

## Раздел 4. Математический аппарат термодинамики. Характеристические функции

**4-1.** Получите выражение для разностей теплоёмкостей  $C_p - C_V$  для любой системы и, в частном случае, для идеального газа.

**4-2.** Для некоторого идеального газа известны значения удельных теплоёмкостей  $C_p$  и  $C_V$ . Как по этим данным рассчитать его молярную массу?

**4-3.** Покажите, что в случае газа Ван-дер-Ваальса разность  $C_p$  и  $C_V$  не равна газовой постоянной.

**4-4.** Покажите, что для 1 моль идеального газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p(V - b) = RT$ ,  $C_p - C_V = R$ .

**4-5\*.** Покажите, что  $C_p - C_V = p_0^2 V_0 T \gamma^2 \beta$ , где  $V_0$  и  $p_0$  – объём и давление вещества при постоянной температуре,  $\gamma = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  – температурный коэффициент давления,  $\beta$  – изотермическая сжимаемость.

**4-6\*.** Покажите, что  $C_p - C_V = \frac{\alpha^2 V_0 T}{\beta}$ , где  $V_0$  – объём вещества при постоянной температуре,  $\alpha$  – коэффициент объёмного расширения,  $\beta$  – изотермическая сжимаемость.

**4-7.** Выразите производные  $\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_p$  и  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H$  через измеряемые величины.

**4-8.** Выразите производные  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$  и  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$  через измеряемые величины.

**4-9.** Исходя из определения энтальпии и обобщённого уравнения первого и второго законов термодинамики, выведите уравнение для дифференциала  $dH$ . Запишите соответствующее уравнение Максвелла.

**4-10.** Напишите выражение для бесконечно малого изменения температуры как функции энергии Гельмгольца и объёма. Найдите частные производные температуры по этим переменным и запишите соответствующее уравнение Максвелла.

**4-11.** Исходя из первого и второго законов термодинамики, выведите формулу для зависимости энтропии вещества от объёма при постоянной температуре. Примените полученную формулу для идеального газа.

**4-12.** Используя первый и второй законы термодинамики, выведите формулу для зависимости энтропии вещества от давления при постоянной температуре. Примените полученную формулу для идеального газа.

**4-13.** Исходя из первого и второго законов термодинамики, выведите формулу для зависимости энтальпии от давления при постоянной температуре. Примените полученную формулу для абсолютно твёрдого кристалла.

**4-14.** Используя первый и второй законы термодинамики, выведите формулу для зависимости энергии Гиббса от давления при постоянной температуре. Примените полученную формулу для абсолютно твёрдого кристалла.

**4-15.** Используя соотношение Максвелла, покажите, как изменится внутренняя энергия газа при увеличении объёма системы в три раза в изотермических условиях, если газ: а) идеальный, б) подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

**4-16.** Используя соотношение Максвелла, покажите, как изменятся энтропия и энергия Гельмгольца газа при уменьшении объёма системы в два раза в изотермических условиях, если газ: а) идеальный, б) подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

**4-17.** Для одного моля некоторого газа известны значения частных производных внутренней энергии и энтропии по объёму при постоянной температуре:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}$ . Используя соотношение Максвелла, установите уравнение состояния этого газа. Как изменится энтропия этого газа при его изотермическом сжатии от объёма  $V$  до объёма  $0.1V$ ?

**4-18.** Для одного моля некоторого газа известны значения частных производных внутренней энергии и энтропии по объёму при постоянной температуре:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b}$ , где  $b$  – индивидуальная постоянная газа. Используя соотношение Максвелла, установите уравнение состояния этого газа. Как изменится энтропия этого газа при его изотермическом расширении от объёма  $V$  до объёма  $10V$ ?

**4-19.** Для одного моля некоторого газа известны значения частных производных внутренней энергии и энтропии по объёму при постоянной температуре:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b}$ , где  $a$  и  $b$  – индивидуальные постоянные газа. Используя соотношение Максвелла, установите уравнение состояния этого газа. Как изменится внутренняя энергия и энтропия этого газа при его изотермическом сжатии от объёма  $V$  до объёма  $0.5V$ ?

**4-20.** Для одного моля некоторого газа известны значения частных производных внутренней энергии и энтропии по объёму при постоянной температуре:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V}$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b}$ , где  $a$  и  $b$  – индивидуальные постоянные газа. Используя соотношение Максвелла, установите уравнение состояния этого газа. Как изменится внутренняя энергия и энтропия этого газа при его изотермическом расширении от объёма  $V$  до объёма  $2V$ ?

**4-21.** В случае реального газа внутренняя энергия является функцией объёма и температуры. Запишите полный дифференциал  $dU$ . Выразите соответствующие частные производные через экспериментально измеряемые величины.

**4-22.** В случае реального газа энтальпия является функцией давления и температуры. Запишите полный дифференциал  $dH$ . Выразите соответствующие частные производные через экспериментально измеряемые величины.

**4-23.** Неидеальный газ подчиняется уравнению состояния  $p(V - nb) = nRT$ . Зависит ли внутренняя энергия этого газа от объёма, а энтальпия от давления?

**4-24.** Газ, занимающий объём  $V$ , расширяется в пустоту до объёма  $2V$  в термически изолированном сосуде (адиабатический процесс). Как изменится внутренняя энергия газа и его температура, если газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса?

**4-25.** Докажите, что в случае идеального газа теплоёмкости  $C_p$  и  $C_v$  не зависят как от объёма, так и от давления.

**4-26.** Для одного моля газа, подчиняющегося уравнению состояния  $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные, покажите, что теплоёмкость  $C_v$  газа зависит от объёма системы.

**4-27.** С помощью соотношения Максвелла покажите, что при  $T = \text{const}$  зависимость изохорной теплоёмкости от объёма выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

**4-28.** С помощью соотношения Максвелла покажите, что при  $T = \text{const}$  зависимость изобарной теплоёмкости от давления выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

**4-29.** Покажите, что  $C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$ .

**4-30.** Покажите, что  $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{T}{C_v}$ .

**4-31.** Покажите, что  $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{C_p}$ .

**4-32.** Покажите, что если  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , то и  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ .

**4-33.** Покажите, что  $U = G + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ .

**4-34.** Покажите, что  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p = T - p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ .

4-35. Покажите, что для 1 моль газа Ван-дер-Ваальса  $\frac{RT}{C_V(V-b)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ .

4-36. Покажите, что для 1 моль газа Ван-дер-Ваальса  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \frac{C_V(V-b)}{R}$ .

4-37. Выразите производные  $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G$  через объём и энтропию.

4-38. Покажите, что для идеального газа  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = V$ .

4-39. В системе при постоянной температуре из данных эксперимента определены зависимости энергии Гельмгольца от объёма  $F = f(V)$  и давления от объёма  $p = g(V)$ . Как из этих данных определить  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$ ?

4-40. Какую из функций ( $F$ ,  $G$ ,  $U$  или  $S$ ) следует использовать в приведённом ниже уравнении вместо « $Y$ »:  $H = Y - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T$ ?

4-41\*. 10 г свинца при 25°C имеют объём  $V$ . Изотермическая сжимаемость  $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  практически равна нулю, а термический коэффициент объёмного расширения  $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  равен  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Оцените  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  процесса сжатия свинца при 25°C от 1 до 2 атм.

4-42\*. Покажите, что  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\alpha V_0 + \frac{C_p \beta}{T\alpha}$ , где  $V_0$  – объём тела при постоянной температуре,  $\alpha$  – коэффициент объёмного расширения,  $\beta$  – изотермическая сжимаемость.

4-43. На примере любой характеристической функции опишите её свойства.

4-44. Покажите, что энергия Гиббса является характеристической функцией, если она задана в виде функции естественных переменных.

4-45. Покажите, что энергия Гельмгольца является характеристической функцией, если она задана в виде функции естественных переменных.

4-46. Температурная зависимость энергии Гиббса 1 моль некоторого вещества при  $p = 1$  атм описывается уравнением  $G = aT - bT \ln T - mT^2 + c$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $m$  и  $c$  – постоянные. Запишите выражение, при помощи которого можно рассчитать изменение энтропии вещества при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  при 1 атм.

**4-47.** Энергия Гиббса 1 моль некоторого газа описывается зависимостью  $G = U_0 + C_p T(1 - \ln T) - TS_0 + RT \ln p$ , где  $U_0$ ,  $S_0$ ,  $C_p$  – постоянные. Найдите уравнение состояния этого газа. Рассчитайте изменение энтропии двух молей этого газа в изотермических условиях при увеличении давления в 2 раза.

**4-48.** Энергия Гельмгольца 1 моль некоторого газа описывается уравнением  $F = U_0 + C_V T(1 - \ln T) - TS_0 - \frac{a}{TV} - RT \ln(V - b)$ , где  $U_0$ ,  $S_0$ ,  $C_V$ ,  $a$ ,  $b$  – постоянные. Найдите уравнение состояния этого газа. Рассчитайте изменение энтропии 2 моль этого газа в изотермических условиях при увеличении объёма в 2 раза.

**4-49.** Энергия Гельмгольца 1 моль некоторого газа описывается уравнением  $F = U_0 + C_V T(1 - \ln T) - TS_0 - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b)$ , где  $U_0$ ,  $S_0$ ,  $C_V$ ,  $a$ ,  $b$  – постоянные. Найдите уравнение состояния этого газа. Рассчитайте изменение внутренней энергии двух молей этого газа в изотермических условиях при увеличении объёма в 3 раза.

**4-50.** Энергия Гельмгольца 1 моль некоторого газа описывается уравнением  $F = U_0 + C_V T(1 - \ln T) - TS_0 - RT \ln V$ , где  $U_0$ ,  $S_0$ ,  $C_V$  – постоянные. Найдите уравнение состояния этого газа. Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии двух молей этого газа при увеличении температуры в 2 раза.

**4-51.** Выведите связь  $\Delta_r G_T^\circ$  с  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r \Phi_T'$ , используя определение приведённой энергии Гиббса  $\Phi_T' = -\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}$ .

**4-52.** Используя определение приведённой энергии Гиббса  $\Phi_T = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$ , покажите, что  $\Delta_r \Phi_T = \Delta_r S_T^\circ - \frac{\Delta_r H_T^\circ - \Delta_r H_0^\circ}{T}$ .

**4-53.** Покажите, что  $\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$ . Используя это уравнение, выведите уравнение изобары Вант-Гоффа.

**4-54.** Покажите, что  $\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta F}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$ . Используя это уравнение, выведите уравнение изохоры Вант-Гоффа.

**4-55.** Запишите одну из форм уравнения Гиббса–Гельмгольца, если система совершает электрическую работу.

## Раздел 5. Применение термодинамики к фазовым равновесиям

**5-1.** В закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Из скольких фаз состоит эта система, каков их состав? Изменится ли (если да, то как) число и состав фаз, если к воде добавить некоторое количество: а) спирта, б) ртути?

**5-2.** Может ли чистое вещество иметь четыре разных фазовых состояния? Если да, то могут ли все четыре фазы данного вещества находиться в равновесии при каких-либо условиях?

**5-3.** Чему равно число степеней свободы в однокомпонентной системе, если число фаз, находящихся в равновесии, равно 1, 2, 3?

**5-4.** Запишите условия фазового равновесия в системе лёд – жидкая вода.

**5-5.** Сформулируйте критерии самопроизвольности процесса при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ . Запишите условия фазового равновесия для обоих случаев.

**5-6.** Почему в скороварке (кастрюля с герметически закрываемой крышкой, в которой при нагревании возникает повышенное давление) время приготовления пищи сокращается?

**5-7.** Почему температура тройной точки воды, а не температура плавления льда взята в качестве реперной точки в абсолютной термодинамической шкале и в МТШ-90?

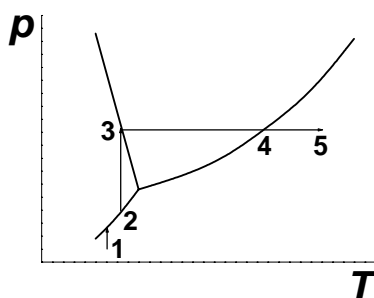
**5-8.** Что называется нормальной точкой кипения вещества?

**5-9.** Изобразите диаграмму состояния воды. Как соотносятся для этого вещества величины удельных энтропий и удельных объёмов всех его фаз вблизи тройной точки?

**5-10.** Какому состоянию воды на её диаграмме состояния отвечает кривая испарения, продлённая в область температур ниже тройной точки? Соответствует ли какому-либо реальному состоянию воды участок кривой сублимации выше тройной точки?

**5-11.** На фазовой диаграмме воды отобразите зависимость давления пара над переохлаждённой жидкостью. Какая из величин – давление пара над льдом или же над переохлаждённой жидкостью – больше при данной температуре?

**5-12.** На рисунке изображён фрагмент диаграммы состояния воды. Объясните с её помощью, какие изменения будет претерпевать система при движении фигуративной точки из положения 1 в положение 5.



**5-13.** Изобразите диаграмму состояния углекислого газа. Как соотносятся для этого вещества величины удельных энтропий и удельных объёмов всех его фаз вблизи тройной точки?

**5-14.** Изобразите диаграмму состояния углекислого газа. Покажите, как меняется число фаз, находящихся в равновесии, и число степеней свободы при изменении температуры одного моля  $\text{CO}_2$  от  $-100^\circ\text{C}$  до  $25^\circ\text{C}$  при давлении 1 атм. Изменится ли ответ, если рассматривать систему из двух молей  $\text{CO}_2$ ?

**5-15.** Почему лёд в тёплом помещении плавится, а твёрдый  $\text{CO}_2$  («сухой лёд») сублимируется, минуя жидкое состояние?

**5-16.** Покажите, что на диаграмме состояния «давление – температура» однокомпонентной системы линия равновесия жидкость – пар всегда имеет положительный наклон.

**5-17.** Объясните, почему вблизи тройной точки на фазовой диаграмме состояния воды кривая плавления имеет отрицательный наклон, а на фазовой диаграмме  $\text{CO}_2$  – положительный.

**5-18.** Используя уравнение Клапейрона–Клаузиуса, покажите, что вблизи тройной точки однокомпонентной системы кривая температурной зависимости давления насыщенного пара над твёрдым веществом имеет бóльший наклон, чем аналогичная кривая для жидкости.

**5-19.** Можно ли использовать уравнение Кирхгофа для расчёта энтальпии испарения вещества при другой температуре, если известна  $\Delta H$  при температуре  $T_1$ ? Ответ объясните.

**5-20.** Можно ли использовать уравнение Кирхгофа для расчёта энтальпии плавления вещества при другой температуре, если известна  $\Delta H$  при температуре  $T_1$ ? Ответ объясните.

**5-21.** Изобразите зависимость энтальпии испарения бензола от температуры в области от 300 К до критической температуры, равной 562.7 К.

**5-22.** Изобразите зависимости химического потенциала и мольного объёма воды от температуры вблизи температуры плавления при 1 атм.

**5-23.** Изобразите зависимости химического потенциала и мольной энтропии воды от температуры вблизи нормальной температуры кипения.

**5-24.** Изобразите зависимости химического потенциала и мольного объёма  $\text{CO}_2$  от температуры вблизи температуры плавления при 1 атм.

**5-25.** Изобразите схематически на одном графике температурные зависимости теплоёмкостей твёрдой, жидкой и газообразной фаз некоторого вещества. Какие ещё свойства вещества испытывают скачкообразное изменение при фазовых переходах первого рода?

**5-26.** Как меняется температура плавления льда и температура кипения воды с уменьшением давления? Выберите правильный вариант из предложенных:  $|\Delta T_{\text{пл}}| > |\Delta T_{\text{кип}}|$ ,  $|\Delta T_{\text{пл}}| = |\Delta T_{\text{кип}}|$  или  $|\Delta T_{\text{пл}}| < |\Delta T_{\text{кип}}|$ , где  $\Delta T_{\text{пл}}$  и  $\Delta T_{\text{кип}}$  –

изменение температуры плавления и температуры кипения соответственно при одном и том же изменении давления.

**5-27.** Получите уравнение для зависимости температуры плавления чистого вещества в зависимости от давления. Какие свойства вещества будут определять, увеличится или уменьшится температура плавления при увеличении давления?

**5-28.** Как рассчитать, при каком давлении температура плавления льда понизится от 0 до  $-1^{\circ}\text{C}$ ? Нужны ли для этого дополнительные справочные данные?

**5-29.** В температурном интервале  $98-99^{\circ}\text{C}$  при давлении, равном 1 атм, кипят *n*-гептан и пропанол-1. Для какого из этих веществ можно, не используя дополнительных данных, оценить давление насыщенных паров при комнатной температуре?

**5-30.** В температурном интервале  $99-100^{\circ}\text{C}$  при давлении, равном 1 атм, кипят вода и 2,2,4-триметилпентан. Для какого из этих веществ можно, не используя дополнительных данных, оценить давление насыщенных паров при комнатной температуре? Для какого из этих веществ давление паров при комнатной температуре будет выше?

**5-31.** Зависит ли давление пара над жидкостью, энтальпия и энтропия испарения от числа молей вещества?

**5-32.** Можно ли использовать уравнение Клапейрона–Клаузиуса в форме  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  для расчёта энтальпии плавления биологически активного вещества?

**5-33.** Можно ли использовать уравнение Клапейрона–Клаузиуса в форме  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  для расчёта энтальпии перехода между двумя кристаллическими модификациями биологически активного вещества?

**5-34.** Известны стандартные энтальпии образования и энтропии двух кристаллических модификаций вещества  $A'$  и  $A''$  при температуре  $T$ . Предложите способ оценки давления, при котором эти модификации вещества будут сосуществовать при данной температуре. Плотности обеих модификаций равны соответственно  $\rho'$  и  $\rho''$ .

**5-35.** Плотность алмаза больше плотности графита. Как нужно изменить давление в процессе получения алмаза из графита? Ответ обоснуйте.

**5-36.** Как из справочных данных определить, при каком давлении пары иода будут находиться в равновесии с кристаллическим иодом при  $25^{\circ}\text{C}$ ? Что произойдёт, если при этой температуре увеличить (уменьшить) внешнее давление?

**5-37.** Как из справочных данных определить, при каком давлении пары ртути будут находиться в равновесии с жидкой ртутью при  $25^{\circ}\text{C}$ ? Что произойдёт, если при этой температуре увеличить (уменьшить) внешнее давление?



**5-38.** Как из справочных данных рассчитать давление насыщенного пара сульфурилхлорида  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$ ? Что произойдёт, если при этом давлении увеличить (уменьшить) температуру?

**5-39.** Как из справочных данных рассчитать давление насыщенного пара дисульфида углерода  $\text{CS}_2$  при  $25^\circ\text{C}$ ? Что произойдёт, если при этом давлении увеличить (уменьшить) температуру?

**5-40.** Известно, что кубическая модификация некоторого вещества устойчива до  $54^\circ\text{C}$ , ромбическая – вплоть до температуры плавления  $130^\circ\text{C}$ , а нормальная температура кипения жидкости равна  $290^\circ\text{C}$ . Изобразите на одном графике температурные зависимости мольной энергии Гиббса всех фаз этого вещества, если  $S^\circ_{(\text{ромб})} > S^\circ_{(\text{мон})}$ .

**5-41.** Как из справочных данных определить, что устойчивее при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм – ромбическая или моноклинная модификация серы? При какой температуре при стандартном давлении ромбическая и моноклинная сера будут находиться в равновесии?

**5-42.** Как из справочных данных определить, что устойчивее при  $25^\circ\text{C}$  и 1 атм – белая или красная модификация фосфора? При каком давлении при этой температуре белый и красный фосфор будут находиться в равновесии?

**5-43.** Энтальпия плавления и плотности жидкой и твёрдой ртути при температуре 234.30 К и 1 атм равны соответственно  $2.820 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ ,  $13.690 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  и  $14.193 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Найдите давление, при котором температура плавления ртути станет равной 235.33 К.

**5-44.** Получено вещество, которое кипит при  $25^\circ\text{C}$ , если давление равно 9 мм рт. ст. Как найти нормальную точку кипения? Нужны ли для этого дополнительные справочные данные?

**5-45.** Определите, при какой температуре будет кипеть хлорбензол при давлении 2 мм рт. ст., если его нормальная температура кипения (н. т. к.) равна 405.4 К, а при 4 мм рт. ст. он кипит при 383.2 К.

**5-46.** Давление пара метилового спирта при 293 К равно 94 мм рт. ст., а при 313 К – 259.4 мм рт. ст. Найдите энтальпию испарения метанола и давление пара спирта при 333 К.

**5-47.** Зависимость давления (в атм) насыщенного пара ацетона от температуры (в К) выражается уравнением:  $\lg p = 5.16 - 1.7 \cdot 10^3 T^{-1}$ . Определите температуру кипения,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  испарения 0.25 моль ацетона в нормальной точке кипения. Пары ацетона считайте идеальным газом.

**5-48.** Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  при обратимом испарении 1 моль ацетона при давлении 225.5 мм рт. ст., если температурная зависимость давления насыщенного пара ацетона описывается следующим уравнением:

$\lg p = 7.19 - \frac{1233.4}{T - 43}$ , где  $p$  выражено в мм рт. ст.,  $T$  – в К. Рассчитайте

$S_{298}^{\circ}$  газообразного ацетона, если  $S_{298}^{\circ}$  жидкого ацетона составляет  $200.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

**5-49.** Зависимость давления пара (в мм рт. ст.) от температуры (в К) для 1,4-диоксана выражается уравнением:  $\lg p = 7.8642 - \frac{1866.7}{T}$ . Определите нормальную точку кипения,  $\Delta U^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta F^{\circ}$  и  $\Delta G^{\circ}$  испарения 1,4-диоксана при этой температуре (мольным объёмом жидкости можно пренебречь, пары диоксана считайте идеальным газом).

**5-50.** Можно ли, имея зависимость давления пара над жидким веществом X от температуры в форме  $\lg p = a - \frac{b}{T}$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные, определить, будет ли плавиться или возгоняться твёрдое вещество X при нагревании при каком-либо фиксированном давлении?

**5-51.** Зависимость давления насыщенного пара (в Па) фреона  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  от температуры выражается уравнением:  $\lg p = 34.5 - \frac{2406.1}{T} - 9.261 \lg T + 0.0037T$  ( $T$  в К). Найдите энтальпию испарения 1 моль фреона при 298 К.

**5-52.** Зависимость давления (в Па) насыщенного пара перфторорганического соединения, использующегося в качестве компонента искусственной крови, от температуры (в К) имеет вид:  $\lg p = a - \frac{b}{T} - c \lg T$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные. Найдите зависимость энтальпии и энтропии испарения этого соединения от температуры.

**5-53.** Найдите мольную энтальпию и энтропию сублимации белого фосфора при 298 К, если давление пара (в мм рт. ст.) над твёрдым веществом выражено в виде:  $\lg p = 9.6511 - \frac{3296.9}{T}$  ( $T$  в К).

**5-54.** Зависимость давления пара над жидким веществом от температуры описывается следующим уравнением:  $\lg p = a - \frac{b}{T}$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные. Как рассчитать  $\Delta U$  и  $\Delta G$  в случае испарения двух молей вещества? Какие допущения Вы использовали?

**5-55.** Стандартная энтальпия образования твёрдого 1-аминоадамантиана  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NH}_2$ , который является основой противовирусного препарата «Мидантан», равна  $\Delta_f H^{\circ}$  при 298 К. Зависимость давления (в атм) насыщенного пара над твёрдым соединением от температуры (в К) может быть выражена уравнением:  $\lg p = a - \frac{b}{T} - c \lg T$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные. Как рассчитать  $\Delta_f H^{\circ}$  и  $\Delta_f U^{\circ}$  при 298 К для газообразного 1-аминоадамантиана?

**5-56.** Экспериментально определены: а) зависимость давления насыщенного пара жидкого вещества А (в Па) от температуры (в К) в виде:  $\ln p = a + \frac{b}{T} + c \ln T$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные; б) энтальпия образования газофазной молекулы А (в кДж·моль<sup>-1</sup>). Предложите способ расчёта энтальпии образования жидкого вещества А из данных этих двух экспериментов.

**5-57.** Энтальпия испарения воды при 373 К и давлении 1 атм равна 9710 кал·моль<sup>-1</sup>, а теплоёмкости жидкой воды и пара равны 18.0 и 8.4 кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно. Как оценить энтальпию испарения воды при 383 К ( $p_2 > 1$  атм)?

**5-58.** Зависимость давления (в атм) насыщенного пара (идеальный газ) над некоторой жидкостью от температуры (в К) выражается уравнением:  $\ln p = a - \frac{b}{T} - c \ln T + dT$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – положительные постоянные. Известна стандартная мольная энтропия жидкости  $S_{T_x}^{\circ}(\text{ж})$  при температуре  $T_x < T_{\text{н.т.к.}}$ . Как, используя эти данные, рассчитать стандартную мольную энтропию пара при температуре  $T_x$ ?

**5-59.** Зависимость давления (в атм) насыщенного пара (идеальный газ) над некоторой жидкостью от температуры (в К) выражается уравнением:  $\ln p = a - \frac{b}{T} - c \ln T + dT$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – положительные постоянные. Как, используя эти данные, рассчитать изменение стандартного значения энергии Гиббса  $\Delta_{\text{в}} G_{T_x}^{\circ}$  при испарении одного моля жидкости при температуре  $T_x < T_{\text{н.т.к.}}$ ? Почему в этом случае  $\Delta_{\text{в}} G_{T_x}^{\circ} \neq 0$ , тогда как в случае испарения жидкости при нормальной температуре кипения  $\Delta_{\text{в}} G_{T_{\text{н.т.к.}}}^{\circ} = 0$ ?

**5-60.** Известно, что давление пара (в мм рт. ст.) некоторого вещества от температуры (в К) описывается следующими уравнениями:  $\ln p = 6 - \frac{1000}{T}$  для жидкого вещества и  $\ln p = 8 - \frac{1400}{T}$  для твёрдого вещества. Определите на основании этих данных, будет ли данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях.

**5-61.** Известно, что давление пара (в мм рт. ст.) некоторого вещества от температуры (в К) описывается следующими уравнениями:  $\ln p = 5 - \frac{1200}{T}$  для жидкого вещества,  $\ln p = 6 - \frac{1500}{T}$  для твёрдого вещества. Определите на основании этих данных, будет ли данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях.

**5-62.** Зависимость давления насыщенных паров (в Па) серебра от температуры (в К) выражается уравнениями:  $\lg p = 13.892 - \frac{14020}{T}$  для твёрдого серебра и  $\lg p = 13.347 - \frac{13340}{T}$  для жидкого серебра. Определите координаты тройной точки серебра и величины  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S$  и  $\Delta_m G$  вблизи тройной точки.

**5-63.** При различных температурах были измерены давления насыщенных паров над жидким и твёрдым веществом А:

	Твёрдое вещество А		Жидкое вещество А	
	Т, К	Т, К	Т, К	Т, К
Т, К	283.0	294.	303.9	314.6
р, мм рт. ст.	0.116	0.321	0.764	1.493

Рассчитайте  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_m S$  и  $\Delta_m G$  вблизи тройной точки, где  $T = 308$  К.

**5-64.** Зависимость давления пара (в Па) от температуры (в К) над твёрдым веществом может быть выражена в виде  $\ln p = a - \frac{b}{T}$ , а над жидким веществом как  $\ln p = a^* - \frac{b^*}{T}$ , где  $a$ ,  $a^*$ ,  $b$ ,  $b^*$  – постоянные. Найдите  $\Delta H$  затвердевания вещества в тройной точке.

**5-65.** Зависимость давления пара (в Па) от температуры (в К) над твёрдым веществом может быть выражена в виде  $\lg p = a - \frac{b}{T}$ , а над жидким веществом в виде  $\lg p = a^* - \frac{b^*}{T}$ , где  $a$ ,  $a^*$ ,  $b$ ,  $b^*$  – постоянные. Найдите  $\Delta S$  плавления вещества в тройной точке.

## Раздел 6. Химические равновесия

**6-1.** Перечислите известные Вам способы расчёта константы равновесия  $K_p$ .

**6-2.** Для некоторой реакции при температуре  $T$  и давлении  $p$   $\Delta_r G^0 > 0$ , а  $\Delta_r G < 0$ . Какие выводы можно сделать о направлении реакции и о состоянии равновесия?

**6-3.** Каким образом катализатор влияет на положение химического равновесия?

**6-4.** Каким соотношением надо воспользоваться, чтобы определить, пойдёт ли образование продуктов реакции при данных исходных концентрациях участников реакции? Какие справочные данные необходимы для этого?

**6-5.** В каком случае при постоянных давлении и температуре по изменению энтальпии можно судить о направлении химической реакции?

**6-6.** Как рассчитать константу равновесия реакции при некоторой температуре по табличным значениям стандартных термодинамических величин и известным температурным зависимостям теплоёмкостей веществ – участников реакции?

**6-7.** Перечислите факторы, которые влияют на численное значение константы равновесия  $K_p$ .

**6-8.** Зависит ли константа равновесия  $K_p$  от концентрации реагирующих веществ? Аргументируйте свой ответ.

**6-9.** Приведите примеры химических реакций с участием газообразных веществ, в которых при постоянной температуре выход продукта с увеличением общего давления: а) увеличивается; б) уменьшается; в) не зависит от общего давления. Ответ объясните.

**6-10.** Приведите примеры химических реакций с участием газообразных веществ, в которых при постоянной температуре выход продукта с уменьшением общего давления: а) увеличивается; б) уменьшается; в) не зависит от общего давления. Ответ объясните.

**6-11.** При смешении  $n_A$  моль кристаллов А и  $n_B$  моль газа В при равновесии образуется  $n_C$  моль газа С по реакции  $A + 2B \rightarrow 3C$  при общем давлении  $p$ . Предложите способ расчёта стандартной энергии Гиббса данной химической реакции. Какие дополнительные эксперименты необходимы для определения стандартной энтропии этой реакции?

**6-12.** При смешении  $n_A$  моль газа А и  $n_B$  моль газа В при равновесии образуется  $n_C$  моль газа С по реакции  $2A + 3B \rightarrow 5C$  при общем давлении  $p$ . Предложите способ расчёта стандартной энергии Гиббса данной химической реакции. Какие дополнительные эксперименты необходимы для определения стандартной энтропии этой реакции?

**6-13.** В системе протекают две параллельные реакции: вещество А превращается в продукты В и С в газовой фазе, константы равновесия обеих реакций равны соответственно  $K_{p1}$  и  $K_{p2}$ . Найдите состав равновесной смеси, если вначале в системе был только 1 моль вещества А.

**6-14.** Давление пара над расплавом соединения АВ при температуре  $T$  равно  $p$ . Как определить активность АВ в этом расплаве, если известны стандартные энтальпии образования этого соединения в жидком и твёрдом состоянии при 0 К и стандартные приведённые энергии Гиббса жидкого и твёрдого АВ при температуре  $T$ ?

**6-15.** Константа равновесия газофазной реакции  $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$  при температуре 800 К равна 14.77. Вычислите выход продукта при давлении 3 атм, если исходная смесь содержит: а) 28% пропилена и 72% водорода; б) 18% пропилена, 72% водорода и 10% аргона.

**6-16.** Определите  $K_p$  газофазной реакции окисления аммиака при температуре 1000 К, протекающей по уравнению  $NH_3 + 3/4O_2 \rightarrow 1/2N_2 + 3/2H_2O$ , если константы равновесия реакций образования 1 моль  $NH_{3(г)}$  и  $H_2O_{(г)}$  из простых веществ при той же температуре равны  $K_{p1}$  и  $K_{p2}$  соответственно.

**6-17.** Определите  $K_p$  газофазной реакции  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$  при температуре  $T$ , если константы равновесия газофазных реакций сгорания 1 моль  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $CO$  равны при той же температуре  $K_{p1}$ ,  $K_{p2}$  и  $K_{p3}$  соответственно.

**6-18.** Как рассчитать мольную долю  $PCl_5$  в равновесной смеси при температуре  $T$  и общем давлении 2 атм, если 2 моль  $PCl_{3(г)}$  смешаны с 1 моль  $Cl_{2(г)}$ , а константа равновесия реакции  $PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow PCl_{5(г)}$  равна 1 при той же температуре? Рассчитайте  $\Delta_r G_T^0$ . Газы считайте идеальными.

**6-19.** Выведите соотношение между  $K_p$  и  $K_C$  для реакции  $A + B \rightarrow C$ , все участники которой – идеальные газы.

**6-20.** Определите  $K_p$  и  $K_C$  для реакции  $SO_2Cl_{2(г)} \rightarrow SO_{2(г)} + Cl_{2(г)}$  при 300 К и давлении 0.5 атм, если степень диссоциации  $SO_2Cl_2$  равна 23.4%.

**6-21.** При окислении чистого никеля по уравнению  $2Ni_{(тв)} + O_2 \rightarrow 2NiO_{(тв)}$  измерено равновесное давление кислорода  $p(O_2)$  при температуре 500 К. Затем при той же температуре измерено равновесное давление кислорода  $p(O_2, \text{сплав})$  над сплавом никеля и платины, где мольная доля никеля равна 0.1. Как с помощью полученных данных рассчитать коэффициент активности никеля в сплаве? Может ли отношение  $p(O_2) / p(O_2, \text{сплав})$  стать: а)  $> 1$ , б)  $< 1$ , в)  $= 1$ ?

**6-22.** Давление диссоциации оксида двухвалентного переходного металла при температуре  $T$  равно  $p_1$  Па. Будет ли окисляться этот металл в кислороде, взятом при давлении  $p_2 = 10p_1$ ?

**6-23.** В случае полного окисления глюкозы в соответствии с уравнением  $C_6H_{12}O_{6(тв)} + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O_{(ж)}$   $\Delta_r G_{298}^0 = -2862$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Как рассчитать энергию Гиббса этой реакции, если она протекает на воздухе (парциальные давления  $O_2$  и  $CO_2$  принять равными 0.2 и 0.0003 атм соответственно)?

**6-24.** В условии некоторой задачи приведено значение стандартной энергии Гиббса реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ , равное  $3.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Найдите ошибку или ошибки в условии задачи. Рассчитайте  $\Delta_r F^\circ$  для этой реакции.

**6-25.** Константа равновесия реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , которая протекает при 1089 К в газовой фазе, равна 1. Найдите состав равновесной смеси, получающейся из 2 моль CO и 3 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Газы считайте идеальными.

**6-26.** Найдите состав равновесной смеси, если при 718 К для газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$   $K_p = 45.7$ . Исходные вещества взяты в эквивалентных количествах.

**6-27.** Найдите состав равновесной смеси, если при 718 К для газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$   $K_p = 45.7$ . Исходные вещества взяты в отношении 3 : 2.

**6-28.** Константа равновесия реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$  при температуре  $T$  равна 50. Будет ли происходить образование  $\text{HI}_{(\text{г})}$  при температуре  $T$  и приведённых в таблице начальных концентрациях реагентов, если газы считать идеальными?

№	$C(\text{H}_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(\text{I}_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(\text{HI})$ , моль·л <sup>-1</sup>
1	0.5	0.25	5
2	1	2	10

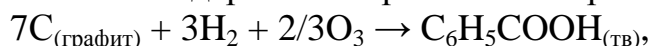
**6-29.** Константа равновесия реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$  при температуре  $T$  равна 50. Как рассчитать стандартную энергию Гиббса этой реакции? Будет ли происходить образование  $\text{HI}_{(\text{г})}$  при температуре  $T$  и приведённых в таблице начальных концентрациях реагентов, если газы считать идеальными?

№	$C(\text{H}_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(\text{I}_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(\text{HI})$ , моль·л <sup>-1</sup>
1	2	5	10
2	1	1	1

**6-30.** Для газофазной реакции  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$  при некоторой температуре  $T$  константа равновесия равна 100. Определите, будет ли в этой системе происходить образование газа АВ при следующих начальных концентрациях газов:

№	$C(\text{A}_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(\text{B}_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(\text{AB})$ , моль·л <sup>-1</sup>
1	1.5	0.5	2.0
2	1.0	1.0	10.0
3	0.5	1.0	10.0

**6-31.** Известно значение стандартной энергии Гиббса реакции



где  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  – бензойная кислота. Какие дополнительные данные необходимы для расчёта  $\Delta_f G^\circ$  и  $\Delta_f F^\circ$  бензойной кислоты?

**6-32.** Равновесное давление паров кислорода над оксидом серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  при некоторой температуре равно 207 мм рт. ст. Как рассчитать  $\Delta_f G^\circ$   $\text{Ag}_2\text{O}$  при этой температуре? Запишите уравнение, с помощью которого можно узнать, пойдёт ли образование оксида серебра на воздухе при той же температуре.

**6-33.** Как вычислить  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  и константу равновесия для реакции  $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$ , протекающей в газовой фазе при 500 К и давлениях каждого газа, равных 2 атм, из справочных данных? Запишите выражение для константы равновесия при выбранных Вами начальных количествах реагентов. Газы считайте идеальными.

**6-34.** Как изменятся  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  газофазной реакции  $2CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O$ , протекающей при температуре  $T$ , если парциальные давления всех участников реакции увеличить от 1 до 2 атм? Изменится ли при этом константа равновесия  $K_p$ ? Газы считайте идеальными.

**6-35.** Рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  при 30°C для газофазной реакции  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ , если при смешении 1.0 моль вещества  $A_2$  и 2.0 моль вещества  $B_2$  после установления равновесия в смеси было обнаружено 1.7 моль вещества  $AB$ .

**6-36.** При исследовании газофазной реакции  $A + 2B \rightarrow C + 2D$  обнаружили, что если смешать 2.0 моль вещества  $A$ , 2.0 моль вещества  $B$  и 1.0 моль вещества  $D$ , то в равновесной смеси при 125°C и общем давлении 1 бар будет находиться 0.8 моль вещества  $C$ . Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и  $\Delta_r G^\circ$ .

**6-37.** При исследовании газофазной реакции  $2A + 3B \rightarrow 2C + 2D$  обнаружили, что если смешать 1.0 моль вещества  $A$ , 2.0 моль вещества  $B$  и 1.0 моль вещества  $D$ , то в равновесной смеси при 250 К и общем давлении 1 бар будет находиться 0.7 моль вещества  $C$ . Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и  $\Delta_r G^\circ$ .

**6-38.** Напишите выражение для константы равновесия  $K_p$  реакции  $CrCl_{2(тв)} + H_{2(г)} \rightarrow Cr_{(тв)} + 2HCl_{(г)}$ , обозначив через  $x$  число молей прореагировавшего  $H_2$ , а через  $p$  общее равновесное давление. В начальный момент исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении, а продукты отсутствуют. Все газообразные соединения – идеальные газы.

**6-39.** Напишите выражение для константы равновесия  $K_p$  реакции  $(H_2N)_2CO_{(тв)} + H_2O_{(г)} \rightarrow 2NH_{3(г)} + CO_{2(г)}$ , обозначив через  $x$  число молей образовавшегося  $CO_2$ , а через  $p$  общее равновесное давление. В начальный момент исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении, а продукты отсутствуют. Все газообразные соединения – идеальные газы.

**6-40.** Напишите выражение для константы равновесия  $K_p$  реакции  $Fe_3O_{4(тв)} + H_{2(г)} \rightarrow 3FeO_{(тв)} + H_2O_{(г)}$ , обозначив через  $x$  число молей образовавшегося водяного пара, а через  $p$  общее равновесное давление. В начальный момент исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении, а продукты отсутствуют. Все газообразные соединения – идеальные газы. Как изменилась бы величина  $K_p$ , если бы  $Fe_3O_4$  и  $FeO$  образовали твёрдый идеальный раствор с мольной долей  $FeO$  0.9?

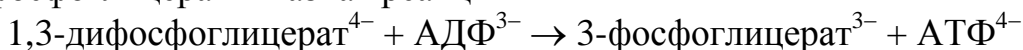
**6-41.** Выразите константу равновесия  $K_p$  реакции  $2A + B \rightarrow C$  между идеальными газами  $A$  и  $B$ , взятыми в стехиометрическом соотношении,



обозначив через  $x$  число молей образовавшегося соединения  $C_{(г)}$ , а через  $p$  – равновесное давление. Определите, как будет меняться выход продукта при увеличении общего давления в системе при постоянной температуре.

**6-42.** Выразите константу равновесия  $K_p$  реакции  $A + B \rightarrow 3C$  между идеальными газами  $A$  и  $B$ , взятыми в стехиометрическом соотношении, обозначив через  $x$  число молей образовавшегося соединения  $C_{(г)}$ , а через  $p$  – равновесное давление. Определите, как будет меняться выход продукта при увеличении общего давления в системе при постоянной температуре.

**6-43.** Отношение концентраций АТФ и АДФ для активно дышащей дрожжевой клетки равно приблизительно 10. Определите, при каком соотношении концентраций 3-фосфоглицерата и 1,3-дифосфоглицерата в клетке фосфоглицераткиназная реакция



будет смещена в сторону синтеза 1,3-дифосфоглицерата, если при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 7$   $\Delta_r G^{\circ'} = -4.75$  ккал·моль<sup>-1</sup>.

**6-44.** Стандартная энергия Гиббса реакции синтеза АТФ



при  $25^\circ\text{C}$  и физиологическом значении  $\text{pH} = 7$  составляет  $30.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Какая максимальная полезная работа может быть получена при гидролизе 18 моль АТФ<sup>4-</sup> до АДФ<sup>3-</sup>? Достаточно ли данного количества работы для обеспечения синтеза 1 моль глюкозы в соответствии с уравнением:



если стандартная энергия Гиббса этой реакции при  $\text{pH} = 7$  и  $25^\circ\text{C}$  равна  $226$  кДж·моль<sup>-1</sup>? Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции при концентрации ионов водорода, равной  $1$  моль·л<sup>-1</sup>, а также константу равновесия.

**6-45.** Стандартная энергия Гиббса и энтальпия реакции гидролиза АТФ:



при  $25^\circ\text{C}$  равны  $5.4$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $-19.7$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Рассчитайте: а) константу равновесия этой реакции при  $37^\circ\text{C}$ ; б) энергию Гиббса реакции при  $37^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии,  $\Delta_r G^{\circ'}$ . В каком направлении будет протекать реакция при  $37^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$  и активностях АТФ<sup>4-</sup>, АДФ<sup>3-</sup> и HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, равных 0.01? Укажите принятые допущения.

**6-46.** Стандартная энергия Гиббса реакции полного окисления водного раствора 1 моль глюкозы при  $37^\circ\text{C}$  равна  $-2870$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Стандартная энергия Гиббса реакции синтеза АТФ



при  $37^\circ\text{C}$  и физиологическом значении  $\text{pH} = 7$  равна  $30.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Общая эффективность превращения энергии окисления глюкозы в энергию, необходимую для синтеза АТФ, составляет 40%. Достаточно ли будет 1 моль глюкозы для осуществления синтеза 38 моль АТФ, если реакцию окисления глюкозы проводить при следующих условиях: концентрация глюкозы в воде

составляет  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , парциальные давления кислорода и углекислого газа – 0.2 и 0.03 атм соответственно?

**6-47.** Стандартная энергия Гиббса и энтальпия реакции гидролиза АТФ:



при  $25^\circ\text{C}$  равны  $5.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $-19.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно. Рассчитайте: а) константу равновесия этой реакции при  $39^\circ\text{C}$ ; б) энергию Гиббса реакции при  $39^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии,  $\Delta_r G^{\circ}$ . В каком направлении будет протекать реакция при  $39^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.5$  и активностях  $\text{АТФ}^{4-}$ ,  $\text{АДФ}^{3-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , равных 0.001? Укажите принятые допущения.

**6-48.** Определите при 1000 К  $\Delta_r G^{\circ}$  и  $K_p$  реакции:  $\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ . Рассчитайте равновесный состав газовой смеси при давлении, равном 2 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей  $\text{CH}_4$  (водород и графит отсутствуют). Будет ли происходить образование метана при 1000 К и при парциальных давлениях водорода и метана над графитом, равных  $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ? Используйте следующие справочные данные:

Вещество	$\text{C}_{(\text{графит})}$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$
$\Phi_{1000}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	11.64	136.96	199.31
$\Delta_f H_0^{\circ}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	0	0	-66.89

**6-49.** Исходя из соотношения  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_C$ , выведите уравнение изохоры Вант-Гоффа для идеального газа.

**6-50.** Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия: а) увеличивается в 3 раза; б) уменьшается в 3 раза при изменении температуры от 0 до  $30^\circ\text{C}$ . Постройте графики зависимости  $\ln K_p \left( \frac{1}{T} \right)$  для обоих случаев.

**6-51.** Какова энтальпия реакции, константа равновесия  $K_p$  которой при повышении температуры на 10 градусов от  $25^\circ\text{C}$ : а) увеличивается в 2 раза; б) уменьшается в 2 раза?

**6-52.** Как из справочных данных вычислить  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для реакции  $\text{C}_{(\text{графит})} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  при 1000 К и парциальных давлениях каждого газа, равных 2 атм? Запишите выражение для константы равновесия этой реакции. Газы считайте идеальными.

**6-53.** При изучении газофазной реакции  $2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$  были получены следующие данные:

$T, \text{ К}$	$p(\text{A}), \text{ мм рт. ст.}$	$p(\text{A}_2), \text{ мм рт. ст.}$
298	46	23
303	67	30

Найдите константы равновесия при температурах 298 и 303 К,  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$  и  $\Delta_r S_{298}^{\circ}$ .

**6-54.** Ионное произведение воды  $K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$  составляет  $0.67 \cdot 10^{-14}$  при  $20^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \cdot 10^{-14}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $1.45 \cdot 10^{-14}$  при  $30^\circ\text{C}$ . Рассчитайте энтальпию ионизации воды  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  при  $25^\circ\text{C}$ , предполагая, что она не зависит от температуры.

**6-55.** При окислении магния по уравнению  $2\text{Mg}_{(\text{тв})} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}_{(\text{тв})}$  измерено равновесное давление кислорода при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Как с помощью полученных данных рассчитать стандартную энергию Гиббса образования и стандартную энтальпию образования оксида магния? Нужны ли дополнительные данные для расчёта стандартной энтропии оксида магния?

**6-56.** Запишите выражения для констант  $K_p$ ,  $K_C$  и  $K_x$  газофазной реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  при выбранных Вами начальных количествах реагентов. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при снижении давления в системе от 2 до 1.5 атм? Как рассчитать  $K_p$  этой реакции при 400 К с помощью справочных данных?

**6-57.** Как вычислить  $\Delta G$  и константу равновесия для реакции  $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  при 1000 К и давлениях каждого газа, равных 5 атм, из справочных данных? Газы считайте идеальными.

**6-58.** Как вычислить  $\Delta G$  и константу равновесия для реакции  $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$  при 1000 К и давлении газа, равном 3 атм, из справочных данных? Газ считайте идеальным.

**6-59.** При диссоциации  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$  равновесное давление газов при 700.15 К равно 4560 мм рт. ст., а при 732.15 К – 8360 мм рт. ст. Найдите энтальпию этой реакции в предположении, что она не зависит от температуры.

**6-60.** Давление диссоциации  $\text{MgCO}_{3(\text{тв})} \rightarrow \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$  при 813 К равно  $0.996 \cdot 10^5$  Па, а при 843 К –  $1.786 \cdot 10^5$  Па. Найдите энтальпию реакции в предположении, что она не зависит от температуры, и температуру диссоциации  $\text{MgCO}_3$  при давлении диссоциации  $1.013 \cdot 10^5$  Па.

**6-61.** Выразите константу равновесия реакции  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$ , протекающей при температуре  $T$ , через общее давление в системе  $p$ . Какие дополнительные данные нужны, чтобы определить энтальпию этой реакции?

**6-62.** При  $50^\circ\text{C}$  количество нативной формы рибофлавина в 390 раз превышает количество денатурированной, а при  $100^\circ\text{C}$  – в 6 раз. Как с помощью этих данных рассчитать: а) энтальпию реакции денатурации рибофлавина; б) равновесный состав смеси при  $110^\circ\text{C}$ ?

**6-63.** Для газофазной реакции  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$  известно значение константы равновесия  $K_p$ , равное  $6 \cdot 10^5$  при 300 К. Рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  при 350 К, если  $\Delta_r H^\circ$  в этом интервале температур приблизительно постоянна и равна  $-50$  кДж·моль $^{-1}$ .

**6-64.** При некоторой температуре  $T$  количество нативной формы белка в равновесной смеси в 15 раз превышает количество денатурированной формы.

Какие термодинамические функции необходимо знать, чтобы рассчитать температуру, при которой количества обеих форм станут одинаковыми?

**6-65.** Температурная зависимость константы равновесия реакции  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , протекающей в газовой фазе, имеет вид:

$\ln K_p = -a + \frac{b}{T}$  ( $T$  в К), где  $a$  и  $b$  – постоянные. Стандартная энтальпия сгорания

метана при 298 К равна  $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а стандартные энтальпии

образования  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  и  $\text{CO}_{2(г)}$  равны  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O})$  и  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Стандартная энтальпия испарения воды составляет  $\Delta_v H^\circ(\text{H}_2\text{O})$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Найдите стандартную энтальпию образования  $\text{CO}_{(г)}$ .

**6-66.** Для реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$  температурная зависимость константы равновесия имеет вид  $\lg K_p = -a + \frac{b}{T}$  ( $T$  в К), где  $a$  и  $b$  – постоянные.

Зависит ли энтальпия этой реакции от температуры? Как изменится выход продуктов при увеличении общего давления в системе? Газы считайте идеальными.

**6-67.** Для газофазной реакции  $2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$  зависимость константы равновесия от температуры в интервале от 298 до 1000 К может быть выражена уравнением:

$\lg K_p = -4.3 + \frac{7875}{T} - 0.331 \lg T$  ( $T$  в К). Как изменится константа равновесия,

выход продукта и энтальпия этой реакции с увеличением температуры и внешнего давления? Запишите выражение для константы равновесия при внешнем давлении 2 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей  $\text{I}_2$  (атомы иода отсутствуют). Примите, что газы идеальные.

**6-68.** В таблице приведены энтальпии образования при 298 К для участников реакции  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(тв)} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} + 2\text{CO}_{2(г)}$ :

Вещество	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(тв)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}$	$\text{CO}_{2(г)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	-1274.65	-276.98	-393.51

Как изменится константа равновесия этой реакции: а) при увеличении температуры; б) при увеличении давления?

**6-69.** Стандартная энтальпия реакции  $\text{C}_2\text{H}_{6(г)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при 298 К равна 32.79 кДж·моль<sup>-1</sup>. Как изменится выход этилена: а) при увеличении температуры; б) при увеличении общего давления в системе? Ответ обоснуйте. Газы считайте идеальными.

**6-70.** Стандартная энтальпия газофазной реакции гидрирования бензола  $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$  при 298 К равна 651.5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Как объяснить, что промышленный синтез циклогексана проводят при высоких температуре и общем давлении в системе? Газы считайте идеальными.

**6-71.** Стандартная энтальпия образования аммиака при 298 К равна -46.2 кДж·моль<sup>-1</sup>. Как изменится выход аммиака: а) при увеличении

температуры; б) при увеличении общего давления в системе; в) при введении в систему подходящего катализатора? Газы считайте идеальными.

**6-72.** Для газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  зависимость константы равновесия от температуры может быть выражена уравнением:

$$\lg K_p = 5.4 + \frac{5190}{T} - 1.5 \lg T \quad (T \text{ в К}).$$

Как изменится константа равновесия, выход продукта и энтальпия этой реакции с увеличением температуры и общего давления? Запишите выражение для константы равновесия при внешнем давлении 3 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей  $\text{HBr}$  ( $\text{H}_2$  и  $\text{Br}_2$  отсутствуют). Примите, что газы идеальные.

**6-73.** Температурная зависимость константы равновесия реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$  описывается уравнением  $\lg K_p = \frac{2156}{T} - 2.2$  ( $T$  в К), а энтальпия сгорания  $\text{CO}$  при 298 К равна  $-283.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Найдите энтальпию образования  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  при 298 К.

**6-74.** Зависимость константы равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  в газовой фазе от температуры (в К) описывается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9400}{T} - 1.353 \lg T + 0.138 \cdot 10^{-3} T + \frac{0.118 \cdot 10^5}{T^2} + 5.035.$$

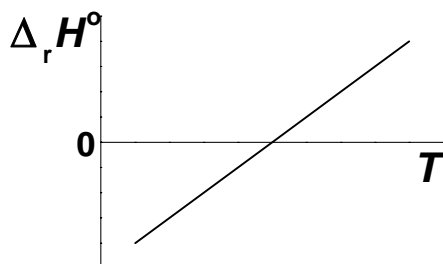
Рассчитайте энтальпию реакции и разность теплоёмкостей продукта и реагентов при 400 К. Запишите выражения для  $K_p$ ,  $K_C$  и  $K_x$  при выбранных Вами начальных количествах реагентов. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при снижении давления в системе от 1 до 0.5 атм?

**6-75.** Докажите, что при постоянном давлении степень диссоциации газообразного  $\text{Cl}_2$  будет увеличиваться с увеличением температуры.

**6-76.** Докажите, что при постоянной температуре степень диссоциации газообразного  $\text{Br}_2$  будет уменьшаться при увеличении давления.

**6-77.** Степень диссоциации  $\text{HBr}$  не зависит от давления, но зависит от температуры. Объясните это.

**6-78.** Энтальпия гипотетической химической реакции  $\Delta_r H^\circ$  следующим образом зависит от температуры:



Изобразите зависимость константы равновесия этой реакции от температуры в координатах  $\ln K = f(1/T)$ .

**6-79.** Изобразите зависимость константы равновесия реакции от температуры в координатах  $\ln K = f(1/T)$ , если наблюдаются следующие зависимости энтальпии реакции от температуры: а)  $\Delta_r H^\circ = a$ ; б)  $\Delta_r H^\circ = a + bT$ ; в)  $\Delta_r H^\circ = a - bT$ , где  $a$  и  $b$  – положительные постоянные величины?

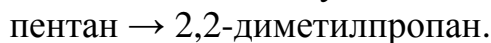
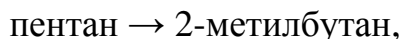
**6-80.** Для реакции  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  зависимость константы равновесия от температуры может быть представлена в виде:  $\lg K_p = a - \frac{b}{T}$  ( $T$  в К), где  $a$  и  $b$  – постоянные. Зависит ли энтальпия этой реакции от температуры? Изменится ли равновесный состав газов при изменении общего давления в системе?

**6-81.** Степень диссоциации  $\text{PCl}_5$  в реакции  $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ , протекающей в газовой фазе при давлении 1 атм и температуре  $T_1$ , равна  $\alpha_1$ , а при  $T_2$  –  $\alpha_2$  ( $T_1 < T_2$ ;  $\alpha_1 < \alpha_2$ ). Найдите энтальпию газофазной реакции  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$ , предполагая, что она не зависит от температуры. Экзо- или эндотермической является эта реакция?

**6-82.** Зависимость константы равновесия некоторой реакции от температуры можно выразить уравнением  $\ln K_p = -\frac{6007}{T} + 5.407$  ( $T$  в К). Какая это реакция – экзо- или эндотермическая?

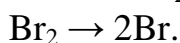
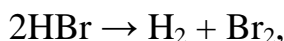
**6-83.** Зависимость константы равновесия реакции от температуры имеет вид:  $\ln K_p = a - \frac{b}{T}$  ( $T$  в К), где  $a$  и  $b$  – постоянные. Зависят ли  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta C_p^\circ$  этой реакции от температуры?

**6-84\*.** Рассчитайте равновесный состав газовой смеси при 800 К и 2 атм, образующейся в результате протекания параллельных реакций изомеризации пентана, если в начальный момент количество пентана равно 2 моль, а продукты отсутствуют:



Используйте справочные значения приведённых энергий Гиббса. Запишите выражения для  $K_C$  и  $K_x$  этих реакций. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при снижении давления в системе до 0.5 атм?

**6-85\*.** Используя справочные значения приведённых энергий Гиббса, рассчитайте  $K_p$  последовательных реакций, протекающих в газовой фазе при 750 К и давлении 0.5 атм:



Запишите выражения для  $K_C$  и  $K_x$  этих реакций, если начальное количество  $\text{HBr}$  равно 2 моль, а продукты отсутствуют. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при повышении давления в системе до 1.5 атм?

## Раздел 7. Растворы неэлектролитов

**7-1.** Рассчитайте объём азота, содержащегося в воздухе, который может раствориться в 1 л воды при 25°C и атмосферном давлении 1 атм, если константа Генри для азота в этих условиях  $\Gamma = 7.25 \cdot 10^{-4}$  моль·атм<sup>-1</sup>·кг<sup>-1</sup>.

**7-2.** При 0°C в 1 м<sup>3</sup> воды растворяется 0.0489 м<sup>3</sup> кислорода при парциальном давлении 101.3 кПа. Как изменится эта величина: а) при повышении температуры до 20°C; б) при увеличении парциального давления кислорода?

**7-3.** Дайте определения понятий «молярная величина» и «парциальная молярная величина» и объясните их физический смысл. Объясните, почему при смешении двух веществ объём полученного раствора часто отличается от суммы объёмов компонентов.

**7-4.** Парциальные молярные объёмы ацетона и хлороформа в растворе с молярной долей хлороформа 0.47 равны 74.166 и 80.235 см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно. Рассчитайте объём такого раствора, имеющего массу 1 кг.

**7-5.** При прибавлении одного моля воды к бесконечно большому количеству водного раствора метанола с молярной долей спирта, равной 0.4, объём раствора увеличивается на 17.35 мл. Если же к этому раствору прибавить один моль метанола, то объём увеличится на 39.01 мл. Рассчитайте объём одного моля водного раствора метанола с молярной долей спирта 0.4

**7-6.** Зависимость парциального молярного объёма растворённого вещества  $V_2$  в разбавленном растворе от молярности раствора  $m$  может быть представлена в виде:  $V_2 = a + bm$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные. Выразите парциальный молярный объём растворителя через  $a$ ,  $b$ ,  $m$  и количественные характеристики растворителя.

**7-7.** При 18°C объём раствора  $V$  в мл, образующегося из 1 кг воды и  $n$  моль сульфата магния, описывается уравнением:  $V = 1001.21 + 34.69(n - 0.07)^2$ . При каких концентрациях парциальный молярный объём сульфата магния в водном растворе равен нулю, больше нуля, меньше нуля?

**7-8.** Запишите уравнение Гиббса–Дюгема в любой форме.

**7-9.** Известна зависимость энтальпии растворения некоторого вещества в 1 кг воды от количества вещества в растворе. Запишите уравнение, с помощью которого можно рассчитать парциальную молярную энтальпию растворения вещества. Зависит ли эта величина от количества вещества, добавленного в воду?

**7-10.** Получите выражение для изменения энтропии и энергии Гиббса при образовании 1 моль идеального бинарного раствора в зависимости от его состава. При каких значениях молярных долей компонентов эти зависимости имеют экстремумы и чему равны величины  $\Delta_{\text{mix}}S$  и  $\Delta_{\text{mix}}G$  в точках экстремумов при заданной температуре  $T$ ?

**7-11.** Зависят ли от температуры  $\Delta_{\text{mix}}H$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$ ,  $\Delta_{\text{mix}}V$  и  $\Delta_{\text{mix}}C_p$  смешения бинарного жидкого раствора, если  $\Delta_{\text{mix}}G = RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B$ , где  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли компонентов?

**7-12.** Изобразите зависимости функций смешения  $\Delta_{\text{mix}}H$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$ ,  $\Delta_{\text{mix}}G$  и  $\Delta_{\text{mix}}V$  от состава идеального жидкого бинарного раствора при температуре  $T_1$ . Как изменится вид этих зависимостей, если температуру опыта увеличить?

**7-13.** Изобразите зависимости функций смешения  $\Delta_{\text{mix}}H$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$ ,  $\Delta_{\text{mix}}G$  и  $\Delta_{\text{mix}}V$  от состава газового раствора, компонентами которого являются азот и кислород, при температуре  $T_1$ . Как изменится вид этих зависимостей, если температуру опыта уменьшить? Укажите выбранную Вами модель.

**7-14.** Получите выражение для химического потенциала компонента А бинарного жидкого раствора компонентов А и В, если мольная энергия Гиббса смешения может быть записана в виде  $\Delta_{\text{mix}}G = RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B$ , где  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли компонентов.

**7-15.** В какой пропорции необходимо смешать  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  при заданных температуре и давлении: а) по мольным долям; б) по массе, чтобы достичь наибольшего изменения энтропии? Рассчитайте значения энтропии и энергии Гиббса смешения в этом случае при температурах 27 и 47°C.

**7-16.** В каком соотношении следует смешать бензол и толуол: а) по мольным долям; б) по массовым долям, чтобы достичь наибольшего изменения энтропии? Рассчитайте функции смешения  $\Delta_{\text{mix}}G$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$ ,  $\Delta_{\text{mix}}H$  и  $\Delta_{\text{mix}}V$  при приготовлении смеси из 23.4 г бензола и 64.4 г толуола при температуре 300 К. Считайте полученный раствор идеальным.

**7-17.** Избыточная энергия Гиббса некоторого бинарного раствора равна  $G^E = m \cdot x_1 \cdot x_2$ , где  $m$  – постоянная. Покажите, при каком значении мольной доли  $x_1$   $G^E$  имеет экстремум.

**7-18\*.** Дайте определения идеального, атермального и регулярного растворов. Для какого раствора наблюдается следующее соотношение между функциями смешения:  $\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta_{\text{mix}}S$  ?

**7-19.** Изобразите диаграмму состояния бинарного раствора (оба компонента летучи). Поясните, чему соответствует каждая область на диаграмме. Каким компонентом обогащён пар по сравнению с раствором?

**7-20.** Изобразите зависимость общего давления от состава идеального жидкого двухкомпонентного раствора и состава равновесного с ним пара при температуре  $T$ . Укажите области на диаграмме, где в равновесии находятся жидкость и пар, только пар, только жидкость. Приведите примеры «точек» на этой диаграмме, для которых число степеней свободы равно 0, 1, 2.

**7-21.** Изобразите зависимость температуры кипения от состава жидкого двухкомпонентного раствора и состава равновесного с ним пара при давлении  $p$ . Укажите области на диаграмме, где в равновесии находятся жидкость и пар,



только пар, только жидкость. Приведите примеры «точек» на этой диаграмме, для которых число степеней свободы равно 0, 1, 2.

**7-22.** Используя закон Рауля, докажите, что кривые температурной зависимости давления насыщенного пара над чистым растворителем и идеальным раствором не идут параллельно, а расходятся.

**7-23.** Покажите, что раствор, в котором химический потенциал компонента описывается выражением  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ , где  $x_i$  – мольная доля компонента, подчиняется закону Рауля.

**7-24.** Покажите, что для идеальных растворов двух летучих жидкостей А и В суммарное давление пара  $p = p_A + p_B = p_A^\circ + x_B(p_B^\circ - p_A^\circ)$ , где  $p_A^\circ$  и  $p_B^\circ$  – давления пара над чистыми жидкостями,  $x_B$  – мольная доля вещества В.

**7-25.** Известно, что давления паров чистых веществ, образующих практически идеальный раствор, описываются уравнениями:  $\ln p_1^\circ = a_1 + \frac{b_1}{T}$  и  $\ln p_2^\circ = a_2 + \frac{b_2}{T}$ . Предложите графический способ определения температуры кипения эквимолярной смеси этих веществ. Изменится ли эта температура при изменении состава смеси?

**7-26.** Дайте определение понятия «коллигативные свойства». Запишите выражения, описывающие коллигативные свойства растворов. Укажите приближения, при которых справедливы эти формулы.

**7-27.** При температуре 298 К давление паров воды составляет 3159.7 Па. Какое давление паров воды будет над раствором, содержащим 5 весовых процентов глицерина?

**7-28.** При 298 К 0.01 моль глюкозы растворили в 1 кг воды. Рассчитайте относительное понижение давления пара растворителя. Как изменится эта величина, если в качестве растворителя для такого же количества глюкозы использовать 1 кг этанола?

**7-29.** При 25°C давление пара воды равно  $p_1$  Па. Вычислите давление пара над водой, содержащей  $\omega$  массовых долей (в процентах) глицерина.

**7-30.** Вещества А и В образуют идеальный раствор. Давление пара чистого вещества А при 25°C равно  $p_1$  мм рт. ст., давление пара чистого вещества В равно нулю. Давление пара раствора, содержащего  $g_1$  г вещества В и  $g_2$  г вещества А, при 25°C равно  $p_2$  мм рт. ст. Найдите отношение молярной массы вещества В к молярной массе вещества А.

**7-31.** Давление пара над растворителем при температуре  $T_1$  равно  $p_1$ . При добавлении в  $g_1$  г растворителя  $g_2$  г маннита давление пара над раствором понизилось до  $p_2$ . Найдите молярную массу маннита, если молярная масса растворителя равна  $M_1$ , а раствор идеальный. Чем определяется точность определения молярной массы этим методом?

**7-32.** Измерено общее давление  $p$  в системе, содержащей жидкий раствор А–В при заданной мольной доле вещества В  $x_B$  и насыщенный пар. Экспериментально определена мольная доля компонента В в паре  $y_B$  в данной системе. В отдельных экспериментах измерены давления насыщенного пара для чистых веществ А и В:  $p_A^0$  и  $p_B^0$  соответственно. Покажите, как можно из этих данных определить активности компонентов А и В в растворе.

**7-33.** При растворении в  $g_1$  г растворителя  $g_2$  г нелетучего вещества, давление пара над раствором уменьшилось на 5% по сравнению с давлением пара чистого растворителя. Найдите активность (в рациональной шкале) и соответствующий коэффициент активности растворителя в растворе, если молярные массы растворителя и растворённого вещества равны  $M_1$  и  $M_2$ . Можно ли на основании приведённых данных рассчитать коэффициент активности растворённого вещества?

**7-34.** Давление паров изопропилового спирта над его водным раствором, содержащим  $\omega$  массовых процентов спирта, равно  $p_1$ , а давление паров воды равно  $p_2$ . Найдите активности и коэффициенты активности обоих компонентов в симметричной системе сравнения. Нужны ли дополнительные справочные данные для решения этой задачи?

**7-35.** Для растворов этанол – вода при 20°C получены следующие данные по зависимости парциального давления паров компонентов раствора от массовой доли  $C_2H_5OH$   $\omega$ :

$\omega$ , вес. %	0	20	50	80	100
$p(C_2H_5OH)$ , мм рт. ст.	0	12.6	23.5	31.2	43.6
$p(H_2O)$ , мм рт. ст.	17.5	15.9	14.5	11.3	0

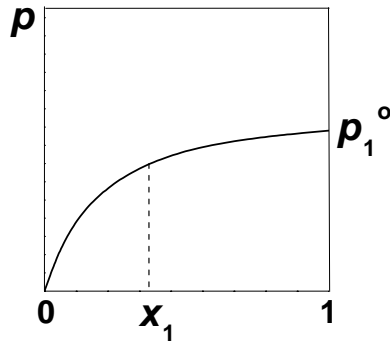
Рассчитайте активности и коэффициенты активности для каждого компонента при  $\omega = 50\%$ . Какую систему сравнения Вы использовали?

**7-36.** Как рассчитать при 20°C константу равновесия реакции  $C_2H_{4(г)} + H_2O_{(г)} \rightarrow C_2H_5OH_{(ж)}$  из справочных данных? Используя результаты, полученные при решении предыдущей задачи, найдите давление  $C_2H_4$  при равновесии с раствором, содержащим равные массовые доли воды и этанола. Каким будет давление  $C_2H_4$ , если принять, что раствор идеальный?

**7-37.** Докажите, что для идеального раствора выполнение закона Рауля для растворителя влечёт за собой выполнение закона Генри для растворённого вещества. Воспользуйтесь уравнением Гиббса–Дюгема.

**7-38.** В бинарном жидком растворе давление пара над чистым вторым компонентом равно  $p_2^0$ . Известно, что в области малых концентраций этого вещества (при мольной доле  $x_2 < 0.5$ ) зависимость его давления от  $x_2$  описывается законом Генри с константой  $K_2$ . Найдите отношение коэффициентов активности второго компонента в симметричной и несимметричной системах сравнения при  $x_2 = 0.5$ . Изменится ли эта величина при изменении  $x_2$ ?

**7-39.** На рисунке приведена зависимость давления пара вещества 1 от состава бинарного жидкого раствора при постоянной температуре:



Покажите, как рассчитать коэффициент активности вещества 1 при концентрации  $x_1$  при двух различных способах стандартизации – в симметричной и несимметричной системах сравнения.

**7-40.** Коэффициент активности вещества А в растворе с мольной долей  $x_A$  равен 2 в симметричной системе сравнения. Давление пара над чистой жидкостью А равно 200 мм рт. ст. Найдите коэффициент активности вещества А в растворе с мольной долей  $x_A$  в несимметричной системе сравнения, если давление пара (в мм рт. ст.) над раствором вещества А при низких концентрациях описывается уравнением  $p = 500x_A$ .

**7-41.** Покажите, что если для бинарного раствора  $\ln \gamma_2 = kx_1^2$ , то  $\ln \gamma_1 = kx_2^2$ , где  $x_1, x_2, \gamma_1, \gamma_2$  – мольные доли и коэффициенты активности обоих компонентов раствора соответственно, а  $k$  – постоянная.

**7-42.** Химический потенциал компонента А в неидеальном растворе А–В описывается уравнением  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A^2$ , где  $x_A$  – мольная доля компонента А. Получите выражение для химического потенциала компонента В.

**7-43.** Изобразите зависимость химического потенциала воды от температуры при давлении 1 атм вблизи температуры плавления. Как изменится вид этой зависимости, если в воду добавить хлорид натрия? Примите, что раствор идеальный и соль не растворяется в твёрдом растворителе.

**7-44.** При добавлении хлорида калия в воду температура замерзания жидкости снижается. Объясните это явление, используя понятие химического потенциала.

**7-45.** Покажите, что численное значение эбуллиоскопической постоянной растворителя  $\varepsilon$  меньше значения его криоскопической постоянной  $K$ .

**7-46.** Почему при одинаковой концентрации растворённого нелетучего вещества понижение температуры плавления растворителя оказывается большим по сравнению с увеличением температуры его кипения:  $\Delta T_{\text{пл}} > \Delta T_{\text{кип}}$ ?

**7-47.** Многие вещества при нагревании разлагаются при температурах ниже их температур кипения. В этом случае перегонку таких веществ проводят в вакууме. Дайте физико-химическое обоснование этого метода.

**7-48.** Температура кипения бензола равна  $T$  К. Его энтальпия испарения при температуре кипения  $\Delta_v H$  Дж·г<sup>-1</sup>. Определите эбуллиоскопическую константу бензола.

**7-49.** При растворении 3.24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0.81 К. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе? Эбуллиоскопическая константа бензола  $\varepsilon = 2.53$  К·кг·моль<sup>-1</sup>.

**7-50.** Определите температуру кипения  $\text{CCl}_4$ , если в нём содержится  $\omega$  массовых долей (в %) серы. Температура кипения чистого  $\text{CCl}_4$   $T$  К, энтальпия испарения  $\Delta_v H$  Дж·г<sup>-1</sup>.

**7-51.** Энтальпия испарения воды при температуре кипения составляет 40.6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Определите температуру кипения водного раствора, содержащего 0.01 моль рибозы в 250 г воды.

**7-52.** Как оценить растворимость антрацена в бензоле при температуре, которая на 0.2 К ниже температуры плавления чистого антрацена?

**7-53.** Как оценить растворимость нафталина в бензоле и толуоле при температуре, которая на 2 К ниже температуры плавления чистого нафталина?

**7-54.** Какую массу глицерина следует добавить к 0.5 л воды, чтобы раствор не замерзал до температуры  $-5^\circ\text{C}$ ? Энтальпия плавления воды равна 6 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**7-55.** Для предотвращения замерзания водного раствора до температуры  $T_{\text{зам}}$  в 1 кг воды добавили 0.1 моль этиленгликоля. Покажите, как изменится температура замерзания раствора, если в ту же массу воды добавить: а) 0.05 моль этиленгликоля, б) 0.1 моль сахара, в) 0.1 моль хлорида натрия. Сделайте необходимые предположения о модели раствора.

**7-56.** Обоснуйте, в каких случаях можно использовать эксперименты по понижению температуры плавления раствора в зависимости от концентрации раствора для определения молярной массы растворённого вещества.

**7-57.** Энтальпия плавления бензола составляет 9.84 кДж·моль<sup>-1</sup>,  $T_{\text{пл}} = 5.5^\circ\text{C}$ . Раствор 5 г неизвестного вещества в 50 г бензола замерзает при  $-0.7^\circ\text{C}$ . Рассчитайте молярную массу вещества.

**7-58.** В опыте  $g_2$  г твёрдого вещества были растворены в  $g_1$  г растворителя, при этом температура кипения увеличилась от  $T_1$  до  $T_2$ . Найдите молярную массу растворённого вещества, если молярная масса растворителя равна  $M_1$ , а энтальпия испарения  $\Delta_v H_1$  кДж·моль<sup>-1</sup> при  $T_1$ . При каких условиях этот метод можно использовать для определения молярной массы веществ?

**7-59.** Запишите уравнение, связывающее концентрацию растворённого вещества в жидком идеальном растворе и осмотическое давление. Запишите уравнение, связывающее концентрацию газа в идеальном газообразном растворе и его парциальное давление. Можно ли на основании сходства этих

уравнений сделать вывод о близости физических свойств жидких идеальных растворов и смесей идеальных газов?

**7-60.** Две мембраны проницаемы для воды и непроницаемы для сахара, но различаются по своему химическому составу и размеру пор. Может ли осмотическое давление зависеть от природы этих мембран?

**7-61.** Запишите уравнение для фазового равновесия на границе мембраны, проницаемой только для воды, по одну сторону которой находится водный раствор сахара с концентрацией  $C_1$  (моль·л<sup>-1</sup>), а по другую – раствор сахара с концентрацией  $C_2$  (моль·л<sup>-1</sup>).

**7-62.** В каком случае говорят, что два раствора изотоничны друг другу?

**7-63.** Оцените высоту водяного столба, который создает давление, равное осмотическому давлению раствора 15 г сахара в 500 г воды.

**7-64.** Как с помощью измерения осмотического давления водного раствора фермента можно определить его молярную массу?

**7-65.** При 300 К определялось осмотическое давление раствора полимера в воде. При концентрации раствора 10 г·см<sup>-3</sup> высота столба жидкости в осмометре составила 9.5 см. Определите молярную массу полимера.

**7-66.** Рассмотрите систему, в которой раствор, содержащий 20 г гемоглобина в 1 л воды, помещён в правый сосуд, а чистая вода – в левый, отделённый от правого полупроницаемой мембраной. В состоянии равновесия высота столба воды в правом сосуде на 77.8 мм превышает высоту столба в левом сосуде. Какова молярная масса гемоглобина? Температура системы постоянна и равна 298 К.

**7-67.** В толуол добавили  $g$  г полимера природного происхождения, и образовалось  $V$  л раствора, плотность которого равна  $\rho$  г·см<sup>-3</sup>. Для измерения осмотического давления этого раствора был использован осмометр с полупроницаемой мембраной. Высота столбика раствора, обусловленная потоком растворителя через мембрану, составила  $h$  см. Найдите молярную массу полимера.

**7-68.** Сопоставьте чувствительность методов определения концентрации раствора белка в воде, основанных на измерении коллигативных свойств растворов.

**7-69.** Какое из коллигативных свойств и почему обычно используют для определения молярных масс белков? Запишите уравнение Вант-Гоффа для расчёта осмотического давления в случае неидеальных растворов полипептидов.

**7-70.** Для определения молярной массы поливинилпирролидона, основы кровезаменителя, при 20°C измерили осмотическое давление раствора, содержащего 1 г поливинилпирролидона в 100 г воды, которое оказалось равным 20 мм рт. ст. Можно ли с помощью метода криоскопии оценить молярную

массу этого полимера, если использовать такой же раствор, а точность термометра составляет  $\pm 0.1$  К?

**7-71.** Рассчитайте суммарную концентрацию всех частиц в плазмо-заменяющем растворе Рингера–Локка, если он обладает таким же осмотическим давлением, как и кровь человека (7.7 атм при  $37^\circ\text{C}$ ). Оцените, на сколько градусов изменится температура замерзания этого раствора по сравнению с температурой замерзания чистой воды.

**7-72.** При  $35^\circ\text{C}$  давление пара водного раствора фруктозы равно 31.300 мм рт. ст. Давление паров чистой воды при этой температуре составляет 31.824 мм рт. ст. Рассчитайте осмотическое давление этого раствора, приняв его плотность равной  $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

**7-73.** Покажите, как можно использовать результаты эксперимента по измерению осмотического давления для определения активности.

**7-74.** При температуре  $27^\circ\text{C}$  осмотическое давление раствора биополимера в воде с мольной долей биополимера 0.1 на 10% ниже, чем осмотическое давление идеального раствора. Рассчитайте коэффициент активности воды в этом растворе.

**7-75.** Движение (транспорт) воды по стволу деревьев от корней до вершины обеспечивает одно из коллигативных свойств растворов. Какое именно?

**7-76.** При приготовлении варенья в домашних условиях используют высокие концентрации сахара. Это, в частности, приводит к уничтожению бактерий. Объясните этот эффект.

**7-77.** Один из механизмов, который называется «активным транспортом», осуществляется только в живых системах. Оцените величину работы, которая выполняется на биологической мембране при перенесении  $n$  моль вещества А из разбавленного раствора с концентрацией  $C_1$  в концентрированный раствор с концентрацией  $C_2$  (моль·л $^{-1}$ )? Сколько молей глюкозы нужно окислить для совершения этой работы?

**7-78.** Объясните, почему для растений, хорошо переносящих холод или устойчивых к засухе, характерна высокая концентрация веществ, растворённых в клеточном соке.

**7-79.** Какое явление лежит в основе использования в гнойной хирургии гипертонических повязок? Объясните процессы, происходящие при такой перевязке в организме больного, используя понятие химического потенциала.

**7-80.** При лечении глаукомы (заболевания, связанного с повышением внутриглазного давления) в вену вводят гипертонический раствор, что вызывает отток избытка жидкости из глазной камеры. Объясните это явление, используя понятие химического потенциала.

**7-81.** Объясните, с каким явлением связан тот факт, что клетки в биологических системах находятся в приблизительно изотонической среде. Что произойдёт, если это условие будет нарушено?

**7-82.** Объясните с использованием понятия химического потенциала, что произойдёт, если живые клетки поместить в чистую дистиллированную воду.

**7-83.** Объясните с использованием понятия химического потенциала, что произойдёт, если живые клетки поместить в раствор сахара высокой концентрации?

## Раздел 8. Растворы электролитов. Электродные процессы. Электродвижущие силы

**8-1.** Какой из двух разбавленных водных растворов – сульфата натрия или хлорида натрия – будет замерзать при более низкой температуре, если массовая доля соли в обоих растворах одинакова?

**8-2.** Какой из двух водных растворов будет кипеть при более высокой температуре, если первый раствор получен при растворении 15 г хлорида натрия в 500 г воды, а второй раствор – при растворении 100 г сахарозы в 500 г воды?

**8-3.** Что приведёт к большему понижению температуры замерзания раствора – добавление в одинаковые порции воды 9.2 г глицерина или 5.85 г поваренной соли?

**8-4.** Осмотическое давление крови составляет 7.7 атм. Оцените, будет ли водный раствор, содержащий 0.8 вес. % хлорида натрия и 0.1 вес. % хлорида калия, изотоничен с кровью.

**8-5.** Водные растворы сахарозы и  $\text{KNO}_3$  изотоничны при концентрациях сахарозы, равной  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , и  $\text{KNO}_3$ , равной  $0.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Найдите кажущуюся степень диссоциации  $\text{KNO}_3$  в растворе.

**8-6.** Как при помощи измерения осмотического давления раствора некоторого вещества – неэлектролита – определить его молярную массу? Что изменится, если изучаемое вещество окажется электролитом и будет в растворе диссоциировать на ионы?

**8-7.** Покажите, как на основании термодинамических данных рассчитать константу диссоциации муравьиной кислоты в воде при 298 К.

**8-8.** Как рассчитать константу диссоциации уксусной кислоты, используя таблицы стандартных термодинамических величин? Запишите выражения для константы диссоциации этой кислоты в реальном и идеальном растворах.

**8-9.** Константа диссоциации хлоруксусной кислоты в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1.4 \cdot 10^{-3}$ . Как рассчитать энергию Гиббса образования хлоруксусной кислоты в бесконечно разбавленном водном растворе, если известны стандартные энергии Гиббса образования соответствующих ионов в воде?

**8-10.** Значение  $pK_a$  молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  при  $35^\circ\text{C}$  равно 3.97. Рассчитайте степень диссоциации кислоты, pH, температуру замерзания и осмотическое давление 0.05 М раствора кислоты. Примите, что в рассматриваемом интервале температур  $K_a = \text{const}$ , коэффициенты активности ионов равны 1.

**8-11.** Значение  $pK_a$  пировиноградной кислоты  $\text{CH}_3\text{COCOON}$  при  $25^\circ\text{C}$  равно 2.49. Рассчитайте степень диссоциации кислоты, pH, температуру замерзания и осмотическое давление 0.025 М раствора кислоты. Примите, что в рассматриваемом интервале температур  $K_a = \text{const}$ , коэффициенты активности ионов равны 1.



**8-12.** Известна зависимость энтальпии растворения серной кислоты в 1 кг воды от количества серной кислоты в растворе. Запишите уравнение, с помощью которого можно рассчитать парциальную молярную энтальпию растворения серной кислоты. Зависит ли эта величина от количества серной кислоты, добавленной в воду?

**8-13.** Рассчитайте среднюю ионную активность  $a_{\pm}$  и активность  $a$   $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  в водном растворе с концентрацией  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ , если средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm} = 0.570$ .

**8-14.** Нарисуйте зависимость логарифма коэффициента активности бинарного электролита от корня квадратного из ионной силы раствора, используя второе приближение теории Дебая–Хюккеля.

**8-15.** Вычислите коэффициент активности водного раствора иодида рубидия с концентрацией  $0.001 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  при  $298.15 \text{ К}$ , используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, и общую активность раствора.

**8-16.** Найдите общую активность водного раствора хлорида цезия с концентрацией  $0.002 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  при  $298.15 \text{ К}$ . Средний коэффициент активности рассчитайте с использованием первого приближения теории Дебая–Хюккеля.

**8-17.** Найдите общую активность водного раствора нитрата натрия с концентрацией  $0.003 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  при  $298.15 \text{ К}$ . Средний коэффициент активности рассчитайте с использованием первого приближения теории Дебая–Хюккеля.

**8-18.** Найдите общую активность водного раствора бромида калия с концентрацией  $0.004 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  при  $298.15 \text{ К}$ . Средний коэффициент активности рассчитайте с использованием первого приближения теории Дебая–Хюккеля.

**8-19.** Ионная сила разбавленных водных растворов трёх бинарных электролитов  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  равна  $I$ . Найдите моляльности данных водных растворов и средние коэффициенты активности с использованием первого приближения теории Дебая–Хюккеля.

**8-20.** Оцените, используя предельный закон Дебая–Хюккеля, как изменится степень диссоциации бензойной кислоты, если в 1 л её раствора добавить  $0.003 \text{ моль } \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**8-21.** Сравните для водных растворов сульфата меди и хлорида натрия с концентрациями  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ : а) ионную силу растворов; б) среднюю моляльность; в) средний коэффициент активности.

**8-22.** Объясните причину увеличения растворимости аминокислоты в воде при добавлении в её раствор хлорида калия.

**8-23.** Моляльности растворов серной кислоты и хлорида калия в воде равны  $0.5$ . Рассчитайте активность электролитов и среднюю ионную активность с помощью справочных данных.

**8-24.** В каком из водных растворов с молярностью 0.01 средний ионный коэффициент активности будет больше: в растворе хлорида калия или в растворе хлорида кальция?

**8-25.** Дайте определение удельной электропроводности раствора электролита. Как экспериментально определяют эту величину?

**8-26.** Дайте определение эквивалентной электропроводности раствора электролита. Как экспериментально определяют эту величину?

**8-27.** Дайте определение числа переноса иона. Почему в растворе бинарного 1 : 1 электролита числа переноса катионов и анионов оказываются разными? Как на основании экспериментального определения числа переноса рассчитать эквивалентные электропроводности растворов слабого и сильного электролитов?

**8-28.** На одном графике схематично изобразите концентрационные зависимости удельной электропроводности растворов сильной кислоты, щёлочи, соли и любого слабого электролита. Поясните ход этих зависимостей.

**8-29.** Изобразите зависимость удельной электропроводности раствора уксусной кислоты от объёма добавленного раствора гидроксида калия.

**8-30.** Изобразите зависимость удельной электропроводности раствора, в составе которого находятся соляная и уксусная кислоты, от объёма добавленного раствора гидроксида натрия.

**8-31.** Как зависит эквивалентная электропроводность раствора сильного электролита от его концентрации? На одном графике изобразите схематично концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности водных растворов HCl, NaOH и NaCl.

**8-32.** Как зависит эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита от температуры? Изобразите зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации в координатах  $\lambda(\sqrt{C})$  при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , если  $T_2 > T_1$ .

**8-33.** Удельная электропроводность водного раствора KCl с концентрацией  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  равна  $12.8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $20^\circ\text{C}$ . Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора в  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ .

**8-34.** Удельная электропроводность водного раствора KI равна  $89.00 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ , а раствора KCl той же концентрации –  $186.53 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна  $98.45 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . Рассчитайте мольную долю KCl в растворе.

**8-35.** Известно значение удельной электропроводности насыщенного раствора хлорида серебра при  $25^\circ\text{C}$ . Удельная электропроводность воды, взятой для растворения этой соли, равна  $4 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вычислите растворимость и произведение растворимости соли при 298 К, используя: а) справочные значения ионных электропроводностей (подвижностей); б) термодинамические величины.

**8-36.** Рассчитайте удельную электропроводность (в системе СИ) насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ , если удельная электропроводность воды, взятой для растворения этой соли, равна  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Примите, что Вам известны произведение растворимости соли и значения ионных электропроводностей (подвижностей).

**8-37.** Экспериментально определена зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda$  водного раствора муравьиной кислоты от концентрации  $C$  (моль·л $^{-1}$ ) при  $25^\circ\text{C}$ . Объясните, как по этим данным определить константу диссоциации муравьиной кислоты.

**8-38.** В эксперименте определены удельные электропроводности раствора масляной кислоты при разных разведениях и  $25^\circ\text{C}$ :

$\kappa \cdot 10^3, \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	8.867	6.152	4.229
$V, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	256	512	1024

Найдите константу диссоциации кислоты.

**8-39.** Эквивалентная электропроводность водного раствора уксусной кислоты с разведением  $1024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  равна  $49 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Рассчитайте степень диссоциации и константу диссоциации кислоты, если подвижности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (при бесконечном разведении) равны соответственно  $349.8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$  и  $40.9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$ .

**8-40.** При исследовании зависимости эквивалентной электропроводности раствора  $\text{AgClO}_4$  от концентрации были получены следующие данные:

$C, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\lambda, \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$
0.0010256	123.43
0.0013694	122.94
0.0029782	121.14
0.0032500	120.95

Определите значение предельной эквивалентной электропроводности для этого соединения.

**8-41.** Один из способов предотвращения коррозии железа, погруженного в воду, состоит в том, что железо соединяют проволокой с куском магния или цинка. Какова электрохимическая основа этого способа защиты?

**8-42.** Известны стандартные электродные потенциалы следующих процессов:



Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ .

**8-43.** Известны стандартные электродные потенциалы следующих процессов:



Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса  $\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$ .

**8-44.** Известны стандартные электродные потенциалы следующих процессов:



Вычислите стандартный электродный потенциал процесса  $\text{Hg}^{2+} + e \rightarrow 1/2\text{Hg}_2^{2+}$ .

**8-45.** Оцените средний ионный коэффициент активности раствора  $\text{CuCl}_2$  по теории Дебая–Хюккеля при заданной моляльности раствора. Предложите способ определения этого коэффициента активности методом ЭДС.

**8-46.** Предложите гальванический элемент, составленный из электродов 1-го и 2-го рода. Напишите реакции, протекающие на электродах, и уравнение Нернста для расчёта его ЭДС.

**8-47.** Предложите гальванический элемент, составленный из стандартного водородного электрода и другого газового электрода. Напишите реакции, протекающие на электродах, и уравнение Нернста для расчёта его ЭДС.

**8-48.** Предложите способ определения стандартного электродного потенциала каломельного электрода.

**8-49.** В электрохимической цепи возможны следующие реакции на электродах:



Запишите схему электрохимической цепи, составленной из этих электродов. Напишите уравнение Нернста для этой цепи. Рассчитайте, при каком давлении кислорода может происходить восстановительный процесс на хлорсеребряном электроде.

**8-50.** Предложите гальванический элемент, в котором протекает реакция  $\text{AgBr}_{(\text{тв})} + 1/2\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{тв})} + \text{HBr}_{(\text{р-р})}$ . Напишите реакции, протекающие на электродах. Как определить стандартное значение ЭДС этого гальванического элемента?

**8-51.** Составьте гальванический элемент, в котором будет протекать реакция  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} + 2\text{Ag}_{(\text{тв})} \rightarrow 2\text{AgCl}_{(\text{тв})} + 2\text{Hg}_{(\text{ж})}$ . Предложите способ расчёта стандартного значения ЭДС данного элемента при использовании таблиц стандартных термодинамических величин.

**8-52.** Известны стандартные электродные потенциалы в водных растворах при  $25^{\circ}\text{C}$ :  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^{\circ} = +0.268 \text{ В}$ . Напишите окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах, а также уравнение Нернста для расчёта ЭДС обратимого гальванического элемента, составленного из этих электродов.

**8-53.** Известны стандартные электродные потенциалы в водных растворах при  $25^{\circ}\text{C}$ :  $E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^{\circ} = +0.854 \text{ В}$ . Напишите окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах, а также уравнение

Нернста для расчёта ЭДС обратимого гальванического элемента, составленного из этих электродов.

**8-54.** Известны стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C:  $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} = -0.440 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cl}^{-}|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ} = +0.2224 \text{ В}$ . Напишите окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах, а также уравнение Нернста для расчёта ЭДС обратимого гальванического элемента, составленного из этих электродов.

**8-55.** Известны стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C:  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cl}^{-}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^{\circ} = +0.268 \text{ В}$ . Напишите окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах, а также уравнение Нернста для расчёта ЭДС обратимого гальванического элемента, составленного из этих электродов.

**8-56.** Запишите схему электрохимической цепи, составленной из медного и цинкового электродов. Напишите уравнение Нернста для этой цепи. Объясните, при каких условиях может происходить окисление меди и восстановление цинка. Известны стандартные электродные потенциалы при 25°C:  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ В}$ .

**8-57.** Для электрохимической цепи  $\text{Cu} | \text{Zn} | \text{ZnSO}_{4(\text{p-p})} || \text{CuSO}_{4(\text{p-p})} | \text{Cu}$  напишите реакции на электродах и реакцию в электрохимической цепи. Покажите, как, используя стандартные электродные потенциалы при 25°C  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ В}$  и  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ В}$ , рассчитать  $\Delta_r G_{298}$ , если активности ионов равны  $a_{\text{Zn}^{2+}}$  и  $a_{\text{Cu}^{2+}}$ .

**8-58.** Для электрохимической цепи  $\text{Cu} | \text{Zn} | \text{ZnSO}_{4(\text{p-p})} || \text{CuSO}_{4(\text{p-p})} | \text{Cu}$  напишите реакции на электродах и реакцию в электрохимической цепи. Покажите, как, используя стандартные электродные потенциалы при 25°C  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ В}$ , рассчитать константу равновесия реакции при 298 К. В каком направлении пойдёт химическая реакция при 298 К, если активности ионов равны 1?

**8-59.** Стандартное значение ЭДС цепи, составленной из цинкового и хлорсеребряного электродов, равно 0.9 В при 298 К. Запишите схему этой электрохимической цепи. Напишите уравнение Нернста для этой цепи. Оцените, при каком отношении концентраций ионов хлора и ионов цинка в растворах электролитов возможно окисление серебра и восстановление цинка.

**8-60.** Запишите схему электрохимической цепи, в которой точно можно определить средний ионный коэффициент активности соляной кислоты.

**8-61\*.** Запишите схему электрохимической цепи, в которой точно можно определить средний ионный коэффициент активности серной кислоты.

**8-62.** Предложите гальванический элемент, в котором протекает реакция  $1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} + 1/2\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{HCl}_{(\text{р-р})}$ . Как определить средний ионный коэффициент активности в растворе HCl моляльности  $m$  из измерений ЭДС этого гальванического элемента?

**8-63.** ЭДС элемента  $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{HCl}_{(\text{р-р})} | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$  при  $25^\circ\text{C}$  равна 0.380 В. Каков рН раствора HCl?  $E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^\circ = +0.2224 \text{ В}$ .

**8-64.** Для электрохимической цепи  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl}_{(\text{р-р})} | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$  напишите реакции на электродах и общую реакцию в электрохимической цепи. Покажите, как, используя стандартные электродные потенциалы, рассчитать  $\Delta_r G_{298}$ , если средний ионный коэффициент активности в растворе HCl с моляльной концентрацией  $m$  равен  $\gamma_{\pm}$ .  $E_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^\circ = +0.2224 \text{ В}$ .

**8-65.** Объясните, почему хингидронный электрод – комплекс хинона,  $\text{Q} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , и гидрохинона,  $\text{QH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2$ , протекающая на электроде реакция  $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{QH}_2$  – можно использовать в рН-метрах. Какие из указанных ниже электродов в принципе также подходят для таких измерений?

$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}   \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+   \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+   \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

**8-66.** Как при помощи метода ЭДС определить произведение растворимости труднорастворимой соли? Какие табличные данные потребуются для этого?

**8-67.** Известны стандартные электродные потенциалы  $E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ = +0.7991 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Br}^- | \text{AgBr} | \text{Ag}}^\circ = +0.0732 \text{ В}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Найдите произведение растворимости AgBr и растворимость (в моль·л<sup>-1</sup>) AgBr в воде при 298 К.

**8-68.** Известны стандартные электродные потенциалы  $E_{\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}}^\circ = -0.126 \text{ В}$ ,  $E_{\text{PbSO}_4 | \text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}}^\circ = -0.355 \text{ В}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Найдите произведение растворимости PbSO<sub>4</sub> и растворимость (в моль·л<sup>-1</sup>) PbSO<sub>4</sub> в воде при 298 К.

**8-69.** Вычислите произведение растворимости BaCO<sub>3</sub> при температуре  $25^\circ\text{C}$ , если величины стандартных энергий Гиббса образования соединения в кристаллическом состоянии и соответствующих ионов в растворе равны (в ккал·моль<sup>-1</sup>): -272.2 для BaCO<sub>3(тв)</sub>, -126.22 для CO<sub>3<sup>2-</sup>(р-р)</sub> и -134.0 для Ba<sup>2+</sup><sub>(р-р)</sub>.

**8-70.** Вычислите произведение растворимости каломели Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при температуре  $25^\circ\text{C}$ , если величины стандартных энергий Гиббса образования соединения в кристаллическом состоянии и соответствующих ионов в растворе равны (в ккал·моль<sup>-1</sup>): -50.35 для Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2(тв)</sub>, -31.35 для Cl<sup>-</sup><sub>(р-р)</sub> и 36.35 для Hg<sub>2<sup>2+</sup></sub><sub>(р-р)</sub>.

**8-71.** Определите константу нестойкости комплексного иона  $\text{IrCl}_6^{3-}$ , если даны стандартные электродные потенциалы при 298 К для следующих процессов:



**8-72.** Определите константу нестойкости комплексного иона  $\text{Hg}(\text{CN}_4)^{2-}$ , если даны стандартные электродные потенциалы при 298 К для следующих процессов:



**8-73.** Найдите потенциал кислородного электрода при  $\text{pH} = 7$  (стандартное состояние в биохимии), температуре  $36.6^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 1 атм. Как изменится потенциал этого электрода, если давление кислорода увеличить до 5 атм?

**8-74.** Стандартный электродный потенциал кислородного электрода при 298 К равен 0.401 В. Экспериментальные измерения концентрации кислорода в биологической ткани показали, что электродный потенциал этого электрода равен 0.386 В. Рассчитайте концентрацию кислорода в ткани.

**8-75.** Измерения, проведённые с помощью кислородного электрода, показали, что повышение качества очистки сточных вод привело к увеличению концентрации кислорода, растворённого в воде, в 2 раза. Рассчитайте изменение электродного потенциала кислородного электрода в этом случае.

**8-76\*.** При измерении  $\text{pH}$  раствора с использованием водородного электрода и стандартного каломельного полуэлемента при температуре 298 К давление барботируемого водорода оказалось несколько отличным от 1 атм. До какого значения можно изменить давление водорода, чтобы ошибка в определении  $\text{pH}$  не превысила 1%?

**8-77.** Запишите схему электрохимической цепи, в которой протекает реакция  $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{тв})} \rightarrow 2\text{H}^+_{(\text{р-р})} + 2\text{I}^-_{(\text{р-р})}$ . Рассчитайте стандартное значение ЭДС этой цепи с помощью  $\Delta_f G^\circ$  участников реакции. Запишите реакции на электродах и уравнение Нернста для этой цепи.

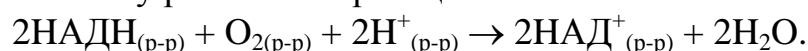
**8-78.** Запишите схему электрохимической цепи, с помощью которой можно определить концентрацию кислорода в живых тканях. Напишите реакцию, протекающую в цепи, и уравнение Нернста для этой цепи. Как с помощью термодинамических функций рассчитать стандартное значение ЭДС этой цепи?

**8-79.** Известно, что потенциал покоя  $\Delta\phi$  можно оценить по следующему уравнению:  $\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{(\text{снаружи})}}{C_{(\text{внутри})}}$ , где  $C_{(\text{снаружи})}$  – концентрация ионов калия снаружи клетки, а  $C_{(\text{внутри})}$  – концентрация ионов калия внутри клетки.

Рассчитайте этот потенциал при нормальной температуре человека и соотношении концентраций  $\frac{C_{(\text{снаружи})}}{C_{(\text{внутри})}} = \frac{1}{20}$ .

**8-80.** В каком случае количество выработанной с помощью некоторой батарейки электрической энергии может превысить абсолютную величину изменения внутренней энергии в химической реакции, протекающей в батарейке?

**8-81.** Объясните, как с помощью величин стандартных электродных потенциалов полуэлементов  $\text{НАД}^+, \text{НАДН} \mid \text{Pt}$  и  $\text{H}^+ \mid \text{O}_2, \text{Pt}$  рассчитать при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 7$  константу равновесия реакции



**8-82.** Объясните, как с помощью приведённых ниже справочных данных можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta_r G^{\circ'}$ ) и константу равновесия следующей реакции при  $\text{pH} = 7$ :



Реакция	$E^{\circ'}(\text{pH} = 7), \text{V}$
$\text{CH}_3\text{COCO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	-0.185
$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-0.197

Не выполняя расчётов, скажите, будут совпадать или различаться значения  $\Delta_r G^{\circ}$  и  $\Delta_r G^{\circ'}$ .

**8-83.** Стандартные электродные потенциалы полуэлементов  $\text{H}^+ \mid \text{O}_2, \text{Pt}$  и  $\text{НАД}^+, \text{H}^+, \text{НАДН} \mid \text{Pt}$  при стандартных условиях, принятых в физической химии, равны:

$$E^{\circ}(\text{H}^+ \mid \text{O}_2, \text{Pt}) = +1.2288 \text{ В}, \quad E^{\circ}(\text{НАДН}, \text{НАД}^+, \text{H}^+ \mid \text{Pt}) = -0.113 \text{ В}.$$

Предложите гальванический элемент, в котором можно исследовать окисление НАДН в  $\text{НАД}^+$ , и рассчитайте ЭДС такого элемента при стандартных условиях, принятых в физической химии и биохимии.

**8-84.** Известны стандартные электродные потенциалы при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 7$  для полуреакций:



Запишите схему гальванического элемента, в котором можно исследовать реакцию окисления НАДН:  $\text{НАДН}_{(\text{p-p})} + 1/2\text{O}_{2(\text{p-p})} + \text{H}^+_{(\text{p-p})} \rightarrow \text{НАД}^+_{(\text{p-p})} + \text{H}_2\text{O}$ . Рассчитайте ЭДС этого элемента при  $\text{pH} = 7$  и давлении кислорода 1 атм, ЭДС этого элемента при  $\text{pH} = 7$  и давлении кислорода 160 мм рт. ст., а также константу равновесия этой реакции при  $25^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях, принятых в биохимии.

**8-85.** Фермент алкогольдегидрогеназа (АДГ) катализирует окисление этилового спирта до ацетальдегида в соответствии с уравнением реакции





Если этот процесс осуществить в электрохимической ячейке, то возможны следующие реакции на электродах:



где  $E_1^{\circ'}$  и  $E_2^{\circ'}$  – стандартные электродные потенциалы при  $\text{pH} = 7$  и  $298 \text{ К}$ . Запишите схему электрохимической цепи, в которой может протекать данная реакция. Напишите уравнение Нернста для расчёта ЭДС этой цепи. Рассчитайте константу равновесия при  $\text{pH} = 7$ . Рассчитайте  $\Delta_r G_{298}^{\circ}$  и  $E^{\circ}$  для этой цепи, если при выборе стандартных состояний использована шкала моляльных концентраций ( $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm} = 1$ ).

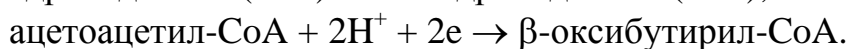
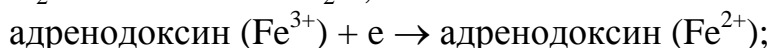
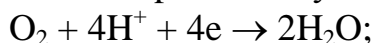
**8-86.** Напишите реакции, протекающие на электродах в гальваническом элементе  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{NaOH}_{(\text{p-p})} \mid \text{O}_2 \mid \text{Pt}$ , а также суммарное уравнение процесса. Принимая во внимание связь ЭДС с изменением энергии Гиббса, определите, как изменится его ЭДС с увеличением внешнего давления.

**8-87.** Напишите реакции, протекающие на электродах в гальваническом элементе  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{Cl}_{2(\text{г})} \mid \text{Pt}$ , а также суммарное уравнение процесса. Принимая во внимание связь ЭДС с изменением энергии Гиббса, определите, как изменится его ЭДС с увеличением внешнего давления.

**8-88.** Напишите реакции, протекающие на электродах в гальваническом элементе  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HBr}_{(\text{p-p})} \mid \text{Br}_{2(\text{г})} \mid \text{Pt}$ , а также суммарное уравнение процесса. Принимая во внимание связь ЭДС с изменением энергии Гиббса, определите, как изменится его ЭДС с увеличением внешнего давления.

**8-89.** Напишите реакции, протекающие на электродах в гальваническом элементе  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(\text{p-p})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} \mid \text{Hg}_{(\text{ж})} \mid \text{Pt}$ , а также суммарное уравнение процесса. Принимая во внимание связь ЭДС с изменением энергии Гиббса, определите, как изменится его ЭДС с увеличением внешнего давления.

**8-90.** Объясните, как будут (если будут) изменяться электродные потенциалы записанных ниже полуреакций при: а) уменьшении давления кислорода в 10 раз; б) увеличении  $\text{pH}$  на одну единицу.



**8-91.** Как определить энтальпию реакции методом ЭДС?

**8-92.** Предложите гальванический элемент и способ определения стандартного электродного потенциала  $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\circ}$  при  $298 \text{ К}$ , если известны значения стандартной энтальпии образования иона  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{p-p})}$  и стандартных энтропий  $\text{Ni}_{(\text{тв})}$ ,  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{p-p})}$  и  $\text{H}_{2(\text{г})}$ , а стандартные энтальпия образования и энтропия  $\text{H}^+_{(\text{p-p})}$  равны 0.

**8-93.** ЭДС элемента Вестона, в котором при температуре  $T_1$  протекает реакция  $\text{Cd}_{(\text{тв})} + \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{тв})} \rightarrow \text{CdSO}_{4(\text{p-p})} + 2\text{Hg}_{(\text{ж})}$ , равна  $E_1$ . Предложите способ

расчёта ЭДС при другой температуре  $T_2$ , если известна энтальпия реакции  $\Delta_r H^\circ$ , которую можно считать постоянной в данном интервале температур.

**8-94.** Запишите схему топливного элемента, в котором происходит окисление метанола. Как рассчитать ЭДС этого топливного элемента из термодинамических данных?

**8-95.** В топливном элементе происходит окисление водорода кислородом. Как рассчитать разность потенциалов на концах этого элемента и максимальную электрическую работу, которую можно получить при окислении 4 г водорода при выбранных Вами условиях, если использовать таблицы стандартных термодинамических величин?

**8-96.** Известны приведённые энергии Гиббса при 500 К ( $\Phi_{500}$ ) и стандартные энтальпии образования при 0 К ( $\Delta_f H_0^\circ$ ) для всех участников реакции полного окисления пропана, протекающего при температуре 500 К. Как рассчитать при этой температуре константу равновесия реакции и ЭДС топливного элемента, в котором происходит окисление пропана, из этих термодинамических данных?

**8-97.** Для реакции, протекающей в гальваническом элементе при температуре  $T$ , вычислите  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta C_p^\circ$ , если зависимость ЭДС (в В) этого элемента от температуры описывается уравнением  $E^\circ = a - bT$  ( $T$  в К), где  $a$  и  $b$  – постоянные.

**8-98.** Для гальванического элемента, состоящего из водородного и хлорсеребряного электродов, в эксперименте были определены ЭДС ( $E$ ) и её температурный коэффициент, причем  $E > 0$ , а  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ . Какой знак будут иметь  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  реакции, протекающей в гальваническом элементе? Как найти  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  этой реакции?

**8-99.** На основании температурной зависимости стандартной ЭДС свинцового аккумулятора  $\text{Pb} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb}$

$$E^\circ(t, ^\circ\text{C}) = 2.1191 + 1.62 \cdot 10^{-4}t + 8.5 \cdot 10^{-7}t^2, \text{ В}$$

рассчитайте значения термодинамических величин  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  и  $\Delta_r H^\circ$ , характеризующих протекающую в нём при 25°C реакцию.

**8-100.** ЭДС элемента  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(p-p)} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}$  в широком интервале температур описывается следующим уравнением:

$$E^\circ(t, ^\circ\text{C}) = 0.23659 - 4.8564 \cdot 10^{-4}t - 3.4205 \cdot 10^{-6}t^2 + 5.869 \cdot 10^{-9}t^3, \text{ В.}$$

Запишите уравнения электродных процессов и суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе. Найдите  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  при 20°C.

## Раздел 9. Кинетика химических реакций и катализ

**9-1.** Приведите определение скорости химической реакции и константы скорости.

**9-2.** Дайте определения терминов «порядок» и «молекулярность» реакции. Могут ли эти характеристики изменяться: а) в процессе протекания реакции при постоянной температуре; б) при изменении температуры?

**9-3.** Каковы размерности констант скорости химических реакций различных порядков?

**9-4.** Во сколько раз следует увеличить концентрацию  $O_2$  в системе  $2NO_{(r)} + O_{2(r)} \rightarrow 2NO_{2(r)}$ , чтобы при уменьшении концентрации  $NO$  в 3 раза скорость реакции не изменилась?

**9-5.** Как зависит константа скорости реакции первого порядка от температуры, времени и концентрации реагирующего вещества?

**9-6.** Реакцию  $n$ -го порядка проводили при различных начальных концентрациях и определяли её начальную скорость. Как из этих экспериментальных данных определить порядок реакции и константу скорости?

**9-7.** Изобразите кинетические кривые для веществ А и В для реакции первого порядка  $A \rightarrow B$ . В какой системе координат зависимость концентрации от времени для исходного вещества линейна?

**9-8.** Изобразите кинетические кривые для веществ А и В для реакции первого порядка  $A \rightarrow B$ , если начальная концентрация вещества В равна нулю. Каков физический смысл абсциссы точки пересечения кривых?

**9-9.** При протекании реакции второго порядка  $A + B \rightarrow$  продукты при температуре  $T$  через 1 мин осталась половина начального количества вещества А. Как рассчитать, какая часть начального количества вещества А останется через 2 мин?

**9-10.** В системе протекает реакция  $2A + B \rightarrow P$ . Предложите схему эксперимента для определения константы скорости и порядка реакции по веществам А и В. В каком случае можно допустить, что данная реакция является простой?

**9-11.** Скорость газофазной реакции между веществами А и В равна  $w = k \cdot p_A^2 \cdot p_B$ . Сумма парциальных давлений веществ А и В постоянна. При каком соотношении парциальных давлений исходных веществ начальная скорость реакции будет максимальной?

**9-12.** Скорость газофазной реакции между веществами А и В равна  $w = k[A][B]$ . Сумма парциальных давлений веществ А и В постоянна. При каком соотношении парциальных давлений исходных веществ начальная скорость реакции будет максимальной?

**9-13.** Выведите выражение для времени полупревращения  $\tau_{1/2}$  для реакции  $n$ -го порядка.

**9-14.** Покажите для реакции первого порядка, что время  $\tau_x$ , за которое степень превращения исходного вещества достигает  $x$ , не зависит от начальной концентрации вещества.

**9-15.** Выведите выражение для времени превращения исходного вещества на  $4/5$  для реакции  $n$ -го порядка.

**9-16.** Для необратимой реакции  $n$ -го порядка между соединениями, взятыми в стехиометрическом соотношении, определите (в общем виде) время, за которое исходное вещество превратится на  $1/3$  от начального количества.

**9-17.** Для необратимой реакции  $n$ -го порядка между соединениями, взятыми в стехиометрическом соотношении, определите (в общем виде) время, за которое исходное вещество превратится на  $3/4$  от начального количества.

**9-18.** Для необратимой реакции  $n$ -го порядка между соединениями, взятыми в стехиометрическом соотношении, определите (в общем виде) время, за которое исходное вещество превратится на  $1/4$  от начального количества.

**9-19.** Для необратимой реакции  $n$ -го порядка между соединениями, взятыми в стехиометрическом соотношении, определите (в общем виде) время, за которое исходное вещество превратится на  $2/3$  от начального количества.

**9-20.** Необратимая реакция имеет целочисленный порядок в интервале от одного до трёх. Отношение времён превращения на кратную часть  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}} = 3$ , где

$\tau_{1/2}$  и  $\tau_{1/4}$  – времена превращения реагента на 50% и 25% соответственно. Чему равен порядок этой реакции?

**9-21.** Необратимая реакция имеет целочисленный порядок в интервале от одного до трёх. Отношение времён превращения на кратную часть  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}} = 0.5$ ,

где  $\tau_{1/2}$  и  $\tau_{3/4}$  – времена превращения реагента на 50% и 75% соответственно. Чему равен порядок этой реакции?

**9-22.** Необратимая реакция имеет целочисленный порядок в интервале от одного до трёх. Отношение времён превращения на кратную часть  $\frac{\tau_{1/5}}{\tau_{1/2}} = 0.25$ ,

где  $\tau_{1/5}$  – время превращения на одну пятую часть,  $\tau_{1/2}$  – период полу-превращения. Определите порядок этой реакции.

**9-23.** Необратимая реакция имеет целочисленный порядок в интервале от одного до трёх. Отношение времён превращения на кратную часть  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}} = 0.2$ ,

где  $\tau_{1/2}$  и  $\tau_{3/4}$  – времена превращения реагента на 50% и 75% соответственно. Чему равен порядок этой реакции?

**9-24.** Для реакции, имеющей целочисленный порядок, отношение времени полупревращения исходного вещества ко времени его превращения на  $3/4$  равно  $1/3$ . Найдите порядок реакции.

**9-25.** Найдите отношение времён превращения исходного вещества на половину и на одну четверть в реакции второго порядка.

**9-26.** Реакция  $\text{НАДН} + \text{H}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{насыщ. водн. р-р}) \rightarrow \text{НАД}^+ + \text{H}_2\text{O}$  близка к реакции нулевого порядка. Как рассчитать количество НАДН, оставшееся в растворе спустя время  $\tau$ , если скорость потребления кислорода равна  $w$ ?

**9-27.** При проведении каталитической реакции разложения фосфина с начальным давлением фосфина  $p_0$  время его полупревращения было равно  $\tau_{1/2}$ . При уменьшении  $p_0$  в  $n$  раз время полупревращения уменьшилось также в  $n$  раз. Определите порядок реакции.

**9-28.** При изменении начальной концентрации вещества с  $0.2$  до  $0.6$  моль·л<sup>-1</sup> его период полураспада уменьшился с 6 часов до 40 минут. Определите порядок реакции и константу скорости.

**9-29.** При возрастании начальной концентрации вещества в 3 раза его период полураспада уменьшился в 3 раза. Константа скорости реакции равна  $10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Каков порядок реакции? Какую начальную концентрацию вещества следует взять, чтобы оно распалось на 50% за 16 мин 40 с?

**9-30.** В кинетическом эксперименте определена зависимость времени полупревращения исходного вещества  $\tau_{1/2}$  от его начальной концентрации  $C_0$ :  $\ln \tau_{1/2} = a + b \ln C_0$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные. Найдите порядок реакции, если: а)  $b = -1$ , б)  $b = 0$ , в)  $b = 1$ .

**9-31.** Радиоактивный распад относится к реакциям первого порядка. Как рассчитать количество изотопа цезия  $^{137}\text{C}$ , оставшееся в облучённом организме спустя время  $t$ , если известен период полураспада этого изотопа?

**9-32.** Период полураспада радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  равен 5730 годам. Археологический образец содержал древесину, которая имела только 72% изотопа  $^{14}\text{C}$  по отношению к живым деревьям. Определите возраст образца.

**9-33.** Кинетика реакции распада хлористого фенилдиазония в воде при температуре  $40^\circ\text{C}$  описывается уравнением первого порядка с константой скорости  $k_1$ . Сколько времени надо выдерживать при этой температуре раствор с исходной концентрацией  $0.1$  моль·л<sup>-1</sup>, чтобы его концентрация уменьшилась в 20 раз? Сколько времени понадобится для достижения такой же концентрации в случае раствора с исходной концентрацией  $0.05$  моль·л<sup>-1</sup>?

**9-34.** Время полувыведения некоторого лекарственного препарата из организма составляет 8 часов. Процесс описывается кинетическим уравнением реакции 1-го порядка. Рассчитайте: а) как часто нужно принимать препарат (1 таблетка содержит  $0.05$  г препарата), чтобы в организме поддерживалось его

содержание не ниже 0.035 г; б) через какое время после приёма таблетки препарата его содержание в организме уменьшится в 100 раз.

**9-35.** Скорость выведения препарата арбидол-ЛЭНС из организма описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Время выведения 50% лекарства составляет 19 часов. Одна таблетка содержит 0.1 г безводного вещества. Как часто надо принимать препарат, чтобы его количество в организме поддерживалось на уровне не ниже 0.075 г?

**9-36.** Какая из необратимых реакций – первого, второго или третьего порядка – закончится быстрее, если начальные концентрации веществ равны 1 моль·л<sup>-1</sup>, а все константы скорости, выраженные через моль·л<sup>-1</sup> и с, равны 1?

**9-37.** Как можно определить энергию активации химической реакции из экспериментальных данных?

**9-38.** Экспериментально измерена скорость реакции при нескольких температурах. При каких дополнительных условиях непосредственно из этих данных можно определить опытную энергию активации этой реакции?

**9-39.** Для некоторой необратимой химической реакции получена температурная зависимость времени полупревращения реагента  $\tau_{1/2} = f(T)$ . Как по этим данным можно определить энергию активации реакции? Какие условия проведения эксперимента необходимо соблюдать?

**9-40.** Для некоторой необратимой химической реакции получена температурная зависимость времени превращения реагента на 25%  $\tau_{1/4} = f(T)$ . Как по этим данным можно определить энергию активации реакции? Какие условия проведения эксперимента необходимо соблюдать?

**9-41.** Для некоторой необратимой химической реакции получена температурная зависимость времени превращения реагента на 75%  $\tau_{3/4} = f(T)$ . Как по этим данным можно определить энергию активации реакции? Какие условия проведения эксперимента необходимо соблюдать?

**9-42.** Оцените при 25°C величину энергии активации для химических реакций, к которым применимо правило Вант-Гоффа.

**9-43.** Как изменится значение абсциссы точки пересечения кинетических кривых для веществ А и В в случае реакции первого порядка  $A \rightarrow B$  (начальная концентрация вещества В равна нулю), если: а) увеличить температуру проведения реакции; б) увеличить концентрацию исходного вещества? Ответ обоснуйте.

**9-44.** Для необратимой химической реакции  $\nu A \rightarrow B$  получена кинетическая кривая для вещества А при температуре  $T$ . Предложите три способа расчёта порядка и константы скорости этой реакции. Нужны ли дополнительные данные для определения энергии активации этой реакции?

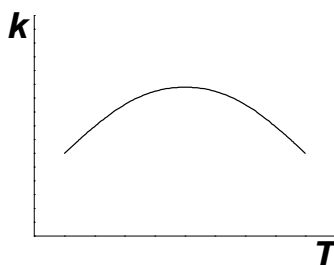
**9-45.** Для необратимой химической реакции  $\nu A \rightarrow B$  получены кинетические кривые при одинаковой начальной концентрации вещества А при трёх

температурах  $T_1 < T_2 < T_3$ . Изобразите кинетические кривые для исходного вещества при трёх температурах. Как из этих данных, не определяя порядок реакции, определить её энергию активации?

**9-46.** Известна энергия активации химической реакции. Во сколько раз возрастёт скорость химической реакции при нагревании реакционной смеси с  $25^\circ\text{C}$  до  $35^\circ\text{C}$  при одинаковой концентрации исходных веществ?

**9-47.** Скорость химической реакции при одинаковой концентрации исходных веществ в результате охлаждения реакционной смеси с  $55^\circ\text{C}$  до  $35^\circ\text{C}$  упала в  $n$  раз. Как определить энергию активации химической реакции?

**9-48.** На рисунке приведена зависимость скорости химической реакции от температуры. Какие выводы можно сделать об опытной энергии активации этой реакции? Можно ли эти выводы распространить на реакцию, протекающую с заметной скоростью только в присутствии фермента?



**9-49.** Зависимость константы скорости реакции от температуры имеет вид:  

$$\lg k = -\frac{a}{T} + b \lg T + c \quad (T \text{ в К}),$$
где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – константы. Найдите энергию активации при температуре  $T$ .

**9-50.** Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна  $70 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а в присутствии катализатора энергия активации уменьшается в 2 раза. Во сколько раз возрастёт скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при  $25^\circ\text{C}$ ?

**9-51.** Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры  $-1.1^\circ\text{C}$  к температуре  $+2.2^\circ\text{C}$ . Оцените энергию активации этой реакции. Есть ли здесь какая-нибудь связь с проблемой хранения рыбы?

**9-52.** Для реакции первого порядка константа скорости равна  $0.0022 \text{ мин}^{-1}$  при температуре  $303.2 \text{ К}$  и  $0.0041 \text{ мин}^{-1}$  при температуре  $308.2 \text{ К}$ . Найдите энергию активации реакции и время, в течение которого разложится 75% исходного вещества при  $308.2 \text{ К}$ .

**9-53.** В необратимой реакции первого порядка при  $125^\circ\text{C}$  за 20 мин степень превращения исходного вещества составила 60%, а при  $145^\circ\text{C}$  такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости при указанных температурах и энергию активации данной реакции.

**9-54.** Рассчитайте отношение скоростей превращения вещества А по реакции второго порядка при увеличении температуры от 27°C до 37°C, если температурный коэффициент константы скорости  $\gamma$  равен 2, а начальные концентрации вещества А равны 2 моль·л<sup>-1</sup> при 27°C и 1 моль·л<sup>-1</sup> при 37°C.

**9-55.** Известна константа скорости элементарной реакции  $2A + B \rightarrow P$  при температуре  $T_1$ . Предложите схему расчёта скорости реакции при температуре  $T_2$  при заданных концентрациях веществ А и В, если известна энергия активации  $E_A$ . Во сколько раз увеличится скорость реакции: а) при увеличении концентрации вещества А в 2 раза; б) при увеличении концентрации вещества В в 2 раз?

**9-56.** Время полупревращения вещества А по реакции первого порядка при температуре  $T_1$  равно  $\tau_{(1/2)_1}$ , а при температуре  $T_2$  оно равно  $\tau_{(1/2)_2}$ . Можно ли на основании приведённых данных рассчитать константу скорости этой реакции при температуре  $T_3$ ?

**9-57.** Газофазную реакцию  $A \rightarrow B + C$  проводили при постоянном объёме и температуре 687.7 К. Данные по зависимости давления исходного вещества от времени приведены в таблице:

$t, c$	0	300	420	540	720	1080
$p_A, \text{мм рт. ст.}$	116.5	109.6	106.5	104.3	99.8	92.4

Найдите порядок реакции и константу скорости реакции. При какой температуре период полураспада исходного вещества увеличится в 2 раза, если энергия активации равна 96 кДж·моль<sup>-1</sup>?

**9-58.** Газофазную реакцию  $2A \rightarrow B$  проводили при постоянном объёме и температуре 330 К. Данные по зависимости давления исходного вещества от времени приведены в таблице:

$t, c$	0	100	200	300	400
$p_A, \text{мм рт. ст.}$	400	244	176	136	112

Найдите порядок и константу скорости реакции. Определите, за какое время исходное вещество превратится на 1/3 при температуре 350 К, если энергия активации равна 96 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**9-59.** При изучении кинетики разложения вещества А были получены следующие результаты по зависимости концентрации исходного вещества от времени:

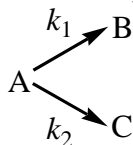
$t \cdot 10^2, c$	0	5.00	8.40	12.84	19.50	31.08	39.30
$[A], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.350	0.227	0.160	0.110	0.061	0.025	0.0114

Определите порядок и константу скорости реакции.

**9-60.** Время полупревращения вещества А по реакции второго порядка при начальной концентрации  $[A]_0$  и температуре  $T_1$  равно  $\tau_{(1/2)_1}$ , а при температуре  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) и той же начальной концентрации  $[A]_0$  оно равно  $\tau_{(1/2)_2}$ . Определите, будет ли время полупревращения при температуре  $T_1$  больше, меньше или равно времени полупревращения при температуре  $T_2$ .

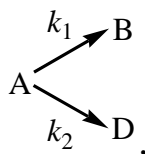


**9-61.** В системе протекают параллельные реакции



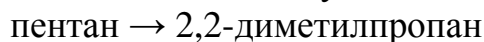
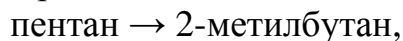
с константами скоростей для каждой стадии  $k_1$  и  $k_2$  соответственно, причём  $k_2 = 2k_1$ , а энергии активации этих реакций одинаковы. Изобразите кинетические кривые для всех трёх веществ, если в начальный момент времени концентрация вещества А была равна  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а вещества В и С отсутствовали. Как изменится вид этих зависимостей, если температуру опыта увеличить?

**9-62.** Для параллельных реакций



где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости элементарных стадий, изобразите кинетические кривые для веществ А, В и D, если в начальный момент времени концентрация вещества А равна  $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а вещества В и D отсутствуют. Значения констант скоростей следующие: а)  $k_1 = 5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 3 \text{ с}^{-1}$ ; б)  $k_1 = 1 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 7 \text{ с}^{-1}$ .

**9-63.** На одном графике изобразите возможные зависимости концентраций участников параллельных реакций



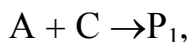
от времени, если в начальный момент времени концентрация пентана равна  $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а продукты отсутствуют.

**9-64\*.** В системе протекают две параллельные реакции с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$ :



К моменту, когда прореагировало 20% вещества А, в системе осталось 86.2% вещества В. Найдите отношение констант скорости  $k_1 / k_2$ .

**9-65\*.** В системе протекают две параллельные реакции с константами скорости  $k_1$  и  $k_2$ :



Отношение констант скорости  $k_2 / k_1 = 5$ . Найдите количество вещества А, которое прореагирует к моменту, когда вещество В будет израсходовано на 90%.

**9-66.** В закрытой системе протекает обратимая реакция первого порядка  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ , константы скорости прямой и обратной реакций равны  $k_1$  и  $k_2$  соответственно. Нарисуйте кинетические кривые для веществ А и В для случаев: а)  $k_1 < k_2$  и б)  $k_1 > k_2$ .

**9-67.** Для обратимой реакции первого порядка константы скорости прямой реакции при 27°C и 37°C равны 3.5 и 8.5 мин<sup>-1</sup>, а константы равновесия при этих температурах равны 2.33·10<sup>-6</sup> и 4.72·10<sup>-6</sup> соответственно. Рассчитайте теплоту реакции и энергии активации прямой и обратной реакций. Можно ли в данном случае использовать уравнение Вант-Гоффа?

**9-68.** Для обратимой реакции первого порядка константы скорости прямой и обратной реакций равны: при 27°C – 12 и 1.6·10<sup>7</sup> мин<sup>-1</sup>, а при 37°C – 53 и 1.9·10<sup>7</sup> мин<sup>-1</sup> соответственно. Рассчитайте константу равновесия, теплоту реакции и энергии активации прямой и обратной реакций. Можно ли в данном случае использовать уравнение Вант-Гоффа?

**9-69.** Для обратимой экзотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$  в начальный момент времени концентрации веществ равны:  $[A]_0 = 4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ . Константа равновесия реакции равна 3. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ А и В от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с увеличением температуры, если константа равновесия изменится в 1.5 раза.

**9-70.** Для обратимой эндотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$  в начальный момент времени концентрации веществ равны:  $[A]_0 = 6$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ . Константа равновесия реакции равна 1.5. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ А и В от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с уменьшением температуры, если константа равновесия изменится в 2 раза.

**9-71.** Для обратимой экзотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$ , протекающей в газовой фазе, в начальный момент времени концентрации веществ равны:  $[A]_0 = 2$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ . Константа равновесия реакции равна 4. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ А и В от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с уменьшением температуры, если константа равновесия изменится в 4 раза.

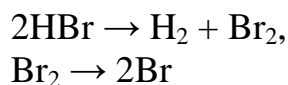
**9-72.** Для обратимой эндотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$  в начальный момент времени концентрации веществ равны:  $[A]_0 = 3$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ . Константа равновесия реакции равна 2. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ А и В от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с увеличением температуры, если константа равновесия изменится в 1.5 раза.

**9-73.** Объясните, в чём заключается «принцип лимитирующей стадии» на примере кинетики последовательной реакции  $A \rightarrow B \rightarrow C$ .

**9-74.** Изобразите на одном графике кинетические кривые для веществ А, В и С в случае последовательной реакции  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , если в начальный момент времени концентрация вещества А равна 5 моль·л<sup>-1</sup>, а вещества В и С

отсутствуют. Значения констант скоростей следующие: а)  $k_1 = 10 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10 \text{ с}^{-1}$ ; б)  $k_1 = 1 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1000 \text{ с}^{-1}$ .

**9-75.** На одном графике изобразите возможные зависимости концентраций участников реакций



от времени, если в начальный момент времени концентрация HBr равна  $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а продукты отсутствуют.

**9-76.** Приведите пример сложной химической реакции, для описания кинетики которой нельзя использовать принцип независимости химических реакций.

**9-77.** При каких условиях фотохимическая реакция имеет первый порядок по веществу, поглощающему свет, если поглощение света описывается законом Бугера–Ламберта–Бера?

**9-78.** При каких условиях фотохимическая реакция имеет нулевой порядок по веществу, поглощающему свет, если поглощение света описывается законом Бугера–Ламберта–Бера?

**9-79.** Изобразите графически зависимость скорости ферментативной реакции от температуры. С чем связана особенность этой зависимости?

**9-80.** Запишите уравнение Михаэлиса–Ментен и покажите, при каких условиях оно описывает скорость реакции первого порядка, а при каких – нулевого. Покажите, что  $K_M = [S]$  при  $w = \frac{w_{\max}}{2}$ .

**9-81.** Какой порядок имеет ферментативная реакция, кинетика которой описывается уравнением Михаэлиса–Ментен, относительно концентрации фермента? Зависит ли порядок этой реакции от концентрации субстрата?

**9-82.** Для обработки экспериментальных данных в кинетике ферментативных реакций используют уравнение Михаэлиса–Ментен в линейной форме.

Изобразите кинетические зависимости в координатах  $w_0 = f\left(\frac{w_0}{[S]_0}\right)$  и

$\frac{[S]_0}{w_0} = f([S]_0)$ , где  $w_0$  и  $[S]_0$  – начальные скорость и концентрация субстрата, и

объясните, как найти константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции.