

Использование программного пакета PhDi для расчёта фазовых диаграмм

<https://td.chem.msu.ru/develop/phdi/>

Задача 1.

Варьируя вид выражения избыточной энергии Гиббса, получите различные типы фазовых диаграмм бинарной системы А–В из диаграммы с простой «сигарой» (все растворы в системе — идеальные). Примите, что разность энергий Гиббса газовой и жидкой фаз может быть записана в виде:

$$G_v - G_l = (1 - x)(3000 - 5 \cdot T) + x(900 - 3 \cdot T)$$

Задача 2.

В табл. 1 приведены температуры замерзания смесей воды и глицерина. Энтальпии плавления компонентов равны 6008 и 18497 Дж·моль⁻¹ соответственно. Используя координаты эвтектической точки, оцените значение параметра модели субрегулярного раствора. Сравните экспериментальные данные с результатами расчета диаграммы плавкости в предположении образования (а) идеального, (б) субрегулярного раствора.

Таблица 1. Температуры кристаллизации водно-глицериновых растворов

x	T, K	x	T, K
0	273.15	0.2269	239.6
0.0213	271.6	0.2800 (eut)	228.7
0.0466	268.4	0.3134	235.4
0.0774	263.7	0.4390	254.0
0.1154	257.7	0.6378	271.6
0.1646	251.2	1	291.2

Задача 3.

По результатам измерений давления пара над растворами системы метанол – вода Bredig G. & Bayer R. // *Z. Phys. Chem.* 1927, 130, 1 определили параметры модели Маргулеса при 322.91 К: $A_{12} = 0.4502$, $A_{21} = 0.5957$.

- (1) Рассчитайте и сравните с экспериментом диаграммы P - x, y системы при 312.91 и 322.91 К.
- (2) Постройте диаграмму кипения при стандартном давлении, сравните результаты расчёта с экспериментальными данными (табл. 2 и 3).
- (3) Определите температуру кипения раствора с мольной долей спирта 0.4 и состав пара при давлении 0.1, 0.5 и 1 бар.

Температурные зависимости давлений паров чистых веществ возьмите из БД [NIST Webbook](#).

Таблица 2. Давления пара над растворами системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

p , бар	x	y	p , бар	x	y
322.91 К			312.91 К		
0.15724	0.9514	0.7259	0.1282	0.8665	0.3786
0.20658	0.8782	0.5259	0.13605	0.8477	0.3836
0.22329	0.8522	0.4780	0.15579	0.7968	0.3266
0.25789	0.7869	0.3706	0.16105	0.7772	0.3046

0.28645	0.7307	0.2894	0.22026	0.5638	0.1762
0.31132	0.6748	0.2420	0.23079	0.4968	0.1543

Таблица 3. Температуры кипения водных растворов метанола при 1 бар

x	y	T, K
0.4063	0.1817	344.45
0.7681	0.3515	353.35
0.8743	0.5169	359.75
0.9469	0.7166	366.05

Задача 4* (бонусная).

Рассчитайте фазовую диаграмму системы Ge–As, если известны энергии Гиббса плавления компонентов ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$):

$$\Delta_m G(\text{Ge}) = 36945 - 30.54 T,$$

$$\Delta_m G(\text{As}) = 24874 - 23.01 T,$$

и энтальпии смешения жидких растворов при 1150 К (табл. 4):

Таблица 4. Энтальпии смешения расплавленных германия и мышьяка при 1150 К

$x(\text{As})$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$-\Delta_{\text{mix}}H(L), \text{Дж моль}^{-1}$	767	1462	1882	2172	2284	2066	1919	1462

В твёрдом состоянии компоненты взаимно нерастворимы. Точность определения значений энтальпий смешения не лучше 5 % от абсолютного значения функции. Стандартные энергии Гиббса образования фаз GeAs (I) и GeAs₂ (II), рассчитанные в Дж на моль соответствующего соединения, равны:

$$\Delta_f G^\circ(0.5 \text{ I}) = -3036 - 18.02 T - 4.314 \cdot 10^{-3} T^2 + 7.57 \cdot 10^{-7} T^3 - 87456/T + 2.91 T \cdot \ln T,$$

$$\Delta_f G^\circ(1/3 \text{ II}) = -705,3 - 37.81 T - 5.527 \cdot 10^{-3} T^2 + 5.046 \cdot 10^{-7} T^3 - 62174/T + 5.666 T \cdot \ln T.$$

Сравните результат расчёта с литературными данными Ansara I., Dutartre D. // CALPHAD 1984, 8, 4, 323–342, приведёнными в таблице 5.

Таблица 5. Координаты особых точек фазовой диаграммы системы Ge–As

Равновесие	T, K	$x_{\text{лев}}$	x_E	$x_{\text{прав}}$
Ge = L	1209.25	0	—	—
As = L	1090.5	—	—	1
GeAs = L	1024.75	0.5	—	—
GeAs ₂ = L	1020.75	0.667	—	—
Ge + GeAs = L	1017.75	0	0.407	0.5
GeAs + GeAs ₂ = L	1016.75	0.5	0.599	0.667
As + GeAs ₂ = L	995.50	0.667	0.817	1