

## Вариант II.

### Задача №1. (3 балла)

Температура кипения раствора А-В при составах раствора  $X_A(1)$  и  $X_A(2)$  одинакова. При составе  $X_A(3)$ , таком что  $X_A(1) < X_A(3) < X_A(2)$ , температура кипения ниже, чем при  $X_A(1)$  и  $X_A(2)$ . Какая особая точка диаграммы состояния  $T$ - $x$  лежит между  $X_A(1)$  и  $X_A(2)$ ? Нарисуйте пример такой диаграммы и покажите, каким образом можно по ней определить составы раствора и пара. Решение объясните.

#### Решение.

Очевидно, что между составами  $X_A(1)$  и  $X_A(2)$  существует минимум температуры кипения. По закону Коновалова-Гиббса в точке минимума температуры должен наблюдаться азеотроп.

### Задача №2. (3 балла)

Стандартную энергию Гиббса плавления определили дважды: в тройной точке и при температуре тройной точки под давлением 1 бар (инертный газ). Насколько отличаются две эти величины? Напишите формулу и объясните своё решение.

#### Решение.

Стандартная энергия Гиббса плавления зависит от температуры и давления.

Температура одинакова, значит разница связана только с изменением давления:

$$\Delta G_{tr}^0(p_{tr}) - \Delta G_{tr}^0(1 \text{ бар}) \approx (V_{жсд} - V_{мс}) \times (p_{tr} - 1)$$

Состояние с  $p = 1$  бар и  $T = T_{tr}$  не будет тройной точкой и даже точкой равновесия.

### Задача №3. (4 балла)

Можно ли в тигле ёмкостью  $60 \text{ см}^3$  расплавить  $59,15 \text{ г}$  дифениламина  $\text{Ph}_2\text{NH}$  при атмосферном давлении? Температура плавления дифениламина равна  $54 \text{ }^\circ\text{C}$ ; удельная энтальпия плавления –  $117,4 \text{ Дж/г}$ ; плотность твёрдого дифениламина примите равной  $1,05 \text{ г/см}^3$ ; коэффициент изменения температуры при изменении давления равен  $2,67 \cdot 10^{-2} \text{ К/бар}$ .

#### Решение.

Поскольку плотность жидкого дифениламина нам неизвестна, то для ответа на вопрос задачи необходимо проверить, насколько изменится объём

дифениламина при переходе из твёрдого в жидкое состояние и хватит ли для этого объёма тигля. Нагреть образец достаточно до точки его плавления при атмосферном давлении.

Запишем уравнение Клаузиуса-Клапейрона и преобразуем его под условия задачи для нахождения изменения удельного объёма вещества при плавлении:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{nl} = \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl} \Delta V_{nl}} \Leftrightarrow \Delta V_{nl} = \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{nl};$$

$$\Delta V_{nl} = \frac{117,4}{327} \cdot 2,67 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{бар}} \approx 9,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МПа} \cdot \text{см}^3}{\text{г} \cdot 0,1 \text{ МПа}} = 0,096 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}.$$

При плавлении объём образца увеличится на:  $V_{nl} = 0,096 \frac{\text{см}^3}{\text{г}} \cdot 59,15 \text{ г} = 5,67 \text{ см}^3$ .

Исходный объём образца дифениламина находим из плотности:

$$V_{тв} = \frac{m}{\rho} = \frac{59,15}{1,05} = 56,33 \text{ см}^3.$$

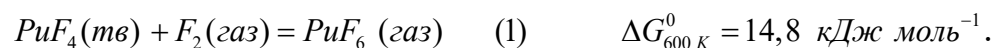
Тогда объём жидкого дифениламина составит:

$$V_{ж} = V_{тв} + V_{nl} = 56,33 + 5,67 = 62 \text{ см}^3.$$

Вещество не поместится в тигле – следует взять либо меньшую навеску вещества, либо бóльший по объёму тигель.

#### Задача №4. (4 балла)

Газообразный фтор при давлении 1 бар пропускают через трубку содержащую  $\text{PuF}_4$  (тв). В трубке установилось химическое равновесие:



Каков состав газа (в об. % с точностью до тысячных), выходящего из трубки? Сколько молей фтора должно пройти через трубку, чтобы получить 1 грамм гексафторида плутония ( $M = 358 \text{ г/моль}$ )?

Решение.

Константа равновесия данной реакции записывается следующим образом:

$$K_p = \frac{P_{\text{PuF}_6}}{a_{\text{PuF}_4} P_{\text{F}_2}} = \frac{P_{\text{PuF}_6}}{P_{\text{F}_2}} = e^{-\frac{\Delta_r G_{600}^0}{RT}}$$

Следовательно:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G_{600}^0}{RT}} = e^{-\frac{14800}{8,314 \cdot 600}} = 5,15 \cdot 10^{-2}.$$

Поскольку  $p_{F_2,нач} = 1 \text{ бар}$ , то для любого момента реакции справедливо:

$$p_{PuF_6} = 1 - p_{F_2} \Leftrightarrow \frac{p_{PuF_6}}{p_{F_2}} = \frac{1 - p_{F_2}}{p_{F_2}} = 5,15 \cdot 10^{-2} \Leftrightarrow p_{F_2} = 0,951 \text{ бар}, p_{PuF_6} = 0,049 \text{ бар}.$$

Объёмные проценты численно совпадают с мольными, поэтому, используя закон Дальтона для идеальных газов, получим:

$$\varphi_{F_2} = 0,951 = 95,1 \%, \quad \varphi_{PuF_6} = 0,049 = 4,9 \%.$$

Отношение давлений (объёмных или мольных долей) газов на выходе из трубки позволит ответить на 2ой вопрос задачи:

$$\frac{p_{F_2}}{p_{PuF_6}} = \frac{n_{F_2}}{n_{PuF_6}} = \frac{n_{F_2} M_{PuF_6}}{m_{PuF_6}} = \frac{1}{K_p} \Leftrightarrow \frac{n_{F_2}}{m_{PuF_6}} = \frac{1}{M_{PuF_6} K_p} = \frac{1}{358 \cdot 5,15 \cdot 10^{-2}} \approx 0,054 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}.$$

### Задача №5. (6 баллов)

Система состоит из 2 фаз и 2 компонентов. Она разделена жесткой мембраной, которая не пропускает один компонент. В системе установилось мембранное равновесие. Определите число степеней свободы в данной системе. Сформулируйте правило фаз для системы, в которой есть  $S$  степеней свободы,  $K$  компонентов,  $\Phi$  фаз и  $M$  мембран.

#### Решение.

В нашей системе 8 переменных. 2 давления, 2 температуры и 4 хим. потенциала.

В нашей системе количество уравнений связи равно

$$dT^{(1)} = dT^{(2)}; dp^{(1)} \neq dp^{(2)}; d\mu_I^{(1)} = d\mu_I^{(2)}; d\mu_{II}^{(1)} \neq d\mu_{II}^{(2)};$$

$$S^{(1)}dT^{(1)} - V^{(1)}dp^{(1)} + x_I^{(1)}d\mu_I^{(1)} + x_{II}^{(1)}d\mu_{II}^{(1)} = 0$$

$$S^{(2)}dT^{(2)} - V^{(2)}dp^{(2)} + x_I^{(2)}d\mu_I^{(2)} + x_{II}^{(2)}d\mu_{II}^{(2)} = 0$$

$C=8-4=4$ ; Общее соотношение:  $C=K+2-\Phi+2M$