КУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ЗАОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ОСНОВАМ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КУРСК 2013 г.

Составитель: к.х.н., доцент О.И. Оксененко

Рецензенты: д. ф. н., профессор Е.В. Будко; д. ф.н., профессор А. А. Хабаров.

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Методические указания и контрольные задания составлены в соответствии с учебным планом и рабочей программой по дисциплине «Основы физической химии» для студентов, обучающихся по специальности «фармация». При самостоятельном изучении дисциплины необходимо руководствоваться учебными пособиями, приведенных в данных методических указаниях. По учебному плану студент должен выполнить одну контрольную работу, включающую 3 вопроса по теории и 5 расчетных задач. Перечень вопросов и задач настоящих методических указаний, входящих в контрольные работы каждого варианта, дан в разделе "Варианты контрольных работ". Номер варианта задания устанавливается студенту кафедрой. Ответы на вопросы и решение задач должны представляться в той последовательности, в которой они обозначены в задании. По теоретическим вопросам недопустимо дословное переписывание материала учебных руководств. Необходимо по существу изложить ответ на предложенные вопросы, ориентируясь на разделы программы и вопросы к экзамену по физической и коллоидной химии. В решении задач должно быть словесное обоснование использования основных закономерностей, выбранного хода решения, оценки результата. Графики и диаграммы надо вычерчивать на миллиметровой бумаге форматом в лист ученической тетради. При оформлении контрольной работы необходимо указывать не только номера вопросов и задач, но и приводить их полную словесную формулировку. В конце работы дается сноска на использованную при подготовке ответов литературу.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

*Основная:*

1. Физическая и коллоидная химия: Учебник/Под ред. Проф. А.П. Беляева. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.-704с.

2. К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. Физическая и коллоидная химия. М., "Высшая школа", 1990.

3. И. В. Красовский, Е. И. Вайль, В. Д. Безуглый. Физическая и коллоидная химия. Киев, "Высшая школа", 1983.

4. Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М., "Высшая школа", 1993.

5. Практикум по физической и коллоидной химии. Под ред. К. И. Евстратовой. М., "Высшая школа", 1990.

6. И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии. М., "Высшая школа", 1991.

7. О. С. Гамеева. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М., "Высшая школа", 1980.

8. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л., "Химия", 1983.

*Дополнительная:*

1. М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. Физическая и коллоидная химия. М., "Высшая школа", 1975.

2. В. А. Киреев. Курс физической химии. М., "Химия", 1975.

3. С. С. Воюцкий. Курс коллоидной химии. М., "Химия", 1976.

4. Д. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Л., "Химия", 1984

5. В. Н. Захарченко. Курс коллоидной химии. М., 1989.

6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М : Высшая школа, 1999

7. Физическая химия. В 2 кн. Кн.1/Под ред. К.С. Краснова - М: Высшая школа, 2001.-512с.

8. Лакин К. М. , Крылов Ю. Ф. "Биотрансформация лекарственных веществ", "Медицина", 1981, стр.140-182.

9. Холодов Л.Е. Яковлев В.П. Клиническая фармакокинетика. М.,1985, стр.445.

## Раздел 1. Основы химической термодинамики. Химическое равновесие

Термодинамика применяется к системам, находящимся в равновесии, и рассматривает только начальные и конечные состояния. Термодинамика не описывает протекания процессов во времени, и определяет, насколько глубоко должна пройти данная реакция, прежде чем будет достигнуто равновесие. Термодинамический метод является одним из основных методов физической химии, так как он дает точные соотношения между энергией и свойствами системы.

При изучении законов химической термодинамики следует обратить внимание на такие основные термодинамические понятия и определения, как термодинамическая система, открытая и изолированная система, гомогенная, одно- и многокомпонентные системы. Экстенсивные системы, которые количественно независимы от объема и массы системы принято называть термодинамическими параметрами состояния. Изменение любого свойства системы, которая под действием различных факторов переходит от начального равновесного состояния к конечному, не зависит от пути процесса. Бесконечно малое изменение любого свойства - это полный дифференциал, интеграл от которого не зависит от пути процесса.

Теплота Q и работа W не являются функциями состояния системы, так как являются формами передачи энергии между окружающей средой и системой и относятся к определенному процессу. Бесконечно малое количество теплоты и работы обозначают соответственно δQ и δW.

Для бесконечно малого изменения состояния системы математическое выражение первого закона термодинамики примет вид:

$\delta Q = dU + \delta W$ , (1)

где δW - сумма всех элементарных работ, равная работе преодоления внешнего давления pdV и полученной работе δW т.е. выражение (1) будет иметь вид:

$\delta Q = dU + pdU + \delta W$ . (2)

Теплота, получаемая системой, считается положительной; теплота, отданная системой -отрицательной.

Следует уяснить разницу между понятиями «теплота процесса» и «тепловойэффект процесса».

Теплота процесса - это количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в ходе любого процесса.

Тепловой эффект процесса - это количество теплоты, которая поглощается или выделяется в процессе, протекаемом термодинамически необратимо при постоянном объеме или давлении, если температура исходных веществ и продуктов реакции одинаковы и W = 0.

Процессы могут быть обратимыми и необратимыми. Во всяком обратимом процессе равновесная система проходит через последовательный ряд равновесных состояний и в таком процессе осуществляется максимальная работа, если она производится системно над

окружающей средой; в обратимом же случае - работа будет минимальной. Поэтому для обратимого процесса характерны следующие особенности: его двусторонность, отличие внешних сил от внутренних на бесконечно малую величину, малое различие температуры равновесной системы и внешней среды при протекании неизотермического процесса, бесконечно медленное протекание процесса. Только в обратимом процессе допускается возможность возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений не только в системе, но и в окружающей среде. В обратимом процессе в каждый момент состояния системы известны все её параметры, поэтому исходя из уравнения состояния, можно выразить любой параметр системы через другие параметры.

Внутренняя энергия системы складывается из кинетической энергии молекулярного движения, из энергии взаимного притяжения и отталкивания частиц, составляющих систему из химической внутримолекулярной энергии, энергии электронного возбуждения, внутриядерной энергии, лучистой энергии и гравитационной энергии.

Первый закон рассматривает взаимопревращения различных форм энергии в системе.

Второй закон термодинамики устанавливает критерии, которые позволяют анализировать возможность осуществления того или иного процесса, что обусловлено статистической природой второго закона, который применим к явлениям представляющим собой результат действия большого числа частиц, т.е. к явлениям к которым применимы законы вероятности.

Статистическая природа второго закона позволяет определить наиболее вероятный путь процесса, таким образом, за счет любого самопроизвольного процесса можно получить работу, причем работа будет максимальной и определяющей движущую силу процесса, если процесс будет термодинамически обратимым.

Из основного уравнения второго закона термодинамики

$dS \geq \delta Q/T$, (3)

следует:

1. Только в изолированной системе энтропия как функция определяет направленность процессов и состояние равновесия независимо от характера процесса;

2. В неизолированных системах при соответствующих условиях направленность процессов, их состояния равновесия и движущая сила процесса Wmax определяются с помощью термодинамических потенциалов: G - энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал при P и T - const), F - энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал при V,T - const), U - внутренняя энергия (изохорно-изоэнтропийный потенциал при V,S - const), H- энтальпия (изобарно-изоэнтропийный потенциал при P и S - const).

Все термодинамические потенциалы являются свойствами системы при любых условиях, но направленность процессов они определяют только при постоянстве соответствующих двух параметров.

Для расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии при 298 К из термодинамических таблиц, справочника. Энтропии чистых твердых веществ, образующих идеальные кристаллы при абсолютном нуле равны нулю. Стандартным состоянием вещества называют состояние, в котором это вещество находится под действиями $1{,}0133 \cdot 10^5$Па. Стандартное изменение энтропии при температуре Т обозначается $S^o_т$. Другие термодинамические функции приводят в виде изменений $\Delta H$, $\Delta G$ *и др*.

Используя закон Гесса и его следствия можно рассчитать тепловой эффект химических реакций без их проведения.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца позволяет вычислить термодинамические потенциалы через тепловой эффект реакций.

Химическое равновесие является одним из основных разделов курса физической химии. В нем рассчитывают химическое равновесие, устойчивость веществ и направленность процесса, выясняют оптимальные условия режима в процессе химического превращения для получения максимального выхода желаемого вещества.

Необходимо уметь записывать закон действующих масс для различного типа реакций, выражать константы равновесия через концентрации, парциальные давления, активности, показать зависимость константы химического равновесия от температуры при соответствующих условиях.

Пределом протекания любого обратимого процесса при заданных условиях является достижение состояния химического равновесия.

Связь между константой равновесия и энергией Гиббса выражается следующей зависимостью:

$\Delta G = -RT \ln Kp°$.

Чем больше отрицательнее значение $\Delta G°$ , тем больше константа равновесия.

По изменению стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G°$ ) можно вычислить константу равновесия, а затем равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов.

Таким образом, учение о химическом равновесии дает возможность производить расчеты констант химического равновесия, выраженных различным образом, расчеты выходов продуктов реакции при различных условиях опыта, тепловых эффектов реакции на основании экспериментальных данных по изучению равновесного состояния реакции.

**Раздел 2. Химическая кинетика**

Химическая кинетика - это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Вначале следует ознакомиться с основными понятиями кинетики (скорость реакции, порядок реакции, молекулярность, константа скорости), а затем перейти к изучению основных положений, теорий химической кинетики (теория Аррениуса, теория активных столкновений, теория переходного состояния).

Теория Аррениуса позволила наметить путь теоретического расчета скорости реакции, т.к. она предсказала правильный ход зависимости константы скорости от температуры, позволила рассчитать для ряда реакций константы скорости по известному значению энергии активации, с успехом объяснила течение мономолекулярных реакций.

Недостаток этой теории в том, что она не всегда позволяет предсказать значение энергии активации.

Теория активированного комплекса дает принципиальную возможность расчета энергии активации на основании учения о строении вещества. Необходимо уделить внимание кинетике сложных реакций (фотохимических, ценных, гомогенно-каталитических). Так как многие процессы фармацевтической промышленности идут с участием катализаторов биологического происхождения, то следует особое внимание уделить учению о катализе. Катализатор сохраняет неизменными свои свойства после реакции, не смещает состояние равновесия химической реакции, а только ускоряет момент наступления равновесия.

**Раздел 3. Учение о растворах**

В разделе «Растворы» изучаются осмотическое давление, понижение пара давление пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Необходимо уметь показать взаимосвязь между этими свойствами, знать термодинамический вывод закона Рауля, уравнений для расчета понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения раствора, уравнений для расчета криоскопической и эбулиоскопической постоянных.

Выводы этих уравнений будут более осмыслены, если студент поймет, что жидкость закипает, когда давление пара над раствором становится равным внешнему давлению, а замерзает (т.е. появляются первые кристаллы твердой фазы), когда давление насыщенных паров над твердой фазой и жидкости будет одинаковым.

Важное значение имеет рассмотрение в данном разделе буферных растворов, их состава, механизма действия, приготовления.

**КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ. ВОПРОСЫ**

1. Термодинамическая система - определение. Перечислите название термодинамических систем в зависимости от обмена их с окружающей средой веществом и энергией. Охарактеризуйте каждую.

2. Термодинамический параметр - определение. Экстенсивные и интенсивные термодинамические параметры.

3. Обратимые и необратимые процессы – определение и их признаки. Приведите примеры.

4. Функции состояния – определение, свойства. Перечислите все известные вам функции состояния.

5. Внутренняя энергия (определение). Свойства внутренней энергии как термодинамического параметра. Факторы, влияющие на запас внутренней энергии.

6. Энтальпия, ее связь с внутренней энергией. Свойства энтальпии как термодинамического параметра. Факторы, влияющие на запас энтальпии в системе. Знак энтальпии при экзотермическом и эндотермическом процессах.

8. Теплота и работа: общее и различия между ними. Знаки теплоты и работы при выделении и поглощении энергии системой. Чему равна работа расширения одного моля идеального газа при изобарном, изохорном и изотермическом процессах?

7. I начало термодинамики: формулировки, математическое выражение. В каком виде выполняется математическое выражение I начала термодинамики для изобарных, изохорных и изотермических процессов?

8. Тепловой эффект химической реакции (определение). Изменению каких термодинамических функций соответствует тепловой эффект при постоянном объеме ($Q_v$) и постоянном давлении ($Q_p$). Ответ обосновать. Какова связь между тепловым эффектом реакции при постоянном объеме и постоянном давлении? В каких случаях тепловые эффекты при постоянном объеме и постоянном давлении совпадают?

9. Связь между энтальпией и внутренней энергией системы. Укажите, каково соотношение между изменениями энтальпии $\Delta H$ и $\Delta U$ внутренней энергии для реакции $C_2H_{6(г)}=C_2H_{4(г)}+H_2$ при 500 К. Что больше?

10. Закон Гесса (формулировка). Практическое использование закона Гесса. Расчет стандартного теплового эффекта реакции на основе стандартных теплот образования и стандартных теплот сгорания.

11. Стандартная теплота образования – определение. Стандартная теплота образования митилиодида $CH_3I$(ж) $\Delta H$=8,4 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект. Как рассчитывается стандартный тепловой эффект из стандартных теплот образования?

12. Стандартная теплота сгорания – определение. Как рассчитывается стандартный тепловой эффект из стандартных теплот сгорания?

13. Теплоемкость – определение. Понятия удельной, молярной, средней, истинной, изобарной и изохорной теплоемкостей. Является ли теплоемкость функцией состояния? Дайте аргументированный ответ.

14. Соотношение молярных теплоёмкостей Cp и Cv для идеального газа. Следствия из соотношения. Физический смысл универсальной газовой постоянной и ее размерность.

15. Сформулируйте закон Кирхгофа, устанавливающий зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Приведите математическое выражение закона для изохорного и изобарного процессов в дифференциальном виде.

16. Выведите уравнение Кирхгофа в интегральной форме для случая, если в некотором узком интервале температур изменение теплоемкости, происходящее в результате реакции, не зависит от температуры.

17. Изменение теплоёмкости в ходе реакции в некотором интервале температур меньше нуля. Как изменяется тепловой эффект этой реакции при повышении температуры в данном интервале? Изменение теплоёмкости в ходе реакции в некотором интервале температур больше нуля. Как изменяется тепловой эффект этой реакции при повышении температуры в данном интервале?

18. Самопроизвольный процесс, его характерные признаки. Примеры (2-3) самопроизвольных процессов. Термодинамически обратимый процесс: критерии термодинамически обратимого процесса.

19. Второе начало термодинамики: формулировки. Математическое выражение II начала термодинамики как вывод для расчета коэффициента полезного действия ($\eta$) тепловой машины Карно. Основные выводы, вытекающие из анализа этого уравнения.

20. Энтропия - термодинамическая функция состояния и ее характеристики. Математическое выражение для изменения энтропии как аналитическое уравнение второго начала термодинамики для обратимого и необратимого процессов. Почему второй закон термодинамики имеет статистический характер?

21. Энтропия - как критерий возможности, направления и предела самопроизвольного течения процесса. Изменение энтропии в изолированных и неизолированных системах при обратимом и необратимом течении процесса. Можно ли судить по значению энтропии о направлении процесса в неизолированной системе?

22. Энтропия – как мера беспорядка в системе. В каком соотношении находятся молярные энтропии трёх агрегатных состояний одного и того же вещества: пара, жидкости, твёрдого тела. Что больше? Как связана энтропия с термодинамической вероятностью системы? Приведите формулу Больцмана– Планка.

23. Расчет изменения энтропии при фазовых превращениях (испарение, плавление, возгонка), в химических реакциях и в процессах, протекающих при изменении температуры.

24. III начало термодинамики - формулировка. Абсолютная и стандартная энтропии вещества. Расчет изменения энтропии в системе при протекании реакции в стандартных условиях по значениям стандартных энтропий участников реакции. Приведите в общем виде выражение для расчета абсолютной энтропии вещества количеством 1 моль, при температуре Т К, если в интервале температур от 0 К до Т К имеют место два фазовых перехода - плавление и кипение.

25. Характеристические функции и термодинамические потенциалы – определение, назначение, формулы для расчета.

26. Энергия Гельмгольца, ее связь с внутренней энергией системы. Изменение энергии Гельмгольца как критерий возможности, направления и предела самопроизвольного течения процесса. Связь изменения энергии Гельмгольца с работой в обратимом и необратимом процессах. Как изменяется энергия Гельмгольца при растворении сахара в воде?

27. Энергия Гиббса, ее связь с энтальпией системы. Изменение энергии Гиббса как критерий возможности, направления и предела самопроизвольного течения процесса. Связь изменения энергии Гиббса с работой в обратимом и необратимом процессах.

28. Функции состояния, определяющие направление процесса в неизолированной системе, если процесс протекает при постоянных V и T; p и T. Какова связь между изменениями энергии Гиббса и энергии Гельмгольца F для одного моля при изотермическом расширении идеального газа от объёма $V_1$ до объёма $V_2$?

29. Способы расчета изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции:

а) стандартной энергии Гиббса образования участников реакции;

б) теплового эффекта и изменения стандартной энтропии реакции;

в) стандартной ЭДС гальванического элемента.

30. Стандартная энергия Гиббса образования вещества - определение. Что такое химический потенциал? Приведите зависимость химического потенциала компонента от его концентрации.

31. Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условий протекания процесса, их практическое использование.

32. Химическое равновесие, условие достижения химического равновесия. Формулировка закона действующих масс для обратимых реакций. Константы химического равновесия $K_c$ и $K_p$, взаимосвязь между ними. Особенности химического равновесия в гетерогенных реакциях.

33. Уравнения изотермы химической реакции Вант-Гоффа для процессов, протекающих при постоянном объеме и постоянном давлении. Практическое использования уравнений.

34. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Уравнение изохоры и изобары химической реакции, их практическое использование.

35. Влияние давления на химическое равновесие для реакций, протекающих в газовой фазе:
а) без изменения числа молей;
б) с увеличением числа молей;
в) с уменьшением числа молей.

36. Закон Рауля для разбавленных растворов нелетучих электролитов: формулировка, математическое выражение. Коллигативность свойств разбавленных растворов. Вид уравнения закона Рауля для разбавленных растворов нелетучих электролитов. Изотонический коэффициент. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем?

37. Криоскопический эффект - определение явления. Иллюстрация криоскопического эффекта на графике зависимости давления насыщенного пара над растворителем и раствором от температуры. Основная закономерность, описывающая криоскопический эффект для разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов и слабых электролитов.

38. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные, их физический смысл. Способы определения.

39. Эбулиоскопический эффект - определение. Иллюстрация криоскопического эффекта на графике зависимости давления насыщенного пара над растворителем и раствором от температуры. Основная закономерность, описывающая эбулиоскопический эффект для растворов нелетучих неэлектролитов и слабых электролитов.

40. Осмос: определение явления. Осмотическое давление - определение. Закон Вант-Гоффа для разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов и слабых электролитов. Осмомоляльность. Изо-, гипо-, гипер- тонические растворы. Гемолиз и плазмолиз.

41. Определение молекулярной массы вещества криометрически: физическое явление, лежащее в основе метода, уравнение, описывающее это явление. Уравнение для расчета молярной массы вещества, величины, входящие в это уравнение. Экспериментально определяемая величина, этапы ее нахождения.

42. Определение степени диссоциации электролита криометрическим методом: физическое явление, лежащее в основе метода, уравнение, описывающее это явление. Уравнение для расчета изотонического коэффициента по результатам криометрии. Уравнение для расчета степени диссоциации по величине изотонического коэффициента, величины, входящие в это уравнение.

43. Буферные растворы, определение. Состав буферных растворов. Уравнение для расчета pH буфера, содержащего слабую кислоту или слабое

основание. Величины, входящие в это уравнение. Факторы, влияющие на величину pH буферных растворов.

44. Типы буферных растворов. Диапазон работы кислотного буферного раствора. Как зависит буферная емкость от соотношения концентраций слабой кислоты и ее соли и от общей концентрации раствора?

45. Ацетатный буферный раствор, его состав. Уравнение для расчета pH ацетатного буферного раствора. Объяснение механизма поддержания постоянства pH среды при добавлении к ацетатному буферу сильной кислоты или сильного основания. Зона буферного действия при 25 С.

46. Фосфатный буферный раствор, его состав. Уравнение для расчета pH фосфатного буферного раствора. Объяснение механизма поддержания постоянства pH среды при добавлении к фосфатному буферу сильной кислоты или сильного основания. Зона буферного действия при 25 С.

47. Бикарбонатный буферный раствор, его состав. Уравнение для расчета pH бикарбонатного буферного раствора. Объяснение механизма поддержания постоянства pH среды при добавлении к бикарбонатному буферу сильной кислоты или сильного основания. Зона буферного действия при 25 С.

48. Аммонийный буферный раствор, его состав. Уравнение для расчета pH аммонийного буферного раствора. Объяснение механизма поддержания постоянства pH среды при добавлении к аммонийному буферу сильной кислоты или сильного основания. Зона буферного действия при 25 С.

49. Зона буферного действия и ее примерное определение. Буферная емкость: качественная и количественная характеристика. Зависимость буферной емкости от концентрации буферного раствора и соотношения концентраций компонентов в буферном растворе.

50. Экспериментальное определение буферной емкости. Привести расчетную формулу. При каких условиях буферная емкость системы достигает максимальной величины? Каков интервал действия буферной системы?

51. Приготовление кислотного буферного раствора с максимальным значением буферной емкости при условии равенства концентраций его компонентов (можно на конкретном примере).

52. Биологические буферные системы. Состав, назначение и механизм действия в живом организме на примере бикарбонатной буферной системы.

53. Биологические буферные системы. Состав, назначение и механизм действия в живом организме на примере фосфатной буферной системы.

54. Химическая кинетика. Задачи и принципы химической кинетики. Условия химического взаимодействия. Скорость химической реакции: средняя, мгновенная, удельная. Зависимость скорости реакции от внешних факторов.

55. Химическая кинетика. Молекулярность реакции. Классификация реакции по молекулярности.

56. Порядок химической реакции (частный и общий). Классификация реакций по порядку. Псевдомолекулярные реакции.

57. Химическая кинетика. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл. Факторы, влияющие на константу скорости химической реакции.

58. Сложные реакции, двусторонние (обратимые), параллельные, последовательные, сопряженные. Стадийное протекание реакции и лимитирующие стадии реакций.

59. Вывод уравнений кинетики реакций нулевого порядка. Свойства реакций 1-го порядка. Какую размерность имеет константа скорости реакции нулевого порядка?

60. Вывод уравнений кинетики реакций первого порядка. Свойства реакций 1-го порядка. Какую размерность имеет константа скорости реакции первого порядка?

61. Вывод уравнения кинетики реакции второго порядка. Свойства реакций второго порядка. Какую размерность имеет константа скорости реакции второго порядка?

62. Порядок химической реакции. Охарактеризовать принцип определения порядка химической реакции следующими методами:

а) по приложимости кинетического уравнения

б) по линейной функции С или ее производных от времени

63. Порядок химической реакции. Охарактеризовать принцип определения порядка химической реакции следующими методами:

а) по периоду полупревращения

г) по методу Вант-Гоффа.

64. Влияние температуры на скорость химической реакции. Температурный коэффициент скорости химической реакции (правило Вант-Гоффа). Энергия активации и энергетический барьер реакции.

65. Уравнение Аррениуса. Эмпирический вид. Графический вид уравнения Аррениуса, нахождение констант.

66. Теория активации Аррениуса. Изменение энергии по ходу реакции (график, обозначения). Взаимосвязь скорости реакции и энергии активации химической реакции. Понятие "активной молекулы". Уравнение расчета числа активных молекул. Предэкспоненциальный множитель. Стерический фактор.

67. Энергия активации. Методы ее определения.

68. Метод "ускоренного старения" лекарств. Назначение и принцип метода. Температурный коэффициент "ускоренного старения". Условия проведения опыта. Уравнения и основные расчеты в методе.

69. Катализ. Закономерности катализа. Свойства катализаторов. Схема, поясняющая механизм гомогенного катализа.

70. Типы катализа. Гомогенный, гетерогенный, микрогетерогенный катализ.

71. Кислотно-основной катализ. Механизм процесса специфического кислотно-основного катализа.

72. Катализ. Основные свойства катализатора. Классификация каталитических процессов по соотношению агрегатного состояния реагирующих веществ и катализатора и по механизму действия катализаторов.

73. Основные положения теории промежуточных соединений. Изменение энергии по ходу каталитической реакции (график, обозначения). Гомогенный катализ.

74. Гетерогенный катализ. Стадии гетерогенного катализа. Понятие о диффузионной и кинетической областях гетерогенного катализа.

75. Механизм гетерогенного катализа (Баландин). Основные положения. Принципы геометрического и энергетического соответствия.

76. Основная идея теории активных ансамблей (Кобозев).

77. Электронный катализ. (Волькенштейн, Рогинский, Писаржевский). Схема, поясняющая механизм электронного катализа.

78. Промоторы и ингибиторы. Основные механизмы действия.

79. Ферментативный катализ. Особенности ферментов как катализаторов.

80. Кинетика ферментативных процессов. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

81. Ингибирование ферментативных процессов.

82. Фармакокинетика. Предмет и задачи фармакокинетики. Составные части фармакокинетических процессов. Факторы, определяющие индивидуальные особенности фармакокинетики препаратов.

83. Основные фармакокинетические параметры.

84. Типичные виды зависимости: концентрация-время. Фармакокинетические модели при различных путях введения препарата.

85. Сущность терапевтического мониторинга. Понятия – терапевтическая и токсическая концентрации, терапевтический коридор.

86. Принципы расчета дозирования лекарственных препаратов при внесосудистом пути введения на основании одночастевой модели.

87. Принципы расчета дозирования лекарственных препаратов при внутрисосудистом пути введения на основании одночастевой модели.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ. ЗАДАЧИ

88. Вычислите тепловой эффект ($\Delta H^o_r$) реакции $CO_2$(г) + $4H_2$(г) = $CH_4$(г) + $2H_2O$(ж) при 25ºС, используя данные таблицы 1. Рассчитайте изменение внутренней энергии системы при протекании в ней данной реакции. Какой является эта реакция – эндотермической или экзотермической? Почему?

89. Рассчитайте тепловой эффект ($\Delta H^o$r) и изменение энергии Гиббса ($\Delta G^o$r) в результате химической реакции $Fe_3O_4$(т) + $4H_2$(г) = 3Fe(т) + $4H_2O$(ж) при 25ºС по значениям стандартных теплот образования и стандартных энтропий участников химической реакции, приведенных в табл.1. Определите направление, в котором будет протекать реакция. Ответ обосновать.

90. Рассчитайте тепловой эффект ($\Delta H^o$r) и изменение энергии Гиббса ($\Delta G^o_r$) реакции
$C_6H_6$(г) + $NH_3$(г) = $C_2H_5NH_2$(ж) + $H_2$(г) при 25ºС, используя данные табл. 1. Выделяется или поглощается теплота в результате протекания данной реакции? В каком направлении эта реакция будет протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

92. Вычислите, используя данные табл.1, стандартную теплоту образования этилацетата, если теплота сгорания этого соединения ($\Delta H^o_c$) при 298К и давлении 101325 Па равна -2254,21 кДж/моль. Продукты сгорания – $CO_2$(г) и $H_2O$(ж). Приведите уравнение реакции, тепловой эффект которой равен теплоте образования этилацетата.

93. Вычислите, используя данные табл.1, тепловой эффект ($\Delta H^o_r$) реакции $C_2H_6$(г) $\rightarrow$ $C_2H_4$(г) + $H_2$(г) при 150ºС считая, что в интервале температур от 25ºС до 150ºС теплоемкость участников реакции постоянна. Чему будет равно изменение внутренней энергии системы при протекании реакции в указанных условиях?

94. Используя данные табл. 1, рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса реакции: 4HCl(г) + $O_2$(г) $\leftrightarrow$ $2H_2O$(ж) + $2Cl_2$(г). Определите значение констант равновесия $K_p$ и $K_c$ этой реакции и укажите направление ее протекания.

95. Константа равновесия $K_p$ реакции: CO + $H_2O$ $\leftrightarrow$ $CO_2$ + $H_2$ при температуре 727ºС и 927ºС соответственно равна 1,4 и 0,74. Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса и направление реакции при этих температурах. Чему равна константа $K_c$ при температуре 727ºС?

96. Вычислите константу равновесия $K_p$ химической реакции CO(г) + 2 $H_2$(г) $\leftrightarrow$ $CH_3OH$ (г) при 227ºС, если при 127ºС она равна $3{,}88 \cdot 10^{-11}$. В каком направлении будет смещено равновесие реакции при повышении температуры от 127ºС до 227ºС? Ответ обосновать. Считать, что тепловой эффект реакции ($\Delta H^o_r$) в интервале температур от 127 до 227ºС постоянен и равен – 113,13 кДж.

97. Константа равновесия $K_c$ реакции CO + $H_2O$ $\leftrightarrow$ $CO_2$+ $H_2$ при температуре 798ºС равна 1. Определить состав реакционной смеси

(молярную концентрацию и массовую долю компонентов) при равновесии, если начальные концентрации веществ равны: $C_{CO}$=4 кмоль/м$^3$, а $C_{H2O}$ = 3 кмоль/м$^3$.

98. Рассчитайте константы равновесия $K_p$ и $K_c$ реакции C(т) + $2H_2$(г) ↔ $CH_4$(г) при постоянном давлении, температуре 500 К и при условии, что в момент равновесия парциальные давления молекулярного водорода и метана соответственно равны $0{,}06\cdot10^5$Па и $0{,}4\cdot10^5$Па. Определите количество прореагировавшего углерода, если в результате реакции образовалось 10 л метана.

99. Вычислите стандартную теплоту образования $C_{10}H_{8\ (к)}$ - нафталина из простых веществ, если известна его теплота сгорания (см.табл.2 приложения) при Т = 298 К и $p$=$1{,}0133\cdot10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$, теплоты сгорания С и $H_2$ соответственно равны: С (граф.) + $O_2$ = $CO_{2(г)}$ - 393,51 кДж/моль; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O_{\ (ж)}$ - 285,84 кДж/моль.

100. Вычислите стандартную теплоту образования $CH_{4\ (г)}$ - метана из простых веществ, если известна его теплота сгорания (см.табл.2 приложения) при Т = 298 К и $p$=$1{,}0133\cdot10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$, теплоты сгорания С и $H_2$ соответственно равны: С (граф.) + $O_2$ = $CO_{2(г)}$ - 393,51 кДж/моль; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O_{\ (ж)}$ - 285,84 кДж/моль.

101. Вычислите стандартную теплоту образования $C_6H_{6\ (ж)}$ - бензола из простых веществ, если известна его теплота сгорания (см.табл.2 приложения) при Т = 298 К и $p$=$1{,}0133\cdot10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и $N_{2(г)}$, теплоты сгорания С и $H_2$ соответственно равны: С (граф.) + $O_2$ = $CO_{2(г)}$ - 393,51 кДж/моль; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O_{\ (ж)}$ - 285,84 кДж/моль.

102. Вычислите стандартную теплоту образования $CH_4ON_{2(т)}$- мочевины из простых веществ, если известна его теплота сгорания (см.табл.2 приложения) при Т = 298 К и $p$=$1{,}0133\cdot10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и $N_{2(г)}$, теплоты сгорания С и $H_2$ соответственно равны: С (граф.) + $O_2$ = $CO_{2(г)}$ - 393,51 кДж/моль; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O_{\ (ж)}$ - 285,84 кДж/моль.

103. Вычислите стандартную теплоту образования $C_2H_{2\ (г)}$ - ацетилена из простых веществ, если известна его теплота сгорания (см.табл.2 приложения) при Т = 298 К и $p$=$1{,}0133\cdot10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ , теплоты сгорания С и $H_2$ соответственно равны: С (граф.) + $O_2$ = $CO_{2(г)}$ - 393,51 кДж/моль; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O_{\ (ж)}$ - 285,84 кДж/моль.

104. Вычислите стандартную теплоту образования $C_6H_7N_{(ж)}$ - анилина из простых веществ, если известна его теплота сгорания (см.табл.2 приложения) при Т = 298 К и $p$=$1{,}0133\cdot10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$ и $N_{2(г)}$, теплоты сгорания С и $H_2$ соответственно

равны: С (граф.) + $O_2$ = $CO_{2(г)}$ - 393,51 кДж/моль; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O_{(ж)}$ - 285,84 кДж/моль.

105. Рассчитайте тепловой эффект реакции разложения глюкозы $C_6H_{12}O_{6\ (к)}$ = $2C_2H_5OH$(ж) + $2CO_2$ при 298 К и $1{,}0133\cdot10^5$ Па (см. табл. 2 и 3 приложения).

106. Рассчитайте (в Дж/моль) разность между тепловыми эффектами при постоянном давлении (ΔH) и постоянном объеме (ΔU) реакции $CH_3CHO$ (г) + $H_2$ = $C_2H_5OH$ (ж), протекающей при298 К.

107. На основании эмпирических величин энтальпий образований связей оценить энтальпию изомеризации ΔH этилового спирта в диметиловый эфир $CH_3CH_2OH_{(г)}$ = $CH_3OCH_{3(г)}$ (см. табл. 4 приложения).

108. Вычислите по энергиям связи теплоту реакции (см. табл.4 приложения) $C_2H_4$ + $H_2O_{(г)}$ = $C_2H_5OH_{(г)}$. Сравните ее с ΔH, вычисленной через теплоты образования (см.табл.3 приложения).

109. Найдите тепловой эффект реакции $CH_4$+$Cl_2$=$CH_3Cl$ + HCl, если известны тепловые эффекты ΔH реакций $CH_3Cl$(г)+3/2$O_2$=$CO_2$+$H_2O_{(ж)}$+HCl - 687,0кДж; ½$H_2$ + ½ $Cl_2$ = HCl - 92,5кДж.

110. Найдите тепловой эффект реакции Fe + $Cl_2$ = $FeCl_2$, если известны тепловые эффекты ΔH реакций Fe(т) + 2HCl(aq) = $FeCl_2$(aq)+$H_2$(г) - 87,99 кДж; $FeCl_2$(т) + aq = $FeCl_2$(aq) -81,71кДж; HCl(г) + aq = HCl (aq) - 73,33кДж; $H_2$(г) + $Cl_2$(г) = 2HCl (г) - 184,36кДж.

111. Найдите тепловой эффект реакции 2C + $2H_2$ = $C_2H_4$, если известны тепловые эффекты ΔH реакций $C_2H_4$ + $H_2$ = $C_2H_6$ - 136,95 кДж; $C_2H_6$ + 7/2$O_2$=$2CO_2$ + $H_2O$(ж) - 1559,83кДж; C + $O_2$ = $CO_2$ - 393,51 кДж; $H_2$ + ½ $O_2$ = $H_2O$(ж) + 285,84 кДж.

112. Найдите тепловой эффект реакции $N_2$ + $3H_2$ = $2NH_3$, если известны тепловые эффекты ΔH реакций $2H_2$ + $O_2$ = $2H_2O_{(ж)}$ - 571,68кДж; $4NH_3$+$3O_2$ = $6H_2O_{(ж)}$ + $2N_2$ - 530,28кДж.

113. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $2H_2$ +CO = $CH_3OH$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

114. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $2CO_2$ = 2CO + $O_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

115. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $SO_2$ + $Cl_2$ = $SO_2Cl_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

116. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $CO_2$ + $4H_2$ = $CH_4$ + $2H_2O$(г) определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

117. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

118. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

119. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $C + H_2O$(г) $= CO + H_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

120. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $CO + H_2O$(г) $= CO_2 + H_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

121. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $4HCl + O_2 = 2H_2O$(ж) $+ 2Cl_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

122. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $2NO_2 = 2NO + O_2$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

123. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ (г) определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

124. Вычислите $\Delta H^o$, $\Delta U^o$, $\Delta G^o$ (энергию Гиббса), $\Delta F^o$ (энергию Гельмгольца) для реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ определите, в каком направлении пойдет реакция при стандартном давлении и 298 К (см. табл. 2 приложения).

125. Вычислите $\Delta G^o_{298}$ (стандартную энергию Гиббса), $\Delta F^o_{298}$ (стандартную энергию Гельмгольца) для реакции $2HCl$ (г) $= H_2$ (г) $+ Cl_2$ (г) . Определите, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях. Для решения задач используйте данные таблицы 5 приложения.

126. Вычислите $\Delta G^o_{298}$ (стандартную энергию Гиббса), $\Delta F^o_{298}$ (стандартную энергию Гельмгольца) для реакции $2CO_2$(г) $= 2CO$(г) $+ O_2$ (г). Определите, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях. Для решения задач используйте данные таблицы 5 приложения.

127. Вычислите $\Delta G^o_{298}$ (стандартную энергию Гиббса), $\Delta F^o_{298}$ (стандартную энергию Гельмгольца) для реакции $MgCO_3$(к) $= MgO$ (к) $+ CO_2$ (г). Определите, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях. Для решения задач используйте данные таблицы 5 приложения.

128. Вычислите $\Delta G^o_{298}$ (стандартную энергию Гиббса), $\Delta F^o_{298}$ (стандартную энергию Гельмгольца) для реакции $Mg(OH)_2$ (к) + $CO_2$ = $MgCO_3$(к) + $H_2O$ (ж). Определите, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях. Для решения задач используйте данные таблицы 5 приложения.

129. Вычислите $\Delta G^o_{298}$ (стандартную энергию Гиббса), $\Delta F^o_{298}$ (стандартную энергию Гельмгольца) для реакции $CaC_2$(к) + 3CO (г) = $CaCO_3$ (к) + 4C. Определите, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях. Для решения задач используйте данные таблицы 5 приложения.

130. Вычислите $\Delta G^o_{298}$ (стандартную энергию Гиббса), $\Delta F^o_{298}$ (стандартную энергию Гельмгольца) для реакции $Fe_3O_4$ (к) + $4H_2$ (г) =3 Fe (к) + $4H_2O$ (г). Определите, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях. Для решения задач используйте данные таблицы 5 приложения.

131. Подсчитайте ΔS испарения 1 моль муравьиной кислоты, если $t_{кип}$ = 100,6°С, а $\Delta H_{исп}$= 46,1 кДж/моль.

132. Определите изменение энатальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 1кг $H_2O$, взятой при $p_1$ = 1,0133·$10^5$ Па и $T_1$ = 298 К, в пар при $p_2$ = 0,3123·$10^5$ Па и $T_2$ = 373 К. Принять *Ср* (ж) = Cv (ж) = 4,187·$10^3$ Дж(кг·К). Удельная теплота испарения ΔНисп =2260,98·$10^3$Дж/кг. Считать пар идеальным газом.

133. Рассчитайте изменение энтропии при превращении 1кг H2O, взятой при 0°С, в пар при110°С. Удельная теплота испарения воды в среднем равна 2255,17·$10^3$Дж/кг. Удельная теплоемкость жидкой воды равна 4,184·$10^3$Дж/(кг·К). удельная теплоемкость водяного пара при p = const равна 1912 Дж/(кг·К).

134. Для химической реакции CO + $H_2O$ ↔ $CO_2$ + $H_2$ при 373 К $\Delta G_{298}^0$ = - 25,6·$10^6$Дж/кмоль. Рассчитайте константу равновесия.

135. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции 2A + ½ B ↔ 2C при 300 К, если общее давление равно 0,8·$10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,5.

136. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции A + B ↔ ½ C при 300 К, если общее давление равно 0,8·$10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,45.

137. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции A + B ↔ C при 300 К, если общее давление равно 0,8·$10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,45.

138. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции A + B ↔ 3C при 300 К, если общее давление равно 0,8·$10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,3.

139. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции ½ A + B ↔ C при 300 К, если общее давление равно 0,8·$10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,5.

140. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции 3А + ½ В ↔ С при 300 К, если общее давление равно $0{,}8\cdot10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,2.

141. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции 2А + 3В ↔ 2С при 300 К, если общее давление равно $0{,}8\cdot10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,1.

142. Рассчитайте *Кр* и *Кс* реакции ½ А + В ↔ 3С при 300 К, если общее давление равно $0{,}8\cdot10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно 0,3.

143. Зависимость константы равновесия Кр реакции $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ от температуры выражается уравнением типа: $\lg K_p = a/T + b \lg T + cT + d$. Коэффициенты *a, b, c, d* соответственно равны -2692; 1,75; -0,00483; 1,943. Определите численное значение Кр при температуре $T$ = 400 К. Как изменяется Кр с изменением температуры? Определите тепловой эффект ΔН при температуре Т = 400 К.

144. Зависимость константы равновесия Кр реакции $Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO + H_2O$(г) от температуры выражается уравнением типа: $\lg K_p = a/T + b \lg T + cT + d$. Коэффициенты *a, b, c, d* соответственно равны -5650; 0,67; 0,000414; 9,616. Определите численное значение Кр при температуре $T$ = 7000 К. Как изменяется Кр с изменением температуры? Определите тепловой эффект ΔН при температуре Т =7000 К.

145. Зависимость константы равновесия Кр реакции $2Cl \leftrightarrow Cl_2$ от температуры выражается уравнением типа: $\lg K_p = a/T + b \lg T + cT + d$. Коэффициенты *a, b, c, d* соответственно равны 12545; -1,153; 0,000062; -7,32. Определите численное значение Кр при температуре $T$ = 1000 К. Как изменяется Кр с изменением температуры? Определите тепловой эффект ΔН при температуре Т = 1000 К.

146. Зависимость константы равновесия Кр реакции 2Br (г) ↔ $Br_2$ (г) от температуры выражается уравнением типа: $\lg K_p = a/T + b \lg T + cT + d$. Коэффициенты *a, b, c, d* соответственно равны 10024; -0,528; 0,000018; -8,964. Определите численное значение Кр при температуре $T$ = 1000 К. Как изменяется Кр с изменением температуры? Определите тепловой эффект ΔН при температуре Т =1000 К.

147. Зависимость константы равновесия Кр реакции $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ от температуры выражается уравнением типа: $\lg K_p = a/T + b \lg T + cT + d$. Коэффициенты *a, b, c, d* соответственно равны 10373; 1,222;0; -18,806. Определите численное значение Кр при температуре $T$ = 700 К. Как изменяется Кр с изменением температуры? Определите тепловой эффект ΔН при температуре Т = 700 К.

148. Водный раствор мочевины замерзает при -3,44ºС. Вычислить давление насыщенного пара над этим раствором при 50ºС, если давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 12320 Н/м$^2$. При какой температуре закипит этот раствор, если внешнее давление равно 101325 Н/м$^2$? $K_{эб}(H_2O)$ = 0,516.

149. Плотность водного раствора глюкозы с массовой долей глюкозы 18% при 20ºС равна 1,0712 г/см$^3$. Чему равны температура замерзания и осмотическое давление этого раствора? $К_{кр}(H_2O)$=1,86.

150. Чистый бензол кипит при нормальном атмосферном давлении при температуре 80,1ºС, а раствор, содержащий 0,302 г дифениламина в 30,14 г бензола кипит при 80,255ºС. Удельная теплота испарения бензола при температуре его кипения равна 396,0 Дж/г. Вычислите молярную 0массу дифениламина.

151. Осмотическое давление раствора хлорида натрия, содержащего 7,308 г соли в 250 г воды при 18ºС равно $21{,}08 \cdot 10^5$Н/м$^2$. Определить температуру замерзания этого раствора. Плотность раствора принять равной 1 г/см$^3$. $К_{кр}(H_2O)$=1,86.

152. Имеются растворы, содержащие в равных массах воды: первый – 85,5 г сахара, второй – 0,13 моль хлорида кальция. Оба раствора при заданном внешнем давлении кипят при одинаковой температуре. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида кальция во взятом растворе.

153. Водный раствор хлорида натрия замерзает при -1,8ºС. Чему равна осмомоляльность этого раствора? Сколько г глюкозы следует растворить в 50 г воды, чтобы полученный раствор замерзал при этой же температуре? $К_{кр}(H_2O)$=1,86.

154. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг$\cdot$ моль$^{-1}$. Рассчитать осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см$^3$ воды при 25$^o$ С в Па. Считать плотность раствора равной 1.0 г$\cdot$ см$^{-3}$.

155. При 30$^o$С давление пара водного раствора сахарозы равно 31.207 мм рт. ст. Давление пара чистой воды при 30$^o$С равно 31.824 мм рт. ст. Плотность раствора равна 0.99564 г$\cdot$ см$^{-3}$. Чему равно осмотическое давление этого раствора?

156. Плазма человеческой крови замерзает при –0.56$^o$С. Каково ее осмотическое давление при 37$^o$С, измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

157. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола 64.7$^o$С, теплота испарения 262.8 кал$\cdot$ г$^{-1}$. Температура кипения хлороформа 61.5$^o$С, теплота испарения 59.0 кал$\cdot$ г$^{-1}$. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?

158. Рассчитать температуру замерзания водного раствора, содержащего 50.0 г этиленгликоля в 500 г воды.

159. Раствор, содержащий 0.217 г серы и 19.18 г $CS_2$, кипит при 319.304 К. Температура кипения чистого $CS_2$ равна 319.2 К. Эбулиоскопическая постоянная $CS_2$ равна 2.37 К$\cdot$ кг$\cdot$ моль$^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в $CS_2$?

160. 68.4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитать: а) давление пара, б) осмотическое давление, в) температуру замерзания, г) температуру кипения раствора. Давление пара чистой воды при 20°С равно 2314.9 Па. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1.86 и 0.52 К· кг· моль$^{-1}$ соответственно.

161. Раствор, содержащий 0.81 г углеводорода $H(CH_2)_nH$ и 190 г бромистого этила, замерзает при 9.47°С. Температура замерзания бромистого этила 10.00°С, криоскопическая постоянная 12.5 К· кг· моль$^{-1}$. Рассчитать n.

162. При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения $CCl_4$ 76.75°С, теплота испарения 46.5 кал· г$^{-1}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

163. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1.28°С. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на 1.395°С. 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$^{-1}$.

164. Вычислите величину криоскопической постоянной бензина, если известны следующие величины: $t_{пл}$ = 5,633$^0$С и ΔН = 126,11 кДж/кг.

165. Вычислите величину эбулиоскопической постоянной четыреххлористого углерода, если нормальная температура кипения его равна 76,7 °С и теплота испарения 30,00 кДж/моль.

166. Рассчитайте температуру кипения водного раствора глюкозы, содержащего 21% растворенного вещества, при нормальном давлении. Эбулиоскопическая постоянная воды - 0,516 К·кг/моль.

167. Определите относительное понижение давления пара для раствора, содержащего в 0,5 кг воды 0,05 моля нелетучего неэлектролита. Какова температура замерзания этого раствора?

168. Вычислите молярную массу камфоры, если понижение температуры замерзания раствора, содержащего 0,4484 г камфоры в 30,55 г бензола, составляет 0,4975°. Криоскопическая постоянная бензола 5,16°.

169. Рассчитайте концентрацию раствора глюкозы, если этот раствор имеет температуру кипения 273,962 К. Концентрацию выразите в единицах моляльности и массовых долях (%).

170. К водным растворам для предотвращения замерзания в зимнее время обычно прибавляют глицерин. Допустив, что закон Рауля применим к растворам такой концентрации, вычислите количество глицерина, которое должно быть добавлено, чтобы раствор, содержащий 0,1 кг воды, замерзал до 268,16 К. Криоскопическая константа для воды 1,86 К кг/моль.

171. Температура замерзания чистого бензола 278,5 К, а температура

замерзания раствора, содержащего 0,2242 г камфоры в 30,55 г бензола, 278,252 К. Определите молярную массу камфоры. Криоскопическая постоянная бензола 5,16 Ккг/моль.

172. Температура кипения бензола 353,36 К. Его молярная теплота испарения - 30759 Дж/моль. Определите эбулиоскопическую константу бензола.

173. Давление пара воды при 313 К составляет 7,375 кПа. Вычислите для данной температуры давление пара над раствором, содержащим 9,2 г глицерина в 360 г воды.

174. При какой температуре будет кипеть раствор тростникового сахара, если при измерении осмотического давления получена величина $\pi$ = 72,38 кПа.

175. Изотонический коэффициент в водном растворе хлоруксусной кислоты ($CH_2ClCOOH$) с моляльностью 0,03 моль/кг равен 1,21. Что означает эта величина? Чему равны степень диссоциации хлоруксусной кислоты ($\alpha$) и понижение температуры замерзания раствора ($\Delta t$), если $K_{кр}$ ($H_2O$) = 1,86.

176. При какой температуре кристаллизуется лед из 0,3% раствора хлорида натрия, если считать соль полностью диссоциированной. Криоскопическая постоянная воды 1,86° К -кг/ моль.

177. Оцените кажущуюся степень диссоциации иодида калия в 1%-ном водном растворе, если понижение температуры замерзания этого раствора составляет 0,207°.

178. Во сколько раз отличаются величины понижения температуры замерзания следующих веществ при одинаковой моляльности растворов: глюкоза, хлорид калия, сернокислый магний, карналлит ($KCl{\cdot}MgCl_2\ 6H_2O$).

179. 3%-ный водный раствор $CaC1_2$ имеет температуру кипения 373,50 К. Определите, при какой температуре будет замерзать этот раствор, каково значение величины i.

180. Раствор содержит три вещества: глюкозу, хлористый натрий, хлористый кальций в количестве по 1,8 г каждого в 100 г смешанного раствора. Кажущиеся степени диссоциации: 0,82 (NaCl) и 0,72 ($CaC1_2$). Каково понижение температуры замерзания этого раствора?

181. Рассчитайте изотоническую концентрацию хлорида натрия (массовую долю, %) в физиологическом растворе, если известно, что осмотическое давление крови человека составляет $7{,}7{\cdot}10^5$ Па (Т = 310 К). Изотонический коэффициент раствора хлорида натрия примите равным 1,86.

182. Определите концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен с раствором, содержащим $5{\cdot}10^2$ моль/м$^3$ хлорида кальция, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4%.

183. Раствор, содержащий $1{,}632{\cdot}10^3$ кг трихлоруксусной кислоты в 0,1 кг бензола, кристаллизуется при температуре: на 350 К ниже, чем

чистый бензол. Определите, происходит диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе. Криоскопическая константа бензола равна 5,16 К кг/моль.

184. Раствор, содержащий 0,001 моля хлорида цинка в 1 кг воды, замерзает на 0,0055 К ниже, чем чистая вода; а раствор, содержащий 0,0819 моля в 1 кг воды, замерзает на 0,385 К ниже, чем чистая вода. Вычислите изотонический коэффициент i для обоих растворов и объясните, почему он различен? Криоскопическая константа для воды 1,86 К кг/моль.

185. Понижение температуры замерзания раствора, содержащего 0,9705 валериановой кислоты в 0,1 кг воды составляет 0,181 К. Покажите, что эта кислота в растворе слабо диссоциирована.

186. Рассчитайте концентрацию раствора хлорида кальция который изотоничен 0,5 моль/кг $H_2O$ раствору глюкозы, вычислите температуру замерзания этого раствора. Примите степень диссоциации соли равной 81,3%.

187. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации $MgCl_2$ в 1 моль/дм$^3$ раствора, если осмотическое давление этого раствора в 4,7 раза больше осмотического давления 3,05 моль/дм3 раствора мочевины.

188. Рассчитайте осмотическое давление природного солевого раствора, содержащего массовую долю NaCl - 2,12%, $MgCl_2$ - 3,05%, $CaCl_2$ - 0,38%, если плотность раствора 1061 кг/м$^3$. Изотонические коэффициенты равны 1,86; 2,41 и 2,56, соответственно. Температура 310 К.

189. Раствор, содержащий 0,872 кмоль/м3 тростникового сахара, при 290 К изоосмотичен с раствором, содержащим 0,5 кмоля/м3 хлорида натрия. Определите кажущуюся степень диссоциации и изотонический коэффициент Вант-Гоффа для указанного раствора хлорида натрия.

190. Определить объемы растворов $CH_3COOH$ и $CH_3COONa$ с концентрацией 0,1 моль/л, которые надо смешать, чтобы приготовить 3 л ацетатного буфера с pH = 5,24. Константа диссоциации кислоты $K_{CH_3COOH} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$. Чему равна концентрация (моль/л) полученного раствора?

191. Определите pH фосфатной буферной смеси, состоящей из 100 мл раствора $NaH_2PO_4$ с концентрацией 0,1 моль/л и 200 мл раствора $Na_2HPO_4$ с концентрацией 0,2 моль/л. $K_{H_2PO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$. Как и на сколько изменится pH этого буфера, если к нему добавить 10 мл 0,2М NaOH?

192. Какой из 3-х буферных растворов: формиатный, ацетатный или бикарбонатный следует выбрать, чтобы приготовить раствор с pH = 5,1? Ответ обосновать. Рассчитать, какой объем кислоты и натриевой соли этой кислоты с концентрациями соответственно 0,2 моль/л и 0,1 моль/л следует взять, чтобы приготовить 50 мл такого буфера. $K_{HCOOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_{H_2CO_3} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$.

193. Рассчитать при 25ºС pH буферного раствора, содержащего 6 мл раствора $NH_4Cl$ с концентрацией 0,2 моль/л и 4 мл раствора $NH_4OH$ с

концентрацией 0,1 моль/л. Как и на сколько изменится pH этого буфера после добавления к нему 1 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л? $K_{NH_4OH} = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$.

194. Определить pH раствора, составленного сливанием 20 мл 0,05 н. раствора уксусной кислоты и 30 мл 0,1 н. раствора ацетата натрия. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

195. В 200 см³ 0,1 н. раствора аммиака добавлено 2,14 г хлорида аммония. Определить pH полученного раствора. $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Степень диссоциации $NH_4Cl$ считать равной 1.

196. Определите pH буферной смеси, приготовленной сливанием 15 мл 0,5 н раствора $CH_3COOH$ с 25 мл 0,2 н раствора $CH_3COONa$. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

197. В каком соотношении нужно смешать 0,4 н раствор $CH_3COOH$ с 0,1 н раствором $CH_3COONa$, чтобы pH полученного раствора был равен 4,44? $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Соль диссоциирует полностью.

198. Сколько миллилитров 0,2 н раствора уксусной кислоты нужно прибавить к 50 мл 0,25 н раствора $CH_3COONa$, чтобы pH полученного раствора был равен 6?. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

199. Сколько миллилитров 0,5 н раствора хлорида аммония нужно прибавить к 20 мл 0,2 н раствора аммиака, чтобы pH полученного раствора был равен 9,2? $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

200. Сколько безводного ацетата натрия нужно добавить к 0,5 л 1 н раствора уксусной кислоты, чтобы pH раствора стал равным 4? Константа диссоциации уксусной кислоты $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; α соли = 1.

201. Определите pH смеси аммиака и хлорида аммония, если она приготовлена из 0,1 н растворов этих веществ в отношении 1:9. $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Диссоциацию соли считать полной.

202. Найти pH фосфатной буферной смеси, приготовленной из 50 мл 0,2 н раствора $NaH_2PO_4$ и 20 мл 0,4 н раствора $Na_2HPO_4$. $K_{NaH_2PO_4} = 1 \cdot 10^{-7}$.Степень диссоциации $Na_2HPO_4$ на ионы $Na^+$ и $HPO_4^{2-}$ считать равной 1.

203. К 25 мл 0,5 н раствора аммиака добавлено 25 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Определите pH полученного раствора, если $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

204. К 100 мл 0,3 н. раствора уксусной кислоты добавлено 30 мл 0,1 н раствора едкого натра. Найти pH полученного раствора, если $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

205. Чтобы изменить pH на 1, к 10 мл ацетатной буферной смеси потребовалось добавить 0,52 мл 1 н. раствора щелочи. Найти буферную емкость этой смеси.

206. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 100 мл 0,2 М раствора $CH_3COOH$ и 100 мл 0,1 М раствора HCl.

207. Вычислить pH буферного раствора, полученного путем смешения 50 мл 0,5 М раствора уксусной кислоты и 200 мл 0,1 М раствора ацетата натрия.

208. Какую массу твердого формиата натрия HCOONa нужно добавить к 100 мл 0,2 М HC1, чтобы получить буферный раствор с pH 4,3?

209. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,2 М раствора $K_2HPO_4$ и 20 мл 0,1 М HC1.

210. Вычислить pH раствора, если к 100 мл 0,0375 М $CH_3COOH$ прибавили 0,102 г $CH_3COONa$.

211. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 25 мл 0,2 М $CH_3COOH$ и 15 мл 0,1 М $CH_3COONa$.

212. Вычислить pH раствора, содержащего 60,05 г $CH_3COOH$ и 82,03 г $CH_3COONa$ в 1 л.

213. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 15 мл 0,1 М HCOOH и 12 мл 0,2 М HCOONa.

214. Вычислить pH раствора, содержащего в 2 л 23 г HCOOH и 21 г HCOOK.

215. Какую массу твердого формиата калия необходимо растворить в 100 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH 3,5?

216. Какой объем раствора HCOONa с массовой долей 1% надо добавить к 100 мл 0,1 М муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH 4,0?

217. Вычислить pH раствора, содержащего 4,6 г муравьиной кислоты и 8,4 г формиата калия в 1 л. Как изменится pH формиатного буферного раствора, если к 1 л его добавить: 1) 1 мл 1 М HC1; 2) 1 г NaOH?

218. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 40 мл раствора $CH_3COONa$ с массовой долей 10% и 60 мл раствора $CH_3COOH$ с массовой долей 10% . Как изменится pH ацетатного буферного раствора, если к 100 мл его добавить: 1) 1 мл 1 М HC1; 2) 1 мл раствора NaOH с массовой долей 2%.

219. Вычислить pH раствора, полученного при смешении: 30 мл 0,1 М $Na_2CO_3$ и 15 мл 0,1 М $NaHCO_3$.

220. Два буферных раствора с pH 7 получены из растворов 0,62 моль/л $Na_2HPO_4$ (соли) и 1 моль/л $NaH_2PO_4$ (кислоты); 2) 0,155 моль/л «соли» и 0,25 моль/л «кислоты». К каждому раствору добавили 0,05 моль/л NaOH. Рассчитать изменение pH в каждом случае и максимальную буферную емкость.

221. Как приготовить 0,2 М буферный раствор с pH 4,0, используя молочную кислоту ($K_{дис}=1,37\cdot10^{-4}$)? Как изменится pH раствора при добавлении: а) 0,04 моль/л сильной кислоты; б) 0,04 моль/л сильной щелочи. Какова максимальная буферная емкость раствора?

222. 100 мл 1 М раствора глутаровой кислоты с $К_{дис}$ = $4,54\cdot10^{-5}$ добавили: 20, 50 и 80 мл 0,1 М NaOH. Рассчитать pH полученных растворов и максимальную буферную емкость системы.

223. Значения константы скорости $k_1$ = $8,56\cdot10^{-2}$ и $k_2$ = 0,00036 реакции $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ измерены при двух различных температурах $T_1$= 574,5 и $T_2$ = 497,2. Порядок реакции считать по молекулярности. R принять равной $8,135\cdot10^3$ Дж/кмоль·К. Вычислите энергию активации этой реакции, найдите константу скорости при температуре $T_3$ = 483,2 и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 60, если начальная концентрация вещества $C_0$ = 0,03. Определите температурный коэффициент скорости реакции и проверьте применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковые и равны $C_0$ ( кмоль/м$^3$).

224. Значения константы скорости $k_1$ = $1,56\cdot10^{-2}$ и $k_2$ = 0,0026 реакции $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ измерены при двух различных температурах $T_1$= 550,7 и $T_2$ =. 524,6. Порядок реакции считать по молекулярности. R принять равной $8,135\cdot10^3$ Дж/кмоль·К. Вычислите энергию активации этой реакции, найдите константу скорости при температуре $T_3$ = 568,2 и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 10, если начальная концентрация вещества $C_0$ = 0,1. Определите температурный коэффициент скорости реакции и проверьте применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковые и равны $C_0$ ( кмоль/м$^3$).

225. Значения константы скорости $k_1$ = $1,46\cdot10^{-3}$ и $k_2$ = 0,0568 реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ измерены при двух различных температурах $T_1$= 599,0 и $T_2$ = 679,0. Порядок реакции считать по молекулярности. R принять равной $8,135\cdot10^3$ Дж/кмоль·К. Вычислите энергию активации этой реакции, найдите константу скорости при температуре $T_3$ = 648,2 и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 28, если начальная концентрация вещества $C_0$ = 2,83. Определите температурный коэффициент скорости реакции и проверьте применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковые и равны $C_0$ ( кмоль/м$^3$).

226. Значения константы скорости $k_1$ = $9,42\cdot10^{-7}$ и $k_2$ = 0,00310 реакции $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ измерены при двух различных температурах $T_1$= 456,2 и $T_2$ =700,0. Порядок реакции считать по молекулярности. R принять равной $8,135\cdot10^3$ Дж/кмоль·К. Вычислите энергию активации этой реакции, найдите константу скорости при температуре $T_3$ = 923,2 и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 17, если начальная концентрация вещества $C_0$ = 2,38. Определите температурный коэффициент скорости реакции и проверьте применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковые и равны $C_0$ ( кмоль/м$^3$).

227. Значения константы скорости $k_1$ = 47059 и $k_2$ = 1073 реакции $2NO \rightarrow N_2 + O_2$измерены при двух различных температурах $T_1$= 1525,2 и $T_2$ = 1251,4. Порядок реакции считать по молекулярности. R принять равной $8{,}135 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К. Вычислите энергию активации этой реакции, найдите константу скорости при температуре $T_3$ = 1423,2 и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 45, если начальная концентрация вещества $C_0$ = 2,83. Определите температурный коэффициент скорости реакции и проверьте применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковые и равны $C_0$ ( кмоль/м$^3$).

228. Константа скорости гидролиза новокаина при 313 К равна $0{,}66 \cdot 10^{-6}$ мин$^{-1}$, энергия активации реакции этого процесса равна 55,2 кДж/моль. Какая массовая доля (%) новокаина разложится за 10 дней хранения при 293 К?

229. Рассчитайте время разложения 10% спазмолитина в растворе при pH 4,9 и 293 К, если энергия активации этого процесса равна 75,7 кДж/моль, а период полупревращения при 353 К равен 90 мин. Реакция разложения первого порядка.

230. При хранении таблеток анальгина установлено, что константа скорости разложения при 20ºС составляет $1{,}5 \cdot 10^{-9}$с$^{-1}$. Определите срок хранения таблеток (время разложения 10% вещества) при 20ºС.

231. При аварии на АЭС возможен выброс в атмосферу изотопа $^{131}$I. Период его полураспада 8 суток. За какое время этот изотоп распадется на 99%?

232. Константа скорости реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ при температуре 40ºС равна $8{,}15 \cdot 10^{-13}$моль$^{-1}$мин$^{-1}$. Концентрация исходных веществ равна 2 моль/л. Рассчитайте, в течение какого времени концентрации исходных веществ снизятся до 1 моль/л. Чему будет равна концентрация участников реакции через 30 мин после начала реакции? Порядок реакции считать по молекулярности.

233. Раствор сахарозы с концентрацией 0,3 моль/л в течение 30 мин инвертируется на 33%. Через какое время инвертируется 80% и 90% сахарозы?

234. Во сколько раз возрастает скорость разложения лекарственного препарата при повышении температуры от 25ºС до 100ºС, если энергия активации равна 12561 Дж/моль?

235. Константа скорости гидролиза этилового эфира фенилаланина при pH=7,3; t=25$^o$C в присутствии ионов меди равна $2{,}67 \cdot 10^{-3}$с$^{-1}$. Начальная концентрация эфира равна 0,2 моль/л. Чему будет равна скорость реакции по истечении двух периодов полупревращения?

236. Для проведения исследований были взяты равные массы двух радионуклидов: цезия-137 и циркония-95. Какая часть радионуклида Cs-137 останется к тому моменту, когда 99% радионуклида Zr-95 подвергается распаду?

237. Оцените, во сколько раз возрастет скорость реакции при использовании катализатора разложения угольной кислоты при 310 К (без катализатора $E_a$=86 кДж/моль; в присутствии карбоангидразы $E_a$=49 кДж/моль).

238. Энергия активации реакции кислотного гидролиза сахарозы при 37°С равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента сахарозы энергия активации снижается до 35 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента?

239. Определите константу скорости протекания реакции взаимодействия циклогексиламина с бромистым аллилом $C_6H_{11}NH_2 + C_3H_5Br \rightarrow C_6H_{11}NHC_3H_5 + HBr$, если известны следующие данные:

| | | | |
|---|---|---|---|
| t, мин | 4 | 12 | 16 |
| *x*, % превращения | 26,31 | 59,43 | 66,25 |

Опыт протекал при 100°С в бензольной среде.

240. Определите константу скорости реакции $2Ag + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$, если известны следующие опытные данные:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| t, мин | 5 | 15 | 25 | 35 |
| $CAg_2SO_4$ , моль/л | 0,00030 | 0,00041 | 0,00056 | 0,00076 |

241. Разложение $N_2O_5$ является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна 0,002 мин$^{-1}$ при 300°С. Определите (в %), сколько разложится $N_2O_5$ за 2ч.

242. В некоторой мономолекулярной реакции половина вещества распадается за 1000с. Сколько времени необходимо для разложения 0,9 части первоначального количества?

243. Во сколько раз потребуется больше времени, чтобы в мономолекулярной реакции прореагировало 99,9% исходного вещества по сравнению с тем временем, которое необходимо на первую половину реакции?

244. Определите порядок реакции превращения цианата аммония в мочевину по следующим данным:

| | | | |
|---|---|---|---|
| С, кмоль/м$^3$ | 0,2 | 0,1 | 0,05 |
| t, ч | 9,45 | 19,15 | 37,07 |

245. Превращение органического вещества (реакция первого порядка) при 60°С прошло за 10 мин на 75,2%. Вычислите константу скорости реакции.

246. 0,01 н. раствор этилацетата $CH_3COOC_2H_5$ омыляется 0,002 н. NaOH за 28 мин на 10%. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 н. NaOH?

247. При гидролизе пропилацетата $CH_3COOC_3H_7$ были получены следующие данные:

| | | |
|---|---|---|
| Время от начала реакции, мин | 60 | 350 |
| Количество разложившегося эфира, % | 18,17 | 69,12 |

Вычислите время, в течение которого разложилась половина начального количества эфира.

248. Константа скорости бимолекулярной реакции образования муравьиной кислоты действием пероксида водорода $H_2O_2$ на формальдегид HCOH равна 0,754, если концентрацию выразить в молях на литр, а время в часах. Сколько граммов муравьиной кислоты образуется через час после начала реакции, если смешать 1 л раствора 1 М HCOH с 3 л 1М $H_2O_2$?

249. При омылении метилацетата $CH_3COOCH_3$ гидроксидом натрия в течение 10 мин омыляется 20% эфира, если начальные концентрации растворов составляют 0,01 моль/л. Какова будет концентрация метилового спирта через 30 мин после начала реакции?

250. Раствор сахара концентрации 0,3 моль/л в течение 30 мин инвертируется на 33%. Через сколько времени инвертируется 80 и 90% сахара?

251. Значения констант скорости реакции $2HI=H_2+I_2$ $k_1 = 8{,}09\cdot 10^{-5}$ и $k_2 = 5{,}88\cdot 10^{-5}$ измерены при температурах $t_1$=356°С и $t_2$ = 389°С. Вычислите константу скорости заданной реакции при температуре $t_3$= 374°С и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени $t$ = 68 мин, если начальные концентрации $C_0$ реагирующих веществ одинаковы и равны 2,5 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности.

252. Значения констант скорости реакции $2NO+O_2=2NO_2$ $k_1$ = 0,00363 и $k_2$ = 0,00112 измерены при температурах $t_1=0$°С и $t_2$ = 86°С. Вычислите константу скорости заданной реакции при температуре $t_3= 50$°С и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени $t = 40$ мин, если начальные концентрации $C_0$ реагирующих веществ одинаковы и равны 1,5 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности.

253. Значения констант скорости реакции $2NO_2=2NO+O_2$ $k_1$ = 83,9 и $k_2$ = 407 измерены при температурах $t_1=600$°С и $t_2$ = 640°С. Вычислите константу скорости заданной реакции при температуре $t_3= 620$°С и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени $t = 60$ мин, если начальные концентрации $C_0$ реагирующих веществ одинаковы и равны 2,0 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности.

254. Константа скорости реакции $2\ NO + O_2 = 2NO_2$ при 0$^o$ равна 0,00363, а при 86$^o$С равна 0,00112. Вычислите по формуле Аррениуса константу, скорости этой реакции при 25$^o$С.

255. Скорость реакции $N + O_2 \rightarrow NO + O$ в газовой фазе изучалась в высокочастотном разряде. Найдены следующие значения константы скорости:

| | | |
|---|---|---|
| Т, К | 586 | 910 |
| k, см$^{3\cdot}$моль$^{-1\cdot}$с$^{-1}$ | $1{,}63\cdot 10^{10}$ | $1{,}77\cdot 10^{11}$ |

Определить энергию активации.

256. Значения констант скоростей реакции $H_2+Br_2\rightarrow 2HBr$ $k_1$ = 0,0856 и $k_2$ = 0,00036 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 574,5К и $T_2$= 497,2К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько

вещества прореагировало к моменту времени t = 60 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 0,03 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

257. Значения констант скоростей реакции $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$ $k_1$ = 0,00146 и $k_2$ = 0,0568 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 599К и $T_2$= 679К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 28 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 2,83 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

258. Значения констант скоростей реакции $2NO \rightarrow N_2+O_2$ $k_1$ = 47059 и $k_2$ = 1073 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 1525,2К и $T_2$= 1251,4К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 45 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 2,83 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

259. Значения констант скоростей реакции $PH_3 \rightarrow 1/2P_2+3/2H_2$ $k_1$ = 0,0183 и $k_2$ = 0,0038 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 953,2К и $T_2$= 918,2К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 80 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 0,87 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

260. Значения констант скоростей реакции $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2+ Cl_2$ $k_1$ = $0{,}609 \cdot 10^{-4}$ и $k_2 = 0{,}132 \cdot 10^{-2}$ измерены при двух различных температурах $T_1$ = К 552,2К и $T_2$= 593,2К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 35 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 2,5 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

261. Значения констант скоростей реакции $(CH_2)_3 \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2$ $k_1$ = 0,00687 и $k_2$ = 0,146 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 833,2К и $T_2$= 923,2К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 40 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 1,52 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

262. Значения констант скоростей реакции $COCl_2 \rightarrow CO+Cl_2$ $k_1$ = 0,5310 и $k_2$ = 67,7 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 655,0К и $T_2$= 745К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 10 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 0,8 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

263. Значения констант скоростей реакции $CH_3COOC_2H_5+NaOH \rightarrow CH_3COONa+ C_2H_5OH$ $k_1$ = 2,307 и $k_2$ = 21,6 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 283,0 К и $T_2$= 318,1 К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 15 мин, если начальные

концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 0,90 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

264. Значения констант скоростей реакции $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$ $k_1$ = 0,0003 и $k_2$ = 0,008 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 288,0 К и $T_2$= 313,0 К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 90 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 3,75 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

265. Значения констант скоростей реакции $C_6H_5CH_2Br+C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5+HBr$ $k_1$ = 1,44 и $k_2$ = 2,01 измерены при двух различных температурах $T_1$ = 298,0 К и $T_2$= 388,0 К. Вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени t = 100 мин, если начальные концентрации $C_o$ реагирующих веществ одинаковы и равны 2,75 кмоль/м$^3$. Порядок реакции считать по молекулярности*.

**Размерность констант для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков соответствует мин$^{-1}$, мин$^{-1}$· (кмоль/м$^3$); мин$^{-1}$· (кмоль/м$^3$)$^2$.*

266. При взаимодействии равных концентраций $NO_2$ и CO (0,5 моль/л) при 435 К через 1 ч было обнаружено 0,05 моль/л $CO_2$. При какой температуре количество $CO_2$ будет вдвое больше при тех же условиях, если Еа = 122,42 кДж/моль?

267. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 25 до 100$^o$С, если энергия активации равна 125,61·10$^6$ Дж/моль?

268. Реакция первого порядка протекает на 30% при 25$^o$С за 30 мин, а при 40$^o$С за 5 мин. Определите энергию активации.

## РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

**Пример 1.** Рассчитать pH ацетатного буферного раствора ,приготовленного из 80 мл 0,1н раствора $CH_3COOH$ и 20 мл 0,1н раствора $CH_3COONa$. $К_Д(CH_3COOH)= 1,74 \cdot 10^{-5}$.

**Решение:**

Расчет pH буферных растворов производится по уравнению Гендерсона – Хассельбаха:

$$pH = pК_{к-ты} + \lg\frac{[соль]}{[кислота]}, где\ pК = -\lg К_Д;$$

$$pH = 4,76 + \lg\frac{20 \cdot 10^{-3}\ л \cdot 0,1 моль/л}{80 \cdot 10^{-3}\ л \cdot 0,1 моль/л} = 4,16.$$

*Ответ:* pH ацетатного буферного раствора 4,16.

**Пример 2.** В каком соотношении находятся исходные компоненты фосфатной и бикарбонатной буферных систем в плазме крови при pH = 7,36,если для плазмы $pК(H_2PO_4^-)$ =6,8;$pК(H_2CO_3)$=6,1.

**Решение:**

$$pH(ф.б.)=pК(H_2PO_4^-)+\lg\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]};$$

$$pH(б.ф.)=pК(H_2CO_3)+\lg\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]};$$

$$\lg\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=7,36-6,8=0,56;\quad \lg\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=7,36-6,1=1,26;$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=3,63 \qquad \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=18,2$$

И в фосфатной, и в бикарбонатной буферных системах сопряженных оснований больше, чем кислот, что необходимо для живых организмов, в результате метаболизма которых образуется значительно больше кислот, чем оснований.

*Ответ:* исходные компоненты фосфатной и бикарбонатной буферных систем (основание:кислота ) находятся соответственно в соотношениях 3,63:1 и 18,2:1.

**Пример 3.** 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

**Решение:**

Буферная емкость (В) определяется числом моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое надо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу:

$$B = \frac{\nu_{экв.к-ты(щел.)}}{\Delta pH \cdot V_{р-ра}(л)};$$

$$\nu(HCl) = \nu_{экв.}(HCl) = 0.1\,моль/л \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-3}\,л = 3{,}6 \cdot 10^{-4}\,моль;$$

$$B = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-4}\,моль}{0{,}36 \cdot 0{,}1\,л} = 0{,}01\,моль/л.$$

*Ответ*: буферная емкость по кислоте составляет 0,01 моль/л.

**Пример 4.**

Определите тепловой эффект при 500 К реакции образования газообразного ацетона из метана и диоксида углерода при p и υ-const:

$2CH_4 + CO_2 = CH_3COCH_3\ (г) + H_2O\ (г)$

Известно, что

$$\Delta H^0_{298(обр)H_2O} = -242{,}000 \cdot 10^6\ Дж/кмоль,$$

$$\Delta H^0_{298(обр)CH_3COCH_3} = -216{,}796 \cdot 10^6\ Дж/кмоль,$$

$$\Delta H^0_{298(обр)CO_2} = -393{,}796 \cdot 10^6\ Дж/кмоль,$$

$$\Delta H^0_{298(обр)CH_4} = -74{,}901 \cdot 10^6\ Дж/кмоль,$$

$$C_{pH_2O} = 30{,}146 \cdot 10^3 + 11{,}305T\ Дж/(кмоль \cdot K),$$

$$C_{pCH_3COCH_3} = 22{,}489 \cdot 10^3 + 201{,}926T - 63{,}576 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$C_{pCO_2} = 44{,}173 \cdot 10^3 + 9{,}044T - 8{,}541 \cdot 10^3 T^2,$$

$$C_{pCH_4} = 17.484 \cdot 10^3 + 60{,}502T - 1{,}118 \cdot 10^{-3}T^2.$$

*Решение*. Определяем тепловой эффект реакции ΔH при 298К, используя следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{298} = \sum(\Delta H_{298})_{обр.прод.реакции} - \sum(\Delta H_{298})_{обр.исх.веществ},$$

$$\Delta H_{298} = \left(\Delta H^{H_2O}_{298} + \Delta H^{CH_3COCH_3}_{298}\right) - \left(\Delta H^{CO_2}_{298} + 2\Delta H^{CH_4}_{298}\right) = [(-242{,}000 - 216{,}796) - (-393{,}796 - 2 \cdot 74{,}901)] \cdot 10^6 = 84{,}802 \cdot 10^6\ Дж/кмоль.$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выразится уравнением

$$\Delta H_T = 97{,}4864 \cdot 10^6 - 26{,}512 \cdot 10^3 T + 41{,}591T^2 - 21{,}934 \cdot 10^{-3}T^3 - \frac{8{,}541 \cdot 10^8}{T}$$ или

$$\Delta H_{500^\circ} = 97{,}4864 \cdot 10^6 - 26{,}512 \cdot 10^3 \cdot 500 + 41{,}591 \cdot 500^2 - 21{,}934 \cdot 10^3 \cdot 500^3 - \frac{8{,}541 \cdot 10^8}{500} = 92{,}1794 \cdot 10^6\ Дж/кмоль.$$

Далее определяем тепловой эффект при постоянном объеме:

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

где Δn - разность числа киломолей продуктов реакции и числа киломолей исходных веществ в газообразном состоянии,

$$\Delta n = 2\text{-}3 = -1,$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = 92{,}1794 \cdot 10^6 - 8{,}315 \cdot 10^3 \cdot 500(-1) = 96{,}3369 \cdot 10^6\ Дж/кмоль.$$

## Пример 5

Определите $\Delta G^o$ при стандартных условиях для реакции

$$C_2H_2 + 2H_2O\ (ж) = CH_3COOH\ (ж) + H_2$$

Необходимые данные см. в табл.3 приложения.

*Решение.* $\Delta G^0_{298} = \Sigma\Delta G_{прод.реакции} - \Sigma\Delta G_{исх.веществ} = [(-392{,}741) - (-2 \cdot 237{,}245 + 209{,}350)] \cdot 10^3 = -127{,}601 \cdot 10^6\ Дж / кмоль.$

## Пример 6

Определите ΔH, ΔU, ΔF, ΔG, ΔS при стандартных условиях для реакции

$$C_2H_2 + 2H_2O\ (ж) = CH_3COOH\ (ж) + H_2$$

Необходимые данные взять из справочника.

| Вещество | $C_2H_2$ (г) | $H_2O$ (ж) | $CH_3COOH$ (ж) | $H_2$ (г) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^o_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль | 226,910 | -286,043 | -487,367 | 0 |
| $S^o_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/(кмоль·К) | 200,963 | 69,990 | 159,943 | 130,680 |

*Решение.* Определяем тепловой эффект реакции при 298 К, воспользовавшись следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{298} = \sum\left(\Delta H^o_{298}\right)_{обр.прод.реакц} - \sum\left(\Delta H^o_{298}\right)_{обр.исх.веществ} =$$
$$= \left[(-487{,}367) - (-2 \cdot 286{,}043 + 226{,}910)\right] \cdot 10^6 = -142{,}191 \cdot 10^6\ Дж / кмоль,$$

$$\Delta U = \Delta H_{298} - p\Delta V = \Delta H_{298} - \Delta nRT.$$

При расчете ΔU учитываются стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ:

$$\Delta n = n_{H_2} - n_{C_2H_2} = 1 - 1 = 0.$$

Следовательно, $\Delta H^o_{298} = \Delta U^o_{298}$;

$$\Delta S^o_{298} = \sum\left(S^o_{298}\right)_{прод.реакции} - \sum\left(S^o_{298}\right)_{исх.веществ} = [(130{,}680 + 159{,}943) - (200{,}963 + 2 \cdot 69{,}990)] \cdot 10^3 = -50{,}023 \cdot 10^3\ Дж / (кмоль \cdot К);$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S;$$

$$\Delta G = -142{,}191 \cdot 10^6 - 298\left(-50{,}023 \cdot 10^3\right) = -127{,}284\ Дж / кмоль.$$ Следовательно,

$$\Delta F_{298} = \Delta G_{298} = -127{,}284 \cdot 10^6\ Дж / кмоль.$$

## Пример 7

Вычислите по энергиям связи тепловой эффект реакции

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2.$$

*Решение.* Из табл.4 приложения находим связи: 358,15 для C - H; 423,42 для C = C; 262,76 для C - C; 429,20 кДж/моль для H-H.

Тепловой эффект реакции вычисляем по приближенному уравнению

$$\Delta H = \sum(n_i \Delta H_i)_{исх} - \sum(n_i \Delta H_i)_{кон},$$

где $n_i$ и $\Delta H_i$ - число связей данного вида и отвечающая им энергия разрыва связи.

Таким образом,

$$\Delta H = 6\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C-C} - 4\Delta H_{C-H} - \Delta H_{C=C} - \Delta H_{H-H},$$

$$\Delta H = 6 \cdot 358{,}15 + 262{,}76 - 4 \cdot 358{,}15 - 423{,}42 - 429{,}20,$$

$$\Delta H = 126{,}44 кДж / моль.$$

## Пример 8

Определите ΔH, ΔU, ΔF, ΔG, ΔS при стандартных условиях для реакции

$$C_2H_2 + 2H_2O\ (ж) = CH_3COOH\ (ж) + H_2$$

Необходимые данные взять из справочника.

| Вещество | $C_2H_2$ (г) | $H_2O$ (ж) | $CH_3COOH$ (ж) | $H_2$ (г) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^o_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль | 226,910 | -286,043 | -487,367 | 0 |
| $S^o_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/(кмоль·К) | 200,963 | 69,990 | 159,943 | 130,680 |

*Решение*. Определяем тепловой эффект реакции при 298 К, воспользовавшись следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{298} = \sum\left(\Delta H^o_{298}\right)_{об\,р.прод.реакц} - \sum\left(\Delta H^o_{298}\right)_{об\,р.исх.веществ} =$$
$$= \left[(-487{,}367) - (-2 \cdot 286{,}043 + 226{,}910)\right] \cdot 10^6 = -142{,}191 \cdot 10^6\ Дж / кмоль,$$

$$\Delta U = \Delta H_{298} - p\Delta V = \Delta H_{298} - \Delta nRT.$$

При расчете ΔU учитываются стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ:

$$\Delta n = n_{H_2} - n_{C_2H_2} = 1 - 1 = 0.$$

Следовательно, $\Delta H^o_{298} = \Delta U^o_{298}$;

$$\Delta S^o_{298} = \sum\left(S^o_{298}\right)_{прод\,реакции} - \sum\left(S^o_{298}\right)_{исх\,веществ} = [(130{,}680 + 159{,}943) - (200{,}963 + 2 \cdot 69{,}990)] \cdot 10^3 = -50{,}023 \cdot 10^3\ Дж / (кмоль \cdot К);$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S;$$

$$\Delta G = -142{,}191 \cdot 10^6 - 298\left(-50{,}023 \cdot 10^3\right) = -127{,}284\ Дж / кмоль.$$ Следовательно,

$$\Delta F_{298} = \Delta G_{298} = -127{,}284 \cdot 10^6\ Дж / кмоль.$$

## Пример 9

Определите изменение энтропии при переходе 2 кг $H_2O$ при $p = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па в пар. Удельная теплота испарения $l = 2260{,}98 \cdot 10^3$ дж/кг.

*Решение*. ΔS в процессе фазового перехода подсчитывается по формуле

$$\Delta S = \frac{L}{T_{кип}},$$

где L - теплота испарения 2 кг воды. Следовательно,

$$L = 2 \cdot 2260{,}98 \cdot 10^3 = 4521{,}96 \cdot 10^3\ Дж,$$

$$\Delta S = \frac{4521{,}96 \cdot 10^3}{273 + 100} = 12{,}123 \cdot 10^3\ Дж / К.$$

## Пример 10

Образование фосгена по уравнению $CO + Cl_2 = COCl_2$ является реакцией биомолекулярной.

Рассчитайте концентрацию фосгена через 2 ч после начала реакции.

| Время, мин | 0 | 24 | 42 |
|---|---|---|---|
| Концентрация CO или $Cl_2$, кмоль/м$^3$ ($C_{CO} = C_{Cl_2}$) | 0,0187 | 0,0173 | 0,0164 |

*Решение*: Константу скорости определяем по уравнению

$$K = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)},$$

где $t$ - время;

$x$ - изменение концентрации;

$a$ - начальная концентрация.

Тогда $x_1 = 0{,}0187 - 0{,}0173 = 0{,}0014$;

$$x_2 = 0{,}0187 - 0{,}0164 = 0{,}0023;$$

$$r_1 = \frac{1}{24}\frac{0{,}0014}{0{,}0187 \cdot 0{,}0173} = 0{,}180 м^3 / (мин \cdot кмоль);$$

$$r_2 = \frac{1}{42}\frac{0{,}0023}{0{,}0187 \cdot 0{,}0173} = 0{,}179 м^3 / (мин \cdot кмоль);$$

$$r = 0{,}18 = 3 \cdot 10^{-3} м^3 / (кмоль \cdot с).$$

Из уравнения константы скорости находим изменение концентрации исходных веществ $x$, равное концентрации фосгена:

$$x = rta^2 / (1 + rta).$$

$$x = \frac{0{,}18 \cdot 120(0{,}0187)^2}{1 + 0{,}18 \cdot 120 \cdot 0{,}0187} = 0{,}00544 кмоль / м^3.$$

Через два часа концентрация фосгена стала равной 0,0054 кмоль/м$^3$.

## Пример 11

Пероксид водорода в водном растворе разлагается с выделением кислорода. В одном из опытов получили следующие результаты:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Время, мин | 10 | 30 | ∞ |
| Объем выделившегося кислорода, см$^3$ | 3,3 | 8,1 | 15,6 |

Определите порядок реакции

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

*Решение*: Можно предположить, что реакция разложения пероксида водорода будет или первого, или второго порядка (маловероятно, что порядок её окажется выше второго). Подсчитаем константу скорости, принимая, что кинетика процесса соответствует стехиометрическому уравнению.

В реакцию вступают две молекулы пероксида водорода:

$$r_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}.$$

Исходная концентрация пероксида водорода пропорциональна полному объему кислорода, выделившемуся к концу реакции, т.е. 15,6 см$^3$. Уменьшение концентрации пероксида водорода за данный отрезок времени $x$ пропорционально объему выделившегося за то же время кислорода. Подставив соответствующие значения в уравнении, находим:

$$r_2' = \frac{1}{10}\frac{3{,}3}{15{,}6 \cdot 12{,}3} = 0{,}00172;$$

$$r_2'' = \frac{1}{30}\frac{8{,}1}{15{,}6 \cdot 7{,}5} = 0{,}00231.$$

Константы сильно отличаются друг от друга, следовательно, разложение пероксида водорода не является реакцией второго порядка.

Подсчитываем константу скорости по уравнениям:

$$r_1 = \frac{2{,}3}{t}\lg\frac{a}{a-x};$$

$$r_1' = \frac{2{,}3}{10}\lg\frac{15{,}6}{12{,}3} = 0{,}0237 мин^{-1} = 3{,}95 \cdot 10^{-4} с^{-1};$$

$$r_2'' = \frac{2{,}3}{30}\lg\frac{15{,}6}{7{,}5} = 0{,}0244 мин^{-1} = 4{,}07 \cdot 10^{-4} с^{-1}.$$

В этом случае константа скорости постоянна (в пределах неизбежных ошибок опыта) и среднее значение ее k = 4,01·10$^{-4}$ с$^{-1}$. В этом случае константа достаточно устойчива. Таким образом, разложение пероксида водорода является реакцией первого порядка.

## Пример 12

При изучении гидролиза этилацетата были получены следующие данные:

| Время, мин | 0 | 3,74 | 6,28 | 10,48 | 13,59 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация этилацетата, кмоль/м$^3$ | 0,01206 | 0,00884 | 0,00729 | 0,00549 | 0,00499 | 0,0000 |
| Концентрация NaOH, кмоль/м$^3$ | 0,02580 | 0,02257 | 0,02103 | 0,01923 | 0,01823 | 0,01374 |

Вычислите среднее значение константы скорости реакции.

*Решение*: Как видно из условия задачи, начальные концентрации эфира и щелочи разные (щелочь в избытке). Поэтому подсчитываем значения константы скорости r по уравнению для бимолекулярной реакции, когда исходные концентрации $a > b$, т.е.

$$r = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где $x$ - изменение концентраций;

$a$ - начальная концентрация вещества, находящегося в избытке, т.е. щелочи;

b - начальная концентрация второго вещества (сложного эфира). Данные задачи запишем таким образом:

| Время, с | 0 | 3,74·60 | 6,28·60 | 10,48·60 | 13,59·60 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация NaOH, кмоль/м$^3$ | $a$ 0,02580 | $a$-$x_1$ 0,02257 | $a$-$x_2$ 0,02103 | $a$-$x_3$ 0,01923 | $a$-$x_4$ 0,01823 | $a$-$b$ 0,01374 |
| Концентрация эфира, кмоль/м$^3$ | b 0,01206 | b-$x_1$ 0,00884 | b-$x_2$ 0,00729 | b-$x_4$ 0,00449 | b-$x_4$ 0,00449 | b-$x_5$ 0,0000 |

Подставляя данные в уравнение, вычисляем четыре значения r и $\bar{r}$ : $r_1$=5,73·10$^{-2}$; $r_2$ = 5,76·10$^{-2}$; $r_3$ = 5,70·10$^{-2}$; $r_4$ = 5,72·10$^{-2}$; $\bar{r}$ =5,73·10$^{-2}$ м$^3$/кмоль·с$^{-1}$.

## Пример 13

Константа скорости разложения изменяется с температурой следующим образом:

| | | |
|---|---|---|
| t, °C | 25 | 40 |
| r, мин$^{-1}$ | 0,0093 | 0,0342 |

Вычислите энергию активации и константу скорости при 30°С.

*Решение.* Определение энергии активации ведем по уравнению Аррениуса:

$$2,3 \lg \frac{r_2}{r_1} = A\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

где A - константа уравнения Аррениуса.

Энергия активации E = - AR.

Решив уравнение относительно A, получим:

$$A = \frac{T_1 T_2 \cdot 2,3 \lg \frac{r_2}{r_1}}{T_1 - T_2};$$

$$A = \frac{313 \cdot 298 \cdot 2,3 \lg \frac{0,0342}{0,0093}}{15} \cong -8080;$$

$$E_a = 8,314 \cdot 8088 = 67247 \, Дж / моль.$$

На основании того же уравнения, приняв $T_1$ = 298 К, $T_2$ = 303 К, $r_1$ = 0,0093 и A = -8080, получаем

$$\lg r_{303} = -\frac{8088 \cdot 5}{2,3 \cdot 298 \cdot 303} + 3,968 = -2,1627;$$

$$k_{303} = 0,0145 мин^{-1}.$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Таблица 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

| Вещество | $\Delta H^o_f$ кДж/моль | $S^o298$ Дж/моль·К | $\Delta G^of$ кДж/моль | $C_{p298}$ Дж/моль·К |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$(г) | 0 | 130,52 | 0 | 28,28 |
| $O_2$(г) | 0 | 205,04 | 0 | 29,37 |
| $Cl_2$(г) | 0 | 222,98 | 0 | 33,93 |
| Fe(т) | 0 | 27,15 | 0 | 24,98 |
| $Fe_3O_4$(т) | - 1117,13 | 146,19 | - 1014,17 | 150,79 |
| $NH_3$(г) | - 45,94 | 192,66 | - 16,48 | 35,16 |
| CO(г) | - 110,53 | 97,55 | - 137,15 | 29,14 |
| $CO_2$(г) | - 393,51 | 213,66 | - 394,37 | 37,11 |
| $H_2O$(г) | - 241,81 | 188,72 | - 228,61 | 33,61 |
| $H_2O$(ж) | - 285,83 | 69,95 | - 237,23 | 75,30 |
| $CH_4$(г) | - 74,85 | 186,27 | - 50,85 | 35,71 |
| $C_2H_4$(г) | 52,30 | 219,45 | 68,14 | 43,56 |
| $C_2H_6$(г) | - 84,67 | 229,49 | - 32,93 | 52,64 |
| $C_6H_6$(г) | 82,93 | 269,20 | 129,68 | 81,67 |
| $C_6H_6$(ж) | 49,03 | 173,26 | 124,38 | 135,14 |
| $CH_4O$(г) | - 201,00 | 239,76 | - 162,38 | 44,13 |
| $C_6H_5NH_2$(ж) | 82,40 | — | 153,22 | — |
| HCl(г) | - 92,31 | 186,79 | - 95,30 | 29,14 |

**Таблица 2. Теплоты сгорания некоторых соединений в стандартных условиях**

| Вещество | $\Delta H^{o}_{298}$, кДж/моль | Вещество | $\Delta H^{o}_{298}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Метан | -890,31 | Мочевина | -634,30 |
| Ацетилен | -1299,63 | Анилин | -3396,20 |
| Бензол | -3267,70 | Глюкоза | -2815,8 |
| Нафталин | -5156,78 | Этиловый спирт (ж) | -1366,91 |

**Таблица 3. Стандартные энергии Гиббса некоторых элементов и соединений**

| Вещество | $\Delta G^{0}_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль | Вещество | $\Delta G^{0}_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль |
|---|---|---|---|
| Fe | 0 | MgO (к) | -568,94 |
| $H_2$ | 0 | $Mg(OH)_2$(к) | -833,662 |
| C | 0 | $H_2O$ (ж) | -237,245 |
| $Cl_2$ | 0 | $CaC_2$ (ж) | -64,098 |
| $O_2$ | 0 | $CaCO_3$ (к) | -1128,76 |
| HCl | -95,3115 | $Fe_3O_4$ (к) | -1014,6 |
| $CO_2$ | -394,379 | $H_2O$ (г) | -228,605 |
| CO | -137,14 | $CH_3COOH$(ж) | -392,741 |
| $MgCO_3$ (к) | -1029,34 | $C_2H_2$ | -209,350 |

**Таблица 4. Средние энергии связей**

| Связь | ΔH, кДж/моль | Связь | ΔH, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| C - H | 358,15 | C - C | 262,76 |
| C = C | 423,42 | C - O | 313,80 |
| O - H | 460,24 | H - H | 429,20 |

**Таблица 5. ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОСТОЯННЫХ ВЕЛИЧИН**

| Величина | Обозначение | Значение |
|---|---|---|
| Постоянная Авогадро | $N_A$ | $6{,}022 \cdot 10^{23}$моль$^{-1}$ |
| Универсальная газовая постоянная | R | 8,31 Дж/моль·К или $8{,}31 \cdot 10^{-3}$кДж/моль·К |
| Молярный объем идеального газа | $V_0 = RT_0/P_0$ | 22,4 л/моль |

## ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

| Номера вопросов и задач / № варианта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 1 | 36 | 54 | 88 | 123 | 148 | 190 | 223 |
| **2** | 2 | 37 | 55 | 89 | 124 | 149 | 191 | 224 |
| **3** | 3 | 38 | 56 | 90 | 125 | 150 | 192 | 225 |
| **4** | 4 | 39 | 57 | 91 | 126 | 151 | 193 | 226 |
| **5** | 5 | 40 | 58 | 92 | 127 | 152 | 194 | 227 |
| **6** | 6 | 41 | 59 | 93 | 128 | 153 | 195 | 228 |
| **7** | 7 | 42 | 60 | 94 | 129 | 154 | 196 | 229 |
| **8** | 8 | 43 | 61 | 95 | 130 | 155 | 197 | 230 |
| **9** | 9 | 44 | 62 | 96 | 131 | 156 | 198 | 231 |
| **10** | 10 | 45 | 63 | 97 | 132 | 157 | 199 | 232 |
| **11** | 11 | 46 | 64 | 98 | 133 | 158 | 200 | 233 |
| **12** | 12 | 47 | 65 | 99 | 134 | 159 | 201 | 234 |
| **13** | 13 | 48 | 66 | 100 | 135 | 160 | 202 | 235 |
| **14** | 14 | 49 | 67 | 101 | 136 | 161 | 203 | 236 |
| **15** | 15 | 50 | 68 | 102 | 137 | 162 | 204 | 237 |
| **16** | 16 | 51 | 69 | 103 | 138 | 163 | 205 | 238 |
| **17** | 17 | 52 | 70 | 104 | 139 | 164 | 206 | 239 |
| **18** | 18 | 53 | 71 | 105 | 140 | 165 | 207 | 240 |
| **19** | 19 | 36 | 72 | 106 | 141 | 166 | 208 | 241 |
| **20** | 20 | 37 | 73 | 107 | 142 | 167 | 209 | 242 |
| **21** | 21 | 38 | 74 | 108 | 143 | 168 | 210 | 243 |
| **22** | 22 | 39 | 75 | 109 | 144 | 169 | 211 | 244 |
| **23** | 23 | 40 | 76 | 110 | 145 | 170 | 212 | 245 |
| **24** | 24 | 41 | 77 | 111 | 146 | 171 | 213 | 246 |
| **25** | 25 | 42 | 78 | 112 | 147 | 172 | 214 | 247 |
| **26** | 26 | 43 | 79 | 113 | 88 | 173 | 215 | 248 |
| **27** | 27 | 44 | 80 | 114 | 89 | 174 | 216 | 249 |
| **28** | 28 | 45 | 81 | 115 | 90 | 175 | 217 | 250 |
| **29** | 29 | 46 | 82 | 116 | 91 | 176 | 218 | 251 |
| **30** | 30 | 47 | 83 | 117 | 92 | 177 | 219 | 252 |
| **31** | 31 | 48 | 84 | 118 | 93 | 178 | 220 | 253 |
| **32** | 32 | 49 | 85 | 119 | 94 | 179 | 221 | 254 |
| **33** | 33 | 50 | 86 | 120 | 95 | 180 | 222 | 255 |
| **34** | 34 | 51 | 87 | 121 | 96 | 181 | 190 | 256 |
| **35** | 35 | 52 | 54 | 122 | 97 | 182 | 191 | 257 |