

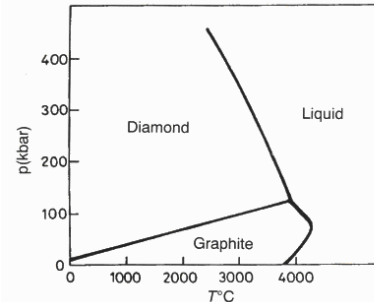
**Seria 2, ćwiczenia do wykładu „Od eksperymentu do poznania materii”**  
8.10.2010

**Zad. 1.**

Obliczyć ciśnienie potrzebne do przemiany grafitu w diament w temperaturze 25°C. Objętość właściwa (odwrotność gęstości)  $V_s = 1/\rho_s$  dla grafitu wynosi 0.444 cm<sup>3</sup>/g, a dla diamentu 0.284 cm<sup>3</sup>/g, współczynniki ściśliwości  $\kappa_T$  (przyjąć jako stałe) wynoszą dla grafitu  $3.04 \cdot 10^{-8}$  kPa<sup>-1</sup>, a dla diamentu  $0.187 \cdot 10^{-8}$  kPa<sup>-1</sup>. Standardowa (tj. dla  $p = 100$  kPa,  $T = 298$  K) entalpia swobodna molowa przemiany C(grafit)→C(diament)  $\Delta G^0 = 2.868$  kJ/mol.

Należy rozważyć zależność entalpii swobodnej od ciśnienia.

Wynik powinien zgadzać się punktem na wykresie fazowym węgla. Przedyskutuj techniczne możliwości otrzymywania fazy diamentu z fazy grafitu lub z fazy ciekłej węgla.



**Zad. 2.**

Przyjmując, że ciśnienie atmosferyczne zmienia się z wysokością nad ziemią wg wzoru barometrycznego (izotermicznego, dla średniej temperatury powietrza  $T_0 = 20$  °C) obliczyć temperaturę wrzenia wody w górach na wysokości  $h = 3000$  m. Przyjmujemy, że entalpia molowa standardowa parowania wody  $\Delta H_{par} = 40.7$  kJ/mol. Krzywa równowagi cieczech-para jest opisana przez równanie Clapeyrona. Możemy założyć, że powietrze składa się głównie z azotu o masie molowej 28 g/mol, przyspieszenie grawitacyjne  $g = 10$  m/s<sup>2</sup>. Jak przybliżyć zmianę objętości molowej podczas parowania? *Komentarz:* rzeczywiste warunki w atmosferze nie są izotermiczne, średnia temperatura zależy od wysokości jak na rys. (spadek o ok. 7°C/km do wys. ok. 10 km), ale w przybliżeniu do wysokości ok. 100 km wzór barometryczny  $\ln p \propto -h$  jest spełniony.

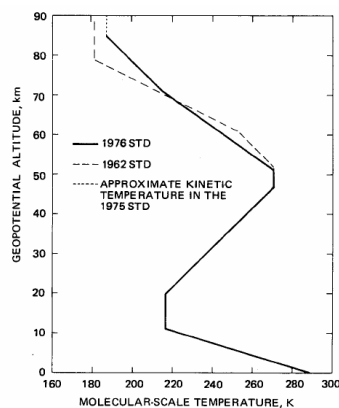


Figure 3. Molecular-scale temperature as a function of geopotential altitude

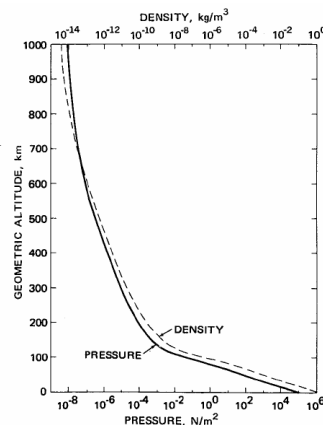


Figure 7. Total pressure and mass density as a function of geometric altitude

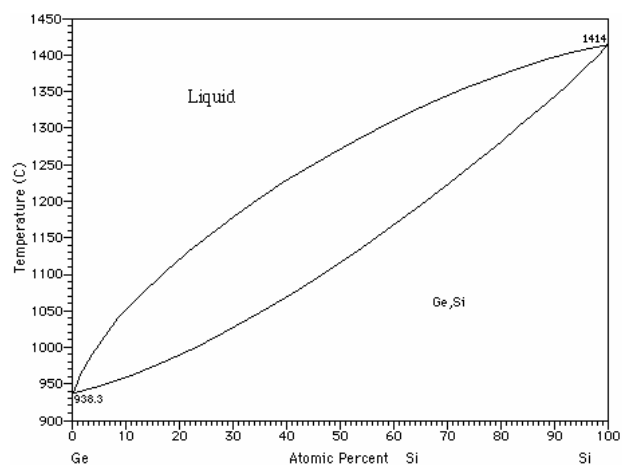
źródło danych – dokument: US Standard Atmosphere, NASA, 1976

**Zad. 3.**

Równowaga roztworów idealnych – termodynamiczne wyprowadzenie linii równowagi faz w dwuskładnikowym roztworze idealnym ( $\Delta H_{miesz} = 0$ ) ciecz-ciało stałe korzystając z równości potencjałów chemicznych każdego ze składników w dwu fazach. Potencjał chemiczny składnika:  $\mu(T, x) = \mu^0 - S(T - T^0) + RT \ln x$ , gdzie  $x = 0 \dots 1$  jest składem molowym (względny stężeniem) składnika w danej fazie,  $\mu^0$  jest potencjałem chemicznym czystego składnika w temperaturze  $T^0$ , zaś  $S$  jest entropią molową czystego składnika w danej fazie.  
Pojęcie i wartość współczynnika segregacji.

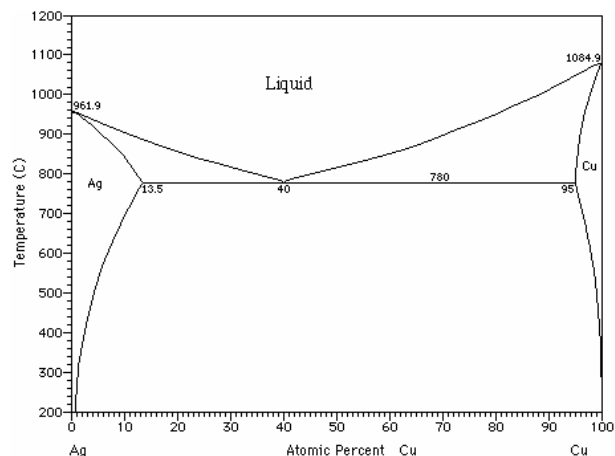
**Zad. 4.**

Dla układu dwuskładnikowego Si-Ge, będącego w dobrym przybliżeniu układem roztworów idealnych w fazach ciekłej i stałej, omówić „regułę dźwigni”, czyli przedyskutować skład fazowy mieszaniny w określonej temperaturze.

**Zad. 5.**

Równowaga roztworów nieidealnych - statystyczne wyprowadzenie energii Gibbsa dla roztworów podwójnych z oddziaływaniami. Dyskusja rozdzielania składów lub istnienia fazy związku chemicznego jako konsekwencji oddziaływań międzyatomowych.

Przykład: dlaczego wykres fazowy w układzie Ag-Cu zasadniczo różni się od wykresu fazowego Si-Ge ?

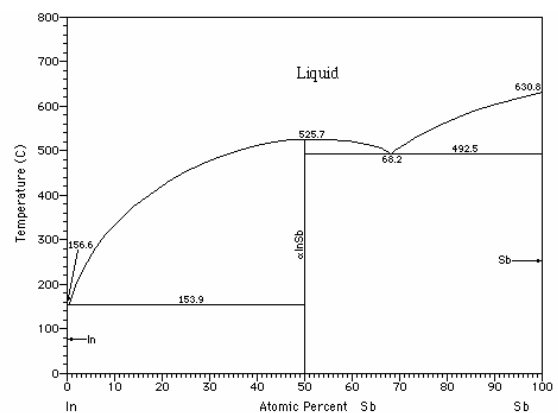
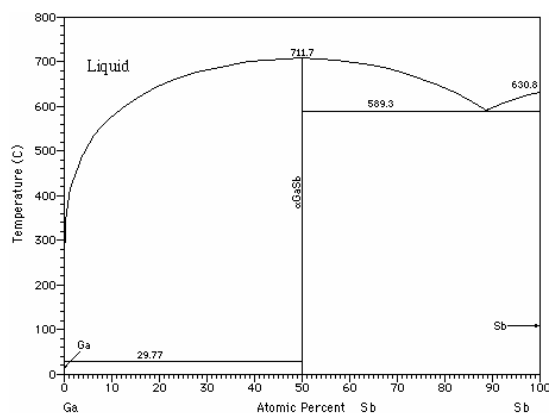
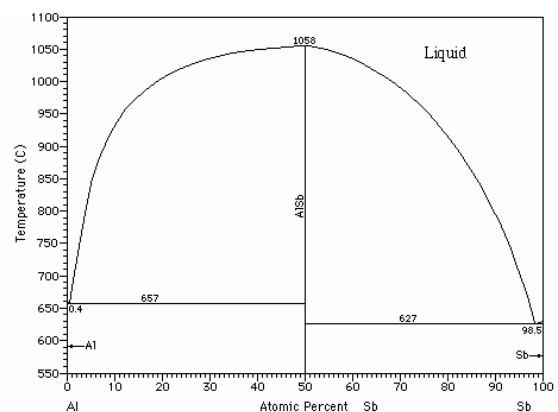
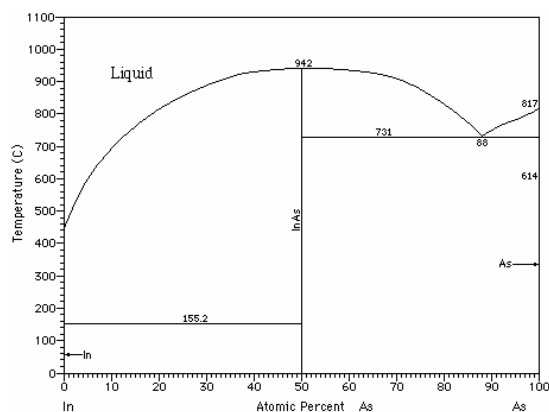
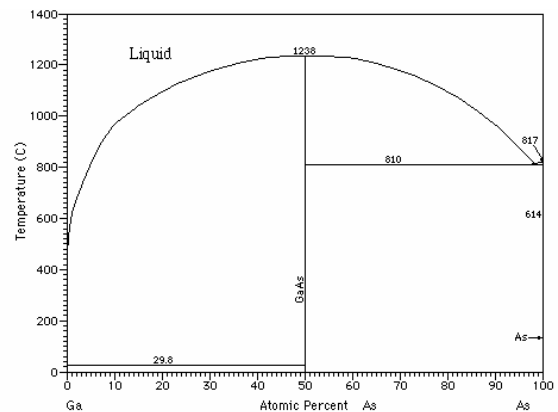
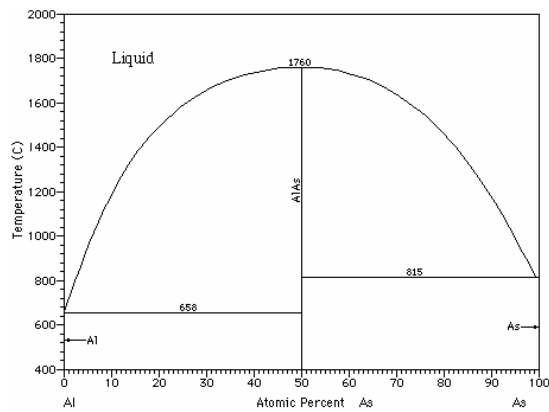
**Zad. 6.**

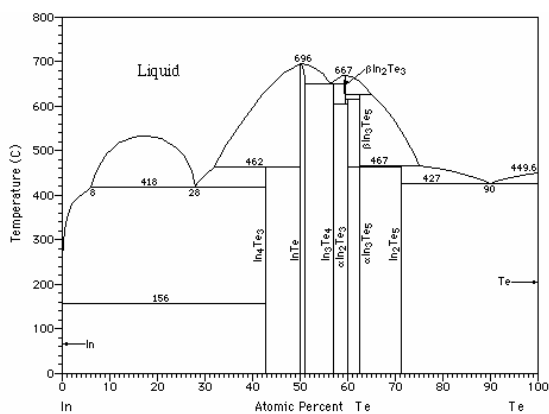
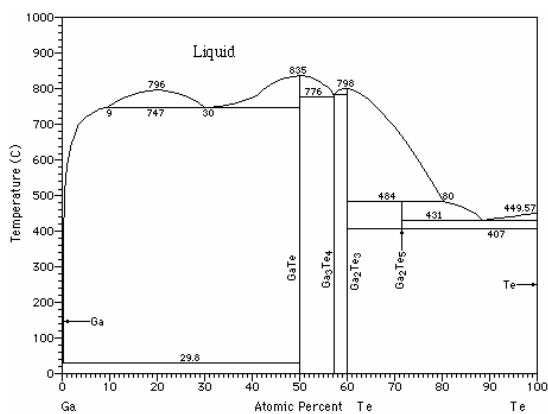
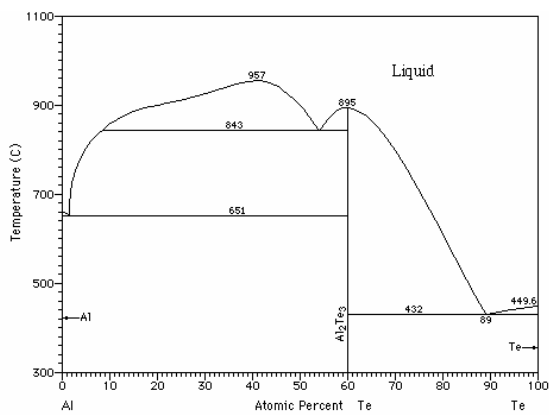
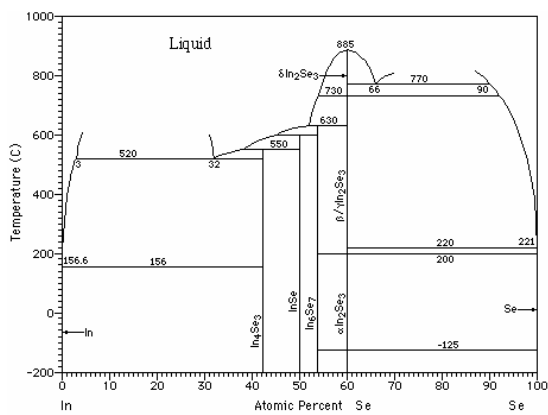
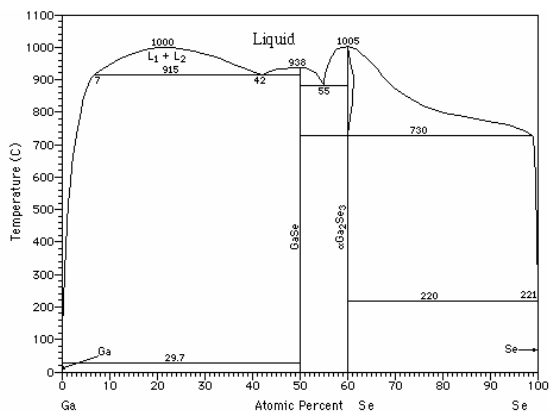
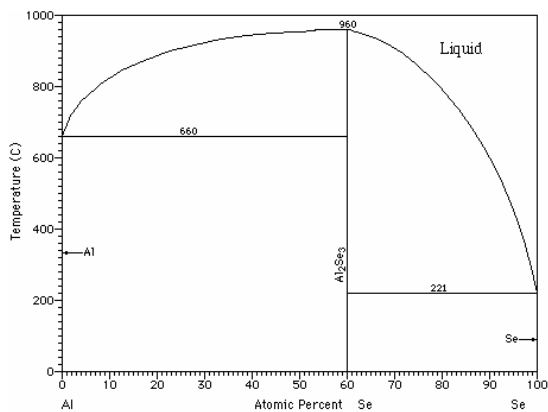
Przedyskutować skład fazy roztworu stałego dla przypadku powolnego zachodzenia przemiany fazowej roztwór ciekły – roztwór stały w pewnej porcji materiału, przy uwzględnieniu współczynnika segregacji składnika.

Przykład zmienności składu: tzw. „oczyszczanie strefowe”.

### Zad. 7.

Przykłady wykresów fazowych – układy III-V (istnienie podobnych związków chemicznych) oraz III-VI (silna zmienność faz w zależności od rodzaju pierwiastka). Omówić jakie fazy istnieją w każdym z układów podwójnych pokazanych na wykresach. Komentarz: przyczyna istnienia dużej różnorodności faz w układach III-VI (ogólnie w układach innych niż typu N - (8-N) , gdzie N jest walencyjnością pierwiastka) są b. trudne do zidentyfikowania.





### Zad. 8.

Dyskusja składu roztworów pierwotnych w układach Ag-(metale różnowartościowe). Srebro jest metalem jednowartościowym, czyli posiada jeden elektron walencyjny (konfiguracja  $4d^{10}5s^1$ ). Posiada strukturę krystaliczną fcc, w której komórka elementarna jest sześcianem z dodatkowymi atomami w środku każdej ściany (czyli są 4 atomy w komórce elementarnej). Dla podanych na wykresach fazowych układów Ag-(metal o danej wartościowości) dla granicznego składu roztworu stałego o strukturze Ag (tzw. roztwór pierwotny) policzyć średnią ilość elektronów walencyjnych przypadających na 1 atom. Jaki wniosek można wyprowadzić z faktu podobnych ilości elektronów na atom dla granicznych składów roztworów pierwotnych dla różnych pierwiastków rozpuszczonych w Ag? Wniosek jest treścią jednej z reguł Hume-Rothery'ego (1934r.) i jest ważną obserwacją doświadczalną w fizyce metali.

