переход в режим построения графиков)
s-d-a x t (ось X - температура)
s-d-a y p (ось Y - давление)
s-l b (нарисовать метки)
pl (построение графика)
```

**Г) Расчет зависимости  $G_m(p)$  с помощью программы Thermocalc.**

Запустите консоль (Command Prompt), перейдите на диск (D:) и запустите программу Thermocalc (tc). Подайте команду (масло sembex4.tcm). В результате будут выполнены следующие команды.

```
go dat (переключение в модуль баз данных)
sw pure (переключение в базу данных чистых веществ)
de-sy c (определение системы: графит, алмаз и жидкий углерод)
get (получение термодинамических свойств)
go poly (переход в модуль расчета равновесного состава)
s-c t=500 n=1 (число молей углерода равно единице,
температура - 500 K)
s-a-v 1 p 1e5 1e10 (задание оси по давлению)
c-e (расчет равновесного состава)
step se (проведение серии расчетов)
post (переход в режим построения графиков)
s-d-a x p (ось X - давление)
```

s-d-a y gm(\*) (ось Y – мольная энергия Гиббса)  
s-l d (нарисовать метки)  
pl (построение графика)

Что можно сказать на основе построенного графика?

**Д) Расчет равновесного состава в между графитом и алмазом с помощью программы СНЕТ.**

Запустите консоль (Command Prompt), и запустите программу СНЕТ (chetcopy). Поместите на рабочий стол графит и алмаз. Проведите расчет равновесного состава при 500 К и 1 атм. Что стабильнее, графит или алмаз, при этих условиях? Увеличьте давление. При каком давлении графит будет стабильнее алмаза? Объясните полученные результаты.

### **Нахождение условий равновесия в случае однокомпонентной системы**

1. Выведите условия равновесия для соединения А, которое может существовать в виде двух фаз А(1) и А(2). Рассмотрите случаи постоянства внешних переменных: а) температуры и объема, б) энтропии и объема, с) энтропии и давления.

### **Расчеты по уравнению Клаузиуса-Клапейрона**

2. При каком давлении температура замерзания воды уменьшится на 1 градус?  $\rho(\text{воды}) = 1 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho(\text{льда}) = 0.92 \text{ г/см}^3$ ,  $\Delta_{\text{пл}}H = 333.5 \text{ Дж/г}$ . (140 атм)

3. Какое давление насыщенного пара воды будет при 120°C и 80°C?  $\Delta_{\text{исп}}H = 45 \text{ кДж/моль}$ . (2.1 и 0.44 атм)

4. При 400°C давление пара над жидким цинком составляет  $10^{-4}$  атм. Определите нормальную температуру кипения цинка, если теплота испарения цинка составляет 428.2 кал/г. (1200 К)

### **Построение фазовой диаграммы чистого вещества из экспериментальных данных**

5. Энтальпии сгорания  $\Delta_c H_{298}^0$  алмаза и графита составляют -94.48 и -94.03 ккал/моль, а энтропии S: 0.585 и 1.365 кал/моль/К. Плотность алмаза 3.515, графита 2.265 г/см<sup>3</sup>. Что устойчивее при 298 К и 1 атм? При каком давлении (298 К) алмаз будет устойчивее, чем графит? В каком направлении будет действовать повышение температуры? Постройте линию равновесия алмаз - графит в интервале температур 298 - 1000 К в приближении  $C_p(\text{гр}) = C_p(\text{ал})$ .  $\{\Delta G^0(\text{ал.-гр.}) = -680 \text{ кал/моль}, >15000 \text{ атм}\}$