

Задание 1

Построить график зависимости теплоемкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса от температуры в окрестности фазового перехода кристалл-жидкость, используя справочник [1]. Рассчитать теплоту плавления и проверить выполнение равенств:

$$\left(\frac{\partial H^0}{\partial T}\right)_p = C_p^0,$$
$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial T}\right)_{p,N} = -S^0.$$

Вариант 1.

Алюминий (Al)

Вариант 2.

Галлий (Ga)

Вариант 3.

Медь (Cu)

Задание 2

Вариант 1.

Показать, что при образовании раствора из частиц двух сортов изменение энтальпии может быть оценено по формуле (модель регулярного раствора):

$$\Delta H = Nx_1x_2\omega, \quad \text{где} \quad \omega = z(|u_{11}| + |u_{22}|)/2 - |u_{12}|.$$

Доказательство провести на примере двумерного твердого раствора, частицы которого расположены в узлах квадратной решетки.

Вариант 2.

Энергия Гиббса образования раствора, состоящего из частиц K различных сортов, записывается в виде:

$$G = N \sum_{j=1}^K x_j \mu_j^0 + N k_B T \sum_{j=1}^K x_j \ln x_j + \Delta G^{\text{изб}},$$

где x_j – мольная доля частиц j -го компонента, μ_j^0 – химический потенциал частиц j -го компонента, $\Delta G^{\text{изб}}$ – избыток энергии Гиббса, характеризующий отличие данного раствора от идеального раствора, N – общее число частиц, k_B – постоянная Больцмана, T – температура (в градусах Кельвина). Показать, что химический потенциал частиц j -го сорта может быть найден по формуле:

$$\mu_j = \mu_j^0 + k_B T \ln x_j + \frac{\partial \Delta G_{\text{изб}}}{\partial N} + \frac{1}{N} \frac{\partial \Delta G_{\text{изб}}}{\partial x_j} - \frac{1}{N} \sum_{s=1}^{K-1} x_s \frac{\partial \Delta G_{\text{изб}}}{\partial x_s}.$$

Вариант 3.

Определить качественную зависимость концентрации водорода, растворяющегося в металле в виде атомов Н, от давления газа Н₂ над металлом. Указание: рассмотреть условие химического равновесия для водорода в газовой среде и в металле.

Задание 3

Вариант 1.

Найти температурную зависимость равновесного давления паров галлия (Ga) над собственной жидкостью при $303\text{K} < T < 1000\text{K}$, используя справочник [2].

Вариант 2.

Построить кривую ликвидуса для системы As-Ga для мольной доли мышьяка x_{As} от 0 до 0.5, используя справочник [2].

Указание для варианта 2: использовать условие химического равновесия фаз и следующую формулу для избытка энергии Гиббса раствора [2]:

$$\Delta G = x_A x_B \sum_{i=0,1} {}^{(i)}L_{AB} (x_A - x_B)^i,$$

так что химический потенциал для компонентов А и В в растворе выражается по формуле:

$$\mu_j - {}^0\mu_j = k_B T \ln x_j + \Delta G + (1 - x_j) \frac{\partial \Delta G}{\partial x_j}, \quad j = A, B.$$

[1] M.W. Chase. NIST-JANAF Thermochemical Tables. American Institute of Physics, N.Y. (1998).

[2] I. Ansara et al. A binary database for III–V compound semiconductor systems. Calphad 18, 177 (1994).