

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ
по физической и коллоидной химии**

Учебно-методическое пособие

Составители:
В.Ю. Кондрашин,
О.В. Долгих

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2009

Утверждено научно-методическим советом фармацевтического факультета
16 декабря 2008 г., протокол № 1500-10

Рецензент зав. кафедрой общей химии, доктор химических наук,
профессор Е.Г. Гончаров

Учебно-методическое пособие подготовлено на кафедре физической химии Воронежского государственного университета.

Рекомендуется для студентов 2 курса заочного отделения фармацевтического факультета.

Для специальности 060108 – Фармация

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебным планом заочного отделения фармацевтического факультета ВГУ (специальность 060108 – Фармация) изучение курса «Физическая и коллоидная химия» предусмотрено в течение двух семестров: четвертого и пятого. Освоение дисциплины предполагает слушание лекций, прохождения лабораторного практикума и выполнение четырех контрольных работ: двух в четвертом и двух в пятом семестре. Обучение в четвертом семестре завершается сдачей зачета, а в пятом – сдачей экзамена.

Настоящее методическое пособие предоставляет студенту заочной формы обучения программу первой части курса, задачи к контрольной работе № 1, задачи к контрольной работе № 2, список рекомендуемой учебной литературы, ответы к задачам, некоторые справочные данные, необходимые для решения задач, а также ряд организационных рекомендаций. Методы физической и коллоидной химии давно перестали быть прерогативой химиков или физиков. Они уже много лет используются специалистами в области биофизики, биохимии, биотехнологии, физиологии, экологии, производства лекарственных средств, геологии, практической медицины и других смежных специальностей. Однако учебная дисциплина, которую вы начинаете изучать, далеко не проста и нелегка для понимания. Как показывает опыт преподавания, основная трудность освоения состоит в том, что законы физической и коллоидной химии покоятся на основных положениях теоретической физики и широко используют аппарат математики (в первую очередь – дифференциальное и интегральное исчисление). Этим придается необычайная общность и универсальность физико-химических законов.

Освоение дисциплины следует начинать с изучения учебника. Его нужно читать с карандашом в руках. Изучив главу учебника, уяснив ее основные понятия и количественные связи физико-химических величин, можно переходить к решению задач по пройденной теме. В методическом пособии даны основные уравнения, требующиеся для выполнения контрольной работы, хотя этот перечень никак не заменяет систематического изложения материала, представленного в учебнике. Для облегчения вашей работы в пособие включено несколько примеров решения задач на разные темы. Эти примеры окажут помощь и при оформлении контрольной работы.

И еще один совет. Постарайтесь выполнить контрольные работы самостоятельно, не прибегая к «услугам» посторонних лиц. Ведь при сдаче зачета и экзамена вам предстоит пройти собеседование, в том числе и по решенным вами задачам.

ПРОГРАММА КУРСА
«Физическая и коллоидная химия. Часть I»
для студентов заочного отделения
фармацевтического факультета ВГУ

Первая часть курса «Физическая и коллоидная химия» включает в себя два раздела:

Раздел 1. Химическая термодинамика.

Раздел 2. Химическая кинетика.

Учебный план фармацевтического факультета предусматривает по программе первой части курса выполнение двух контрольных работ. Форма промежуточного контроля – ЗАЧЕТ.

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи физической и коллоидной химии. Место физической химии в системе наук. Методы физико-химических исследований. Значение физической химии для фармации, медицины и биологии. Основные разделы курса.

Раздел 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Первое начало термодинамики. Термохимия

Основные понятия и определения. Термодинамическая система и окружающая среда. Изолированные, открытые и закрытые системы. Термодинамические параметры. Уравнение состояния. Внутренняя энергия и энтальпия. Теплота и работа. Функции состояния, функции процесса. Равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые процессы. Закон сохранения полной энергии. Формулировки первого начала термодинамики для изолированной, адиабатически изолированной, закрытой и открытой систем. Работа расширения идеального газа в изобарическом, изохорическом, изотермическом и адиабатическом процессах. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования, сгорания и растворения. Расчет стандартной теплоты химической реакции по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. Теплоемкость вещества. Влияние температуры на теплоемкость и тепловой эффект химической реакции. Закон Кирхгофа. Общие принципы калориметрии.

1.2. Второе начало термодинамики.

Термодинамические потенциалы

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Формулировки второго начала. Энтропия – функция состояния системы. Принцип возрастания энтропии. Статистическая интерпретация. Формула Больцмана. Вычисление изменения энтропии в изобарических, изохорических и изотермических процессах с идеальным газом. Изменение энтропии при фазовых пре-

вращениях. Постулат Планка. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса и Гельмгольца. Система фундаментальных уравнений Гиббса. Термодинамические потенциалы как характеристические функции. Максимальная полезная работа. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Условия термодинамического равновесия и самопроизвольного протекания процесса.

1.3. Термодинамика растворов

Истинные растворы. Способы выражения концентраций. Смеси идеальных газов. Химические потенциалы. Идеальные и реальные растворы. Давление насыщенного пара. Законы Рауля и Генри. Летучесть, активность. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмос. Равновесие жидкость – пар в бинарных системах. Законы Коновалова. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки. Ректификация. Методы разделения азеотропных смесей. Взаимно нерастворимые жидкости. Перегонка с водяным паром. Закон распределения Нернста. Экстракция. Принципы получения настоек и отваров. Ограниченная растворимость жидкостей, критическая температура растворения. Растворимость газов и твердых тел в жидкостях: роль температуры и давления.

1.4. Фазовые равновесия

Основные понятия. Гомогенная и гетерогенная система. Фаза. Составляющие вещества и компоненты. Правило фаз Гиббса. Условия фазового равновесия. Однокомпонентные системы. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Связь с принципом Ле-Шателье – Брауна. Плавление, кипение, сублимация, аллотропные превращения. Общий принцип построения фазовых диаграмм состояния. Диаграмма состояния воды, серы, диоксида углерода. Двухкомпонентные системы. Основы термического анализа. Системы с простой эвтектикой. Твердые растворы. Ограниченная растворимость в твердом состоянии. Трехкомпонентные системы. Общие представления о физико-химическом анализе, его значение для фармации.

1.5. Химическое равновесие

Условия химического равновесия. Закон действия масс. Константа равновесия в гомогенной системе. Изотерма химической реакции. Расчет константы равновесия с помощью таблиц термодинамических величин. Влияние температуры на константу равновесия химической реакции. Принцип Ле-Шателье – Брауна. Химическое равновесие в гетерогенной системе. Химическое равновесие в водных средах. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Расчет рН в растворах сильных кислот и оснований. Буферные растворы. Расчет рН буферных растворов.

Раздел 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

2.1. Формальная кинетика химических реакций

Основные понятия кинетики химических процессов. Скорость реакции, константа скорости. Порядок и молекулярность реакции. Простые (одностадийные) и сложные (многостадийные) реакции: параллельные и последовательные. Понятие о контролирующей стадии. Кинетически обратимые и необратимые процессы. Методы определения порядка реакций. Кинетические уравнения для необратимых реакций нулевого, первого и второго порядка. Период полупревращения. Цепные реакции. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Фотохимические процессы. Закон фотохимической эквивалентности. Квантовый выход реакции. Превращения лекарственных веществ в организме как совокупность последовательных химических и физико-химических процессов. Константа всасывания, константа элиминации.

2.2. Активация химического превращения. Катализ

Влияние температуры на скорость химических реакций. Энергия активации. Скорость химического процесса в гетерогенных системах. Диффузия. Смешанная кинетика. Элементы теории переходного состояния. Механизмы активации элементарного акта химического взаимодействия. Катализ. Основные понятия и общие принципы катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Ферментативный катализ. Металлокомплексный катализ. Автокатализ. Энергия активации каталитических реакций. Сопряженные реакции в биосистемах. Гетерогенный катализ. Электрокатализ. Ускоренные кинетические методы определения сроков годности лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА ПО ПЕРВОЙ ЧАСТИ КУРСА

Основная (учебники)

1. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия : учеб. для вузов / К.И. Евстратова [и др.]. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 704 с.
2. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия : курс лекций / Н.Н. Мушкамбаров. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2001. – 384 с.
3. Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / Ю.А. Ершов [и др.]. – М. : Высш. шк., 2007. – 559 с.

Дополнительная (для углубленного изучения)

1. Физическая химия : в 2-х кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика : учеб. для вузов / под ред. К.С. Краснова.–М. : Высш. шк., 2001. – 512 с.
2. Физическая химия : в 2-х кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ : учеб. для вузов / под ред. К.С. Краснова. – М. : Высш. шк., 2001. – 319 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия : учеб. для вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М. : Высш. шк., 2006. – 527 с.

КАК ОФОРМИТЬ КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ

Контрольную работу выполняйте в обычной ученической тетради (18 листов). На ее обложке или на приклеенной к обложке этикетке разборчиво напишите свою фамилию, имя и отчество (в именительном падеже), курс и номер группы; далее укажите номер контрольной работы, название учебной дисциплины, номер зачетной книжки и номер варианта.

Образец
Снегирева Ольга Александровна 2 курс, 1 группа з/о фармацевтического ф-та ВГУ Контрольная работа № 1 по «Физической и коллоидной химии» № зачетной книжки ... Вариант...

Для облегчения проверки контрольной работы просьба начинать решение каждой задачи с новой страницы. Переписывать условие задачи не нужно, надо только указать ее номер и дать лаконичное решение. Запишите формулу, необходимую для расчета, поясните смысл символов, а затем переходите к цепочке равенств, указывая числовые значения величин, их размерности (*обязательно!*) и математические действия над ними. **Не описывайте нюансы арифметических расчетов!** Сразу представьте результат вычисления – тоже с указанием размерности полученной величины. В конце запишите «Ответ».

Как уже было сказано, при оформлении ориентируйтесь на те примеры решения задач, которые приведены ниже.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Номер вашего варианта контрольной работы № 1 и контрольной работы № 2 определяется последней цифрой номера вашей зачетной книжки. Например, если эта цифра 7, ваша контрольная работа № 1 будет состоять из задач 1–7, 1–18, 1–29, 1–40, 1–41, 1–55, 1–64, 1–73, 1–82, 1–91 и 1–104. В контрольную работу № 2, помимо задач 2–7, 2–18 и т. д., еще добавляется задача 2–117. **Вы обязаны решать задачи только вашего варианта. Решения задач, относящихся к другим вариантам, при проверке рассматриваться не будут!**

Вариант	№ задач для решения											
1	1	12	23	34	45	59	68	77	86	95	106	111
2	2	13	24	35	46	60	69	78	87	96	107	112
3	3	14	25	36	47	51	70	79	88	97	108	113
4	4	15	26	37	48	52	61	80	89	98	109	114
5	5	16	27	38	49	53	62	71	90	99	110	115
6	6	17	28	39	50	54	63	72	81	100	105	116
7	7	18	29	40	41	55	64	73	82	91	104	117
8	8	19	30	31	42	56	65	74	83	92	103	118
9	9	20	21	32	43	57	66	75	84	93	102	119
0	10	11	22	33	44	58	67	76	85	94	101	120

Контрольная работа № 1 должна быть отправлена по почте (простым письмом) или доставлена лично в деканат фармацевтического факультета ВГУ **не позднее 1 апреля**. Срок представления контрольной работы № 2 – **не позднее 20 мая**.

Адрес: **394000 г. Воронеж, ул. Студенческая, 3.**
Деканат фармацевтического факультета ВГУ

На конверте сделайте пометку «Контрольная работа студента з/о. – Физколлоидная химия».

Контрольная работа № 1

Первое начало термодинамики. Термохимия. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Термодинамика растворов. рН растворов сильных кислот и оснований

Основные формулы

1. Выражение первого начала термодинамики для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями состояния системы:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где Q – теплота, U – внутренняя энергия, A – работа.

2. Выражения для работы и теплоты в основных процессах с идеальными газами:

а) изотермический: $A = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right); Q = nRT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$

б) изохорный: $A = 0; Q = nC_V(T_2 - T_1);$

в) изобарный: $A = p(V_2 - V_1); Q = nC_p(T_2 - T_1);$

г) адиабатический: $A = nC_V(T_1 - T_2); Q = 0.$

3. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева):

$$pV = nRT,$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К). При адиабатическом расширении/сжатии газа параметры p , V и T связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$pV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const},$$

где $\gamma = C_p / C_V$.

4. Взаимосвязь молярных теплоемкостей идеальных газов при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_V имеет вид

$$C_p = C_V + R.$$

5. Молярная теплоемкость идеальных газов C_V при сравнительно невысоких температурах равна:

- а) для одноатомных молекул $C_V = \frac{3}{2}R$;
- б) для двухатомных и линейных многоатомных молекул $C_V = \frac{5}{2}R$;
- в) для нелинейных молекул $C_V = 3R$.

6. Непосредственным следствием первого начала термодинамики является закон Гесса:

а) при постоянстве объема химического реактора и равенстве его температур в начале и в конце процесса тепловой эффект равен

$$Q_V = \Delta U = U_{\text{прод}} - U_{\text{исх}};$$

здесь $U_{\text{прод}}$ – внутренняя энергия продуктов реакции, а $U_{\text{исх}}$ – внутренняя энергия исходных веществ;

б) при постоянстве давления в реакторе и равенстве температур в начале и в конце процесса тепловой эффект равен

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}};$$

здесь $H_{\text{прод}}$ – энтальпия продуктов реакции, а $H_{\text{исх}}$ – энтальпия исходных веществ.

7. Связь внутренней энергии системы U и ее энтальпии H дается уравнением

$$H = U + pV.$$

8. Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов химической реакции, идущей при $T = \text{const}$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных участников реакции. Например, для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ $\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$.

9. Согласно закону Гесса с термохимическими уравнениями реакций можно оперировать так же, как и с алгебраическими.

10. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum_j \nu_j \cdot \Delta_f H_j (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i (\text{исх.}).$$

11. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H = \sum_j \nu_j \cdot \Delta_c H_j (\text{исх.}) - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_c H_i (\text{прод.}).$$

12. Уравнения первого начала термодинамики дают возможность вычислить тепловой эффект реакции при любой температуре T_2 , если известен тепловой эффект реакции при какой-либо температуре T_1 и извест-

ны зависимости теплоемкостей всех участников реакции в рассматриваемом интервале температур (уравнение Кирхгофа):

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT,$$

где

$$\Delta C_p = \sum_j \nu_j \cdot C_{p,j}(\text{прод.}) - \sum_j \nu_j \cdot C_{p,j}(\text{исх.}).$$

При практическом использовании уравнения Кирхгофа сначала вычисляют ΔC_p , а затем переходят к интегрированию.

13. Изменение энтропии при нагревании n молей любого вещества от температуры T_1 до T_2 при постоянном давлении рассчитывается по формуле

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT,$$

где C_p – молярная теплоемкость вещества, являющаяся функцией температуры.

14. Изменение энтропии при фазовом переходе:

$$\Delta S = n \frac{\Delta H}{T}.$$

Здесь ΔH – теплота (энтальпия) фазового перехода 1 моль вещества, T – абсолютная температура фазового перехода.

15. Изменение энтропии при переходе n молей идеального газа из одного состояния в другое вычисляется по уравнениям

$$\Delta S = nC_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = nC_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Здесь теплоемкости C_V и C_p не зависят от температуры.

16. Изменение энтропии при смешении идеальных газов (при $p, T = \text{const}$) вычисляется по уравнению

$$\Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2} \right),$$

где V_1 и V_2 – начальные объемы обоих газов; V – конечный объем смеси газов ($V = V_1 + V_2$).

17. Свободная энергия Гиббса определяется как

$$G = H - TS,$$

а ее изменение при постоянной температуре –

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

В частности, при расширении/сжатии n молей идеального газа ($T = \text{const}$) изменение энергии Гиббса определяется из выражения

$$\Delta G = nRT \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

18. В изобарно-изотермическом процессе ($p, T = \text{const}$) критерием направления процесса и равновесия служит свободная энергия Гиббса G . При самопроизвольном протекании процесса энергия Гиббса уменьшается:

$$\Delta G_{p,T} < 0.$$

При обратимом течении процесса (или в момент достижения системой равновесного состояния) изменение энергии Гиббса равно нулю:

$$\Delta G_{p,T} = G_2 - G_1 = 0.$$

19. Изменение энергии Гиббса химической реакции можно подсчитать с использованием стандартных термодинамических величин:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0,$$

где
$$\Delta_r H = \sum_j \nu_j \cdot \Delta_f H_j (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i (\text{исх.})$$

и
$$\Delta_r S^0 = \sum_j \nu_j \cdot S_j^0 (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \cdot S_i^0 (\text{исх.}).$$

20. В разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление рассчитывают по уравнению

$$\pi = cRT,$$

где c – молярная концентрация раствора. Если же растворенное вещество в растворе диссоциирует, то в уравнение нужно ввести множитель $i > 1$ (изотонический коэффициент):

$$\pi = icRT.$$

Величина i определяется по уравнению

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1),$$

где α – кажущаяся степень диссоциации вещества-электролита; ν – число ионов, которое образует каждая молекула при диссоциации.

21. Для разбавленных растворов давление насыщенного пара растворителя над раствором выражается уравнением Рауля:

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad \text{или} \quad \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2,$$

где p_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором; p_1^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре; x_1 – молярная доля растворителя в растворе; $x_2 = 1 - x_1$ – молярная доля растворенного вещества в растворе¹.

22. Понижение температуры замерзания разбавленного раствора неэлектролита определяется по уравнению

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_1 \cdot m_2,$$

где K_1 – криоскопическая постоянная растворителя, m_2 – моляльная концентрация растворенного вещества. Криоскопическая постоянная рассчитывается по уравнению

$$K_1 = \frac{RT_{01}^2}{\Delta H_1} M_1,$$

где T_{01} – температура замерзания чистого растворителя; ΔH_1 – энтальпия плавления чистого растворителя (Дж/моль); M_1 – молярная масса растворителя (кг/моль).

23. Повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества-неэлектролита определяется по уравнению

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_1 \cdot m_2,$$

где E_1 – эбулиоскопическая постоянная, которая рассчитывается по уравнению

$$E_1 = \frac{RT_{01}^2}{\Delta H_1} M_1,$$

где T_{01} – температура кипения чистого растворителя; ΔH_1 – энтальпия испарения растворителя (Дж/моль); M_1 – молярная масса растворителя (кг/моль).

24. Если растворенное вещество в растворе диссоциирует, то в формулы для криоскопического и эбулиоскопического эффектов необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_1 \cdot m_2 \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{кип}} = iE_1 \cdot m_2,$$

где $i = 1 + \alpha(v - 1)$.

25. В разбавленных водных растворах электролитов водородный показатель рН вычисляется по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

¹ В идеальном растворе уравнение Рауля выполняется во всем интервале концентраций.

где $[H^+]$ – молярная ($M = \text{моль/л}$) концентрация ионов H^+ . В разбавленных водных растворах одноосновных сильных кислот (HCl , HBr , HNO_3 и др.) концентрацию ионов H^+ можно считать равной аналитической концентрации кислоты. В разбавленных водных растворах однокислотных оснований ($NaOH$, KOH и др.) концентрацию OH^- можно считать равной аналитической концентрации щелочи. Тогда

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ (моль/л)},$$

где $10^{-14} \text{ (моль/л)}^2$ – ионное произведение воды при $25^\circ C$.

Примеры решения задач

Пример 1. Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при $100^\circ C$. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при $100^\circ C$ равна 2260 Дж/г .

Решение

В процессе конденсации водяных паров $H_2O_{(г)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$ происходит обратимое сжатие газа при постоянном давлении от объема V_1 , равного молярному объему газообразной воды при $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $t = 100^\circ C$, до молярного объема жидкой воды V_2 . В данном случае

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 373 \text{ К}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 0,0306 \text{ м}^3;$$

$$V_2 = \frac{m}{\rho} = \frac{nM_{H_2O}}{\rho} = \frac{1 \text{ моль} \cdot 0,018 \text{ кг/моль}}{1000 \text{ кг/м}^3} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Работа, совершенная термодинамической системой в процессе ее изобарного сжатия:

$$A = p(V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -3100 \text{ Дж}.$$

Обратите внимание: работа, совершенная системой, отрицательна, т. к. система сжимается.

При конденсации 1 моль H_2O в окружение выделяется теплота, равная по модулю и противоположная по знаку молярной теплоте испарения H_2O . Поэтому теплота конденсации

$$Q = -2260 \frac{\text{Дж}}{\text{г}} \cdot 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение внутренней энергии вещества рассчитывается по первому началу термодинамики:

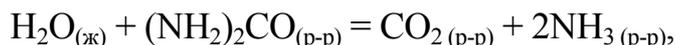
$$\Delta U = Q - A = -40700 \text{ Дж} - (-3100 \text{ Дж}) = -37600 \text{ Дж}.$$

Изменение энтальпии вычисляется на основе связи ΔH и ΔU :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + p\Delta V = \Delta U + p(V_2 - V_1) = \\ &= -37600 \text{ Дж} + (-3100 \text{ Дж}) = -40700 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Ответ. $A = -3,1 \text{ кДж}$; $Q = \Delta H = -40,7 \text{ кДж}$, $\Delta U = -37,6 \text{ кДж}$.

Пример 2. Вычислите энтальпию процесса гидролиза мочевины по реакции



если стандартные теплоты образования равны: $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H_{298}^0((\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{p-p})}) = -320,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2_{(\text{p-p})}) = -414,5 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3_{(\text{p-p})}) = -81,0 \text{ кДж/моль}$.

Решение

Искомая энтальпия реакции связана с теплотами образования веществ (см. следствия из закона Гесса):

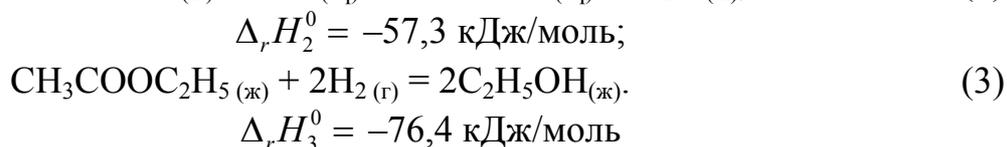
$$\Delta_r H_{298}^0 = [\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^0(\text{NH}_3)] - [\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^0((\text{NH}_2)_2\text{CO})].$$

Подставляя в это уравнение теплоты образования, найдем:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 29,8 \text{ кДж/моль (реакция эндотермическая)}.$$

Ответ. $\Delta_r H_{298}^0 = 29,8 \text{ кДж}$.

Пример 3. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте тепловой эффект $\Delta_r H^0$ реакции



если энтальпия образования жидкой H_2O равна $-285,8 \text{ кДж/моль}$.

Решение

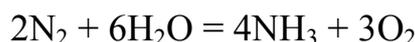
Из закона Гесса следует, что к уравнениям химических реакций применимы те же математические операции, что и к математическим равенствам: их можно складывать или вычитать, предварительно умножив обе части любого из уравнений на постоянный коэффициент так, чтобы получить требуемое уравнение. Аналогичные действия следует произвести и с тепловыми эффектами соответствующих реакций.

В данном случае искомое уравнение может быть получено из уравнений (1)–(4) путем таких манипуляций: (1) – (2) – (3) + 2 × (4). Следовательно, и тепловой эффект исследуемой реакции равен

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_3^0 + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -54,7 - (-57,3) - (-76,4) + 2 \cdot (-285,8) = -492,6 \text{ (кДж/моль)}.\end{aligned}$$

Ответ. $\Delta_r H^0 = -492,6$ кДж/моль.

Пример 4. Найдите тепловой эффект для реакции



при 400 К. Стандартные теплоты образования¹ и молярные теплоемкости газообразных исходных веществ и продуктов следующие: $\Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3) = -45,9$ и $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -242$ кДж/моль; $C_p(\text{N}_2) = 27,9$; $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,7 \cdot 10^{-3} T$; $C_p(\text{NH}_3) = 29,8 + 25,5 \cdot 10^{-3} T$; и $C_p(\text{O}_2) = 31,5$ Дж/моль·К.

Решение

Вычислим вначале тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= 4 \cdot \Delta_f H^0(\text{NH}_3) - 6 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 4 \cdot (-45,9) - 6 \cdot (-242) = 1268 \text{ кДж/моль} = 1,268 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

Изменение теплоемкости в ходе процесса определяется выражением

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= 4 \cdot C_p(\text{NH}_3) + 3 \cdot C_p(\text{O}_2) - 6 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot C_p(\text{N}_2) = \\ &= -22,1 + 37,8 \cdot 10^{-3} T \text{ (кДж/моль)}.\end{aligned}$$

Подставив ΔC_p в уравнение Кирхгоффа, получим

$$\Delta_r H_{400}^0 = 1,268 \cdot 10^6 + \int_{298}^{400} (-22,1 + 37,8 \cdot 10^{-3} T) dT = 1\,267\,000 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ. $\Delta_r H_{400}^0 = 1267$ кДж/моль.

¹ Напомним, что теплоты образования простых веществ – O_2 и N_2 – равны нулю.

Пример 5. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна: $C_p(S_{\text{ТВ}}) = 23,64$; $C_p(S_{\text{Ж}}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T$ Дж/моль·К. Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45,2 Дж/г.

Решение

Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревания твердой серы от 25 до 119 °С; 2) плавления; 3) нагревания жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(S_{\text{ТВ}})}{T} dT = 0,7 \text{ моль} \cdot 23,64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \ln \frac{392 \text{ К}}{298 \text{ К}} = 4,54 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_2 = n \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T} = \frac{0,7 \text{ моль} \cdot 45,2 \text{ Дж/г} \cdot 32 \text{ г/моль}}{392 \text{ К}} = 2,58 \text{ Дж/К};$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= n \int_{T_{\text{пл}}}^{T_2} \frac{C_p(S_{\text{Ж}})}{T} dT = \\ &= 0,7 \text{ моль} \cdot \left[35,73 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \ln \frac{473 \text{ К}}{392 \text{ К}} + 1,17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (473 \text{ К} - 392 \text{ К}) \right] = \\ &= 4,76 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж/К}.$$

Ответ. 11,88 Дж/К.

Пример 6. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



по теплотам образования участников реакции и их абсолютным энтропиям: $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) = -110,5$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль; $S_{298}^0(\text{CO}) = 197,6$; $S_{298}^0(\text{O}_2) = 205,0$; $S_{298}^0(\text{CO}_2) = 213,7$ Дж/моль·К. Будет ли эта реакция самопроизвольной?

Решение

Тепловой эффект реакции и изменение энтропии будут соответственно равны:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) = -393,5 - (-110,5) = -283 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CO}_2) - S_{298}^0(\text{CO}) - \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{O}_2) = \\ = 213,7 - 197,6 - 0,5 \cdot 205 = -86,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = -283000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 298 \text{ К} \cdot (-86,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}) = -257300 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Ответ. $\Delta_r G_{298}^0 = -257,3 \text{ кДж}/\text{моль}$. Процесс протекает самопроизвольно, поскольку $\Delta_r G_{298}^0 < 0$.

Пример 7. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды. Определите моляльность раствора.

Решение

Относительное понижение давления пара воды равно мольной доле растворенного вещества (закон Рауля). Следовательно, по условию задачи $x_2 = 0,02$.

Моляльность раствора равна числу молей растворенного вещества, приходящегося на 1000 г растворителя (воды). Но $n_1 = 1000 \text{ г} / 18 \text{ г}/\text{моль} = 55,6 \text{ моль}$, откуда

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_2 + 55,6} = 0,02$$

и $n_2 = 1,135 \text{ моль}$. Поэтому $m = 1,135 \text{ моль}/\text{кг}$.

Ответ. $m = 1,135 \text{ моль}/\text{кг}$.

Пример 8. Определите, насколько увеличится температура кипения водного раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 200 г воды, по сравнению с температурой кипения чистой воды, если эбулиоскопическая константа воды равна 0,512 кг·К/моль.

Решение

$$\text{Вычислим моляльность раствора: } m = \frac{0,01 \text{ моль}}{0,2 \text{ кг}} = 0,05 \text{ моль}/\text{кг}.$$

Повышение температуры кипения раствора находим по формуле

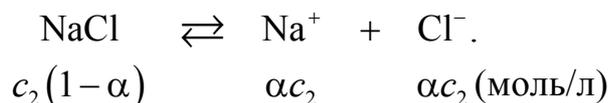
$$\Delta T = E_{\text{H}_2\text{O}} m = 0,512 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}} \cdot 0,05 \frac{\text{моль}}{\text{кг}} = 0,0256 \text{ К}.$$

Ответ. На 0,0256 К.

Пример 9. Раствор, содержащий 0,872 моль/л тростникового сахара, при 291 К изоосмотичен с раствором NaCl, содержащим 0,5 моль/л соли. Определите кажущуюся степень диссоциации и коэффициент Вант-Гоффа для хлорида натрия.

Решение

Если аналитическая концентрация NaCl равна c_2 , то общая концентрация частиц NaCl, Na^+ и Cl^- составляет $(1 + \alpha)c_2$, где α – кажущаяся степень диссоциации:



Тростниковый сахар является неэлектролитом, т. е. $\alpha = 0$.

По формуле Вант-Гоффа для осмотического давления

$$\pi_1 = c_1 RT \quad \text{и} \quad \pi_2 = (1 + \alpha)c_2 RT.$$

Поскольку $\pi_1 = \pi_2$, то $c_1 = (1 + \alpha)c_2$. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа равен

$$i = 1 + \alpha = \frac{c_1}{c_2} = \frac{0,872}{0,5} = 1,744,$$

а кажущаяся степень диссоциации $\alpha = i - 1 = 0,744$.

Ответ. $i = 1,744$; $\alpha = 0,744$.

Пример 10. Смесь бензола (1) и воды (2) кипит при 341 К и атмосферном давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Определить содержание бензола и воды в паровом конденсате (масс. доля), если жидкости не смешиваются. Давление паров воды при этой температуре $p_1^0 = 2,9 \cdot 10^4$ Па.

Решение

Каждая из несмешивающихся жидкостей создает собственное давление пара: $p = p_1^0 + p_2^0$. Следовательно, давление паров бензола $p_1^0 = p - p_2^0 = (1,013 - 0,29) \cdot 10^5 = 0,723 \cdot 10^5$ Па. Массовое соотношение компонентов в конденсате то же, что и в паровой фазе. Полагая, что давления паров подчиняются уравнению Клапейрона – Менделеева

$$p_1 V = \frac{m_1}{M_1} RT \quad \text{и} \quad p_2 V = \frac{m_2}{M_2} RT,$$

выразим отсюда массовую долю бензола:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 p_1^0}{M_1 p_1^0 + M_2 p_2^0} = \frac{78 \cdot 0,723 \cdot 10^5}{78 \cdot 0,723 \cdot 10^5 + 18 \cdot 0,29 \cdot 10^5} = 0,915.$$

Массовая доля воды $\omega_2 = 1 - \omega_1 = 0,085$.

Ответ. $\omega_1 = 0,915$; $\omega_2 = 0,085$.

Пример 11. На сколько единиц изменится рН раствора 0,04 М HNO_3 , если его разбавить пятикратным объемом дистиллированной воды?

Решение

Сильная кислота в водном растворе диссоциирует полностью ($\alpha = 1$):



Поэтому концентрация ионов H^+ также равна 0,04 М.

Следовательно, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,04 = 1,40$.

При добавлении пятикратного объема воды концентрация HNO_3 (а значит, и H^+) уменьшится в 6 раз. Поэтому $\text{pH}' = -\lg \frac{0,04}{6} = 2,18$, т. е.

$\Delta \text{pH} = 2,18 - 1,40 = 0,78$.

Ответ. На 0,78.

Пример 12. Сколько граммов Na_2O необходимо растворить в 3 л воды, чтобы получить раствор с рН 10,7? Изменением объема жидкости, вызванным растворением оксида, пренебречь.

Решение

Для водного раствора при 25 °С имеет место соотношение $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, где $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. Отсюда находим $\text{pOH} = 3,3$ и $[\text{OH}^-] = 10^{-3,3} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Содержание же OH^- -ионов в 3 л раствора будет равно

$$n(\text{OH}^-) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 3 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Поскольку NaOH – сильный электролит ($\alpha = 1$), то

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{OH}^-) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Это количество вещества возникает по реакции



следовательно, необходимое количество вещества Na_2O составляет $0,75 \cdot 10^{-3}$ моль, или 0,0465 г.

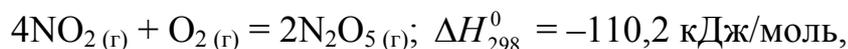
Ответ. 0,0465 г.

Задачи

- 1-1. В резервуаре вместимостью 50 л при 200 К и $0.5 \cdot 10^5$ Па содержится азот. Определите теплоту, которую необходимо передать газу, чтобы его давление стало $2 \cdot 10^5$ Па. Считать азот в данных условиях идеальным газом.
- 1-2. При 273 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па нагревают 50 л криптона до 873 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.
- 1-3. В баллоне объемом 12 л находится кислород под давлением $1,42 \cdot 10^7$ Па при 273 К. Баллон охладили до 253 К. Каково изменение внутренней энергии газа?
- 1-4. В цилиндре с поршнем происходит сжатие водорода. Исходное давление и объем газа соответственно равны $2,040 \cdot 10^4$ Па и 24 л, а конечные – $1,632 \cdot 10^5$ Па и 3 л. Каково изменение внутренней энергии водорода?
- 1-5. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, поглощает 126 кДж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.
- 1-6. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?
- 1-7. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите A , Q , ΔU и ΔH для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.
- 1-8. Три моля идеального одноатомного газа ($C_V = 14,4$ Дж/(моль·К)), находящегося при $T_1 = 350$ К и $p_1 = 5$ атм, адиабатически расширяются до давления $p_2 = 1$ атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии в этом процессе.
- 1-9. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания на 1 К одного кубометра абсолютно сухого атмосферного воздуха, если его температура 0°C , а атмосферное давление составляет $1,013 \cdot 10^5$ Па. Считайте воздух идеальным двухатомным газом.
- 1-10. На уровне моря, где давление было $1,013 \cdot 10^5$ Па, газ в воздушном шаре занимает объем 2 м^3 . До какого объема расширится шар, когда

поднимется на высоту, где давление равно $1,36 \cdot 10^4$ Па? Предполагается, что материал, из которого сделан шар, бесконечно растяжим.

1-11. Рассчитайте энтальпию образования $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$ при $T = 298$ К на основании следующих данных:



1-12. Определите энтальпию образования диборана B_2H_6 при $T = 298$ К из следующих данных:



1-13. Рассчитайте энтальпию образования сульфата цинка из простых веществ при $T = 298$ К на основании следующих данных:

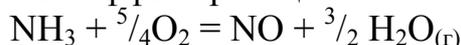


1-14. Найдите $\Delta_r H_{298}^0$ для реакции



если известны теплоты сгорания метана ($\Delta_c H^0(\text{CH}_4) = -890$ кДж/моль), хлорметана ($\Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{Cl}) = -698,8$ кДж/моль), водорода ($\Delta_c H^0(\text{H}_2) = -285,8$ кДж/моль) и теплота образования HCl ($\Delta_f H^0(\text{HCl}) = -92,3$ кДж/моль).

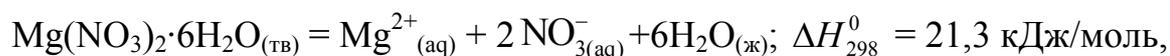
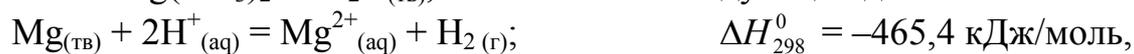
1-15. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при $T = 298$ К на основании следующих данных:



1-16. Рассчитайте тепловой эффект образования гексагидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$, на основании следующих данных:



1-17. Мальтоза (дисахарид) может быть гидролизована на две молекулы глюкозы (моносахарида) в соответствии с уравнением

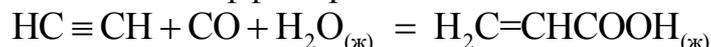


Вычислите $\Delta_r H_{298}^0$, на основе термохимических уравнений следующих реакций:



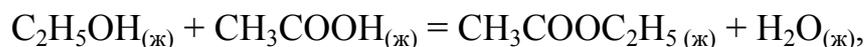
1-18. Определите стандартную теплоту образования твердой аминокислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, если теплота ее сгорания равна $-976,0$ кДж/моль, а стандартные теплоты образования воды и углекислого газа $\Delta_f H^0$ равны соответственно $-285,8$ и $-395,0$ кДж/моль.

1-19. Определите тепловой эффект реакции



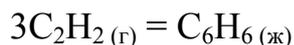
при стандартном давлении и 298 К, если известны теплоты сгорания веществ: $\Delta_c H_{298}^0(\text{HC} \equiv \text{CH}) = -1299,6$; $\Delta_c H_{298}^0(\text{CO}) = -283,2$ и $\Delta_c H_{298}^0(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}_{(\text{ж})}) = -1368,0$ кДж/моль.

1-20. Определите тепловой эффект реакции этерификации



если теплоты сгорания $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}$ равны $-1366,7$, $-871,5$ и $-2254,2$ кДж/моль соответственно.

1-21. Тепловой эффект реакции



при стандартных условиях равен $-630,8$ кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при 75°C . Удельная теплоемкость бензола равна $1,745$ Дж/(г·К), а молярная теплоемкость ацетилена $43,93$ Дж/(моль·К). Считайте теплоемкости не зависящими от температуры в интервале $25-75^\circ\text{C}$.

- 1-22.** Разница в идеальной теплоте растворения моноклинной и ромбической серы в некотором растворителе при 0 °С равна –10,04 Дж/г, а при 95,4 °С – 13,05 Дж/г. Удельная теплоемкость ромбической серы в этом интервале температур 0,706 Дж/(г·К). Определите удельную теплоемкость моноклинной серы.
- 1-23.** Найдите $\Delta_r H^0$ при 1000 К для реакции $O_{2(g)} = 2O_{(г)}$, если $\Delta_r H_{298}^0 = 561,8$ кДж/моль; а $C_p(O) = \frac{5}{2}R$.
- 1-24.** Молярная теплота испарения метанола при 298 К и $p = \text{const}$ равна 37,4 кДж/моль. Определите теплоту его испарения при 323 К, если теплоемкости жидкого и газообразного спирта равны 81,6 и 44 Дж/(моль·К). Считать теплоемкости не зависящими от температуры в интервале 298–323 К.
- 1-25.** Теплота конденсации этанола при 288 К и $p = \text{const}$ составляет –28 кДж/моль. Удельные теплоемкости жидкого спирта и пара в интервале 273–351 К равны 2,4 и 1,6 Дж/(г·К). Определите количество теплоты, необходимое для испарения 500 г спирта при 333 К.
- 1-26.** Удельная теплота испарения бензола при 323 К равна 414,7 Дж/г, а при 353 К – 397 Дж/г. Теплоемкость жидкого бензола в этом температурном интервале равна 136,5 Дж/(моль·К). Вычислите теплоемкость паров бензола, считая ее не зависящей от температуры.
- 1-27.** Вычислите тепловой эффект реакции получения ацетона
- $$2CH_4 + CO_2 = CH_3COCH_3 + H_2O$$
- при 500 К, если при 298 он равен 85 кДж/ моль ацетона. Молярные теплоемкости газов (Дж/(моль·К)) следующие:
- $$C_p(CH_4) = 17,45 + 60,5 \cdot 10^{-3}T; \quad C_p(CO_2) = 44,14 + 9,05 \cdot 10^{-3}T;$$
- $$C_p(CH_3COCH_3) = 22,47 + 202 \cdot 10^{-3}T \text{ и } C_p(H_2O) = 30 + 10,7 \cdot 10^{-3}T.$$
- 1-28.** Вычислите тепловой эффект реакции гидролиза аспирина
- $$CH_3COOC_6H_5COOH + H_2O = CH_3COOH + C_6H_5ONCOOH$$
- при 313 К, если при 298 К эта величина равна 44,8 кДж/моль. Теплоемкости веществ (Дж/моль·К) следующие:
- $$C_p(CH_3COOC_6H_5COOH) = 212; \quad C_p(C_6H_5ONCOOH) = 146,8;$$
- $$C_p(H_2O) = 75,2 \text{ и } C_p(CH_3COOH) = 123,4.$$
- В данном температурном интервале теплоемкости считайте постоянными.
- 1-29.** Вычислите тепловой эффект реакции получения карбамида
- $$CO_2 + 2 NH_3 = (NH_2)_2CO_{(тв)} + H_2O_{(ж)}$$

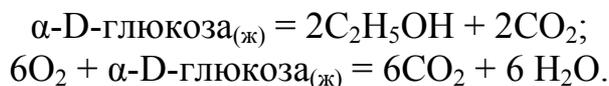
при 323 К, если при 298 К эта величина равна -336 кДж/моль, а теплоемкости веществ (Дж/(моль·К)) следующие:

$$C_p(\text{NH}_3) = 29,8 + 25,5 \cdot 10^{-3}T; \quad C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,05 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30 + 10,7 \cdot 10^{-3}T \quad \text{и} \quad C_p((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 93,7.$$

- 1-30.** С использованием закона Кирхгоффа вычислите тепловой эффект испарения медицинского эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 283 К, если при 293 К эта величина составляет 26,6 кДж/моль. Теплоемкости жидкого эфира и его пара равны $C_p(\text{ж}) = 172,0$ и $C_p(\text{г}) = 57,3$ Дж/(моль·К) соответственно.
- 1-31.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 11,2 л азота от 0 до 50 °С и одновременном уменьшении давления от 1 атм до 0,01 атм.
- 1-32.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,4 моль хлорида натрия от 20 до 850 °С. Молярная теплоемкость хлорида натрия равна:
 $C_p(\text{NaCl}_{\text{тв}}) = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К),
 $C_p(\text{NaCl}_{\text{ж}}) = 66,53$ Дж/(моль·К).
- 1-33.** Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при -105 °С. Теплота плавления твердого метанола при -98 °С (температура плавления) равна 3160 Дж/моль. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55,6 и 81,6 Дж/(моль·К), соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.
- 1-34.** Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25 °С до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость воды не зависит от температуры и равна $C_p = 75,3$ Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения воды равна 2260 Дж/г.
- 1-35.** Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г бензола от 25 °С до нормальной температуры кипения (80,1 °С) и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость бензола не зависит от температуры и равна $C_p = 136,1$ Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения бензола при постоянном давлении равна 395 Дж/г.
- 1-36.** Один моль гелия при 100 °С и 1 атм смешивают с 0,5 моль неона при 0 °С и 1 атм. Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм.

- 1-37. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м^3 воздуха из азота и кислорода (20 об.%) при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм.
- 1-38. Вычислите изменение энтропии при разделении 1 моля воздуха на азот и кислород при $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Считайте, что воздух состоит из 21 % кислорода и 79 % азота (по объему).
- 1-39. В одном из сосудов находится аргон, а в другом – азот. В обоих сосудах температура 290 К и давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найдите изменение энтропии при взаимной диффузии двух газов и последующем нагревании полученной смеси до 400 К , если объем аргона $0,2 \text{ м}^3$, а азота – $0,4 \text{ м}^3$.
- 1-40. Определите изменение энтропии при смешении 1 моль азота с 3 моль кислорода при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и общем конечном давлении 1 атм. Начальное давление каждого газа 1 атм.
- 1-41. Найдите изменение свободной энергии Гиббса при испарении 10 г воды при 373 К и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Молярная теплота испарения воды при 373 К равна $4,059 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$. Каково соотношение между ΔH и $T\Delta S$ в этом процессе?
- 1-42. Существуют два возможных пути метаболического превращения α -D-глюкозы:



Вычислите изменения стандартной свободной энергии Гиббса этих процессов при 298 К . Какой из них более эффективен с точки зрения использования α -D-глюкозы? $\Delta_f G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -182,3 \text{ кДж/моль}$;

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = -22,26 \text{ кДж/г}; \quad \Delta_f G^0(\text{CO}_2) = -387,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G^0(\alpha\text{-D-глюкоза}_{(\text{ж})}) = -919,8 \text{ кДж/моль}.$$

- 1-43. Каково изменение свободной энергии в реакции окисления гликогена (Дж/г):



при 298 К , если его молярная масса равна $180,2 \text{ г/моль}$, а теплоты и энтропии образования из простых веществ следующие:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0(\text{гликоген}_{(\text{ж})}) &= -1279,3, \quad \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,8, \quad \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = \\ &= -110,9 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{гликоген}_{(\text{ж})}) = -1225,1, \quad S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -163,8, \\ S_{298}^0(\text{CO}_2) &= -2,93 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

1-44. Каково изменение свободной энергии Гиббса в реакции



при 298 К, если теплоты образования веществ равны: $\Delta_f H_{298}^0(\text{PCl}_{5(\text{г})}) = -369,45$ и $\Delta_f H_{298}^0(\text{PCl}_{3(\text{г})}) = -277,0$ кДж/моль; а их абсолютные энтропии составляют: $S_{298}^0(\text{PCl}_{5(\text{г})}) = 362,9$, $S_{298}^0(\text{PCl}_{3(\text{г})}) = 311,7$ и $S_{298}^0(\text{Cl}_{2(\text{г})}) = 233,0$ Дж/(моль·К)?

1-45. Определите, будет ли взаимодействовать газообразный этилен с водой при 298 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Стандартные теплоты и энтропии образования исходных веществ и продуктов следующие:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}) &= 52,28 \text{ кДж/моль}; & S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}) &= 219,4 \text{ Дж/(моль·К)}; \\ \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= -285,0 \text{ кДж/моль}; & S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= -163,8 \text{ Дж/(моль·К)}; \\ \Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}) &= -201,2 \text{ кДж/моль}; & S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}) &= 239,7 \text{ Дж/(моль·К)}. \end{aligned}$$

1-46. Вычислите ΔG^0 для реакции



если $\Delta_f G^0(\text{L}^+\text{-аспаргат}^{2-}) = -714$ кДж/моль,

$$\Delta_f G^0(\text{Фумарат}^{2-}) = -605 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_f G^0(\text{NH}_4^+) = -80 \text{ кДж/моль}.$$

1-47. Для синтеза разбавленной уксусной кислоты в промышленных масштабах используют ацетобактер, в котором происходит процесс



Вычислить ΔG^0 процесса, если $\Delta_f G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -182,3$ кДж/моль;

$$\Delta_f G^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = -238,1 \text{ кДж/моль} \text{ и } \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = -22,26 \text{ кДж/г}.$$

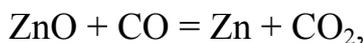
1-48. Определите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 при стандартных условиях для реакции



если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_2) = 226,8$,

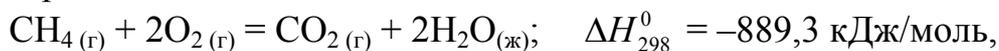
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) &= -285,0, & \Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= -484,9 \text{ кДж/моль}; \\ S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_2) &= 200,8, & S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) &= 69,96, & S_{298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 159,8, \\ S_{298}^0(\text{H}_2) &= 130,6 \text{ Дж/(моль·К)}. \end{aligned}$$

1-49. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции



если известны следующие данные: $\Delta_f H_{298}^0(\text{ZnO}) = -348,28$,
 $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) = -110,53$, $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль; $S_{298}^0(\text{ZnO}) = 43,64$,
 $S_{298}^0(\text{CO}) = 197,67$, $S_{298}^0(\text{CO}_2) = 213,71$, $S_{298}^0(\text{Zn}) = 41,63$ Дж/(моль·К).

1-50. Вычислите ΔG^0 для реакции $\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$ по имеющимся термодинамическим данным:



и $S_{298}^0(\text{C}_{(\text{графит})}) = 5,74$, $S_{298}^0(\text{H}_2(\text{г})) = 130,68$, $S_{298}^0(\text{CH}_4(\text{г})) = 186,26$ Дж/(моль·К).

1-51. – 1-60. Выразите концентрацию растворенного вещества через массовую долю, мольную долю, молярность и моляльность.

№ п/п	Растворенное вещество	m (масса раств. вещества), г	V (объем раствора), мл ³	ρ (плотность раствора), г/мл ³
1-51	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	1,8	200	1,03
1-52	CH_3COOH	6,0	500	1,03
1-53	NH_3	1,7	100	1,00
1-54	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	17,6	500	1,20
1-55	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3,22	100	1,00
1-56	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	40,0	100	0,96
1-57	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (аспирин)	0,18	1000	1,00
1-58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ацетон)	5,8	200	1,00
1-59	CaCl_2	1,11	200	1,02
1-60	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,3	200	1,02

1-61. Водный раствор, содержащий 0,872 моль/л сахарозы, при 291 К изотоничен с раствором хлорида натрия с концентрацией 0,5 моль/л. Определить изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия.

1-62. 1 л водного раствора, содержащего 10,6 г неизвестного вещества-неэлектролита, при 20 °С обладает осмотическим давлением $4,32 \cdot 10^5$ Па. Какова молярная масса растворенного вещества?

1-63. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью 0,88 г/см³) в осмометре при 25 °С равна 11,6 см. Рассчитайте молярную массу полистирола.

- 1-64.** Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см³ воды при 25 °С. Примите плотность раствора равной 1,0 г/см³.
- 1-65.** Определить концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при $T = 291$ К изосмотичен с раствором, содержащим 0,5 моль/дм CaCl₂ со степенью диссоциации 65 %.
- 1-66.** Плазма человеческой крови замерзает при $-0,56$ °С. Каково ее осмотическое давление при 37 °С, измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?
- 1-67.** Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола 64,7 °С, теплота испарения 1098,5 Дж/г. Температура кипения хлороформа 61,5 °С, теплота испарения 246,6 Дж/г. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа.
- 1-68.** Рассчитайте температуру замерзания водного раствора, содержащего 50,0 г этиленгликоля в 500 г воды.
- 1-69.** Раствор, содержащий 0,81 г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромистого этила, замерзает при 9,47 °С. Температура замерзания бромистого этила 10,00 °С, криоскопическая постоянная 12,5 К·кг/моль. Рассчитайте число метиленовых фрагментов n .
- 1-70.** В 1 кг воды растворено 68,4 г сахарозы (молярная масса 342 г/моль). Найти давление пара этого раствора при 373 К и нормальном атмосферном давлении. Рассчитайте температуру кипения раствора, если удельная теплота испарения воды составляет 2,25 кДж/г.
- 1-71.** В 10,6 г этанольного раствора содержится 0,401 г салициловой кислоты. Температура кипения раствора на 0,337° выше, чем чистого спирта при данном давлении. Вычислить молярную массу салициловой кислоты, если эбулиоскопическая постоянная этанола равна 1,19 (кг·К)/моль.
- 1-72.** При растворении 1,4511 г дихлоруксусной кислоты в 56,87 г тетрахлорметана точка кипения повышается на 0,518 град. Температура кипения CCl₄ 76,75 °С, теплота испарения 194,4 Дж/г. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

- 1-73. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на $1,28\text{ }^{\circ}\text{C}$. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на $1,395\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны $5,12$ и $1,86$ (К·кг)/моль.
- 1-74. Определите относительное понижение давления пара для раствора, содержащего $0,01$ моль нелетучего растворенного вещества в $0,5$ кг воды.
- 1-75. Вычислите давление пара эфира над 3%-ным раствором анилина в диэтиловом эфире $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 293 K . Давление пара эфира при этой температуре равно $5,89 \cdot 10^4$ Па. Анилин считайте нелетучим веществом.
- 1-76. Давление пара раствора, содержащего $2,21$ г CaCl_2 и 100 г воды при 293 K , равно $2319,8$ Па, а давление пара воды при той же температуре — $2338,5$ Па. Вычислите кажущуюся молекулярную массу и кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 .
- 1-77. Определите массовую долю (в %) водного раствора глицерина, если давление пара этого раствора равно давлению пара раствора, содержащего $8,9$ г NaNO_3 в 1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации NaNO_3 в указанном растворе составляет $64,9\%$. Глицерин считайте нелетучим веществом.
- 1-78. Водный 7,5%-ный раствор хлорида кальция кипит при нормальном атмосферном давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 374 K . Вычислите коэффициент i . Давление пара воды при 374 K равно $1,0500 \cdot 10^5$ Па.
- 1-79. Давление пара воды при 313 K равно $7375,4$ Па. Вычислите при данной температуре давление пара раствора, содержащего $0,9206 \cdot 10^{-2}$ кг глицерина в $0,360$ кг воды. Глицерин считайте нелетучим веществом.
- 1-80. Давление пара диэтилового эфира при 293 K равно $0,589 \cdot 10^5$ Па, а давление пара раствора, содержащего $0,061$ кг бензойной кислоты в $0,5$ кг эфира при той же температуре, равно $0,548 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте молярную массу бензойной кислоты. Бензойная кислота является нелетучим веществом.
- 1-81. При 333 K имеется идеальный раствор системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{OH}$, в котором массовая доля метанола составляет 50% . Каков будет состав пара (в масс. %) над этим раствором, если давление паров чистых спиртов $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = 4,70 \cdot 10^4$ и $p_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 8,33 \cdot 10^4$ Па?

- 1-82.** При 333 К имеется идеальный раствор системы $C_2H_5OH - CH_3OH$ обладает давлением пара $6,90 \cdot 10^4$ Па. Какова массовая доля (в %) этанола в этом растворе, если давление паров чистых спиртов $p_{C_2H_5OH}^0 = 4,70 \cdot 10^4$ и $p_{CH_3OH}^0 = 8,33 \cdot 10^4$ Па?
- 1-83.** Давления паров чистых $CHCl_3$ и CCl_4 при 25 °С равны 26,54 и 15,27 кПа. Полагая, что эти жидкости образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в масс. долях) пара над раствором, состоящим из 200 г $CHCl_3$ и 200 г CCl_4 .
- 1-84.** Давления пара чистых $CHCl_3$ и CCl_4 при 25 °С равны 26,54 и 15,27 кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль $CHCl_3$ и 1 моль CCl_4 .
- 1-85.** Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80 °С давление пара дибромэтилена равно 22,9 кПа, а дибромпропилена 16,9 кПа. Рассчитайте состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0,75. Рассчитайте состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0,50.
- 1-86.** Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20 °С давление пара этанола равно 5,93 кПа, а метанола 11,83 кПа. Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20 °С.
- 1-87.** Давления пара чистых бензола и толуола при 60 °С равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при 60 °С раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?
- 1-88.** Давления пара чистых C_6H_5Cl и C_6H_5Br при 140 °С равны 1,237 бар и 0,658 бар. Рассчитайте состав раствора $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$, который при давлении 1 бар кипит при температуре 140 °С, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?
- 1-89.** Температура кипения смеси вода-нафталин (несмешивающиеся жидкости) при давлении 97,7 кПа равна 98,0 °С. Давление пара воды при этой температуре равно 94,3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталена в дистилляте.

- 1-90.** Давления паров веществ А и В при 323 К соответственно равны $4,666 \cdot 10^4$ и $10,132 \cdot 10^4$ Па. Вычислите состав пара, равновесного с раствором, считая, что раствор, полученный при смешении 0,5 моль А и 0,7 моль В, идеальный.
- 1-91.** Серная кислота в водных растворах диссоциирует практически полностью только по первой ступени. Второй ион H^+ образуется частично. Исходя из этого, рассчитайте рН 0,015 М H_2SO_4 в предположении: а) кислота диссоциирует только по первой ступени; б) кислота полностью диссоциирует по обеим ступеням¹.
- 1-92.** Рассчитайте рН раствора, образованного смешением 2 л раствора 0,012 М HCl и 1 л 0,030 М HCl .
- 1-93.** Рассчитайте рН раствора, полученного разбавлением 200 мл раствора 0,1 М HNO_3 двумя литрами дистиллированной воды.
- 1-94.** На сколько единиц изменится рН раствора 0,024 М HBr , если его разбавить двукратным объемом дистиллированной воды?
- 1-95.** Рассчитайте рН раствора, образованного смешением 1 л раствора 0,015 КОН и 1,5 л раствора 0,030 М $NaOH$.
- 1-96.** На сколько единиц изменится рН раствора 0,01 М $NaOH$, если его упарить до $\frac{1}{4}$ исходного объема?
- 1-97.** Рассчитайте рН раствора, полученного смешением 2 л раствора 0,05 М HCl и 3 л раствора 0,05 М $NaOH$.
- 1-98.** Рассчитайте рН раствора, полученного смешением 3 л раствора 0,05 М HNO_3 и 2 л раствора 0,05 М КОН.
- 1-99.** К 1 л раствора 0,01 М H_2SO_4 прибавили 0,5 л раствора 0,02 М $NaOH$. Полагая, что сульфат-ионы в полученном растворе диссоциируют на 40 %, вычислите рН этого раствора.
- 1-100.** Приготовлен раствор двух кислот: 0,01 М HNO_3 + 0,02 М H_2SO_4 . Полагая, что серная кислота диссоциирует по первой ступени полностью, а по второй на 20 %, найдите рН такого раствора.
- 1-101.** Какой объем воды необходимо прибавить к 1 л раствора 0,05 М HCl , чтобы получить раствор с рН 1,90?

¹ В задачах 1–91 – 1–110 коэффициент активности ионов считайте равным единице.

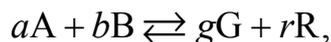
- 1-102.** Какой объем воды необходимо прибавить к 0,5 л раствора 0,02 М NaOH, чтобы получить раствор с pH 11,5?
- 1-103.** Сколько литров бромоводорода, взятого при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К, нужно растворить в 10 л воды, чтобы получить раствор с pH 1,75? Изменением объема жидкости, вызванным растворением газа, пренебречь.
- 1-104.** Сколько граммов N_2O_5 нужно растворить в 1 л воды, чтобы получить раствор с pH 1,50? Изменением объема жидкости, вызванным растворением оксида, пренебречь.
- 1-105.** Сколько граммов NaOH нужно растворить в 4 л воды, чтобы получить раствор с pH 11,5? Изменением объема жидкости, вызванным растворением щелочи, пренебречь.
- 1-106.** Сколько граммов Na_2O нужно растворить в 3 л воды, чтобы получить раствор с pH 11,1? Изменением объема жидкости, вызванным растворением оксида, пренебречь.
- 1-107.** В каком объемном отношении необходимо смешивать растворы 0,01 М HCl и 0,04 М HCl, чтобы получаемые растворы имели pH 1,80?
- 1-108.** В каком объемном отношении необходимо смешивать растворы 0,005 М NaOH и 0,035 М NaOH, чтобы получаемые растворы имели pH 12,0?
- 1-109.** Сколько литров хлороводорода, взятого при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 293$ К, нужно растворить в 5 л 0,01 М HCl, чтобы понизить pH раствора на 0,4 единицы? Изменением объема раствора, вызванным растворением газа, пренебречь.
- 1-110.** Имеется 20 л раствора HNO_3 с pH 2,15. Сколько граммов N_2O_5 нужно прибавить к этому раствору, чтобы его pH стал равным 2,00? Изменением объема раствора, вызванным растворением оксида, пренебречь.

Контрольная работа № 2

Формальная кинетика химических реакций. Активация химических реакций. Катализ

Основные формулы, необходимые для выполнения работы

1. Константа равновесия химической реакции, протекающей в смеси идеальных газов по уравнению



имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

где a, b, g, r – стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ A, B, G, R ; p_A, p_B, p_G, p_R – равновесные парциальные давления. Константа равновесия K_p не зависит от общего давления в реакторе.

2. Если эта же реакция протекает в идеальном жидком растворе, то константа равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[G]^g \cdot [R]^r}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где $[A], [B], [G], [R]$ – равновесные молярные концентрации. Константа равновесия K_c не зависит от концентраций участников реакции, установившихся при достижении равновесного состояния реактора.

3. Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ и чистых твердых или жидких фаз константа равновесия K_p выражается только через равновесные парциальные давления газов. Например, для реакции $aA_{(тв)} + bB_{(г)} \rightleftharpoons gG_{(тв)} + rR_{(г)}$

$$K_p = \frac{p_R^r}{p_B^b}.$$

4. При протекании упомянутой в п. 1 реакции, идущей в идеальной газовой фазе, изменение энергии Гиббса ($p, T = \text{const}$) можно вычислить по уравнению изотермы

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_G^g \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right).$$

Здесь p_A, p_B, p_G, p_R – начальные (неравновесные) парциальные давления реагирующих веществ. По знаку ΔG можно судить о возможности протекания данной реакции. Если $\Delta G_{p,T} > 0$, реакция в прямом направлении невозможна. При $\Delta G_{p,T} = 0$ система находится в равновесии.

5. Константа равновесия K_p связана со стандартным изобарным потенциалом реакции по уравнению

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

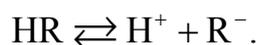
Оно следует из общего выражения для ΔG , если в нем считать все $p_i = 1$ (стандартное давление). Стандартным давлением принято считать давление в 1 бар = 10^5 Па.

6. В небольшом температурном интервале тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H$ можно считать не зависящим от температуры. В таком случае связь констант равновесия K_{p1} и K_{p2} , соответствующих температурам T_1 и T_2 , осуществляется интегральным уравнением изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа):

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta_r H \cdot (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

Оно устанавливает связь K_{p1} , K_{p2} и $\Delta_r H$. Зная любые две величины, можно рассчитать третью.

7. Диссоциация слабых электролитов в растворах подчиняется закону действующих масс для равновесий. Например, для кислоты HR процесс электролитической диссоциации может быть записан так:

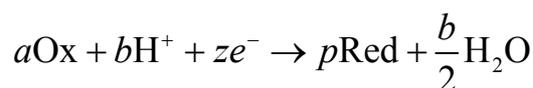


Константа равновесия для этого процесса (константа диссоциации) имеет вид

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{R}^-]}{[\text{HR}]}.$$

Следует помнить, что выражение для $K_{\text{дис}}$ сохраняет силу только при малых концентрациях H^+ и R^- .

8. Электродная реакция общего вида



образует электродный потенциал, который может быть рассчитан по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^p [\text{H}_2\text{O}]^{b/2}},$$

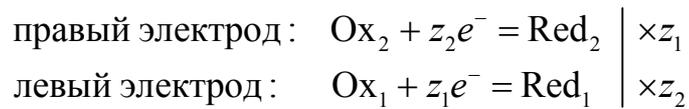
где E^0 – стандартный электродный потенциал, а F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль). В разбавленных водных растворах концентрацию (термодинамическую активность) H_2O принято считать равной единице.

9. Пример записи окислительно-восстановительного элемента: $\text{Pt} | \text{Ox}_1, \text{Red}_1 || \text{Ox}_2, \text{Red}_2 | \text{Pt}$. Вертикальная линия $|$ обозначает границу раздела фаз, а двойная линия $||$ – солевой мостик. Электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом. Элемент принято записывать так, чтобы анод (реальный или предполагаемый) находился слева.

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$\mathcal{E} = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}}.$$

10. Предполагаемые электродные реакции принято записывать как реакции восстановления. Поэтому суммарная реакция в элементе записывается как разность между реакциями на правом и левом электродах. Например, для элемента, упомянутого в п. 9:



Суммарная общая реакция ¹: $z_1 \text{Ox}_2 + z_2 \text{Red}_1 \xrightarrow{\pm z_1 z_2 e^-} z_1 \text{Red}_2 + z_2 \text{Ox}_1$.

Потенциал каждого электрода находится по формуле Нернста (см. п. 8).

11. Если вычисленная ЭДС ($\mathcal{E} = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}}$) окажется положительной, то суммарная реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольна обратная реакция.

12. ЭДС элемента однозначно определяется величиной ΔG , протекающей в элементе реакции. Так, для реакции, записанной в п. 10,

$$\Delta G = -z_1 z_2 F \mathcal{E}.$$

13. Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов:

$$E^0 = E_{\text{прав}}^0 - E_{\text{лев}}^0.$$

Зная E^0 , можно рассчитать константу равновесия реакции, протекающей в элементе, поскольку

$$\Delta G^0 = -z_1 z_2 F E^0 = -RT \ln K_c.$$

¹ Вместо $z_1 z_2$ следует брать наименьшее общее кратное числам z_1 и z_2 .

14. В реакциях первого порядка $A \rightarrow B$ скорость реакции прямо пропорциональна концентрации вещества A :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A].$$

Интегрирование этого уравнения при условии постоянства объема химического реактора приводит к решению:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]},$$

где k – константа скорости; $[A]_0$ – исходная концентрация реагента A (т. е. при $t = 0$); $[A]$ – концентрация A к моменту времени t .

Время, за которое превращается половина вещества A , называют периодом полупревращения, или периодом полураспада:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k.$$

15. В реакциях второго порядка $A + B \rightarrow D + \dots$ скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B].$$

При решении этого уравнения различают два случая:

1) начальные концентрации веществ A и B одинаковы: $[A]_0 = [B]_0$. В таком случае при условии постоянства объема реактора

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt.$$

Для реагента B выполняется аналогичное равенство.

Период полупревращения веществ A и B одинаков и равен

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{k[B]_0}.$$

2) начальные концентрации веществ A и B различны: $[A]_0 \neq [B]_0$. При постоянстве объема реактора

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \left(\frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]} \right).$$

Периоды полупревращения веществ A и B различны: $\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$.

16. Температурная зависимость константы скорости может быть описана уравнением Аррениуса:

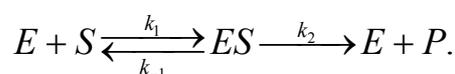
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{W_A}{RT}\right),$$

где A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; W_A – энергия активации химической реакции; R – газовая постоянная.

Энергию активации можно определить, зная константу скорости при двух температурах. Из уравнения Аррениуса следует:

$$W_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

17. Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (субстратом S) и превращение этого комплекса в продукт реакции (P):



Скорость образования продукта находится с помощью уравнения Михаэлиса – Ментен:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{w_{\max} [S]}{K_M + [S]},$$

где $w_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$ – максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата), $K_M = (k_2 + k_{-1}) / k_1$ – константа Михаэлиса. Эта константа равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости.

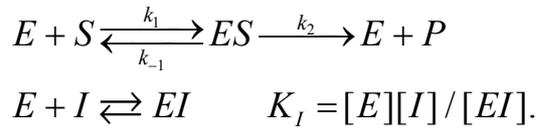
Это уравнение можно записать в других координатах, более удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_{\max}} + \frac{K_M}{w_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad \text{или} \quad w = w_{\max} - K_M \cdot \frac{w}{[S]}.$$

Для определения параметров K_M и w_{\max} проводят серию измерений начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $1/w_0 - 1/[S]_0$ или $w_0 - w_0/[S]_0$.

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием ингибиторов – веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом. Различают конкурентное, неконкурентное и смешанное ингибирование.

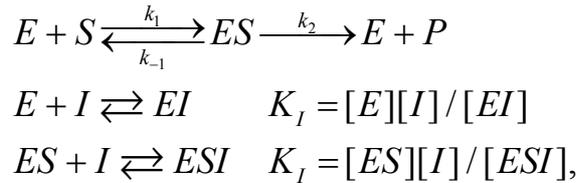
При конкурентном механизме ингибитор (I) конкурирует с субстратом за активные участки фермента. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид



При этом скорость процесса определяется выражением

$$w = \frac{w_{\max}[S]}{K_{M,eff} + [S]}, \quad K_{M,eff} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right).$$

При неконкурентном механизме ингибитор обратимо связывает как фермент, так и промежуточный комплекс фермента с субстратом:



где предполагается, что константы диссоциации комплексов EI и ESI одинаковы. В этом случае скорость процесса равна:

$$w = \frac{w_{\max,eff}[S]}{K_M + [S]}, \quad w_{\max,eff} = \frac{w_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}.$$

Примеры решения задач

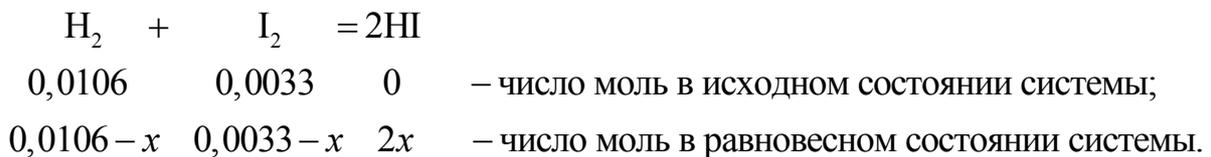
Пример 1. При 693 К константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ $K_c = 50,25$. Вычислите массу образующегося иодида водорода, если в реактор введено 0,846 г I_2 и 0,0212 г H_2 .

Решение

Определим количество моль исходных веществ:

$$n_{H_2}^0 = 0,0212 \text{ г} : 2 \text{ г/моль} = 0,0106 \text{ моль},$$

$$n_{I_2}^0 = 0,846 \text{ г} : 354 \text{ г/моль} = 0,0033 \text{ моль}$$



Константа равновесия K_c для данной реакции определяется выражением

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(n_{HI}/V)^2}{(n_{H_2}/V) \cdot (n_{I_2}/V)} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}};$$

или

$$50,25 = \frac{(2x)^2}{(0,0106 - x)(0,0033 - x)}$$

Как видим, в данном случае объем химического реактора V на выход продукта реакции не влияет. Это объясняется тем, что превращение H_2 и I_2 в HI не сопровождается изменением общего количества веществ: $n_{\text{H}_2} + n_{\text{I}_2} + n_{\text{HI}} = \text{const}$. Решение уравнения дает $x_1 = 0,0032$ и $x_2 = 0,0119$ моль. Корень x_2 не имеет физического смысла, т. к. величина x не может быть больше $n_{\text{I}_2}^0$. Масса HI , полученная в результате установления равновесия, составит $m_{\text{HI}} = 2x \cdot M_{\text{HI}} = 2 \cdot 0,0032 \text{ моль} \cdot 128 \text{ г/моль} = 0,819 \text{ г}$.

Ответ. $m_{\text{HI}} = 0,819 \text{ г}$.

Пример 2. При 693 К константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ $K_C = 50,25$. В каком направлении будет протекать данный процесс, если исходные концентрации H_2 , I_2 и HI соответственно равны:

- а) 2,0; 5,0; 10,0 моль/л;
- б) 1,5; 0,25; 5,0 моль/л;
- в) 1,0; 1,99; 10,0 моль/л.

Решение

Определим величину $\Delta_r F$. Для этого воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r F = RT \left(\ln \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} - \ln K_C \right).$$

а) Для набора концентраций (а):

$$\Delta_r F = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 693 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{10,0^2}{2,0 \cdot 5,0} - \ln 50,25 \right) = -9297 \text{ Дж/моль}.$$

Поскольку $\Delta_r F < 0$, реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении.

б) Для набора концентраций (б):

$$\Delta_r F = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 693 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{5,0^2}{1,5 \cdot 0,25} - \ln 50,25 \right) = +1628 \text{ Дж/моль}.$$

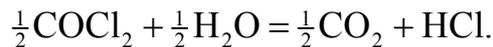
Здесь $\Delta_r F > 0$, поэтому реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не будет.

с) Для набора концентраций (с):

$$\Delta_r F = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 693 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{10,0^2}{1,0 \cdot 1,99} - \ln 50,25 \right) \approx 0.$$

В данном случае реакционная смесь находится в состоянии равновесия.

Пример 3. В химическом реакторе бесконечно больших размеров осуществляется взаимодействие между газообразными веществами:



Парциальные давления COCl_2 , H_2O , CO_2 и HCl соответственно равны $0,5 \cdot 10^5$, $1,2 \cdot 10^5$, $4,0 \cdot 10^5$ и $1,6 \cdot 10^5$ Па. Вычислите изменение энергии Гиббса при совершении реакцией одного пробега, если температура 900 К, а стандартное изменение энергии Гиббса при данной температуре равно $-210,5$ кДж/моль. Что можно сказать о возможности протекания этой реакции при указанных условиях?

Решение

Стандартным давлением является давление в 1 бар = 10^5 Па. Тогда парциальные давления COCl_2 , H_2O , CO_2 и HCl в относительных (безразмерных) единицах выразятся делением абсолютных давлений (в Па) на 10^5 Па: $\bar{p}_{\text{COCl}_2} = 0,5$; $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2$; $\bar{p}_{\text{CO}_2} = 4,0$; $\bar{p}_{\text{HCl}} = 1,6$.

По уравнению изотермы химической реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{(\bar{p}_{\text{CO}_2})^{1/2} \cdot \bar{p}_{\text{HCl}}}{(\bar{p}_{\text{COCl}_2})^{1/2} \cdot (\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}} = \\ &= -210\,500 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} + 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 900 \text{ К} \cdot \ln \left(\frac{4,0^{1/2} \cdot 1,6}{0,5^{1/2} \cdot 1,2^{1/2}} \right) = -199\,900 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta_r G < 0$, реакция будет протекать в указанном направлении.

Ответ. $\Delta_r G = -199,9$ кДж/моль. Реакция возможна.

Пример 4. Определите константу равновесия реакции $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$ при 700 К, если при 500 К $K_p = 588,9 \text{ Па}^{-1/2}$, а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур равен $-99,48$ кДж/моль.

Решение

Воспользуемся уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\ln K_{p,2} = \ln K_{p,1} + \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} =$$

$$= \ln 588,9 - \frac{99,48 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}} \cdot \frac{700\text{К} - 500\text{К}}{700\text{К} \cdot 500\text{К}} = -0,4624, \text{ откуда}$$

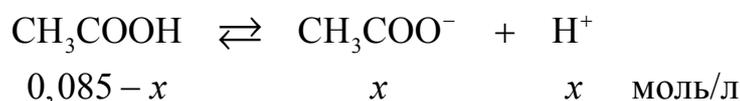
$$K_{p,2} = K_{p,700} = 0,630 \text{ Па}^{-1/2}.$$

$$\text{Ответ. } K_{p,700} = 0,630 \text{ Па}^{-1/2}.$$

Пример 5. Рассчитайте pH водного раствора уксусной кислоты при 25 °С, если ее константа диссоциации равна $1,75 \cdot 10^{-5}$, а концентрация раствора составляет 0,085 моль/л.

Решение

Обозначим уменьшение концентрации молекул CH_3COOH , вызванное их частичной диссоциацией, как x моль/л. Тогда равновесные концентрации CH_3COOH , CH_3COO^- и H^+ , согласно уравнению реакции диссоциации, будут равны



Согласно закону действующих масс для равновесий

$$K_d = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,085 - x}.$$

Решая это квадратное уравнение, находим $x_1 = 1,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Второй корень $x_2 < 0$ не имеет физического смысла.

Таким образом, $[\text{H}^+] = x_1 = 1,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л, откуда

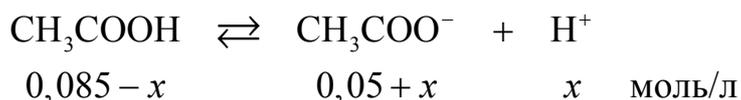
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(1,23 \cdot 10^{-3}) = 2,91.$$

Ответ. 2,91.

Пример 6. Найдите pH водного раствора уксусной кислоты с добавкой ацетата натрия при 25 °С. Константа диссоциации кислоты при этой температуре равна $1,75 \cdot 10^{-5}$, а концентрации CH_3COOH и CH_3COONa в растворе составляют 0,085 и 0,05 моль/л соответственно.

Решение

Большинство солей являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют полностью. Поэтому при полной диссоциации CH_3COONa концентрация CH_3COO^- будет равна 0,05 моль/л. В смеси же $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ равновесная концентрация CH_3COO^- окажется несколько выше, т. к. часть этих ионов образуется и при незначительной диссоциации кислоты (см. предыдущий пример):



По закону действующих масс:

$$K_d = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,05 + x) \cdot x}{0,085 - x}.$$

Упрощение решения этого уравнения может быть достигнуто следующим образом. Добавка ацетата натрия приведет к смещению равновесия влево (принцип Ле Шателье), т. е. диссоциация CH_3COOH будет сильно подавлена. Поэтому без ощутимой погрешности можно полагать, что термодинамически равновесная концентрация CH_3COOH будет равна 0,085 моль/л ($x \ll 0,085$), а концентрация CH_3COO^- – 0,05 моль/л ($x \ll 0,05$). Отсюда

$$K_d = 1,75 \cdot 10^{-5} \approx \frac{0,05 \cdot x}{0,085},$$

и тогда $\left[\text{H}^+ \right] = x = 2,98 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а $\text{pH} = 4,53$.

Как видим, добавка 0,05 моль/л CH_3COONa повышает pH среды более чем на 1,5 единицы.

Ответ. 4,53.

Пример 7. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$.

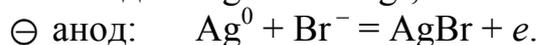
Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °С и константу равновесия реакции. Определите $\Delta_r G$ процесса, если $\left[\text{Ag}^+ \right] = \left[\text{Br}^- \right] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Решение

Гальванический элемент выглядит так:



При его замыкании на электродах будут протекать следующие полуреакции:



Стандартная ЭДС элемента будет равна

$$\mathcal{E}^0 = E_K^0 - E_A^0 = 0,7991 - 0,0732 = 0,7259 \text{ В},$$

E_K^0 и E_A^0 находят по таблице стандартных электродных потенциалов. Связь стандартной ЭДС элемента и константы химического равновесия определяется выражением $zF\mathcal{E}^0 = RT \ln K$, откуда

$$\ln K = \frac{zF E^0}{RT} = \frac{1 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль} \cdot 0,7259 \text{ В}}{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}} = 28,29,$$

или $K = 1,93 \cdot 10^{12}$.

Равновесные потенциалы полуреакций при указанных концентрациях ионов Ag^+ и Br^- рассчитаем по формуле Нернста для электрода первого рода и для электрода второго рода:

$$E_K = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,7991 \text{ В} + \frac{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}}{1 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль}} \ln(5 \cdot 10^{-4}) = 0,6040 \text{ В};$$

$$E_A = E_{\text{AgBr}/\text{Ag}^0, \text{Br}^-} = 0,0732 \text{ В} - \frac{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}}{1 \cdot 96\,500 \text{ Кл/моль}} \ln(5 \cdot 10^{-4}) = 0,2683 \text{ В}.$$

ЭДС этого гальванического элемента составляет

$$E^0 = E_K^0 - E_A^0 = 0,6040 - 0,2683 = 0,3357 \text{ В},$$

а $\Delta_r G$ токообразующего процесса –

$$\Delta G = -zF E = -1 \cdot 96\,500 \cdot 0,3357 \text{ В} = -32\,400 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ. $E^0 = 0,7259 \text{ В}$, $K = 1,93 \cdot 10^{12}$, $\Delta_r G = -32,4 \text{ кДж}$.

Пример 8. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0,060$ моль/л и $[B]_0 = 0,080$ моль/л. Через 60 мин концентрация вещества А уменьшилась до 0,025 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, В, С и D.

Решение

Используем решение кинетического уравнения для реакции 2-го порядка с разными начальными концентрациями:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]} \right).$$

За $t = 60$ мин прореагировало по $0,060 - 0,025 = 0,035$ моль/л веществ А и В. Текущие концентрации: $[A] = 0,025$ моль/л, $[B] = 0,080 - 0,035 = 0,045$ моль/л. Подставляя эти значения, находим константу скорости:

$$k = \frac{1}{60 \text{ мин}} \cdot \frac{1}{(0,060 - 0,080) \text{ моль/л}} \ln \left(\frac{0,025 \cdot 0,080}{0,060 \cdot 0,045} \right) = 0,25 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин}).$$

В реакции вещество А находится в недостатке, поэтому период его полураспада равен периоду полуобразования веществ С и D и соответствует превращению 0,030 моль/л веществ А и В:

$$\begin{aligned} \tau_{1/2}(A) &= \tau_{1/2}(C) = \tau_{1/2}(D) = \\ &= \frac{1}{0,25 \text{ моль / (л} \cdot \text{мин)}} \cdot \frac{1}{(0,060 - 0,080) \text{ моль/л}} \times \\ &\quad \times \ln \left(\frac{0,030 \cdot 0,080}{0,060 \cdot (0,080 - 0,030)} \right) = 44,6 \text{ мин.} \end{aligned}$$

Период полураспада В соответствует превращению 0,040 моль/л веществ А и В:

$$\begin{aligned} \tau_{1/2}(B) &= \frac{1}{0,25 \text{ моль / (л} \cdot \text{мин)}} \cdot \frac{1}{(0,060 - 0,080) \text{ моль/л}} \times \\ &\quad \times \ln \left(\frac{(0,060 - 0,040) \cdot 0,080}{0,060 \cdot (0,080 - 0,040)} \right) = 81,1 \text{ мин.} \end{aligned}$$

Ответ. $\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(C) = \tau_{1/2}(D) = 44,6$ мин ; $\tau_{1/2}(B) = 81,1$ мин.

Пример 9. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры $-1,1$ °С к температуре $+2,2$ °С. Оцените энергию активации этой реакции.

Решение

Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено двукратным увеличением константы скорости: $k_2 = 2k_1$.

По уравнению Аррениуса при температурах T_1 и T_2

$$k_1 = A \cdot \exp \left(-\frac{W_A}{RT_1} \right) \quad \text{и} \quad k_2 = A \cdot \exp \left(-\frac{W_A}{RT_2} \right),$$

где W_A – энергия активации реакции. Поделив одно уравнение на другое, находим

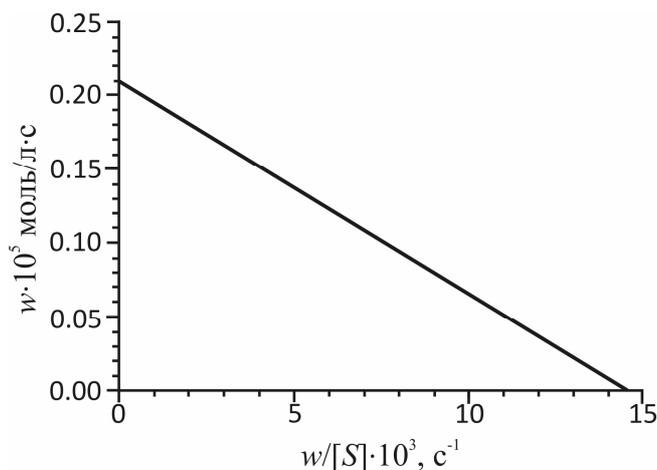
$$\frac{k_2}{k_1} = \exp \left[-\frac{W_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right],$$

откуда

$$W_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot (273 - 1,1) \cdot (273 + 2,2) \text{ К}^2}{3,3 \text{ К}} \ln 2 = 131 \text{ 000 Дж/моль.}$$

Ответ. $W_A = 131$ кДж/моль.

Пример 10. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции гидролиза аденозинтрифосфата, катализируемого миозином, по кинетическим данным, представленным на графике.



Решение

На основании уравнения Михаэлиса – Ментен, записанного как

$$w = w_{\max} - K_M \cdot \frac{w}{[S]},$$

закключаем, что $w = w_{\max}$ при $w/[S] = 0$, т. е. максимальная скорость гидролиза определяется точкой пересечения прямой с осью ординат:

$$w_{\max} = 0,21 \cdot 10^{-5} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Константа Михаэлиса K_M (взятая со знаком «минус») равна наклону прямой линии, т. е.

$$-K_M = \frac{(2,1 \cdot 10^{-6} - 0) \text{ моль/л} \cdot \text{с}}{(0 - 14,5 \cdot 10^{-3}) \text{ с}^{-1}},$$

откуда $K_M = 1,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ответ. $K_M = 1,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $w_{\max} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л · с.

Пример 11. Ферментативная реакция ($K_M = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) подавляется конкурентным ингибитором ($K_I = 3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Концентрация субстрата равна $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сколько ингибитора понадобится для подавления реакции на 65 %?

Решение

Подавление реакции на 65 % означает, что скорость ингибируемой реакции составляет 35 % от ее исходного значения (т. е. скорости в отсутствии ингибитора). В таком случае уравнение Михаэлиса – Ментен

$$w = \frac{w_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

приобретает поправку в виде отношения концентрации ингибитора $[I]_0$ и постоянной K_I :

$$\frac{w_{\max} \cdot [S]}{K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) + [S]}.$$

По условию задачи

$$\frac{w_{\max} \cdot [S]}{K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) + [S]} = 0,35 \frac{w_{\max} [S]}{K_M + [S]},$$

откуда следует, что

$$K_M \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) + [S] = \frac{1}{0,35} \cdot (K_M + [S]),$$

и

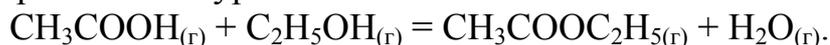
$$\begin{aligned} [I]_0 &= \frac{0,65}{0,35} \cdot K_I \left(1 + \frac{[S]}{K_M}\right) = \\ &= \frac{0,65}{0,35} \cdot 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \left(1 + \frac{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}}{2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}\right) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Ответ. $[I]_0 = 6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Задачи

- 2-1. При 2000 °С и общем давлении 1 атм 2 % воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)}$ при этих условиях.
- 2-2. Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при 500 °С равна $K_p = 5,5$. Смесь, состоящую из 1 моль СО и 5 моль H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.
- 2-3. Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ при 25 °С равна $K_p = 0,143$. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, содержащем 1 г N_2O_4 при этой температуре.
- 2-4. Сосуд объемом 3 л, содержащий $1,79 \cdot 10^{-2}$ моль I_2 , нагрели до 973 К. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0,49 атм. Считая газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 973 К для реакции $\text{I}_{2(г)} = 2\text{I}_{(г)}$.
- 2-5. Сосуд объемом 1 л, содержащий 0,341 моль PCl_5 и 0,233 моль N_2 , нагрели до 250 °С. Общее давление в сосуде при равновесии оказалось равно 29,33 атм. Считая все газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 250 °С для протекающей в сосуде реакции $\text{PCl}_{5(г)} = \text{PCl}_{3(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$.
- 2-6. Для реакции $2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ константа равновесия $K_p = 1,83 \cdot 10^{-2}$ при 698,6 К. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0,2 г H_2 в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H_2 , I_2 и HI?
- 2-7. Константа равновесия реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} = 2\text{HI}_{(г)}$ при 717 К равна 46,7. Определите количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до этой температуры.
- 2-8. Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при 800 К равна 4,12. Смесь, содержащая 20 % СО и 80 % H_2O нагрета до 800 К. Определите состав смеси при достижении равновесия, если взят 1 кг водяного пара.
- 2-9. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси $\text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(тв)} = 2\text{CO}_{(г)}$ содержится 17 % (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм?

2-10. При смешении 1 моль уксусной кислоты и 1 моль этилового спирта реакция протекает по уравнению



При достижении равновесия в реакционной смеси находится 1/3 моль кислоты, 1/3 моль спирта, 2/3 моль эфира и 2/3 моль воды. Вычислите количество моль эфира, которое будет в реакционной смеси по достижению равновесия при следующих условиях: 1 моль кислоты, 1 моль спирта и 1 моль воды.

2-11. – 2-30. Многовариантная задача. В химическом реакторе бесконечно больших размеров осуществляется взаимодействие между газообразными веществами. Вещества 1 и 2 – исходные, а 3 и 4 – продукты. Парциальные давления участников реакций, температура и стандартные изменения энергии Гиббса реакций указаны в таблице. Вычислите изменение энергии Гиббса при совершении реакцией одного пробега ($\xi = 1$) в данных условиях. Что можно сказать о возможности протекания реакции?

№ п/п	Реакция	Парциальные давления участников реакции $p \cdot 10^{-5}$, Па ¹				T, К	$\Delta G^0(T)$, кДж моль
		1	2	3	4		
2-11	$\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$	1,0	–	0,4	0,5	485	–40,91
2-12	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	3,0	1,5	4,0	–	298	–32,90
2-13	$\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$	0,5	–	5,0	3,0	700	–69,22
2-14	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0,5	0,5	1,0	2,0	298	–28,62
2-15	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	1,0	5,0	0,06	–	1000	142,86
2-16	$\text{I}_2 = 2\text{I}$	1,0	–	0,1	–	298	121,17
2-17	$2\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{HI}$	1,2	0,2	0,05	0,1	400	35,96
2-18	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1,0	–	0,1	0,05	298	228,57
2-19	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2$	0,05	1,0	0,03	2,0	333	17,85
2-20	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	1,0	0,2	1,0	–	298	–70,48

¹ Запись $p \cdot 10^{-5}$ означает, что давления, указанные в колонках, должны быть умножены на 10^5 .

№ п/п	Реакция	Парциальные давления участников реакции $p \cdot 10^{-5}$, Па				T, К	$\Delta G^0(T)$ кДж моль
		1	2	3	4		
2-21	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$	1,0	0,5	0,4	–	298	–70,87
2-22	$2\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 = \text{C}_8\text{H}_{18}$	10,0	5,0	0,3	–	900	43,46
2-23	$\text{C}_6\text{H}_{14} = 2\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	0,5	–	5,0	3,0	700	–69,22
2-24	$\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$	0,2	2,0	0,1	0,1	453	–203,06
2-25	$\frac{1}{2}\text{COCl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{CO}_2 + \text{HCl}$	0,1	2,0	3,0	0,9	900	–210,5
2-26	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,5	1,0	0,4	–	500	–217,7
2-27	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	1,0	0,3	0,3	0,5	600	–90,57
2-28	$2\text{H}_2 + \text{S}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$	1,0	0,1	2,0	–	1100	33,5
2-29	$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$	1,5	0,5	1,0	0,5	730	–12,31
2-30	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	5,0	1,0	2,0	0,5	900	86,70

2-31. – 2.50. Многовариантная задача. Вычислите величину константы равновесия при заданной температуре T . Примите, что тепловой эффект реакции в этом температурном интервале не зависит от температуры. *Примечание:* если агрегатные состояния не указаны, вещества находятся в газовой фазе.

№ п/п	Реакция	T, К	K_{T_1}	K_{T_2}	ΔH^0 , кДж моль
2-31	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	450	$7,0 \cdot 10^{-8}$ ($T_1 = 400$ К)	$8,4 \cdot 10^{-8}$ ($T_2 = 500$ К)	–
2-32	$2\text{HgO}_{(\text{тв})} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$	723	$1,37 \cdot 10^{14}$ ($T_1 = 693$ К)	–	307
2-33	$\text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{тв})} = \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2$	400	$3,98 \cdot 10^{-4}$ ($T_1 = 350$ К)	$1,86 \cdot 10^{-4}$ ($T_2 = 450$ К)	–
2-34	$2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	800	1,9 ($T_1 = 700$ К)	5,57 ($T_2 = 1000$ К)	–
2-35	$2\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	450	$5,03 \cdot 10^{-2}$ ($T_1 = 300$ К)	$8,77 \cdot 10^{-2}$ ($T_2 = 600$ К)	–
2-36	$\text{Hr}_{(\text{aq})} + \text{O}_2 = \text{HrO}_{2(\text{aq})}$ (Hr – гемеритрин, кислородпереносящий пигмент)	260	9120 ($T_1 = 273$ К)	380 ($T_2 = 298$ К)	–

№ п/п	Реакция	T, К	K_{T_1}	K_{T_2}	ΔH^0 , кДж/ моль
2-37	$\text{CH}_3\text{OH} = \text{HCHO} + \text{H}_2$	600	$6,1 \cdot 10^{-4}$ ($T_1 = 700 \text{ K}$)	$5,6 \cdot 10^{-4}$ ($T_2 = 500 \text{ K}$)	–
2-38	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	800	$6,72 \cdot 10^{-4}$ ($T_1 = 700 \text{ K}$)	$3,96 \cdot 10^{-6}$ ($T_2 = 900 \text{ K}$)	–
2-39	$\text{C}_3\text{H}_6 + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCO-OH}$	700	$9,1 \cdot 10^{15}$ ($T_1 = 600 \text{ K}$)	–	168,15
2-40	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl}_{(\text{ТВ})} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	455	$3,80 \cdot 10^7$ ($T_1 = 400 \text{ K}$)	$1,81 \cdot 10^{12}$ ($T_2 = 500 \text{ K}$)	–
2-41	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	500	$3,88 \cdot 10^{-11}$ ($T_1 = 400 \text{ K}$)	–	113,13
2-42	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})} = \text{MgO}_{(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}$	400	$7,26 \cdot 10^5$ ($T_1 = 350 \text{ K}$)	$5,59 \cdot 10^9$ ($T_2 = 500 \text{ K}$)	–
2-43	$2\text{C}_5\text{H}_{11} + 2\text{H}_2 = 2\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_6$	413	1,46 ($T_1 = 373 \text{ K}$)	–	3,18
2-44	$\text{S}_2 + 4\text{CO}_2 = 2\text{SO}_2 + 4\text{CO}$	900	$1,58 \cdot 10^{11}$ ($T_1 = 850 \text{ K}$)	$3,39 \cdot 10^{11}$ ($T_2 = 950 \text{ K}$)	–
2-45	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400	$8,51 \cdot 10^{-6}$ ($T_1 = 350 \text{ K}$)	$2,27 \cdot 10^{-7}$ ($T_2 = 450 \text{ K}$)	–
2-46	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$	600	$9,54 \cdot 10^{-6}$ ($T_1 = 350 \text{ K}$)	$2,30 \cdot 10^{-6}$ ($T_2 = 450 \text{ K}$)	–
2-47	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	950	$3,25 \cdot 10^{11}$ ($T_1 = 900 \text{ K}$)	$2,67 \cdot 10^{10}$ ($T_2 = 1000 \text{ K}$)	–
2-48	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	700	61,6 ($T_1 = 633 \text{ K}$)	41,7 ($T_2 = 718 \text{ K}$)	–
2-49	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5$	500	$5,98 \cdot 10^{-14}$ ($T_1 = 485 \text{ K}$)	$9,30 \cdot 10^{-17}$ ($T_2 = 565 \text{ K}$)	–
2-50	$\text{I}_2 + 2\text{I}$	100	$1,15 \cdot 10^2$ ($T_1 = 950 \text{ K}$)	$7,41 \cdot 10^2$ ($T_2 = 1050 \text{ K}$)	–

2-51. – 2-60. Многовариантная задача. Рассчитайте pH водного раствора слабой одноосновной кислоты при 25 °С, зная молярную концентрацию кислоты и ее константу электролитической диссоциации.

№ п/п	Кислота	Константа диссоциации	Концентрация, моль/л
2-51	Уксусная CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	0,04
2-52			0,10
2-53	Фенилуксусная $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	0,05
2-54			0,09
2-55	Пропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,06
2-56			0,10

№ п/п	Кислота	Константа диссоциации	Концентра- ция, моль/л
2-57	Молочная $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	0,10
2-58			0,15
2-59	н-Масляная $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	0,05
2-60			0,08

2-61. – 2-70. Многовариантная задача. Рассчитайте рН водного раствора слабой одноосновной кислоты (как вы это делали в предыдущей задаче). Затем найдите рН этого же раствора, который содержит добавку натриевой соли указанной кислоты (буферная система). Сравните результаты расчета. Чем вызвано увеличение рН раствора «кислота + соль» по сравнению с рН раствора чистой кислоты той же концентрации?

№ п/п	Кислота и ее концентрация, моль/л	Концентрация натриевой соли, моль/л
2-61	$\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ 0,05	0,06
2-62	$\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ 0,07	0,05
2-63	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,05	0,07
2-64	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,09	0,07
2-65	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,08	0,05
2-66	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,11	0,08
2-67	CH_3COOH 0,05	0,04
2-68	CH_3COOH 0,10	0,06
2-69	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,04	0,05
2-70	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,09	0,08

2-71. – 2-90. Многовариантная задача. Для окислительно-восстановительного элемента типа



по стандартным электродным потенциалам полуэлементов (см. таблицу на с. 56) напишите уравнение и вычислите константы равновесия реакции окисления-восстановления. Вычислите ЭДС элемента при 298 К. Укажите, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов. *Примечание:* в реакциях, отмеченных звездочкой, участвуют также вода и ионы водорода. Считайте, что термодинамическая активность H_2O равна единице, а концентрация ионов H^+ – 0,1 моль/л.

№	A	B	C	D	[A]	[B]	[C]	[D]
2-71*	MnO_4^-	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,100	0,020	0,010	0,010
2-72*	MnO_4^-	Mn^{2+}	H_3AsO_4	HAsO_2	0,005	0,015	0,001	0,030

№	A	B	C	D	[A]	[B]	[C]	[D]
2-73*	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,009	0,014	0,001	0,070
2-74*	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,020	0,010	0,080	0,150
2-75*	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	V ³⁺	V ²⁺	0,018	0,005	0,100	0,150
2-76	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Cr ²⁺	0,005	0,150	0,100	0,001
2-77*	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	Tl ³⁺	Tl ⁺	0,006	0,100	0,080	0,002
2-78*	Co ³⁺	Co ²⁺	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	0,100	0,006	0,010	0,007
2-79	Co ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cr ²⁺	0,012	0,010	0,005	0,060
2-80	Cu ²⁺	Cu ⁺	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,140	0,009	0,002	0,080
2-81	V ³⁺	V ²⁺	Tl ³⁺	Tl ⁺	0,016	0,007	0,001	0,100
2-82*	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	H ₃ AsO ₄	HAsO ₂	0,060	0,008	0,040	0,003
2-83	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	0,080	0,060	0,007	0,005
2-84	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Tl ³⁺	Tl ⁺	0,100	0,050	0,020	0,010
2-85*	H ₃ AsO ₄	HAsO ₂	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	0,080	0,040	0,020	0,007
2-86*	H ₃ AsO ₄	HAsO ₂	V ³⁺	V ²⁺	0,150	0,005	0,005	0,010
2-87	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	0,080	0,007	0,020	0,005
2-88	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	0,010	0,020	0,010	0,040
2-89	Tl ³⁺	Tl ⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	0,009	0,040	0,020	0,020
2-90	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,020	0,100	0,080	0,001

2-91. Скорость реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D$ равна $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрациях веществ A и B, соответственно, $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 2,0 моль/л. Рассчитайте константу скорости.

2-92. В реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны по 1,5 моль/л. Скорость реакции равна $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) при $[A] = 1,0$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 0,2$ моль/л.

2-93. Константа скорости реакции 2-го порядка между этиленом и водородом равна $0,391 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте скорость реакции при этой температуре, давлении водорода $15 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и давлении этилена $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

2-94. Изотоп ^{131}I , который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного йода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

2-95. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание ^{24}Na уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитайте период полураспада ^{24}Na .

- 2-96. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, – 29,7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1 % от исходного?
- 2-97. Константа скорости для реакции первого порядка $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320 °С. Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?
- 2-98. Разложение иодида водорода $\text{HI}_{(г)} = \frac{1}{2} \text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(г)}$ на золотой поверхности – реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодида водорода уменьшилась с 0,335 М до 0,285 М. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации $[\text{HI}]_0 = 0,400 \text{ М}$.
- 2-99. Реакция второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[\text{A}]_0 = 0,050 \text{ моль/л}$ и $[\text{B}]_0 = 0,080 \text{ моль/л}$. Через 1 ч концентрация вещества А уменьшилась до 0,020 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.
- 2-100. Реакция второго порядка $\text{A} + \text{D} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[\text{A}]_0 = 0,080 \text{ моль/л}$ и $[\text{D}]_0 = 0,070 \text{ моль/л}$. Через 90 мин концентрация вещества D уменьшилась до 0,020 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, D, В и С.
- 2-101. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж/моль. При температуре 21 °С молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5 °С? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.
- 2-102. Константа скорости реакции первого порядка равна $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 393 К и $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.
- 2-103. Для газофазной реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ энергия активации 140 кДж/моль. Константа скорости при 227 °С равна $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$. Рассчитайте константу скорости при 310 °С. При какой температуре константа скорости будет равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$?
- 2-104. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л/моль·мин, а при температуре 716 К – 0,375 л/моль·мин. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

- 2-105.** Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/моль·мин, а при температуре 1165 К – 977,0 л/моль·мин. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.
- 2-106.** Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л/моль·мин, а при температуре 318,1 К – 21,65 л/моль·мин. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.
- 2-107.** Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна 0,765 л/моль·мин, а при температуре 328,2 К – 35,5 л/моль·мин. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.
- 2-108.** Две реакции одинакового порядка имеют равные предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 41,9 кДж/моль. Рассчитайте соотношения констант скоростей этих реакций при 600 К.
- 2-109.** Соль диазония разлагается по уравнению



Процесс разложения представляет реакцию первого порядка. Константы скорости реакции при 297,9 и 303,2 К соответственно равны $9 \cdot 10^{-3}$ и $13 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Вычислите константу скорости при 308,2 К и время, в течение которого распадается 99 % соли диазония при этой температуре.

- 2-110.** Константа скорости омыления уксусно-этилового эфира едким натром при 282,6 К равна 2,37, а при 287,6 К – 3,204. При какой температуре константа скорости будет равна 4?
- 2-111.** Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль/л равна $1,15 \cdot 10^3$ моль/л·с. Найдите максимальную скорость этой реакции.
- 2-112.** Начальная скорость окисления сукцината натрия в fumarat натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$v \cdot 10^6$, моль/л·с	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

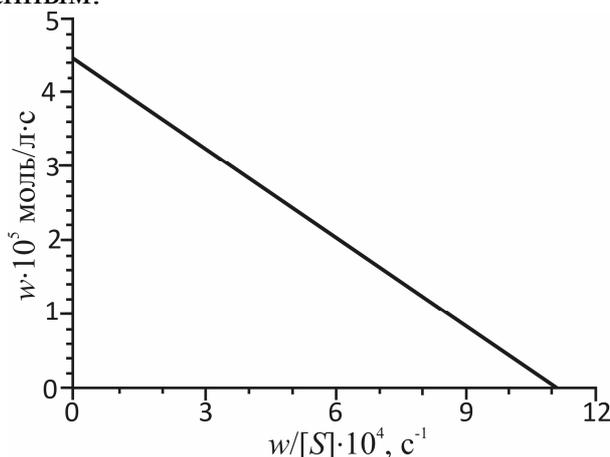
Определите константу Михаэлиса для данной реакции.

2-113. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,050	0,017	0,010	0,005	0,002
$w \cdot 10^6$, мм ³ /мин	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

Определите константу Михаэлиса для данной реакции.

2-114. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического разложения гидроперекиси тетралина по следующим кинетическим данным.



2-115. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-валина, катализируемого α -химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0$, М	$w_0 \cdot 10^6$, М/с
0,200	4,57
0,124	3,83
0,124	3,84
0,091	3,33
0,091	3,31
0,071	2,97
0,071	2,93
0,060	2,67
0,060	2,74

2-116. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-аминомасляной кислоты, катализируемого α -химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^3$, М	$w_0 \cdot 10^7$, М/с
2,24	4,25
2,24	4,31

$[S]_0 \cdot 10^3, \text{ M}$	$w_0 \cdot 10^7, \text{ M/c}$
1,49	3,52
1,49	3,60
1,12	3,10
1,12	3,12
0,90	2,71
0,90	2,77
0,75	2,45
0,75	2,40

- 2-117.** Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и константы k_2 для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-норвалина, катализируемого α -химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^2, \text{ M}$	$w_0 \cdot 10^7, \text{ M/c}$
4,00	9,70
4,00	10,0
2,00	7,77
2,00	7,85
1,33	6,51
1,33	6,41
1,00	5,50
1,00	5,51
0,80	4,80
0,80	4,76

- 2-118.** Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора I ($K_I = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л), необходимую для 90 %-го подавления ферментативной реакции.
- 2-119.** При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса – Ментен ($K_M = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), скорость реакции уменьшилась на 60 %. Концентрация субстрата равна $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация ингибитора $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30 % от исходной при той же концентрации ингибитора?
- 2-120.** При добавлении неконкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса – Ментен ($K_M = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), скорость реакции уменьшилась на 70 %. Концентрация субстрата равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация ингибитора $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При какой концентрации ингибитора скорость реакции составит 35 % от исходной?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}^0$	0,7991
$\text{AgBr} / \text{Ag}^0, \text{Br}^-$	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag}^0 + \text{Br}^-$	0,0732
$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,808
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,560
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}$	$\text{Pu}^{4+} + e^- = \text{Pu}^{3+}$	0,97
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Tl}^{3+} / \text{Tl}^+$	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,256

Ответы

Контрольная работа № 1

- 1-1.** 18,75 кДж;
1-2. 1,669 кДж, $3,24 \cdot 10^5$ Па;
1-3. 31,2 кДж;
1-4. 0;
1-5. 125,4 кДж;
1-6. 2908,5 кДж, 2078 кДж;
1-7. $\Delta H = Q = 2255,7$ кДж/моль;
 $A = 172,2$ кДж/моль,
 $\Delta U = 2083,5$ кДж/моль;
1-8. 194 К; $0,048$ м³;
 -6739 Дж/моль;
1-9. 927,7 кДж;
1-10. $14,9$ м³;
1-11. 13,3 кДж/моль;
1-12. 36,7 кДж/моль;
1-13. $-981,4$ кДж/моль;
1-14. $-99,6$ кДж/моль;
1-15. $-225,2$ кДж/моль;
1-16. $-2611,3$ кДж/моль;
1-17. 454 кДж;
1-18. -1038 кДж/моль;
1-19. $-214,8$ кДж/моль;
1-20. 16,0 кДж/моль;
1-21. $-630,6$ кДж/моль;
1-22. 0,738 Дж/(г·К);
1-23. 570,5 кДж/моль;
1-24. 36,46 кДж/моль;
1-25. 286,35 кДж/моль;
1-26. 89,88 Дж/(моль·К);
1-27. 85,2 кДж/моль;
1-28. 44,55 кДж/моль;
1-29. $-335,06$ кДж;
1-30. 27,75 кДж/моль;
1-31. 21,6 Дж/К;
1-32. 41,7 Дж/К;
1-33. -531 Дж/К;
1-34. 480,3 кДж, 514,8 кДж,
1,4 кДж/К;
1-35. 90,7, 92,8, 289 Дж/К;
1-36. 8,1 Дж/К;
1-37. 170 Дж/К;
1-38. $-4,26$ Дж/К;
1-39. 91,5 Дж/К;
1-40. 18,69 Дж/К;
1-41. $\Delta H = T\Delta S = 2,27 \cdot 10^4$ Дж;
1-42. а) $-235,62$; б) $-2881,62$ кДж/моль;
1-43. $-1173,5$ кДж/моль;
1-44. 41,36 кДж/моль;
1-45. Будет, $\Delta G < 0$;
1-46. 29,2 кДж/моль;
1-47. $-456,5$ кДж/моль;
1-48. $-141,7$ кДж, $-50,32$ Дж/К, $-126,7$ кДж;
1-49. 61,1 кДж;
1-50. $-51,7$ кДж;
1-51. 0,87 %; 0,09 %; 0,05 моль/л; 0,049 моль/кг;
1-52. 1,165 %; 0,36 %; 0,2 моль/л; 0,196 моль/кг;
1-53. 1,7 %; 1,768 %; 1,0 моль/л; 1,017 моль/кг;
1-54. 2,93 %; 0,185 %; 0,103 моль/л; 0,088 моль/кг;
1-55. 3,22 %; 0,18 %; 0,1 моль/л; 0,103 моль/кг;
1-56. 41,67 %; 13,53 %; 8,7 моль/л; 15,53 моль/кг;
1-57. 0,018 %; 0,003 %; 0,001 моль/л; 0,001 моль/кг;
1-58. 2,9 %; 0,89 %; 0,5 моль/л; 0,515 моль/кг;
1-59. 0,54 %; 0,09 %; 0,05 моль/л; 0,049 моль/кг;
1-60. 3,09 %; 0,83 %; 0,46 моль/л; 0,47 моль/кг;
1-61. 1,74, 0,74;
1-62. 60 г/моль;
1-63. 24,8 кг/моль;
1-64. 719 Па, 73,4 мм;
1-65. 1,15 моль/л;
1-66. 7,7 атм;
1-67. 0,86, 3,76;
1-68. -3 °С;
1-69. 7;
1-70. $1,01 \cdot 10^5$ Па;
1-71. 139 г/моль;
1-72. 129 г/моль, $M_{\text{экср}} = 258$ г/моль;

- 1-73.** 3;
1-74. 0,00036;
1-75. $5,75 \cdot 10^4$ Па;
1-76. 0,615;
1-77. 0,5 %;
1-78. 0,88;
1-79. 7338,7 Па;
1-80. 120,7 г/моль;
1-81. $\omega(\text{CH}_3\text{OH}) = 64$ %;
1-82. 48 %;
1-83. 21,6 кПа, $\omega(\text{CHCl}_3) = 49$ %;
1-84. 20,91 кПа, $y = 0,635$;
1-85. $y = 0,802$, $x = 0,425$;
1-86. 9,41 кПа, $y = 0,741$;
1-87. 29,4 кПа, $y = 0,581$;
1-88. $x = 0,591$, $y = 0,731$,
 1,081 бар;
1-89. 20,4 %;
1-90. $y_A = 0,247$;
1-91. 1,82, 1,52;
- 1-92.** 1,74;
1-93. 2,04;
1-94. на 0,48;
1-95. 12,4;
1-96. на 0,60;
1-97. 12,0;
1-98. 2,0;
1-99. 2,57;
1-100. 1,47;
1-101. 2,97 л;
1-102. 2,66 л;
1-103. 4,35 л;
1-104. 1,71 г;
1-105. 0,506 г;
1-106. 0,117 г;
1-107. 1 : 0,243;
1-108. 5 : 1;
1-109. 1,82 л;
1-110. 3,15 г.

Контрольная работа № 2

- 2-1.** $2,02 \cdot 10^{-3}$;
2-2. 0,674;
2-3. 0,315 бар;
2-4. $1,62 \cdot 10^{-3}$;
2-5. 2,24;
2-6. 9,65 г; 1,46 бар, 0,035 бар, 1,21 бар;
2-7. 0,226 моль;
2-8. 1,45 % (CO), 59,86 % (H₂O), 37,01 % (CO₂), 1,68 % (H₂);
2-9. 12,5 %; 54 атм;
2-10. 0,845, 0,543, 0,465, 1,333;
2-11. -47,40 кДж/моль;
2-12. -31,77 кДж/моль;
2-13. -43,04 кДж/моль;
2-14. -23,47 кДж/моль;
2-15. -92,73 кДж/моль;
2-16. +109,8 кДж/моль;
2-17. +22,49 кДж/моль;
2-18. +219,2 кДж/моль;
2-19. +18,35 кДж/моль;
2-20. -66,49 кДж/моль;
2-21. -72,28 кДж/моль;
2-22. +5,20 кДж/моль;
- 2-23.** -40,07 кДж/моль;
2-24. -228,2 кДж/моль;
2-25. -201,2 кДж/моль;
2-26. -218,6 кДж/моль;
2-27. -94,03 кДж/моль;
2-28. +46,20 кДж/моль;
2-29. -14,77 кДж/моль;
2-30. +38,55 кДж/моль;
2-31. $7,06 \cdot 10^{-8}$;
2-32. $1,25 \cdot 10^{15}$;
2-33. $3,99 \cdot 10^{-4}$;
2-34. 2,01;
2-35. $5,26 \cdot 10^{-2}$;
2-36. $1,15 \cdot 10^4$;
2-37. $6,07 \cdot 10^{-4}$;
2-38. $4,75 \cdot 10^{-4}$;
2-39. $1,13 \cdot 10^{18}$;
2-40. $8,32 \cdot 10^7$;
2-41. $3,51 \cdot 10^{-8}$;
2-42. $1,13 \cdot 10^6$;
2-43. 1,61;
2-44. $1,66 \cdot 10^{11}$;
2-45. $6,66 \cdot 10^{-6}$;

- 2-46.** $6,92 \cdot 10^{-6}$;
2-47. $2,77 \cdot 10^{11}$;
2-48. 59,3;
2-49. $2,80 \cdot 10^{-14}$;
2-50. $1,29 \cdot 10^2$;
2-51. 3,08;
2-52. 2,88;
2-53. 2,81;
2-54. 2,68;
2-55. 3,05;
2-56. 2,94;
2-57. 2,43;
2-58. 2,34;
2-59. 3,06;
2-60. 2,96;
2-61. 2,59, 3,94;
2-62. 2,51, 3,71;
2-63. 3,09, 5,02;
2-64. 2,96, 4,76;
2-65. 2,96, 4,62;
2-66. 2,89, 4,68;
2-67. 3,03, 4,66;
2-68. 2,88, 4,54;
2-69. 2,86, 4,41;
2-70. 2,68, 4,26;
2-71. $1,99 \cdot 10^{162}$, -883,9 кДж/моль;
2-72. $5,95 \cdot 10^{160}$, -485,7 кДж/моль;
2-73. $3,41 \cdot 10^{62}$, -362,4 кДж/моль;
2-74. $1,45 \cdot 10^{230}$, -1232 кДж/моль;
2-75. $2,73 \cdot 10^{249}$, -814,7 кДж/моль;
2-76. $8,97 \cdot 10^{19}$, -498 кДж/моль;
2-77. $1,33 \cdot 10^8$, +62 кДж/моль;
2-78. $1,65 \cdot 10^{25}$, -223,3 кДж/моль;
2-79. $1,00 \cdot 10^{225}$, -220,4 кДж/моль;
2-80. 1,26, -23,3 кДж/моль;
2-81. $9,42 \cdot 10^{50}$, -275,2 кДж/моль;
2-82. $7,54 \cdot 10^{13}$, -69,2 кДж/моль;
2-83. $5,69 \cdot 10^{27}$, -159,2 кДж/моль;
2-84. $1,71 \cdot 10^{37}$, -212,3 кДж/моль;
2-85. $6,00 \cdot 10^{160}$, -879,2 кДж/моль;
2-86. $4,16 \cdot 10^{27}$, -157,9 кДж/моль;
2-87. $2,24 \cdot 10^3$, -16,5 кДж/моль;
2-88. $2,24 \cdot 10^3$, -17,4 кДж/моль;
2-89. $1,53 \cdot 10^{12}$, -73,2 кДж/моль;
2-90. $2,33 \cdot 10^3$, -4,38 кДж/моль;
2-91. $4,5 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с);
2-92. $2,0 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с); $8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с);
2-93. $9,37 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с);
2-94. 53,8 сут;
2-95. 15,1 ч;
2-96. Больше 197 лет;
2-97. 14,6 %;
2-98. 0,05 моль/(л·с); 4,0 с;
2-99. 0,248 л/(моль·мин); 42,8 мин, 123 мин;
2-100. 0,302 л/(моль·мин); 51,0 мин, 39,0 мин;
2-101. 47 ч;
2-102. $8,00 \cdot 10^{10}$ с⁻¹;
2-103. 0,47 л/(моль·с); 248 К;
2-104. 214 кДж/моль; 0,165 л/(моль·мин);
2-105. 265,7 кДж/моль; 52,8 л/(моль·мин);
2-106. 47,1 кДж/моль; 78,9 л/(моль·мин);
2-107. 104 кДж/моль; 5,72 л/(моль·мин);
2-108. -4463;
2-109. $18,2 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, 253,3 мин;
2-110. 291 К;
2-111. $1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с);
2-112. $4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
2-113. $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
2-114. $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $4,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с);
2-115. $8,77 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $6,58 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с);
2-116. $1,41 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $6,91 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с);
2-117. $1,43 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $1,33 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с);
2-118. $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
2-119. $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
2-120. $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Учебное пособие

**ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ
по физической и коллоидной химии**

Учебно-методическое пособие

Составители:

**Кондрашин Владимир Юрьевич,
Долгих Ольга Валерьевна**

Подписано в печать 3.03.2009. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 3,6.
Тираж 150 экз. Заказ 313.

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета.
394000, г. Воронеж, пл. им. Ленина, 10. Тел. 208-298, 598-026 (факс)
<http://www.ppc.vsu.ru>; e-mail: pp_center@ppc.vsu.ru

Отпечатано в типографии Издательско-полиграфического центра
Воронежского государственного университета.
394000, г. Воронеж, ул. Пушкинская, 3. Тел. 204-133