

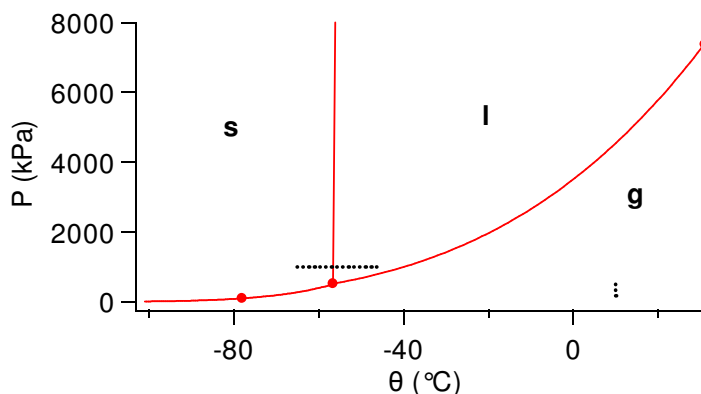
## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Περίοδος Φεβρουαρίου 2011-12 (22.2.2012)

#### Θέμα 3.

α) Να σχεδιασθεί διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα με βάση τα εξής δεδομένα: Κανονικό σημείο εξαχνώσεως:  $\theta = -78^\circ\text{C}$ , τριπλό σημείο:  $\theta = -56.6^\circ\text{C}$ ,  $P = 518 \text{ kPa}$ , κρίσιμο σημείο:  $31.0^\circ\text{C}$ ,  $P = 7375 \text{ kPa}$ , γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως  $9.02 \text{ kJ/mol}$ , πυκνότητα στερεού  $1.56 \text{ g/cm}^3$  και υγρού  $0.77 \text{ g/cm}^3$ .



β) Να σημειώσετε πάνω στο διάγραμμα την ισόθερμη συμπίεση σε θερμοκρασία  $10^\circ\text{C}$  από  $100 \text{ kPa}$  σε  $500 \text{ kPa}$ . Ποιες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την διεργασία αυτή;

Η διεργασία παριστάνεται με την κατακόρυφη γραμμή με φορά από κάτω προς τα πάνω. Δεν παρατηρείται καμμία αλλαγή φάσεως.

γ) Σε ποια θερμοκρασία τήκεται το  $\text{CO}_2$  όταν η εξωτερική πίεση είναι  $1000 \text{ kPa}$ ;

Γραφικά περιμένουμε το σημείο τήξεως σε  $1000 \text{ kPa}$  να βρίσκεται στο σημείο τομής της σχεδόν κατακόρυφης, με ελαφρά θετική κλίση καμπύλης ισορροπίας στερεής και υγρής φάσεως με το οριζόντιο ευθύγραμμο τμήμα σε πίεση  $1000 \text{ kPa}$ . Επειδή αναμένεται το σημείο τήξεως να μην επηρεάζεται πολύ από την πίεση, το ζητούμενο σημείο τήξεως θα είναι λίγο υψηλότερο από την θερμοκρασία του τριπλού σημείου, το οποίο δίνεται στο α.

Ακριβέστερα, όμως, μπορούμε να χαράξουμε την ακριβή καμπύλη ισορροπίας στερεού-υγρού με την βοήθεια της σχέσεως Clapeyron και το γεγονός ότι περνά από το τριπλό σημείο.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T \Delta v_f} \Rightarrow dP = \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{P_3}^P dP = \int_{T_3}^T \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \frac{dT}{T} \Rightarrow P - P_3 = \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \left( \ln \frac{T}{T_3} \right) \Rightarrow$$

$$T = T_3 e^{\frac{\Delta v_f (P - P_3)}{\Delta h_f}}$$

όπου θεωρήσαμε ότι τα μεγέθη  $\Delta h_f$  και οι πυκνότητες δεν μεταβάλλονται σημαντικά από  $518$  σε  $1000 \text{ kPa}$

$$\Delta v_f = v_l - v_s = \frac{M_l}{\rho_l} - \frac{M_s}{\rho_s} = M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) \text{ με}$$

$$M(\text{CO}_2) = (12.01 + 2 \times 16.00) \text{ g mol}^{-1} = 44.01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{οπότε } T = T_3 e^{\frac{M(P - P_3)}{\Delta h_f} \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} \Rightarrow$$

$$T = (273.15 - 56.6) \text{ K} \exp \left[ \frac{44.01 \text{ g mol}^{-1} (1000 - 518) \text{ kPa}}{9.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} \left( \frac{1}{0.77 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{1.56 \text{ g cm}^{-3}} \right) \right] \Rightarrow$$

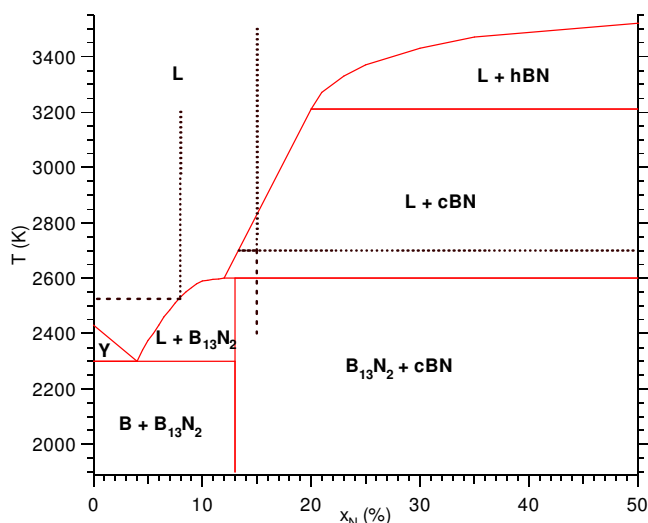
$$T = 216.89 \text{ K} \hat{=} -56.26^\circ\text{C} \text{ δηλ. μόλις } 0.34 \text{ K} \text{ υψηλότερα από τη θερμοκρασία του τριπλού σημείου.}$$

#### Θέμα 4.

Στο άρθρο *J. Phys. Chem. B* **114**, 5821 (2010) δημοσιεύθηκε το διπλανό διάγραμμα φάσεων μιγμάτων B και N σε πίεση 5 GPa. Σε αυτό σημειώνονται οι περιοχές όπου υπάρχουν μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες φάσεις: υγρή (L), εξαγωγική στερεή του BN (hBN), κυβική στερεή του BN (cBN), στερεή του  $B_{13}N_2$  και στερεή του βορίου (B).

α) Με τι σύμβολα πρέπει να αντικατασταθεί το «Y» για να περιγράψει τις σωστές φάσεις που συνυπάρχουν σε εκείνη την περιοχή του διαγράμματος;

Η περιοχή Y συνορεύει με τις φάσεις L (τήγμα) και τον αριστερό κατακόρυφο άξονα, δηλ. με σταθερή τιμή  $x_N = 0$ , οπότε πρόκειται για καθαρό βόριο. Επομένως:  $Y = B + L$ .



β) Τήγμα με σύσταση  $x_N = 15\%$  ψύχεται ισοβαρώς από 3500 K σε 2700 K. Να σχεδιασθεί η διεργασία στο διάγραμμα και να δηλωθεί η τελική κατάσταση του συστήματος, δηλ. σε ποια ή ποιες φάσεις βρίσκεται το σύστημα και τι σύσταση έχει η καθεμιά.

Η δεξιά κατακόρυφη εστιγμένη γραμμή παριστάνει την ζητούμενη διεργασία. Η τελική κατάσταση του συστήματος παριστάνεται από ένα σημείο της διφασικής περιοχής L + cBN. Άρα θα υπάρχουν σε ισορροπία αυτές οι δύο φάσεις. Σε αυτή τη θερμοκρασία οι συστάσεις των φάσεων που είναι σε ισορροπία προσδιορίζονται από την τομή των καμπυλών ισορροπίας των φάσεων με την οριζόντια γραμμή που περνά από την επιλεγμένη θερμοκρασία των 2700 K. Η υγρή φάση θα έχει σύσταση 13% και η στερεή θα είναι καθαρό BN το οποίο έχει περιεκτικότητα 50% σε N. Μάλιστα μπορούμε να υπολογίσουμε τον λόγο των γραμμομορίων κάθε φάσεως με τον κανόνα του μοχλού.

$$\frac{n_L}{n_{BN}} = \frac{x_{BN} - z}{z - x_L} = \frac{0.50 - 0.15}{0.15 - 0.13} = \frac{0.35}{0.02} = 17.5$$

γ) Από ποιες φάσεις αποτελείται το ίδιο σύστημα όταν ψυχθεί περισσότερο μέχρι 2400 K;

Τώρα έχουμε φτάσει στο κάτω άκρο της διακεκομμένης γραμμής το οποίο βρίσκεται στην διφασική περιοχή των 2 στερεών φάσεων  $B_{13}N_2$  και BN, δηλ. πρόκειται για ετερογενές στερεό μίγμα. Συμπτωματικά και πάλι η σύσταση των δύο φάσεων σε ισορροπία είναι η ίδια όπως στο ερώτημα β. Αυτό είναι προφανές για την φάση BN που είναι ίδια και στις 2 ισορροπίες, στους 2700 K και στους 2400 K. Όμως η υγρή φάση (L) μπορούσε να έχει οποιαδήποτε τιμή για το  $x_N$  (μεταξύ 12% και 20%), ενώ το  $x_N$  στο στερεό  $B_{13}N_2$  έχει καθορισμένη τιμή που προκύπτει από την στοιχειομετρία της ενώσεως, δηλ.

$$x_N = \frac{n_N(B_{13}N_2)}{n_B(B_{13}N_2) + n_N(B_{13}N_2)} = \frac{2}{13 + 2} = 13.3\%$$

δ) Αναμιγνύουμε 2 mol αζώτου και 23 mol βορίου σε θερμοκρασία 3200 K και κατόπιν ψύχουμε. Σε ποια θερμοκρασία θα εμφανιστεί το πρώτο στερεό και τι σύσταση θα έχει αυτό το στερεό; Να σημειωθεί και αυτή η διεργασία στο διάγραμμα.

Το υγρό μίγμα έχει σύσταση  $x_N = \frac{2}{23 + 2} = 8\%$ . Η διεργασία περιγράφεται από μια κατακόρυφη

γραμμή (αριστερή εστιγμένη) σε  $x_N = 8\%$ . Αυτή τέμνει την καμπύλη ισορροπίας του υγρού με το στερεό  $B_{12}N_2$  σε θερμοκρασία 2525 K, όπως φαίνεται από την οριζόντια γραμμή που χαράσσεται από το σημείο τομής προς τον αριστερό άξονα των θερμοκρασιών.