

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М. В. Ломоносова**

---



**О.Н. Рыжова, Т.М. Рощина, А.И. Новоселов,  
Л.А. Тифлова, И.А. Успенская**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ДЛЯ БИОЛОГОВ  
В ЗАДАЧАХ, ВОПРОСАХ И ОТВЕТАХ**

**Под редакцией  
профессора Н. Е. Кузьменко**

**Издательство Московского университета**

## О Т А В Т О Р О В

В настоящем пособии приведены вопросы и задачи, которые предлагались студентам биологического факультета МГУ (направление «Общая биология») на письменном зачете по курсу физической химии в 2002 и 2003 годах. Каждый вариант зачета состоит из семи вопросов или задач по всем разделам курса. Основное внимание в заданиях уделяется умению студентов применить полученные фундаментальные знания и навыки решения задач для анализа конкретных ситуаций. Для части вариантов в пособии приведены полные ответы.

Кроме этого, в пособии представлены варианты контрольных работ 2002 и 2003 годов по трем разделам: «Основные законы термодинамики», «Химические и фазовые равновесия. Растворы» и «Электрохимия и кинетика».

В Приложении к пособию приведена программа курса и список рекомендуемой литературы.

Как и предыдущие издания, опубликованные в 1999–2001 годах, настоящее пособие предназначено для помощи студентам и преподавателям в подготовке к семинарским занятиям, контрольным работам и письменному зачету, которым завершается изучение курса физической химии на биологическом факультете (направление «Общая биология»).

Мы искренне желаем студентам успехов в изучении физической химии и надеемся, что данный сборник поможет читателям в овладении предметом.

# ВАРИАНТЫ ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ БИЛЕТОВ ИТОГОВОГО ПИСЬМЕННОГО ЗАЧЕТА

## Вариант 1

1. Один моль газа, подчиняющегося уравнению  $p(V-b) = RT$ , где  $b$  – постоянная, занимает объем  $V_1$  при  $p = 2$  атм и  $T = 27^\circ\text{C}$ . Запишите выражения, согласно которым можно рассчитать изменение энтропии при расширении газа в изотермических условиях: а) до объема  $2V_1$ ; б) до давления 1 атм. В каком процессе  $\Delta S$  будет больше?

2. 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?

3. Записать выражение, позволяющее рассчитать изменение энергии Гиббса двух молей брома с увеличением давления от 1 до 2 атм в изотермических условиях, если: а) вещество газообразное, б) вещество жидкое. В каком случае изменение энергии Гиббса будет больше?

4. Экспериментально измерены зависимости эквивалентной электропроводности  $\Lambda$  водного раствора муравьиной кислоты от концентрации  $c$  (моль·л<sup>-1</sup>):  $\Lambda = f(c)$  при  $25^\circ\text{C}$ . Объясните, как по этим данным определить константу диссоциации муравьиной кислоты.

5. Для газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$  зависимость константы равновесия от температуры может быть выражена уравнением:

$$\lg K_p = 5.4 + 5190/T - 1.5 \lg T.$$

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). Принять, что газы идеальные.

6. Измерения, проведенные с помощью кислородного электрода, показали, что повышение качества очистки сточных вод привело к увеличению концентрации кислорода, растворенного в воде, в 2 раза. Рассчитайте изменение электродного потенциала кислородного электрода в этом случае.

7. Для последовательной реакции:  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{D}$ , где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости элементарных стадий, изобразите кинетические кривые для веществ **A**, **B** и **D**, если в начальный момент времени концентрация **A** равна 5 моль·л<sup>-1</sup>, а **B** и **D** отсутствуют, при следующих значениях констант скоростей: а)  $k_1 = 10$ ,  $k_2 = 10$ ; б)  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 1000$ .

## Вариант 2

1. Опишите возможные способы экспериментального определения энтальпии химической реакции на любых примерах.
2. Запишите выражение для расчета  $\Delta G$  в равновесном адиабатическом процессе расширения 2 г гелия, занимающего объем  $V_1$  л при  $50^\circ\text{C}$  и 1 атм, до объема  $3V_1$ , если известно значение  $S^\circ$  ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) гелия при  $50^\circ\text{C}$ .
3. Рассчитайте  $S^\circ$  газообразного диэтилового эфира при 298 К, если  $S^\circ$  жидкого диэтилового эфира при 298 К равна  $253.13 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , энтальпия испарения при 298 К равна  $27.28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а температура кипения при 1 атм составляет  $34.6^\circ\text{C}$ . Для решения этой задачи используйте только приведенные данные.
4. Рассчитайте суммарную концентрацию всех частиц в плазмозаменяющем растворе «Рингера-Локка», если он обладает таким же осмотическим давлением, как и кровь человека ( $7.7 \text{ атм}$  при  $37^\circ\text{C}$ ). Оцените, на сколько градусов изменится температура замерзания этого раствора по сравнению с температурой замерзания чистой воды.

5. Стандартная энергия Гиббса реакции синтеза АТФ



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



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

6. На одном графике изобразите (качественно) зависимости удельной электропроводности водных растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{KCl}$  от концентрации.
7. Для обратимой экзотермической реакции  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  в начальный момент времени концентрации веществ ( $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) равны:  $[\text{A}] = 4$ ,  $[\text{B}] = 0$ . Константа равновесия равна 3. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ **A** и **B** от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с увеличением температуры, если константа равновесия изменяется в 1.5 раза.

### Вариант 3

1. Каким процессам соответствует стандартная энтальпия образования и стандартная энтальпия сгорания серина ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ )?

2. В системе при постоянной температуре измерены экспериментальные зависимости энергии Гельмгольца от объема  $F = f(V)$  и давления от объема  $p = f(V)$  соответственно. Как из этих данных определить  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$ ?

Найдите, чему равно  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$ , если газ идеальный.

3. Температурная зависимость энергии Гиббса 1 моля некоторого вещества при  $p = 1$  атм описывается следующим уравнением:

$$G = aT - bT \ln T - m T^2 + c,$$

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  $p = 1$  атм.

4. При добавлении хлорида калия в воду температура замерзания жидкости снижается. Объясните это явление, используя понятие химического потенциала.

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

6. Известны приведенные энергии Гиббса ( $\Phi$ ) при 500 К и стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) при 0 К для всех участников реакции полного окисления пропана при 500 К. Как рассчитать при 500 К константу равновесия реакции и ЭДС топливного элемента, в котором происходит окисление пропана, из этих термодинамических данных?

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

## Вариант 4

1. На одном графике изобразите (качественно) зависимости эквивалентной электропроводности  $\Lambda$  водных растворов HCl, NaOH и NaCl от концентрации в степени  $1/2$ .

2. Температурная зависимость энтропии 1 моля некоторого вещества при  $p = 1$  атм описывается следующим уравнением:

$$S = a \ln T + bT + c,$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные. Запишите выражение, согласно которому можно рассчитать изменение энтальпии вещества при охлаждении от  $T_1$  до  $T_2$  при  $p = 1$  атм.

3. При  $0^\circ\text{C}$  в  $1 \text{ м}^3$  воды растворяется  $0.0489 \text{ м}^3$  кислорода при парциальном давлении  $101.3 \text{ кПа}$ . Как изменится эта величина при повышении температуры до  $20^\circ\text{C}$ , а затем при увеличении парциального давления кислорода?

4. Рассчитайте  $S^\circ$  и  $\Delta_f G^\circ$  газообразного гексана при  $298 \text{ К}$ , если  $S^\circ$  жидкого гексана равна  $296 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ$  жидкого и газообразного гексана равны  $-198.8$  и  $-167.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  соответственно (все данные приведены при  $298 \text{ К}$ ), а гексан кипит при  $1 \text{ атм}$  при температуре  $68.7^\circ\text{C}$ . Если нужны дополнительные данные для решения этой задачи, укажите их.

5. Стандартная энергия Гиббса реакции полного окисления водного раствора 1 моля глюкозы при  $37^\circ\text{C}$  равна  $-2870 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Стандартная энергия Гиббса реакции синтеза АТФ



при  $37^\circ\text{C}$  и физиологическом значении  $\text{pH} = 7$  равна  $30.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Общая эффективность превращения энергии окисления глюкозы в энергию, необходимую для синтеза АТФ, равна  $40\%$ . Достаточно ли будет 1 моля глюкозы для осуществления синтеза  $38$  молей АТФ, если реакцию окисления глюкозы проводить при следующих условиях: концентрация глюкозы в воде  $-0.01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , парциальные давления кислорода и углекислого газа –  $0.2$  и  $0.03 \text{ атм}$  соответственно.

6. Стандартный электродный потенциал кислородного электрода при  $298 \text{ К}$  равен  $0.401 \text{ В}$ . Экспериментальные измерения концентрации кислорода в биологической ткани показали, что электродный потенциал этого электрода равен  $0.386 \text{ В}$ . Рассчитайте концентрацию кислорода в ткани.

7. Для обратимой экзотермической реакции  $\text{А} \rightleftharpoons \text{В}$ , протекающей в газовой фазе, в начальный момент времени концентрации веществ ( $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) равны:  $[\text{А}] = 2$ ,  $[\text{В}] = 0$ . Константа равновесия равна  $4$ . Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ  $\text{А}$  и  $\text{В}$  от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид

этих зависимостей с уменьшением температуры, если константа равновесия изменяется в 4 раза.

## Вариант 5

1. Покажите, в каких случаях теплота или работа равны изменению функции состояния.

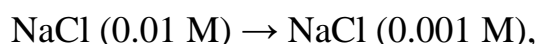
2. Чем определяется знак теплового эффекта химической реакции?

3. Используя уравнение закона действующих масс

$$w = kc^n$$

легко определить размерность константы скорости для реакции любого порядка. Покажите, как это сделать. Какие методы определения константы скорости реакции Вы могли бы предложить?

4. Рассчитайте изменение энергии Гиббса на 1 моль NaCl для процесса разведения

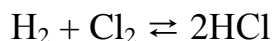


происходящего при температуре 298 К а) в воде; б) в этаноле.

5. Составьте три электрохимические цепи из трех электродов первого рода. Покажите на их примере, как может быть использован принцип аддитивности для электрохимических цепей.

6. В каких случаях при расчете констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$  можно не учитывать подстрочный символ?

7. Для реакции



начальное давление компонентов в реакционном сосуде для водорода, хлора и хлороводорода составляло 1.5, 5.0 и 10.0 Па соответственно при температуре  $T$  К. Константа равновесия при температуре  $T$  К равна 50. Определите направление протекания реакции.

## Вариант 6

1. Энтальпия испарения воды при нормальной температуре кипения составляет  $2464 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ . Вычислите температуру кипения раствора, содержащего  $0.05$  моль нелетучего растворенного вещества в  $200$  г воды.

2.  $5$  л азота, находящегося под давлением  $2$  атм,  $2$  л кислорода, находящегося под давлением  $2.5$  атм, и  $3$  л диоксида углерода, находящегося под давлением  $5$  атм, перемешаны, причем объем полученной смеси составил  $15$  л. Вычислите, под каким давлением находится смесь и парциальное давление каждого газа, если начальные температуры газов одинаковы. Запишите выражение, согласно которому можно рассчитать энтропию и энтальпию смешения этих трех газов.

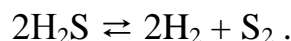
3. Удельная электропроводность водного раствора  $\text{KCl}$  с концентрацией  $0.01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  равна  $12.8\cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $20^\circ\text{C}$ . Рассчитайте эквивалентную электропроводность  $\Lambda$  раствора в  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{гэкв}^{-1}$ .

4. Запишите схему правильно разомкнутой электрохимической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и любого другого электрода первого рода. Напишите уравнение Нернста для этой цепи.

5. Коэффициент активности (в симметричной системе сравнения) вещества  $\text{A}$  в растворе с мольной долей  $x_{\text{A}}$  равен  $2$ . Давление пара над чистой жидкостью  $\text{A}$  равно  $200$  мм рт. ст. Найдите коэффициент активности вещества  $\text{A}$  (в несимметричной системе сравнения) в растворе с мольной долей  $x_{\text{A}}$ , если давление пара (в мм рт. ст.) над раствором  $\text{A}$  при низких концентрациях описывается уравнением

$$p = 500 \cdot x_{\text{A}}.$$

6. При температуре  $800 \text{ K}$  и давлении  $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  степень диссоциации сероводорода составляет  $8.7 \%$ . Вычислите  $K_p$  и  $K_c$  газофазной реакции:

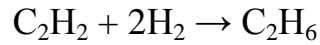


7. Фотохимический распад циклогексана протекает по реакции первого порядка. При температуре  $300 \text{ K}$  за  $50$  минут распалось  $50\%$  циклогексана, а при температуре  $400 \text{ K}$   $50\%$  циклогексана распалось за  $5$  минут. Вычислите энергию активации данного процесса.



## Вариант 7

1. Вычислите стандартную энтальпию реакции



при 400 К, если известны значения теплоемкостей участников реакции в интервале температур 298 – 1000 К в следующем виде:

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 4.49 + 182.3 \cdot 10^{-3}T - 74.9 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_2) = 4.2 + 154.6 \cdot 10^{-3}T - 81.1 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27.3 + 3.3 \cdot 10^{-3}T - 5 \cdot 10^{-4}T^{-2};$$

а также стандартные энтальпии образования участников реакции при 298 К.

2. Как будет изменяться энтропия при переходе системы из твердого в жидкое состояние?

3. В закрытом автоклаве при постоянной температуре протекает реакция. С помощью какой термодинамической функции можно определить направление самопроизвольного процесса?

4. Изобразите на графике в координатах  $p - V$  взаимное расположение изохоры, изобары, изотермы и адиабаты. Покажите, в каком процессе будет получена наибольшая работа при увеличении объема от  $V_1$  до  $3V_1$ .

5. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии 14 г азота от 1 до 5 атм при температуре 300 К.

6. Изобразите диаграмму состояния воды вблизи  $0^\circ\text{C}$ . Какие данные необходимы для определения положения линии равновесия твердой и жидкой фазы?

7. Изобразите на одном графике зависимости удельной электропроводности от концентрации сильного и слабого электролита. Объясните ход этих зависимостей.

## Вариант 8

1. Вычислите изменение энтропии при смешении 1 моля азота и трех молей водорода при постоянных температуре и давлении

2. Энтальпия испарения воды при температуре кипения составляет  $40.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Определите температуру кипения водного раствора, содержащего 0.01 моль рибозы в 250 г воды.

3. Вычислите константу равновесия реакции



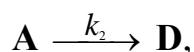
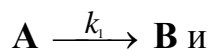
при 298 К, если энтальпия образования 1 г метана в стандартных условиях составляет 4156 Дж, а значения энтропии равны 186, 5.7 и 130.5 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для метана, графита и водорода соответственно.

4. Приведите графики зависимости теплового эффекта эндотермической химической реакции от температуры, если разность суммарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ: а) меньше 0, б) больше 0, в) равна 0.

5. Что можно сказать о процессе, если найденное значение  $\Delta G^\circ > 0$ ?

6. Запишите схему топливного элемента, в котором происходит окисление метанола. Как рассчитать ЭДС этого топливного элемента из термохимических данных?

7. Для параллельных реакций:



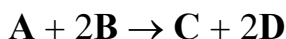
где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости элементарных стадий, изобразите кинетические кривые для веществ **A**, **B** и **D**, если в начальный момент времени концентрация **A** равна  $8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , а **B** и **D** отсутствуют при следующих значениях констант скоростей:

а)  $k_1 = 5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 3 \text{ с}^{-1}$ ;

б)  $k_1 = 1 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 7 \text{ с}^{-1}$ .

## Вариант 9

1. Изобразите на одном  $p$ – $V$  графике изохору, изобару и адиабату. Как соотносятся между собой изменения внутренней энергии одного моля идеального газа при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  в этих процессах?
2. Айсберг массой  $10^9$  кг, имеющий температуру  $0^\circ\text{C}$ , дрейфует в Гольфстриме, где температура воды равна  $20^\circ\text{C}$ . Оцените изменение энтропии окружения при полном таянии айсберга?
3. Дайте определения понятий «молярная величина» и «парциальная молярная величина» и объясните их физический смысл.
4. Запишите выражения, описывающие коллигативные свойства растворов. Укажите приближения, при которых справедливы эти формулы.
5. При исследовании газофазной реакции

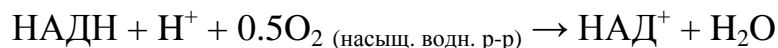


обнаружили, что если смешать 2.00 моль **A**, 2.00 моль **B** и 1.00 моль **D**, то в равновесной смеси при  $125^\circ\text{C}$  и общем давлении 1 бар будет находиться 0.8 моль **C**. Рассчитайте молярную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и  $\Delta_r G^\circ$ .

6. Объясните, почему хингидронный электрод (комплекс хинона,  $\text{Q} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , и гидрохинона,  $\text{QH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2$ ; электродная реакция:  $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{QH}_2$ ) можно использовать в pH-метрах. Какие из указанных ниже электродов в принципе также подходят для таких измерений?

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

### 7. Реакция

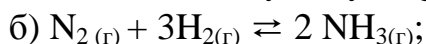
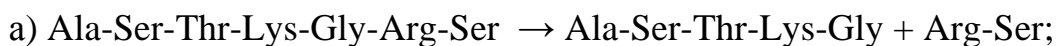


близка к реакции нулевого порядка. Как рассчитать количество НАДН, оставшееся в растворе спустя время  $\tau$ , если скорость потребления кислорода равна  $w$ ?

## Вариант 10

1. При сгорании фумаровой кислоты  $C_2H_2(COOH)_2$  в бомбовом калориметре выделяется 1333 кДж на моль вещества при 298 К. Изменение какой термодинамической функции непосредственно измеряется в ходе опыта – внутренней энергии или энтальпии, и какие дополнительные данные необходимы для определения стандартной энтальпии образования фумаровой кислоты?

2. Не производя вычислений, оцените знак изменения энтропии в следующих реакциях:

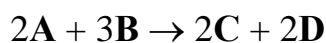


в) денатурация белка.

3. Известно, что давление пара несмешивающихся жидкостей описывается уравнениями  $\ln p_1 = a_1 + b_1/T$  и  $\ln p_2 = a_2 + b_2/T$ . Зависит ли температура, при которой закипит смесь, от ее состава? Ответ поясните.

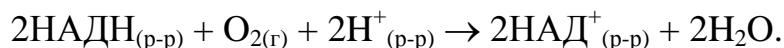
4. Какое из коллигативных свойств и почему обычно используют для определения молярных масс белков? Запишите уравнение Вант-Гоффа для расчета осмотического давления в случае неидеальных растворов полипептидов.

5. При исследовании газофазной реакции



обнаружили, что если смешать 1.00 моль **A**, 2.00 моль **B** и 1.00 моль **D**, то в равновесной смеси при 250 К и общем давлении 1 бар будет находиться 0.70 моль **C**. Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и  $\Delta_r G^\circ$ .

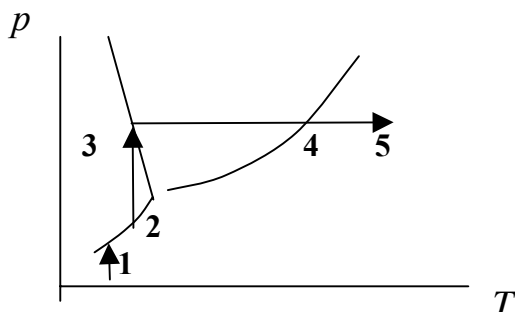
6. Объясните, как с помощью величин стандартных электродных потенциалов полуэлементов  $НАД^+, НАДН / Pt$  и  $H^+ / O_2, Pt$  рассчитать при 25°C и pH = 7 константу равновесия реакции:



7. Скорость выведения препарата арбидол-лэнс из организма описывается кинетическим уравнением реакции 1-го порядка. Время выведения 50% лекарства составляет 19 часов. Как часто надо принимать препарат (таблетка содержит 0.1 г безводного вещества), чтобы количество его в организме поддерживалось на уровне не ниже 0.075 г?

## Вариант 11

1. Изобразите схематически на графике температурную зависимость теплоемкости твердого вещества. Какими аналитическими зависимостями можно аппроксимировать различные участки этой кривой? Зависит ли теплоемкость от давления?
2. Мощность тепловыделения маленькой рептилии составляет 0.45 Вт. Оцените, на сколько увеличивается энтропия окружения за счет жизнедеятельности рептилии в течение месяца ( $T = 290 \text{ К}$ ).
3. На рисунке изображен фрагмент диаграммы состояния воды. Объясните с ее помощью, какие изменения будет претерпевать система при движении фигуративной точки из положения 1 в 5.



4. Объясните, как рассчитать максимальную и максимальную полезную работу, которую можно получить при превращении глюкозы в молочную кислоту  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  и при окислении до  $\text{CO}_2$ . Какие справочные данные необходимы для расчета?
5. 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. Стандартные электродные потенциалы полуэлементов  $\text{НАД}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{НАДН} / \text{Pt}$  и  $\text{H}^+ / \text{O}_2$ ,  $\text{Pt}$  при стандартных условиях, принятых в физической химии, равны:
 
$$E^\circ(\text{НАДН}, \text{НАД}^+, \text{H}^+) = -0.113 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = +1.229 \text{ В}.$$
 Предложите гальванический элемент, в котором можно исследовать окисление  $\text{НАДН}$  в  $\text{НАД}^+$ , и рассчитайте ЭДС такого элемента при стандартных условиях, принятых в физической химии и биохимии.
7. Дайте определение терминов «порядок» и «молекулярность» реакции. Могут ли эти характеристики изменяться а) в процессе протекания реакции при постоянной температуре, б) при изменении температуры?

## Вариант 12

1. Для поддержания основного обмена человек весом 70 кг должен каждые 24 часа получать 7680 кДж энергии. Считая, что 60 % этой энергии выделяется при окислении глюкозы ( $\alpha\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (ТВ)) до  $\text{CO}_2$ , рассчитайте, какое количество ее ежедневно должен перерабатывать организм. Справочные данные:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\alpha\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (ТВ)}) = -1268 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) = -393.51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \quad \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{(ж)}}) = -285.83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$C_{p,298}(\alpha\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (ТВ)}) = 218.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1},$$

$$C_{p,298}(\text{CO}_2) = 37.14 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1},$$

$$C_{p,298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{(ж)}}) = 75.35 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \quad C_{p,298}(\text{O}_2) = 29.32 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

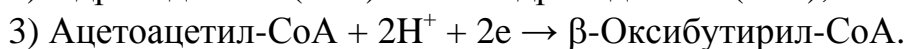
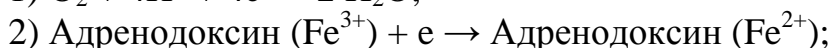
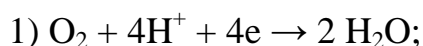
2. При кристаллизации переохлажденной воды ниже температуры плавления энтропия системы уменьшается, хотя процесс идет самопроизвольно. Объясните, не находится ли этот факт в противоречии со вторым законом термодинамики.

3. Сформулируйте критерии самопроизвольности процесса при а)  $p = \text{const}$ , б)  $V = \text{const}$ . Запишите условия фазового равновесия для случаев а) и б).

4. 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.

5. При некоторой температуре  $T_1$  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. Объясните, как будут (если будут) изменяться электродные потенциалы записанных ниже полуреакций при а) уменьшении давления кислорода в 10 раз; б) увеличении рН на одну единицу:



7. Реакция распада хлористого фенилдиазония в воде при температуре  $40^\circ\text{C}$  описывается уравнением 1-го порядка с константой скорости  $k_1$ . Сколько времени надо выдерживать при этой температуре раствор с исходной концентрацией  $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , чтобы его концентрация уменьшилась в 20 раз? Сколько времени понадобится для достижения такой же концентрации в случае раствора с исходной концентрацией  $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ?

## Вариант 13

1. Две кристаллические модификации биологически активного вещества ( $X_1$  и  $X_2$ ) растворяются в воде, энтальпии образования их водных растворов одинаковой концентрации равны, а энтальпия растворения  $\Delta H_1 < \Delta H_2$ . Какая из модификаций этого вещества имеет большую энтальпию образования?
2. Выразите производную  $(\partial S/\partial V)_U$  через измеряемые величины.
3. Выразите константу равновесия реакции



протекающей при температуре  $T$ , через общее равновесное давление в системе  $p$ . Какие дополнительные данные нужны, чтобы определить  $\Delta H$  этой реакции?

4. Какому состоянию воды на ее диаграмме состояния отвечает кривая испарения, продленная в область температур ниже тройной точки? Соответствует ли какому-либо реальному состоянию участок кривой сублимации выше тройной точки?
5. Получите выражение для химического потенциала компонента **A** бинарного жидкого раствора компонентов **A** и **B**, если мольная энергия Гиббса смешения равна

$$\Delta_{\text{mix}}G = RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B,$$

где  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли компонентов.

6. Вычислить  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta C_p^\circ$  для реакции, протекающей в гальваническом элементе при температуре  $T$ , если зависимость ЭДС этого элемента от температуры описывается уравнением

$$E^\circ(\text{В}) = a - b \cdot T,$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные.

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

## Вариант 14

1. Две кристаллические модификации биологически активного вещества ( $X_1$  и  $X_2$ ) растворяются в воде, энтальпии образования их водных растворов равной концентрации одинаковы, а энтальпия растворения  $\Delta H_1 < \Delta H_2$ . Какая из модификаций этого вещества имеет большую энтальпию сгорания?

2. Покажите, что  $(\partial p/\partial S)_V = (\partial p/\partial T)_V \cdot T/C_V$ .

3. Как изменятся  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  реакции



протекающей в газовой фазе при температуре  $T$ , если парциальные давления всех участников реакции увеличить от 1 до 2 атм? Изменится ли при этом константа равновесия  $K_p$ ? Газы считать идеальными.

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

5. Объясните, с каким явлением связан тот факт, что клетки в биологических системах должны находиться в приблизительно изотонической среде? Что произойдет, если это условие будет нарушено?

6. Известны стандартные электродные потенциалы для следующих процессов:



Рассчитайте  $E^\circ_3$  для процесса  $\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$ .

7. Зависимость константы скорости реакции от температуры имеет вид

$$\lg k = -a/T + b \lg T + c,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – константы. Найдите энергию активации при температуре  $T$ .

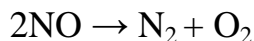


## Вариант 15

1. Приведите примеры веществ природного происхождения, для которых  $\Delta_f H^\circ_T = \Delta_f U^\circ_T$ ;  $\Delta_f H^\circ_T < \Delta_f U^\circ_T$ .

2. Покажите, что  $(\partial V/\partial S)_p = (\partial V/\partial T)_p \cdot T/C_p$

3. Для реакции



зависимость константы равновесия от температуры может быть представлена в виде

$$\lg K_p = a - b/T.$$

Зависит ли энтальпия этой реакции от температуры? Изменится ли равновесный состав газов при изменении общего давления в системе?

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

5. Зависимость парциального мольного объема растворенного вещества  $V_2$  в разбавленном растворе от моляльности раствора  $m$  может быть представлена в виде

$$V_2 = a + bm,$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные. Выразите парциальный мольный объем растворителя через  $a$ ,  $b$ ,  $m$  и количественные характеристики растворителя.

6. Известны стандартные электродные потенциалы

$$E^\circ_1(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7994 \text{ В},$$

$$E^\circ_2(\text{Br}^-/\text{Ag}, \text{AgBr}) = 0.071 \text{ В}.$$

Найдите произведение растворимости  $\text{AgBr}$  и растворимость  $\text{AgBr}$  в воде при 298 К.

7. В закрытой системе протекает обратимая реакция 1-го порядка  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ ,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакции. Нарисуйте кинетические кривые для веществ **A** и **B** для случаев 1)  $k_1 < k_2$  и 2)  $k_1 > k_2$ .

## Вариант 16

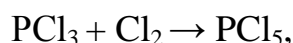
1. Приведите примеры веществ природного происхождения, для которых  $\Delta_c H^\circ_T = \Delta_c U^\circ_T$ ;  $\Delta_c H^\circ_T < \Delta_c U^\circ_T$ .

2. Как связаны химический потенциал и парциальные мольные энтальпия, внутренняя энергия, энтропия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса?

3. Степень диссоциации  $\text{PCl}_5$  в реакции



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



предполагая, что она не зависит от температуры. Экзо- или эндотермическая это будет реакция?

4. Можно ли использовать уравнение Клаузиуса-Клапейрона в форме

$$d \ln p / dT = \Delta H / RT^2$$

для расчета энтальпии плавления биологически активного вещества?

5. Покажите, что раствор, в котором химический потенциал компонента описывается выражением  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$  ( $x_i$  – мольная доля компонента), подчиняется закону Рауля.

6. В эксперименте для гальванического элемента, состоящего из водородного и хлорсеребряного электродов, были определены ЭДС ( $E$ ) и ее температурный коэффициент, причем  $E > 0$ , а  $(\partial E / \partial T)_p < 0$ . 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?

7. Нарисуйте кинетическую кривую, описываемую в кинетике ферментативных реакций уравнением Михаэлиса-Ментен, в линейной форме в координатах  $w_o = f[w_o/S_o]$  и  $S_o/w_o = f[S_o]$ , где  $w_o$  и  $S_o$  – начальная скорость и концентрация субстрата. Объясните, как найти константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции.

## Вариант 17

1. Покажите на примере идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса, что

$$\partial^2 p / \partial V \partial T = \partial^2 p / \partial T \partial V.$$

2. Криптон,  $n$  молей которого занимают объем  $V_1$  при температуре  $T_1$ , изохорно нагрели до температуры  $T_2$ , затем изобарно охладили и сжали до температуры  $T_3$  и объема  $V_3$  и, далее, вернули в исходное состояние путем изотермического расширения до объема  $V_1$ . Изобразите цикл в координатах  $V-T$  и  $S-T$  и найдите изменение энтропии на всех участках цикла и за полный цикл.

3. Приведите примеры химических реакций с участием веществ природного происхождения, для которых при постоянной температуре  $\Delta F = \Delta G$ ,  $\Delta F < \Delta G$  и  $\Delta F > \Delta G$ . Газы считать идеальными, изменением объема конденсированных фаз пренебречь.

4. Можно ли использовать уравнение Клаузиуса-Клапейрона в форме

$$d \ln p / dT = \Delta H / RT^2$$

для расчета энтальпии перехода между двумя кристаллическими модификациями биологически активного вещества?

5. Показать, 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.

6. Ионная сила разбавленных водных растворов трех бинарных электролитов  $KCl$ ,  $BaCl_2$  и  $FeCl_3$  равна  $I$ . Найдите моляльности данных водных растворов и средние коэффициенты активности в рамках первого приближения теории Дебая-Хюккеля.

7. В кинетическом эксперименте определялась зависимость времени полупревращения исходного вещества  $\tau_{1/2}$  от его начальной концентрации  $c_0$ . Эта зависимость описывается уравнением

$$\ln \tau_{1/2} = a + b \ln c_0,$$

где  $a$  и  $b$  – константы. Найдите порядок реакции, если:

- 1)  $b = -1$ ,
- 2)  $b = 0$ ,
- 3)  $b = 1$ .

## Вариант 18

1. Используя одно из соотношений Максвелла, покажите, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема.
2. Известно, что теплоемкость твердых тел хорошо описывается «законом кубов» Дебая в области температур ниже 12 К. Если имеется экспериментально определенное значение  $C_p$  для вещества **A** при температуре  $T_1$  из этого интервала, то как рассчитать изменение энтальпии и энтропии **A** при нагревании от 0 К до  $T_1$ ?
3. Для данной химической реакции Вам известна величина  $\Delta_r H^\circ$  при температуре  $T_1$ . Как, не проводя эксперимента, получить величину стандартной энтальпии реакции при температуре  $T_2$ ? Какие дополнительные справочные данные Вам потребуются?
4. Дайте определение парциальной мольной величины. Объясните, почему при смешении двух веществ объем полученного раствора часто отличается от суммы объемов компонентов.
5. Может ли чистое вещество иметь четыре разных фазовых состояния?
6. Для электрохимической цепи  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(p-p)} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}$  приведите реакции на электродах и общую реакцию в электрохимической цепи. Запишите уравнения, при помощи которых можно рассчитать  $\Delta_r G$  реакции при 298 К, если средний ионный коэффициент активности в растворе HCl с моляльной концентрацией  $m$  равен  $\gamma_{\pm}$  ( $E^\circ (\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}) = 0.222 \text{ В}$ ).
7. Постройте на одном графике кинетические кривые для веществ **A** и **B** в случае реакции первого порядка  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  (в начальный момент времени продукт отсутствует). Как изменится значение абсциссы точки пересечения кинетических кривых при:
  - а) увеличении температуры реакции,
  - б) увеличении концентрации исходного вещества?

## Вариант 19

1. Получите выражение для разности теплоемкостей  $C_p - C_V$  для а) Ar и б)  $N_2$ . Принять, что газы идеальные.
2. Для одного моля вещества **AB** рассчитать число микросостояний и энтропию идеального кристалла при 0 К, а также для кристалла, имеющего единственный дефект: один ион **D**<sup>-</sup> заменил ион **B**<sup>-</sup> в узле кристаллической решетки.
3. Стандартная энтальпия образования  $NH_4Cl_{(тв)}$  при 298 К составляет  $-314.4$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Какому процессу соответствует данная величина? Запишите соответствующую реакцию. Поглощается или выделяется при этом энергия?
4. Рассчитайте  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  при обратимом адиабатическом сжатии двух молей идеального газа – азота, взятого при температуре  $T_1$  и давлении  $p_1 = 1$  атм до давления  $p_2$ . Если нужны дополнительные данные для решения этой задачи, укажите их.
5. Перечислите известные Вам способы расчета константы равновесия  $K_p$ .
6. Водные растворы сахарозы и  $KNO_3$  изотоничны при концентрациях  $c(\text{сахарозы}) = 1$  моль·л<sup>-1</sup> и  $c(KNO_3) = 0.6$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Найдите кажущуюся степень диссоциации  $KNO_3$  в растворе.
7. Объясните, в чем заключается «принцип лимитирующей стадии» на примере кинетики последовательных реакций  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . Изобразите на одном графике кинетические кривые для веществ **A**, **B** и **C** при выбранных Вами начальных условиях.

# ВАРИАНТЫ С РЕШЕНИЯМИ

## Вариант 20

1. В равновесном адиабатическом процессе происходит расширение 40 г газообразного неона. Запишите уравнения, применяя которые можно рассчитать теплоту, работу,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  процесса, если начальная температура равна  $T_1$ , а конечная –  $T_2$  соответственно. Укажите выбранную Вами модель.

Решение. Примем модель идеального газа. Число молей газа равно:

$$n = m/M(\text{Ne}), \text{ где } M(\text{Ne}) - \text{молярная масса газа,}$$

$$n = 40/20 = 2 \text{ моля,}$$

$$Q = 0, \Delta S = 0, A = -\Delta U = nC_V(T_2 - T_1),$$

$$\Delta H = n \cdot C_p(T_2 - T_1), \text{ причем } C_V = 1.5R \text{ и } C_p = 2.5R.$$

2. Как рассчитать  $\Delta_f H^\circ(T)$ , а также разность  $\Delta_f H^\circ(T)$  и  $\Delta_f U^\circ(T)$ , при температуре  $T$ , равной 373 К, для жидкого четыреххлористого углерода?

Решение. Реакция образования:



Для расчета  $\Delta_f H^\circ(T)$  следует выписать из справочника  $\Delta_f H^\circ$  для  $\text{CCl}_{4(\text{ж})}$  при 298 К и  $C_p$  в форме  $C_p = a + bT + cT^2 + \dots$  для  $\text{C}_{(\text{графит})}$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_{4(\text{ж})}$ .

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT;$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_j C_{pj} - \sum \nu_i C_{pi};$$

$$\Delta_f H^\circ(T) - \Delta_f U^\circ(T) = \Delta \nu RT, \quad \Delta \nu \text{ в этой реакции равно } -2.$$

Принимаем, что газ идеальный, и не учитываем изменение объема при изменении температуры для конденсированных фаз.

3. 10 г свинца при 25°C имеют объем  $V$ . Коэффициент сжатия

$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  практически равен нулю, а коэффициент расширения

$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  равен  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Оценить  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  процесса сжатия свинца при 25°C от 1 до 2 атм.

Решение. По условию,  $\beta = 0$ , следовательно, объем свинца не зависит от давления.

$$\alpha V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

$$\Delta S = -\alpha V(\Delta p).$$

$$\Delta U = T\Delta S = -\alpha V(\Delta p)T.$$

$$\Delta H = \Delta U + V(\Delta p) = -\alpha V(\Delta p)T + V(\Delta p).$$

$$\Delta G = V(\Delta p), \quad dF = -SdT - pdV, \quad \Delta F_{V,T} = 0.$$

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

Решение. Парциальный мольный объем  $\text{MgSO}_4$  рассчитываем по формуле:

$$\bar{V} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = 2 \cdot 34.69 \cdot (n - 0.07). \text{ Следовательно, при } n = 0.07 \text{ парциальный}$$

мольный объем  $\bar{V}$  будет равен 0, при  $n > 0.07 - \bar{V} > 0$ ; а при  $n < 0.07 - \bar{V} < 0$ .

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

$$\lg K_p = -4.3 + 7875/T - 0.33 \cdot \lg T.$$

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). Принять, что газы идеальные.

Решение.

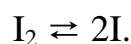
$$d \ln K_p / dT = \Delta H^\circ / RT^2.$$

$$\Delta H^\circ = RT^2 \cdot (-2.3 \cdot 7875/T^2 - 0.33/T) = R \cdot (-2.3 \cdot 7875 - 0.33 \cdot T).$$

Реакция экзотермическая, поскольку  $\Delta H^\circ < 0$ . В случае экзотермических реакций константа равновесия уменьшается с увеличением температуры, следовательно, уменьшится и выход продукта. Энтальпия реакции с увеличением  $T$  также снижается. В приближении идеальных газов на энтальпию и константу равновесия реакции давление не оказывает влияния, но выход продукта вырастет, поскольку для этой реакции  $\Delta \nu = -1$ , а

$$(\partial \ln K_x / \partial p)_T = -\Delta \nu / p.$$

Для решения вопроса о записи константы равновесия в случае, если система состоит только из молекулярного иода, уравнение реакции удобно записать следующим образом:



Константа равновесия этой реакции  $K_p'$  равна  $1/K_p$ , где  $K_p$  – константа равновесия реакции, приведенной в условии задачи. В приближении идеальных газов мольные доли  $x_i$  участников реакции в равновесной смеси равны:

$$x(\text{I}) = 2\alpha / (2 + \alpha),$$

$$x(\text{I}_2) = (2 - \alpha) / (2 + \alpha),$$

где  $\alpha$  – число прореагировавших молей  $\text{I}_2$ .

$$K_p' = x(\text{I})^2 \cdot (p/p_{\text{ст}}) / x(\text{I}_2) = 4\alpha^2 \cdot 2 / (2 - \alpha) \cdot (2 + \alpha).$$

6. Эквивалентная электропроводность  $\Lambda$  водного раствора уксусной кислоты с разведением  $1024 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$  равна  $49 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{гэкв}^{-1}$ . Рассчитайте степень диссоциации и константу диссоциации кислоты, если предельные электропроводности ионов (при бесконечном разбавлении)  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  при  $25^\circ\text{C}$  равны  $349.8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{гэкв}^{-1}$  и  $40.9 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{гэкв}^{-1}$  соответственно.

Решение. Степень диссоциации уксусной кислоты

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty = 49/(349.8+40.9) = 0.125;$$

концентрация  $c = 1/\text{разведение} = 1/1024 = 0.000997 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Константа диссоциации кислоты составляет  $K = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha) = 1.756 \cdot 10^{-5}$ .

7. Для обратимой эндотермической реакции  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  в начальный момент времени концентрации веществ ( $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) равны:  $[\text{A}] = 3$ ,  $[\text{B}] = 0$ . Константа равновесия равна 2. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ **A** и **B** от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с увеличением температуры, если константа равновесия изменяется в 1.5 раза.

Решение. Определение равновесного состава:

$$K_C = x/(3 - x) = 2, \text{ где } x - \text{равновесная концентрация } \text{B};$$

$$x = 2,$$

$$3 - x = 1 - \text{равновесная концентрация } \text{A}.$$

Реакция эндотермическая, следовательно, при повышении температуры  $K_C$  увеличится в 1.5:

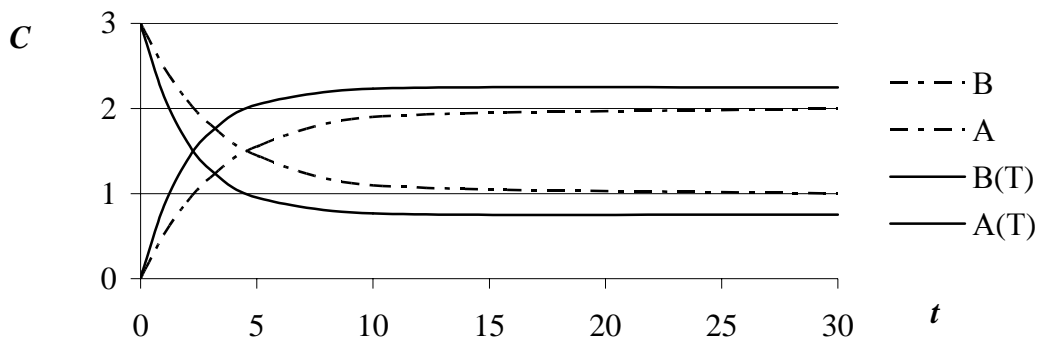
$$K_C = 2 \cdot 1.5 = 3;$$

$K_C(T) = y/(3 - y) = 3$ , где  $y$  – равновесная концентрация **B** при увеличении температуры;

$$y = 2.25,$$

$$3 - y = 0.75 - \text{равновесная концентрация } \text{A}.$$

Константы скорости прямой и обратной реакции вырастут, поэтому кривые зависимостей концентраций **B** и **A** при повышенной температуре  $T$  от времени  $t$  пойдут круче:

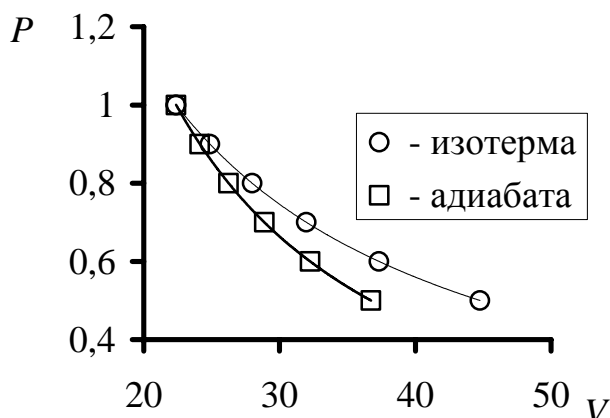




## Вариант 21

1. Представьте графически зависимость давления от объема для обратимых процессов, адиабатического и изотермического, при изменении давления от  $2p_1$  до  $p_1$ . Объясните, почему адиабата идет более круто, чем изотерма.

Решение.

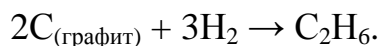


Для изотермического процесса по закону Бойля-Мариотта  $pV = const$ . Уравнение для обратимого адиабатического процесса запишется в виде  $pV^\gamma = const$ . В случае адиабаты  $\gamma$  равно  $C_p/C_v$ , т.е. всегда больше единицы, и кривая адиабаты идет вниз более круто, чем изотерма.

2. Найдите стандартную энтальпию образования этана, а также стандартное изменение внутренней энергии, при температуре 298 К, если известны следующие значения стандартных энтальпий сгорания:

Вещество	$\Delta H_c^\circ(298 \text{ К}), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$C_{\text{(графит)}}$	-393,5
$H_2$	-285,8
$C_2H_6$	-890,3

Решение. Требуется найти энтальпию реакции образования этана  $\Delta_f H^\circ(C_2H_6)$ . Уравнение соответствующей реакции:



$$\Delta_f H^\circ = \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_i^\circ - \sum_j \nu_j \Delta_c H_j^\circ,$$

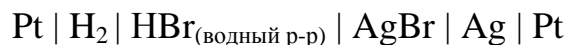
где индексы  $i$  относятся к исходным веществам, а  $j$  – к продуктам реакции.

$$\Delta_f H^\circ = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-890,3) = -754,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r U = \Delta_f H^\circ - \Delta \nu RT = -754 - (-2 \cdot 8,314 \cdot 298/1000) = -704,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

3. Запишите схему электрохимической цепи, составленной из водородного электрода ( $p(\text{H}_2) = 1$  атм) и электрода второго рода. Напишите реакции на электродах и уравнение Нернста для этой цепи.

Решение. Один из возможных вариантов:



На правом электроде:  $\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$ ;

На левом электроде:  $0.5\text{H}_2 - e \rightarrow \text{H}^+$ .

Уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Br}^-} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm})^2;$$

$$E^\circ = E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}, \text{Br}^-).$$

4. Какую из функций ( $F$ ,  $G$ ,  $U$  или  $S$ ) следует использовать в приведенном ниже уравнении вместо « $Y$ »:

$$H = Y - T \cdot (\partial Y / \partial T)_V - (\partial Y / \partial V)_T \cdot V ?$$

Решение.

$$H = U + PV = F + TS + pV;$$

$$dF = -pdV - SdT;$$

$$(\partial F / \partial V)_T = -p, \quad (\partial F / \partial T)_V = -S.$$

Тогда, после подстановки, имеем:

$$H = F - T(\partial F / \partial T)_V - V(\partial F / \partial V)_T.$$

$$Y = F.$$

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

Решение. Примем, что раствор идеальный. По закону Рауля относительное понижение давления пара над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$(p_1^\circ - p_1) / p_1^\circ = x_2,$$

где  $p_1^\circ$  – давление пара над чистым растворителем,  $p_1$  – давление пара растворителя над раствором,  $x_2$  – мольная доля растворенного вещества.

Мольная доля растворенного вещества (глицерина):

$$x_2 = n(\text{глицерина}) / [n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{глицерина})],$$

$$n(\text{глицерина}) = m/M = 5/92 = 0.054 \text{ моль.}$$

Аналогично, для воды:

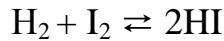
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 95/18 = 5.28 \text{ моль,}$$

$$x_2 = 0.01,$$

$$p_1 = p_1^\circ - p_1^\circ \cdot x_2 = 3127.7 \text{ Па.}$$

6. В каких случаях между константами равновесия  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_x$  можно поставить знак равенства? Приведите пример такой реакции.

Решение. Если реакция протекает без изменения числа молей, то между константами равновесия  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_x$  можно поставить знак равенства, т.к. по уравнениям связи между ними  $K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}$  и  $K_p = K_x \cdot (p_{\text{общ.}})^{\Delta\nu}$ . Если  $\Delta\nu = 0$ , то предыдущее утверждение верно. Так например, для газофазной реакции



изменение числа молей равно нулю, и между константами, выраженными через давления, концентрации и мольные доли, можно поставить знак равенства.

7. В необратимой реакции первого порядка при температуре 400 К распалось 60% диметилкетона за 24 секунды, а при температуре 420 К для достижения такой же степени превращения диметилкетона потребовалось 5.4 секунды. Вычислите константу скорости распада диметилкетона и энергию активации реакции.

Решение. Константа скорости реакции 1-го порядка

$$k = t^{-1} \ln c_0 / (c_0 - y),$$

где  $c_0$  – начальная концентрация исходного вещества, а  $y$  – количество прореагировавшего вещества в единице объема. При одинаковых степенях превращения в реакции 1-го порядка значение  $c_0 / (c_0 - y)$  постоянно, отношения констант скорости при разных температурах обратно пропорционально времени:

$$k_{(420 \text{ К})} / k_{(400 \text{ К})} = t_{(400 \text{ К})} / t_{(420 \text{ К})} = 24 / 5.4 = 4.444.$$

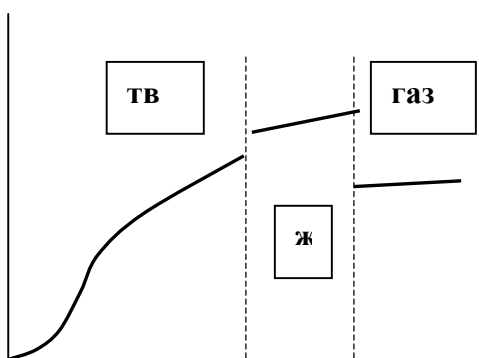
$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln 4.444 = \frac{8.31 \cdot 420 \cdot 400}{20} \ln 4.444 = 104123 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 104 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

## Вариант 22

1. Изобразите схематически на одном графике температурные зависимости теплоемкостей твердой, жидкой и газообразной фаз некоторого вещества. Какие еще свойства испытывают скачкообразное изменение при фазовых переходах 1-го рода?

Решение.

$C_p$



При фазовых переходах 1-го рода скачкообразное изменение претерпевают также первые производные от химического потенциала, т.е.  $S_m$  и  $V_m$ .

$T, \text{ К}$

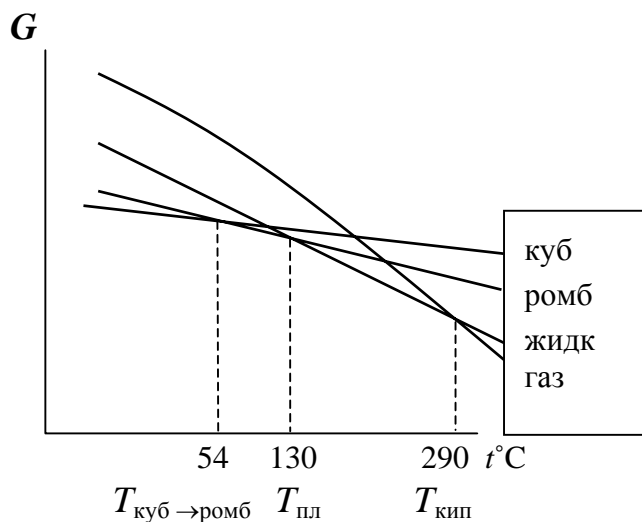
2. Дайте определение понятия «калорий-

ность пищевых продуктов» и предложите способ ее экспериментального определения.

Решение. Калорийностью пищевых продуктов обычно называют величину теплоты сгорания ( $\Delta_c U$ ), взятую с обратным знаком и приведенную к единице массы (на г). Для белков расчет ведется исходя из того, что азот переходит не в  $N_2$ , а в мочевины. Теплота сгорания обычно определяется в бомбовых калориметрах при  $V = const$ ;  $Q = \Delta_c U$ .

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

Решение.



4. Давление пара чистых веществ, образующих практически идеальный раствор, описывается уравнениями:

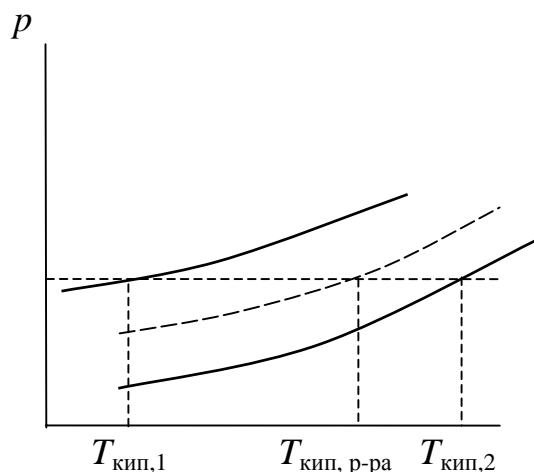
$$\ln p^\circ_1 = a_1 - b_1/T;$$

$$\ln p^\circ_2 = a_2 - b_2/T.$$

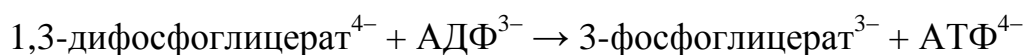
Предложите графический способ определения температуры кипения эквимольной смеси этих веществ? Изменится ли эта температура при изменении состава смеси?

Решение.

$$P = (1-x)P_1^\circ + xP_2^\circ = 0.5(P_1^\circ + P_2^\circ) = 1 \text{ атм}$$



5. 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  $25^\circ\text{C}$   $\Delta_r G^{\circ'} = -4.75 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Решение.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ'} + RT \ln \frac{[3\text{-фосфоглицерат}^{3-}][\text{АТФ}^{4-}]}{[1,3\text{-дифосфоглицерат}^{4-}][\text{АДФ}^{3-}]};$$

Ищем, при каком отношении концентраций фосфатных форм (обозначим за  $x$ ) величина  $\Delta_r G > 0$ :

$$\Delta_r G = -4750 + 1.987 \cdot 298 \cdot \ln(10 \cdot x) > 0,$$

$$\frac{[3\text{-фосфоглицерат}]}{[1,3\text{-дифосфоглицерат}]} \approx 305, \text{ следовательно, } x > 305.$$

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



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

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

Решение.

$$\Delta_r G^{\circ'} = -nFE^{\circ'} = -nF \cdot (E_2^{\circ'} - E_1^{\circ'}) = -2 \cdot 96485 \cdot (-0.012) = 2316 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$K_c = \exp(-\Delta_r G^{\circ'}/RT) = 5.38 \cdot 10^{-4},$$

$$\Delta_r G^{\circ'} = \Delta_r G^{\circ'}.$$

7. Радиоактивный распад относится к реакции первого порядка. Как рассчитать количество  $^{137}\text{Cs}$ , оставшееся в облученном организме спустя время  $t$ , если известен период полураспада этого изотопа?

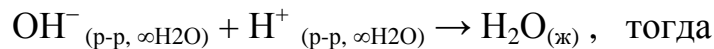
Решение.  $k_1 = \ln 2 / \tau_{1/2}$ ;

$$[^{137}\text{Cs}] = [^{137}\text{Cs}]_0 \cdot \exp(-k_1 t).$$

## Вариант 23

1. Найдите энтальпию образования иона  $\text{OH}^-$  в бесконечно разбавленном водном растворе при 298.15 К, если энтальпия нейтрализации равна  $-13.34 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а энтальпия образования жидкой воды равна  $-68.315 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Является ли численное значение искомой величины абсолютным?

Решение. Энтальпия нейтрализации соответствует процессу



$$\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_{\text{нейтр.}} = -68.315 + 13.34 = -54.98 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

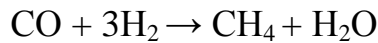
Эта величина не является абсолютной, она выражена в условной шкале, где  $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+)$  в бесконечно разбавленном водном растворе равна нулю.

2. Выразите производную  $(\partial S/\partial p)_H$  через измеряемые величины.

Решение.

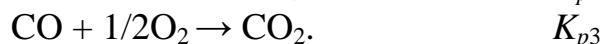
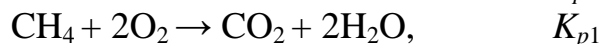
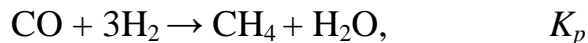
$$dH = TdS + Vdp, \quad H = \text{const}, \quad dH = 0, \quad TdS = -Vdp, \quad (\partial S/\partial p)_H = -V/T.$$

3. Определите  $K_p$  газофазной реакции



при температуре  $T$ , если константы равновесия газофазных реакций сгорания одного моля  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  равны при той же температуре  $K_{p1}$ ,  $K_{p2}$  и  $K_{p3}$  соответственно.

Решение.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -\Delta G^\circ_1 + 3\Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3 = RT \ln K_{p1} - 3RT \ln K_{p2} - RT \ln K_{p3},$$

$$K_p = K_{p2}^3 \cdot K_{p3} / K_{p1}.$$

4. Объясните, почему на фазовой диаграмме воды кривая сублимации имеет больший наклон, чем кривая испарения.

Решение. Вблизи тройной точки

$$\Delta_{\text{субл}}H = \Delta_{\text{пл}}H + \Delta_{\text{исп}}H, \quad \Delta_{\text{пл}}H > 0, \quad \Delta_{\text{субл}}H > \Delta_{\text{исп}}H, \quad \text{а } \Delta_{\text{субл}}V \cong \Delta_{\text{исп}}V,$$

поэтому, исходя из уравнения Клаузиуса-Клапейрона,

$$(dp/dT)_{\text{субл}} > (dp/dT)_{\text{исп}}.$$

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

Решение.

$$\Delta_{\text{mix}}S = -(\partial \Delta_{\text{mix}}G / \partial T)_p = -Rx_A \cdot \ln x_A - Rx_B \cdot \ln x_B.$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = (\partial \Delta_{\text{mix}}G / \partial p)_T = 0,$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S = 0,$$

$$\Delta_{\text{mix}}C_p = 0.$$

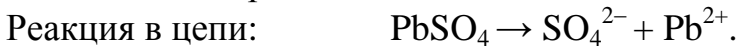
Нет, не зависят.

6. Стандартные электродные потенциалы при 298 К равны:

$$E^\circ_1(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ В}, \quad E^\circ_2(\text{PbSO}_4 / \text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}) = -0.355 \text{ В}.$$

Найдите произведение растворимости  $\text{PbSO}_4$  и растворимость  $\text{PbSO}_4$  в воде при 298 К.

Решение.



$$\ln \text{ПР} = (E^\circ_2 - E^\circ_1)nF/RT = (-0.355 + 0.126) 2 \cdot 96485 / 298 \cdot 8.314 = -17.83,$$

$$\text{ПР} = 1.79 \cdot 10^{-8} (\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}),$$

$$\text{растворимость } s = \sqrt{\text{ПР}} = 1.34 \cdot 10^{-4} (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}).$$

7. Дано выражение для скорости газовой реакции  $w = k \cdot p_A^2 \cdot p_B$ , где  $k$  – константа скорости, а  $p_A$  и  $p_B$  – парциальные давления исходных веществ. Сумма парциальных давлений веществ **A** и **B** постоянна. При каком соотношении парциальных давлений исходных веществ начальная скорость реакции будет максимальной?

Решение. Общее давление в системе  $p = p_A + p_B;$

$$w = k p_A^2 p_B = k p_A^2 (p - p_A) = k p_A^2 p - k p_A^3.$$

Из условия максимума

$$dw/dp_A = 2k p_A p - 3k p_A^2 = 0.$$

Так как  $p_A$  не может быть равно 0, то

$$2p = 3p_A, \quad p_A = 2/3p, \quad p_B = p - 2/3p = 1/3p.$$

Следовательно,  $p_A : p_B = 2 : 1.$

## Вариант 24

1. Дайте определение функции состояния. Являются ли теплота, внутренняя энергия и работа функциями состояния?

Решение. *Функции состояния* – термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому изменяется состояние системы. Если  $f$  – функция состояния, то для нее верно:

а)  $df$  – полный дифференциал; б)  $\int_1^2 df = f_2 - f_1$ ; в)  $\oint df = 0$ .

Внутренняя энергия является функцией состояния, а теплота и работа – не являются.

2. Рассчитайте  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  при изотермическом обратимом расширении двух молей идеального газа от 1 до 10 л при 27°C.

Решение. Для обратимого изотермического расширения идеального газа

$$\Delta U = \Delta H = 0;$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8.31 \cdot \ln 10 = 38.27 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\Delta G = \Delta F = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -11480 \text{ Дж.}$$

3. Для данной химической реакции у Вас имеются: а) стандартные энтальпии образования веществ – участников реакции и б) их энтальпии сгорания. Как определить  $\Delta_r H^\circ$  в этих случаях?

Решение. Можно провести расчеты в соответствии с законом Гесса:

$$\text{а) } \Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ; \quad \text{б) } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_i^\circ - \sum_j \nu_j \Delta_c H_j^\circ;$$

(индексы  $i$  относятся к исходным веществам, а  $j$  – к продуктам реакции).

4. 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?

Решение. Можно измерить осмотическое давление  $\pi$  и при известной температуре  $T$  рассчитать молярную концентрацию исследуемого вещества:  $c = \frac{\pi}{RT}$ . С

другой стороны,  $c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$ . При известных  $m$ , где  $m$  – масса вещества, и

объеме раствора  $V$  можно рассчитать искомую величину молярной массы  $M$ . Если изучаемое вещество будет в растворе диссоциировать на ионы, то для определения молярной массы необходимо знать изотонический коэффициент.



5. Для газовой фазной реакции  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  при некоторой температуре  $T$  константа равновесия равна 100. Будет ли в этой системе происходить образование газа  $AB$  при следующих начальных концентрациях газов  $c$ , моль·л<sup>-1</sup>:

	$c(A_2)$	$c(B_2)$	$c(AB)$
а)	1.5	0.5	2.0
б)	1.0	1.0	10.0
в)	0.5	1.0	10.0

*Решение.* Для трех случаев рассчитаем  $\Delta_r G_{p,T}$ , используя уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{c_{AB}^2}{c_{A_2} c_{B_2}}, \quad \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p.$$

Для рассматриваемой реакции  $K_p = K_c$ .

а)  $\Delta_r G_{p,T} = RT \left( \ln \frac{2.0^2}{1.5 \cdot 0.5} - \ln 100 \right) < 0$ , идет образование продукта реакции;

б)  $\Delta_r G_{p,T} = RT \left( \ln \frac{10.0^2}{1.0 \cdot 1.0} - \ln 100 \right) = 0$ , наблюдается равновесие;

в)  $\Delta_r G_{p,T} = RT \left( \ln \frac{10.0^2}{0.5 \cdot 1.0} - \ln 100 \right) > 0$ , образование продукта не идет.

6. Как зависит эквивалентная электропроводность раствора сильного электролита от его концентрации? Почему эквивалентная электропроводность растворов у кислот больше, чем у щелочей, а у последних, в свою очередь, больше, чем у солей?

*Решение.* Для разбавленных растворов сильных электролитов известна эмпирическая формула Кольрауша:  $\lambda = \lambda^\circ - A\sqrt{c}$ . Эквивалентная электропроводность растворов кислот выше, поскольку у иона  $H^+$  самая высокая предельная подвижность, затем следует ион  $OH^-$ , а все прочие катионы и анионы имеют гораздо более низкие значения предельной подвижности.

7. Оцените величину энергии активации для химической реакции, к которой применимо правило Вант-Гоффа при 25°C?

*Решение.* Оценим верхний и нижний пределы значений энергии активации для такой реакции. Если скорость реакции увеличивается в 4 раза при увеличении температуры от 298 до 308 К, тогда

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln 4 = \frac{8.31 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln 4 = 106 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если скорость реакции увеличивается в 2 раза при увеличении температуры от 298 до 308 К, тогда

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln 2 = \frac{8.31 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln 2 = 53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

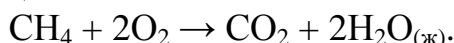
## ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

### ТЕМА: «Основные законы термодинамики»

#### Вариант 1-К1

1. При полном окислении метана при 25°C и постоянном объеме образовалось 18 г жидкой воды и выделилось 442.68 кДж теплоты. Вычислите  $\Delta_c H^\circ$  (298 К),  $\Delta_f H^\circ$  (298 К),  $\Delta_f H^\circ$  (50°C) для метана, если энтальпии образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  при 298 К составляют  $-393.51$  и  $-285.83$  кДж/моль соответственно. Недостающие данные взять из справочника (или спросить у преподавателя).

Решение. Уравнение реакции:



Число молей воды:  $18/18 = 1$  моль, следовательно сгорело 0.5 молей  $\text{CH}_4$ .

$$2Q_V = \Delta_c U^\circ = 2 \cdot (-442.68) = -885.36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Принимаем, что газы идеальные, а объемом  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  пренебрегаем.

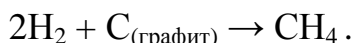
$$\Delta_c H^\circ (298 \text{ К}) = \Delta_c U^\circ + \Delta \nu RT = -885.36 + (-2) \cdot 8.31 \cdot 298/1000,$$

$$\Delta_c H^\circ (298 \text{ К}) = -890.32 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 298 \text{ К}) = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_4),$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 298 \text{ К}) = 2 \cdot (-285.83) + (-393.51) - (-890.32) = -74.85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Реакция образования метана из простых веществ:



$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 323 \text{ К}) = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 298 \text{ К}) + \Delta C_p \cdot (323 - 298),$$

где  $\Delta C_p = C_p(\text{CH}_4) - C_p(\text{C}_{(\text{графит})}) - 2 \cdot C_p(\text{H}_2)$ .

Приняв, что теплоемкости веществ равны  $C_p$  при 298К, с помощью справочных данных находим:

$$\Delta C_p = 35.71 - 8.54 - 2 \cdot 28.83 = -30.49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, 323 \text{ К}) = -74.85 + (-30.49) \cdot (323 - 298)/1000 = -75.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $-890.32$ ,  $-74.85$ ,  $-75.6$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

2. В равновесном процессе при постоянной температуре 27°C происходит сжатие 42 г азота от объема  $2V_1$  до  $V_1$ . Рассчитайте  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  в процессе. Укажите выбранную Вами модель.

Решение. Модель – идеальный газ.

$$n(\text{N}_2) = 42/28 = 1.5 \text{ моль}.$$

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta S = nR \ln(V_1/2V_1) = -1.5 \cdot 8.31 \cdot \ln 2 = -8.64 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta G = \Delta F = -T\Delta S = -nRT \ln(V_1/2V_1) = 1.5 \cdot 8.31 \cdot 300 \cdot \ln 2 = 2592 \text{ Дж}.$$

$$A = Q = nRT \ln(V_1/2V_1) = -2592 \text{ Дж}.$$

Ответ:  $-2592$  Дж,  $-2592$  Дж, 0, 0,  $-8.64$  Дж·К<sup>-1</sup>, 2592 Дж, 2592 Дж.

3. Для одного моля газа, имеющего уравнение состояния

$$(p + a/TV^2)(V - b) = RT,$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные, показать, что теплоемкость  $C_V$  газа зависит от объема системы.

Решение. Докажем, что производная от  $C_V$  по объему не равна нулю:

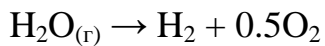
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p; \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{R}{(V-b)}\right) + \frac{Ta}{T^2V^2} - p = \frac{2a}{TV^2};$$

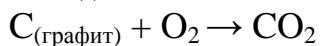
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(-\frac{2a}{T^2V^2}\right) \neq 0.$$

## Вариант 2-К1

1. При полном сгорании 0.6 моля твердого глицина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) (с образованием жидкой воды, углекислого газа и газообразного азота) в калориметрической бомбе ( $V = \text{const}$ ) выделилось 581.9 кДж теплоты (проведен пересчет к 298 К и парциальным давлениям компонентов 1 атм). Рассчитайте: а) стандартную энтальпию реакции окисления глицина при 298 К, б) стандартную энтальпию образования  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  при 298 К (укажите, какую реакцию характеризует эта величина), если известны энтальпия испарения воды при 298 К  $\Delta_v H^\circ_{298} = 44$  кДж моль<sup>-1</sup> и стандартные энтальпии реакций:



$$\Delta_f H^\circ_{298} = 241.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



$$\Delta_f H^\circ_{298} = -393.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Решение. Измеренный тепловой эффект ( $Q_V$ ) относится к реакции:



В соответствии с принятой системой знаков, изменение внутренней энергии в расчете на 1 моль глицина:

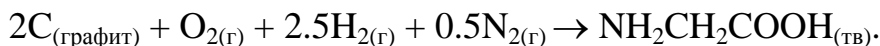
$$\Delta_r U^{\circ*} = -581.9/0.6 = -969.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Стандартная энтальпия окисления:

$$\Delta_r H^{\circ*} = \Delta_r U^{\circ*} + (0.5 + 2 - 9/4) \cdot RT,$$

$$\Delta_r H^{\circ*} = -969800 + 0.25 \cdot 8.314 \cdot 298.15 = -969180 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Энтальпия образования глицина относится к реакции:



$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_{2(\text{Г})}) + 2.5\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) - \Delta_r H^{\circ*}_{298}.$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}) = -\Delta_v H^\circ_{298} - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})}) = -44 - 241.8 = -285.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

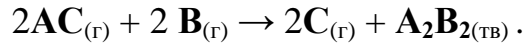
Стандартная энтальпия образования глицина при 298 К:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = 2 \cdot (-393.5) + 2.5 \cdot (-285.8) + 969.18,$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = -532.32 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $-969.18 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $-532.32 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

2. Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций  $\Delta_r F^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  при 1000 К для реакции



Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ_{298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{B}_{(г)}$	0	11.0	$3 + 0.003 \cdot T$
$\text{AC}_{(г)}$	-50	26.5	$5 + 0.002 \cdot T$
$\text{C}_{(г)}$	0	9.1	$4 + 0.001 \cdot T$
$\text{A}_2\text{B}_{2(тв)}$	-110	9.5	6

Решение. Стандартные термодинамические функции реакции при 298 К:

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{A}_2\text{B}_2) - 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{AC}) - 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{B}),$$

$$\Delta_r H^\circ = -110 - 2 \cdot (-50) = -10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ_{298}(\text{C}) + S^\circ_{298}(\text{A}_2\text{B}_2) - 2S^\circ_{298}(\text{AC}) - 2S^\circ_{298}(\text{B}),$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 9.1 + 9.5 - 2 \cdot 26.5 - 2 \cdot 11.0 = -47.3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^\circ(1000) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT.$$

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{C}) + C_p(\text{A}_2\text{B}_2) - 2C_p(\text{AC}) - 2C_p(\text{B}),$$

$$\Delta C_p = (2 \cdot 4 + 6 - 2 \cdot 5 - 2 \cdot 3) + (2 \cdot 0.001 - 2 \cdot 0.002 - 2 \cdot 0.003) \cdot T = -2 - 0.008 \cdot T.$$

$$\Delta_r S^\circ(1000) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -47.3 - \int_{298}^{1000} \frac{2}{T} dT - 0.008 \int_{298}^{1000} dT.$$

$$\Delta_r H^\circ(1000) = -10000 + \int_{298}^{1000} (-2 - 0.008)T dT,$$

$$\Delta_r H^\circ(1000) = -10000 - 2 \cdot 702 - 0.004 \cdot (1000^2 - 298^2) = -15048.8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

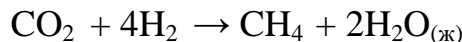
$$\Delta_r S^\circ(1000) = -47.3 - 2 \ln \frac{1000}{298} - 0.008 \cdot 702 = -55.34 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -15048.8 - 1000 \cdot (-55.34) = 40291.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_r F^\circ = \Delta_r G^\circ - \Delta_r \nu RT = 40291.2 - (-2) \cdot 8.314 \cdot 1000 = 56919.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $\Delta_r G^\circ = 40291.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta_r F^\circ = 56919.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

3. Оцените энергию Гиббса реакции



при 298 К и парциальных давлениях газообразных веществ, равных 2 атм, если  $\Delta_r G^\circ(298 \text{ К}) = -31.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Укажите использованные допущения.

Решение. 
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V.$$

Если принять, что газообразные участники реакции являются идеальными газами, а объемом жидкой фазы по сравнению с газовой фазой можно пренебречь, то для указанной реакции:

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G^\circ + \int \Delta_r V dp = \Delta_r G^\circ + \Delta \nu RT \ln \frac{p_2}{p^\circ},$$

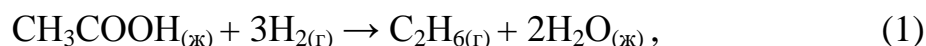
$$\Delta_r G(p_2) = 4.184 \cdot (-31200) + (1 - 1 - 4) \cdot 8.314 \cdot 298 \cdot \ln 2,$$

$$\Delta_r G(p_2) = -130540.8 - 6869.3 = -137410 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = -32842 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

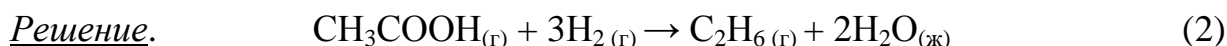
Ответ:  $-32842 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

### Вариант 3-К1

1. Вычислить энтальпию восстановления уксусной кислоты в этан при  $18^\circ\text{C}$  по реакции



если известно, что энтальпии сгорания паров уксусной кислоты, водорода и этана при данной температуре соответственно равны:  $-225.0$ ,  $-68.3$  и  $-372.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а энтальпия испарения уксусной кислоты при  $18^\circ\text{C}$  и постоянном давлении равна  $84 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1}$ .



Для реакции (2):

$$\Delta_r H^\circ(2) = -225.0 - 3 \cdot 68.3 + 372.8 = -57.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1},$$

энтальпия испарения уксусной кислоты

$$\Delta_v H^\circ = 84 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 5.04 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

А для реакции (1)

$$\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_r H^\circ(2) + \Delta_v H^\circ = -57.1 + 5.04 = -52.06 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

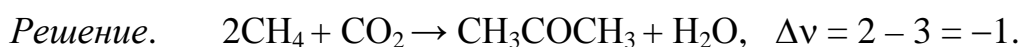
Ответ:  $-52.06 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

2. Найдите  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  реакции



протекающей в газовой фазе при  $398 \text{ K}$ , если  $C_p$  веществ не зависят от температуры в этом интервале, а  $\Delta F^\circ_{298} = 117.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Газы считать идеальными. Используйте данные таблицы.

Вещество	$S^\circ_{298}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_p, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{CH}_4_{(\text{г})}$	186.2	35.7
$\text{CO}_2_{(\text{г})}$	213.6	37.1
$\text{CH}_3\text{COCH}_3_{(\text{г})}$	294.9	74.9
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	188.7	33.6



$$\Delta_r S^\circ_{298} = 294.9 + 188.7 - 213.6 - 2 \cdot 186.2 = -102.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r F^\circ_{298} + \Delta \nu RT + T \Delta_r S^\circ_{298},$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 117500 + (-1) \cdot 8.314 \cdot 298 + 298 \cdot (-102.4) = 84.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta C_p^\circ = 74.9 + 33.6 - 37.1 - 2 \cdot 35.7 = 0.$$

$$\Delta_r S^\circ_{398} = \Delta_r S^\circ_{298} = -102.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r H^\circ_{398} = \Delta_r H^\circ_{298} = 84.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - \Delta \nu RT = 84500 + 8.314 \cdot 398 = 87.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^\circ_{398} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} = 84500 - 398 \cdot (-102.4) = 125.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_r F^\circ_{398} = \Delta_r G^\circ_{398} - \Delta \nu RT = 125300 + 8.314 \cdot 398 = 128.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

3. Покажите, что энтальпия идеального газа не зависит от давления, если его внутренняя энергия не зависит от объема.

Решение. Уравнение состояния идеального газа  $pV = nRT$ .

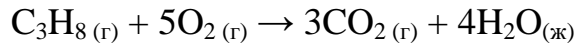
По условию задачи  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Выразим производную  $(\partial H/\partial p)_T$ :

$$(\partial H/\partial p)_T = (\partial(U + pV)/\partial p)_T = (\partial U/\partial p)_T + V + p(\partial V/\partial p)_T,$$

$$(\partial H/\partial p)_T = (\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial p)_T + V + p(-nRT/p^2) = V - V = 0.$$

### Вариант 4-К1

1. Получение 4.4 г пропана гидрированием пропена при 25°C и давлении 1 атм сопровождалось выделением 12.4 кДж теплоты, а при окислении полученного пропана кислородом в тех же условиях по реакции



выделилось 222.2 кДж теплоты.

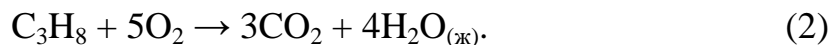
Определите:  $\Delta_c H^\circ$  ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ),  $\Delta_c H^\circ$  ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ),  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ),  $\Delta U^\circ$  реакции сгорания 3 моль пропена при 298 К, если при этой же температуре  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{CO}_2$ ) = -393.5 кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ) = -285.8 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Решение. Реакция гидрирования пропена:



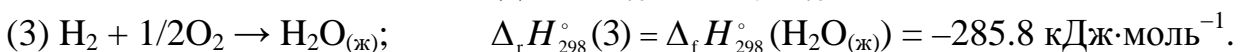
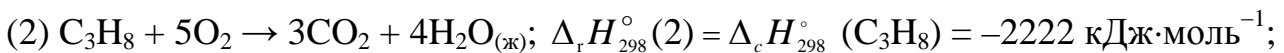
$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{4.4}{44} = 0.1 \text{ моль}.$$

$$\Delta_r H^\circ_{298}(1) = \frac{-12.4}{0.1} = -124 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

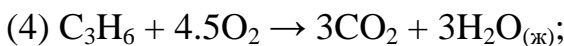


$$\Delta_r H^\circ_{298}(2) = \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{-222.2}{0.1} = -2222 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Для того чтобы вычислить  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6)$ , необходимо рассмотреть следующие реакции:



Комбинируем реакции: (1) + (2) - (3) = (4):



$$\Delta_r H^\circ_{298}(4) = \Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_3\text{H}_6) = -124 + (-2222) - (-285.8) = -2060.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(4) = 3 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_3\text{H}_6),$$

$$-2060.2 = -1180.5 - 857.5 - x,$$

$$x = -2038 + 2060.2 = 22.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_3\text{H}_6) = 22.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Расчет  $\Delta U_{298}^\circ$  в реакции (4):

$\Delta \nu$  газообразных веществ в этой реакции:  $\Delta \nu = 3 - 1 - 4.5 = -2.5$ .

На 1 моль пропена:  $\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT = -2060.2 - (-2.5) \cdot 8.31 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -2054 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . На 3 моль пропена:  $\Delta U = -6162 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $-2222 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $-2060.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $-6162 \text{ кДж}$ .

2. 4 г идеального газа, взятого при давлении 2 атм и температуре 25°C, подвергли адиабатическому обратимому расширению до 1 атм. Определите конечную температуру и объем газа,  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$  процесса для двух случаев: а) газ – водород; б) газ – гелий.

Решение.

а) 4 г  $\text{H}_2$ :  $n = \frac{4}{2} = 2$  моль.  $C_V = \frac{5}{2}R$ ;  $C_P = \frac{7}{2}R$  (двухатомный газ);  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$ .

Рассчитаем исходный объем  $V_1$ :

$$p_1 V_1 = nRT_1; \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{2 \cdot 8.31 \cdot 298}{2 \cdot 101.3} = 24.45 \text{ л.}$$

Уравнение равновесного адиабатического процесса:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \quad \text{отсюда } V_2 = 39.24 \text{ л.}$$

$T$  конечная:  $T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101.3 \cdot 39.24}{2 \cdot 8.31} = 239.17 \text{ К.}$

Поскольку процесс обратимый адиабатический, то  $Q = 0$ ;  $\Delta S = 0$ ;

$A = -\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_1 - T_2) = 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.31 \cdot (298 - 239.17) = 2444.4 \text{ Дж.}$

б) 4 г  $\text{He}$ :  $n = \frac{4}{4} = 1$  моль.  $C_V = \frac{3}{2}R$ ;  $C_P = \frac{5}{2}R$  (одноатомный газ);  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$ .

Рассчитаем исходный объем  $V_1$ :

$$p_1 V_1 = nRT_1; \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \cdot 8.31 \cdot 298}{2 \cdot 101.3} = 12.22 \text{ л.}$$

Уравнение равновесного адиабатического процесса:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma; \quad \text{отсюда } V_2 = 18.53 \text{ л.}$$

$T$  конечная:  $T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101.3 \cdot 18.53}{1 \cdot 8.31} = 225.9 \text{ К.}$

Поскольку процесс обратимый адиабатический, то  $Q = 0$ ;  $\Delta S = 0$ ;

$A = -\Delta U = n \cdot C_V \cdot (T_1 - T_2) = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.31 \cdot (298 - 225.9) = 898.7 \text{ Дж.}$

Ответ: а) 239.17 К, 39.24 л, 2444.4 Дж, 0, -2444.4 Дж, 0;

б) 225.9 К, 18.53 л, 898.7 Дж, 0, -898.7 Дж, 0.

3. Выразите производные  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$  и  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$  через измеряемые параметры.

Решение.  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$ ;

$dS$  – полный дифференциал, поэтому множители перед  $dU$  и  $dV$  – соответствующие частные производные:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV.$$

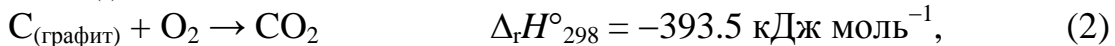
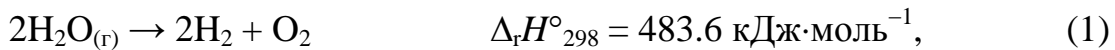
Отсюда:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T};$$

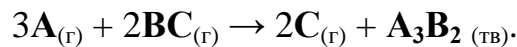
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

### Вариант 5-К1

1. При полном сгорании (с образованием жидкой воды, углекислого газа и газообразного азота) в калориметрической бомбе ( $V = const$ ) 0.5 моля твердой мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  выделилось 333 кДж теплоты (проведен пересчет к 298 К и парциальным давлениям компонентов 1 атм). Рассчитайте: а) стандартную энтальпию реакции окисления  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  при 298 К, б) стандартную энтальпию образования мочевины при 298 К (укажите, какую реакцию характеризует эта величина), если известны стандартные энтальпии реакций:

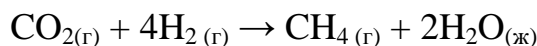


2. Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций  $\Delta_r F^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  при 1000 К для реакции:



Вещество	$\Delta_r H^\circ_{298}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ_{298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
<b>A</b> <sub>(г)</sub>	0	11.0	$3 + 0.003 \cdot T$
<b>BC</b> <sub>(г)</sub>	-50	24.3	$5 + 0.002 \cdot T$
<b>C</b> <sub>(г)</sub>	0	9.1	$4 + 0.001 \cdot T$
<b>A<sub>3</sub>B<sub>2</sub></b> <sub>(тв)</sub>	-120	10.0	6

3. Оцените энтропию реакции

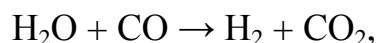


при 298 К и парциальных давлениях газообразных веществ, равных 2 атм, если  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ К}) = -98 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Укажите использованные допущения.



## Вариант 6-КІ

### 1. Энтальпия реакции



протекающей в газовой фазе при 398 К, равна  $-41.28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энтальпия сгорания CO при 398 К равна  $-283.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Найдите энтальпию образования  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , если удельная энтальпия испарения воды равна  $539 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$  при 398 К.

2. Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  при 349 К и парциальных давлениях идеальных газов, равных 2 атм, в реакции



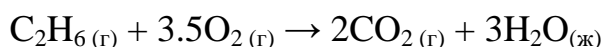
Используйте данные таблицы.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ_{298}$ , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_p$ , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	-84.70	229.5	59.0
$\text{C}_2\text{H}_4$	52.40	219.4	48.0
$\text{H}_2$	0	130.6	29.0

3. Зависит ли для газа, подчиняющегося уравнению  $p(V-b) = RT$  (для  $n = 1$ ), внутренняя энергия от объема, а энтальпия от давления?

## Вариант 7-КІ

1. Получение 15 г этана гидрированием этилена при  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм сопровождалось выделением 74.5 кДж теплоты, а при окислении полученного этана кислородом в тех же условиях по реакции



выделилось 780 кДж теплоты. Определите:  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6)$ ,  $\Delta_c H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\Delta U^\circ_{298}$  реакции сгорания 2 моль этилена, если  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

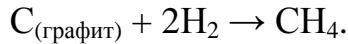
2. 10 г идеального газа, взятого при давлении 2 атм и температуре  $25^\circ\text{C}$ , подвергли адиабатическому обратимому расширению до 1 атм. Определите конечную температуру и объем газа,  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$  процесса для двух случаев: а) газ – фтороводород б) газ – аргон.

3. Выразите производные  $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G$  при помощи объема и энтропии.

# ТЕМА: «Химические и фазовые равновесия. Растворы»

## Вариант 1-КП

1. Определите  $\Delta_r G^\circ$  и  $K_p$  следующей реакции при 1000 К:



Рассчитайте равновесный состав газовой смеси при давлении, равном 2 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей  $CH_4$  (водород и графит отсутствуют). Будет ли происходить образование метана при 1000 К и при парциальных давлениях водорода и метана над графитом, равных  $1.013 \cdot 10^5$  Па? Используйте следующие справочные данные:

	$C_{(\text{графит})}$	$H_2$	$CH_4$
$\Phi$ , (1000 К), Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	11.64	136.96	199.31
$\Delta_f H^\circ$ (0 К), кДж·моль <sup>-1</sup>	0	0	-66.89

*Решение.* Примем, что все газы – идеальные. Обозначим константу равновесия реакции образования метана  $K_p$  (1), а константу обратной реакции (реакции разложения  $CH_4$ ) через  $K_p$  (2).

$$\ln K_p(1) = \Delta\Phi/R - \Delta_r H^\circ/RT;$$

$$\ln K_p(1) = (199.31 - 11.64 - 2 \cdot 136.96)/8.31 - (-66.89 \cdot 1000)/(8.31 \cdot 1000);$$

$$\ln K_p(1) = -2.33;$$

$$K_p(1) = 0.097;$$

$$\Delta_r G^\circ(1000 \text{ К}) = -RT \ln K_p = 19.36 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$K_p(2) = 1/K_p(1) = 1/0.097 = 10.3.$$

В равновесии число молей  $CH_4$  равно  $2 - \alpha$ , число молей  $H_2$  равно  $2\alpha$ . Общее число молей составляет  $2 + \alpha$ . Выразим константу равновесия реакции разложения метана через молярные доли  $x_i$  газообразных участников реакции и давление  $p$ , отнесенное к стандартному давлению  $p_{\text{ст}}$ :

$$K_p(2) = x(H_2)^2 \cdot (p/p_{\text{ст}}) / x(CH_4) = (2\alpha)^2 \cdot 2 / ((2 - \alpha) \cdot (2 + \alpha)),$$

$$\alpha_1 = 1.5, \quad \alpha_2 = -1.5 \text{ (не имеет физического смысла).}$$

$$x(CH_4) = (2 - \alpha) / (2 + \alpha) = 0.14,$$

$$x(H_2) = 2\alpha / (2 + \alpha) = 0.86.$$

При парциальных давлениях водорода и метана над графитом, равных  $1.013 \cdot 10^5$  Па, образование метана не будет происходить, так как в этом случае

$$\Delta_r G(1000 \text{ К}) = \Delta_r G^\circ(1000 \text{ К}) > 0.$$

*Ответ:* 19.36 кДж·моль<sup>-1</sup>; 0.097;  $x(CH_4) = 0.14$ ,  $x(H_2) = 0.86$ .

2. Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  при обратимом испарении 1 моля ацетона при давлении 225.5 мм рт. ст., если температурная зависимость давления  $p$  насыщенного пара ацетона описывается следующим уравнением:

$$\lg p = 7.19 - 1233.4/(T - 43),$$

где  $p$  выражено в мм рт. ст.,  $T$  – в К. Рассчитайте  $S^\circ$  газообразного ацетона при 298 К, если  $S^\circ$  жидкого ацетона составляет  $200.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  (при 298 К).

Решение. Найдем температуру кипения ацетона при давлении 225.5 мм рт. ст.:

$$\lg 225.5 = 7.19 - 1233.4/(T - 43),$$

$$T = 298.15 \text{ К}.$$

Найдем энтальпию испарения  $\Delta H$ :

$$d \ln p / dT = \Delta H / RT^2 = 2.303 \cdot 1233.4 / (T - 43)^2,$$

$$\Delta H = 8.31 \cdot 298.15^2 \cdot 2.303 \cdot 1233.4 / (298.15 - 43)^2 = 32284 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S (\text{исп.}) = \Delta H / T = 32284 / 298.15 = 108.3 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta G = 0.$$

$$\Delta F = -\Delta v RT = -1 \cdot 8.31 \cdot 298.15 = -2478 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta v RT = 32284 - 2478 = 29807 \text{ Дж}.$$

$$S^\circ(\text{газа}) = S^\circ(\text{жидкости}) + \Delta S(\text{исп.}) - R \cdot \ln(p_{\text{ст}}/p);$$

$$S^\circ(\text{газа}) = 200.41 + 108.3 - 8.31 \cdot \ln(760/225.5) = 298.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Ответ: 29807 Дж, 32284 Дж, 108.3 Дж·К<sup>-1</sup>, 0, -2478 Дж, 298.6 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

**3.** В какой пропорции необходимо смешать H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O: 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.

Решение. В случае идеальных бинарных растворов энтропия смешения выражается через мольные доли компонентов  $x_1$  и  $x_2$  следующим образом:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

$$x_1 + x_2 = 1,$$

$$\partial x_1 = -\partial x_2,$$

$$\partial \Delta S / \partial x_1 = R(-\ln x_1 - 1 + \ln x_2 + 1) = R(\ln x_2 / x_1) = 0,$$

$$x_2 / x_1 = 1,$$

$$x_2 = x_1 = 0.5.$$

Следовательно, необходимо смешать H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O в соотношении 1:1 по мольным долям, а по массе – 18:20 (47% – H<sub>2</sub>O и 53% – D<sub>2</sub>O).

Если смешать по 0.5 молей H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, то

$$\Delta S = 1 \cdot 8.31 \cdot \ln 2 = 5.76 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Энтропия смешения не зависит от температуры смешения.

$$\Delta G = -1 \cdot RT \ln 2, \quad \Delta G = -1729 \text{ Дж при } 300 \text{ К} \quad \text{и} \quad \Delta G = -1844 \text{ Дж при } 320 \text{ К}.$$

Ответ: 1:1, 18:20, 5.76 Дж·К<sup>-1</sup>, -1729 Дж, -1844 Дж.

## Вариант 2-КII

**1.** Известно, что давление пара (в мм рт. ст.) некоторого вещества описывается следующими уравнениями:

$$\ln p = 6 - 1000/T \quad (\text{для жидкого вещества}),$$

$$\ln p = 8 - 1400/T \quad (\text{для твердого вещества}).$$

Определите на основании этих данных, будет данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях.

Решение. Вещество будет сублимироваться при нагревании при 1 атм, если тройная точка (т.т.) находится при  $p_{т.т.} > 1$  атм и плавиться, если  $p_{т.т.} < 1$  атм. Определим координаты тройной точки:

$$\begin{aligned} \ln p(\text{жидк}) &= \ln p(\text{тв}); \\ 6 - 1000/T_{т.т.} &= 8 - 1400/T_{т.т.}; \\ T_{т.т.} &= 200 \text{ К}; \\ \ln p_{т.т.} &= 1; \\ p_{т.т.} &= 2.718 \text{ мм рт.ст.} < 760 \text{ мм рт. ст.} \end{aligned}$$

Ответ: вещество плавится.

2. 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.

Решение. Константа диссоциации кислоты  $K_a = 10^{-pK_a} = 1.072 \cdot 10^{-4}$ .

Степень диссоциации  $\alpha$  находим с помощью закона разведения Оствальда:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \text{ отсюда}$$

$$\alpha^2 c + \alpha K_a - K_a = 0,$$

$$\alpha = 0.045,$$

$$\text{pH} = -\lg(\alpha c) = 2.645.$$

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа:

$$i = 1 + \alpha(v-1) = 1.045.$$

Понижение температуры замерзания:

$$\Delta T = iK_{кр}m \approx iK_{кр}c = 1.045 \cdot 1.86 \cdot 0.05 = 0.097,$$

$$T_{крст} = 273.053 \text{ К}.$$

Осмотическое давление:

$$\pi = icRT = 1.045 \cdot 0.05 \cdot 0.082 \cdot 308 = 1.32 \text{ атм}.$$

Ответ:  $\alpha = 0.045$ ,  $\text{pH} = 2.65$ ,  $T_{крст} = 273.053 \text{ К}$ ,  $\pi = 1.32 \text{ атм}$ .

3. 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: 1) константу равновесия этой реакции при  $37^\circ\text{C}$ , 2) энергию Гиббса реакции при  $37^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии  $\Delta G^\circ$ . В каком направлении будет протекать реакция при  $37^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$  и активностях  $\text{АТФ}^{4-}$ ,  $\text{АДФ}^{3-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , равных 0.01? Укажите принятые допущения.

Решение.

$$K(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ(T)/RT), \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T).$$

Если допустить, что  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  не зависят от  $T$  в рассматриваемом интервале температур, то при 310 К стандартная энергия Гиббса реакции (в Дж·моль<sup>-1</sup>) равна:

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ - T_2 \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(T_1)}{T_1} = -19700 - 310 \cdot \frac{-19700 - 5400}{298} = 6410.7.$$

Константа равновесия при 310 К равна:

$$K = \exp(-6410.7/8.314 \cdot 310) = 0.083.$$

В биохимии за стандартное состояние выбирают состояния с единичной активностью всех участников, кроме  $H^+$ , для него  $a = 10^{-7}$ . В этом случае

$$\Delta_r G^{\circ'} = \Delta_r G^\circ + RT \left( \ln \frac{a_{\text{АДФ}} \cdot a_{\text{НРО}_4} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{АТФ}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \Delta_r G^\circ + RT \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\Delta_r G^{\circ'} = 5400 + 8.314 \cdot 310 \cdot \ln 10^{-7} = -35131 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При pH = 8 и активностях АТФ<sup>4-</sup>, АДФ<sup>3-</sup> и НРО<sub>4</sub><sup>2-</sup>, равных 0.01:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^{\circ'} + RT \left( \ln \frac{a_{\text{АДФ}} \cdot a_{\text{НРО}_4} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{АТФ}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \\ &= 5400 + 8.314 \cdot 310 \cdot \ln \frac{0.01 \cdot 0.01 \cdot 10^{-7}}{0.01 \cdot 1} = -52935 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Так как  $\Delta_r G < 0$ , реакция самопроизвольно идет в прямом направлении.

Ответ:  $K(310 \text{ К}) = 0.083$ ,  $\Delta_r G^{\circ'} = -35.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta_r G(\text{pH} = 8) < 0$ .

## Вариант 3-КП

1. Зависимость давления пара (в мм рт. ст.) от температуры для 1,4-диоксана выражается уравнением

$$\lg p = 7.8642 - 1866.7/T.$$

Определите нормальную точку кипения,  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  испарения при этой температуре (мольным объемом жидкости пренебречь, пары диоксана считать идеальным газом).

Решение. Из зависимости давления от температуры находим, что при давлении  $p = 760$  мм рт. ст. нормальная точка кипения  $T = 374.58$  К.

$$\Delta H^\circ = RT^2(d \ln p / dT) = 2.303 \cdot 8.314 \cdot 1866.7 = 35.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T = 35700 / 374.58 = 95.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

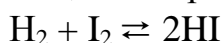
$$\Delta G^\circ = 0;$$

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta \nu RT = 35700 - 8.314 \cdot 374.58 = 32.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta F^\circ = \Delta G^\circ - \Delta \nu RT = -8.314 \cdot 374.58 = -3.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: 374.58 К, 32.6 кДж·моль<sup>-1</sup>, 35.7 кДж·моль<sup>-1</sup>, 95.3 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, -3.1 кДж·моль<sup>-1</sup>, 0.

2. Найдите состав равновесной смеси, если при 718 К для газофазной реакции



константа равновесия  $K_p = 45.7$ , а исходные вещества взяты в отношении 3 : 2.

Решение. В равновесии число молей участников реакции:

$$v(\text{H}_2) = 3 - \alpha, \quad v(\text{I}_2) = 2 - \alpha, \quad v(\text{HI}) = 2\alpha,$$

суммарное количество молей равно 5.

$$K_p = K_x = (2\alpha)^2 / (3 - \alpha)(2 - \alpha) = 45.7;$$

$$4\alpha^2 / (6 - 5\alpha + \alpha^2) = 45.7;$$

$$\alpha^2 - 5.47\alpha + 6.58 = 0;$$

$$\alpha_1 = 1.78;$$

$$\alpha_2 = 3.68 \text{ (не имеет физического смысла).}$$

$$x(\text{H}_2) = (3 - \alpha) / 5 = 0.244;$$

$$x(\text{I}_2) = (2 - \alpha) / 5 = 0.044;$$

$$x(\text{HI}) = 2\alpha / 5 = 0.712.$$

Ответ:  $x(\text{H}_2) = 0.244$ ;  $x(\text{I}_2) = 0.044$ ;  $x(\text{HI}) = 0.712$ .

3. Какую массу глицерина следует добавить к 0.5 л воды, чтобы раствор не замерзал до температуры ( $-5^\circ\text{C}$ )?

Энтальпия плавления воды равна  $6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Решение. Примем, что раствор идеальный.

Криоскопическая постоянная воды  $K_{\text{кр}}$  равна:

$$K_{\text{кр}} = RT_{\text{пл}}^2 M_1 / 1000 \Delta H_{\text{пл}};$$

$$K_{\text{кр}} = 8.314 \cdot 273.15^2 \cdot 18 / (1000 \cdot 6000) = 1.86 \text{ (К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

Масса глицерина равна

$$g_2 = \Delta T g_1 M_2 / 1000 K_{\text{кр}} = 5 \cdot 0.5 \cdot 92 / (1000 \cdot 1.86) = 0.124 \text{ кг.}$$

Ответ: 0.124 кг.

## Вариант 4-КII

1. Зависимость давления (в Па) насыщенных паров серебра от температуры выражается уравнениями:

$$\lg p = 13.892 - \frac{14020}{T} \quad (\text{для твердого серебра});$$

$$\lg p = 13.347 - \frac{13340}{T} \quad (\text{для жидкого серебра}).$$

Определите координаты тройной точки серебра и величины  $\Delta H_{\text{пл}}$ ,  $\Delta S_{\text{пл}}$  и  $\Delta G_{\text{пл}}$  вблизи тройной точки.

Решение. В тройной точке  $p(\text{тв}) = p(\text{жидк})$ , следовательно

$$13.892 - \frac{14020}{T} = 13.347 - \frac{13340}{T};$$

$$T_{\text{тр.т.}} = \frac{14020 - 13340}{13.892 - 13.347} = 1247.7 \text{ К;}$$

$$p_{\text{тр.т.}} = 452.3 \text{ Па.}$$

Из уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT_{\text{ф.п.}}^2};$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 8.31 \cdot 2.303 \cdot 13340 = 255.42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta H_{\text{субл}} = 8.31 \cdot 2.303 \cdot 14020 = 268.44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Вблизи тройной точки  $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}}$ ;

$$\Delta H_{\text{пл}} = 268.44 - 255.42 = 13.02 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{тр.т.}}} = \frac{13020}{1247.7} = 10.44 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\Delta G_{\text{пл}} = 0.$$

Ответ: 1247.7 К, 452.3 Па, 13.02 кДж·моль<sup>-1</sup>, 10.44 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, 0.

2. В каком соотношении следует смешать бензол и толуол: а) по молям, б) по массовым долям, чтобы достичь наибольшего изменения энтропии? в) Рассчитайте функции смешения  $\Delta_{\text{mix}}G$ ,  $\Delta_{\text{mix}}S$ ,  $\Delta_{\text{mix}}H$  и  $\Delta_{\text{mix}}V$  при приготовлении смеси 23.4 г бензола и 64.4 г толуола (полученный раствор считать идеальным, температура 300 К).

Решение. а) Максимальное изменение энтропии будет достигнуто при смешении равных количеств вещества  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_7\text{H}_8$ . В расчете на 1 моль смеси:

$$\max(\Delta_{\text{mix}}S) = R \ln 2 = 5.76 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$n_1 = n_2 = 0.5.$$

б) В этом случае

$$g(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.5 \cdot 78 = 39.0 \text{ г};$$

$$g(\text{C}_7\text{H}_8) = 0.5 \cdot 92 = 46.0 \text{ г};$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{39.0}{39.0 + 46.0} = 0.459 \text{ или } 45.9\%;$$

$$\omega(\text{C}_7\text{H}_8) = 0.541 \text{ или } 54.1\%.$$

в)  $n(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{23.4}{78} = 0.3 \text{ моль};$

$$n(\text{C}_7\text{H}_8) = \frac{64.4}{92} = 0.7 \text{ моль (в сумме 1 моль смеси).}$$

Мольные доли веществ:

$$x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.3;$$

$$x(\text{C}_7\text{H}_8) = 0.7.$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_1RT \ln x_1 + n_2RT \ln x_2;$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = 8.31 \cdot 300 \cdot [0.3 \ln(0.3) + 0.7 \ln(0.7)] = -1.523 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$$

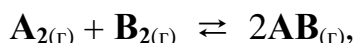
$$\Delta_{\text{mix}}S = -n_1R \ln x_1 - n_2R \ln x_2 = 5.08 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0;$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = 0, \text{ т.к. раствор идеальный.}$$

Ответ: а) 1:1, б) 45.9% и 54.1%, -1.523 кДж·моль<sup>-1</sup>, 5.08 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, 0, 0.

3. Рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  при 30°C для газофазной реакции



если при смешивании 1 моль  $\mathbf{A}_2$  и 2 моль  $\mathbf{B}_2$  после установления равновесия в реакционной смеси было обнаружено 1.7 моль вещества  $\mathbf{AB}$ .

Решение.



$$2\alpha = 1.7;$$

$$\alpha = 0.85.$$

$$K_p = \frac{[\mathbf{AB}]^2}{[\mathbf{A}_2][\mathbf{B}_2]} = \frac{1.7^2}{0.15 \cdot 1.15} = 16.75,$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = -8.31 \cdot 303 \cdot \ln 16.75 = -7.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $-7.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

## Вариант 5-КII

1. При различных температурах были измерены давления насыщенных паров над жидким и твердым веществом  $\mathbf{A}$ :

	Твердое вещество $\mathbf{A}$		Жидкое вещество $\mathbf{A}$	
$T, \text{ К}$	283	294.2	303.9	314.6
$p, \text{ мм рт. ст.}$	0.116	0.321	0.764	1.493

Рассчитайте  $\Delta H_{\text{пл}}$ ,  $\Delta S_{\text{пл}}$  и  $\Delta G_{\text{пл}}$  вблизи тройной точки, где  $T = 308 \text{ К}$ .

2. 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  $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

3. Для газовой реакции



известно значение константы равновесия  $K_p = 6 \cdot 10^5$  при 300 К. Рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  при 350 К, если  $\Delta_r H^\circ$  в этом интервале температур приблизительно постоянна и равна  $-50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .



## Вариант 6-КII

1. Известно, что давление пара (в мм рт.ст.) некоторого вещества описывается следующими уравнениями:

$$\ln p = 5 - 1200/T \quad (\text{для жидкого вещества}),$$

$$\ln p = 6 - 1500/T \quad (\text{для твердого вещества}).$$

Определите на основании этих данных, будет данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях.

2. 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.

3. 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 1) константу равновесия этой реакции при  $39^\circ\text{C}$ , 2) энергию Гиббса реакции при  $39^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии. 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.

## Вариант 7-КII

1. Энтальпия плавления и плотности жидкой и твердой ртути при температуре  $234.30 \text{ К}$  и  $1 \text{ атм}$  равны соответственно  $2.820 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ ,  $13.69 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  и  $14.193 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Найдите давление, при котором температура плавления ртути станет равной  $235.33 \text{ К}$ .

2. Давление диссоциации



при  $813 \text{ К}$  равно  $0,996 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , а при  $843 \text{ К}$  равно  $1,786 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Найдите энтальпию реакции в предположении, что она не зависит от температуры, и температуру диссоциации  $\text{MgCO}_3$  при давлении диссоциации  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

3. При  $300 \text{ К}$  определялось осмотическое давление растворов полимера в воде. При концентрации раствора  $10 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  высота столба жидкости в осмометре составила  $9.5 \text{ см}$ . Определите молярную массу полимера.

## ТЕМА: «Электрохимия. Кинетика»

### Вариант 1-КIII

1. Для обратимой реакции 1-го 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?

Решение. Для обратимой реакции константа равновесия равна

$K = k_1/k_{-1}$ , для обратной реакции константы скорости равны:

$$k_{-1}(300 \text{ K}) = 3.5/2.33 \cdot 10^{-6} = 1502146 \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{-1}(310 \text{ K}) = 8.5/4.72 \cdot 10^{-6} = 1800847 \text{ мин}^{-1}.$$

Энергия активации реакции:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)}.$$

Для прямой реакции энергия активации составляет

$$E_{a, \text{пр}} = \frac{8.314 \cdot 300 \cdot 310}{10} \ln \frac{8.5}{3.5} = 68606 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

для обратной реакции:

$$E_{a, \text{обр}} = \frac{8.314 \cdot 300 \cdot 310}{10} \ln \frac{1800847}{1502146} = 14023 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энтальпия реакции

$$\Delta_r H = E_{a, \text{пр}} - E_{a, \text{обр}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = 54583 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Уравнение Вант-Гоффа можно использовать, если  $E_a \approx 50 \div 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Следовательно, в указанном интервале температур для прямой реакции это правило применимо, для обратной – нет.

Ответ: 54583 Дж·моль<sup>-1</sup>, 68606 Дж·моль<sup>-1</sup>, 14023 Дж·моль<sup>-1</sup>.

2. Напишите уравнение Михаэлиса-Ментен и покажите, при каких условиях оно описывает уравнение скорости для реакции 1-го порядка, а при каких – для нулевого?

Решение. Уравнение Михаэлиса-Ментен:

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

При условии  $K_M \gg [S]$

$$w = \frac{w_{\text{max}} [S]}{K_M + [S]} \approx \frac{w_{\text{max}}}{K_M} [S] \text{ – уравнение реакции 1-го порядка.}$$

При условии  $K_M \ll [S]$

$$w = \frac{w_{\max} [S]}{K_M + [S]} \approx w_{\max} - \text{уравнение реакции 0-го порядка.}$$

Ответ:  $K_M \gg [S]$   $n = 1$ ;  $K_M \ll [S]$   $n = 0$ , где  $n$  – порядок по субстрату  $S$ .

3. Известны стандартные электродные потенциалы при  $25^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 7$  для полу-реакций:



Запишите схему гальванического элемента, в котором можно исследовать реакцию окисления НАДН:

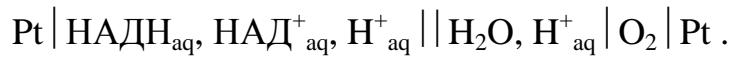


Рассчитайте 1) ЭДС этого элемента при  $\text{pH} = 7$  и  $p(\text{O}_2) = 1$  атм,

2) ЭДС этого элемента при  $\text{pH} = 7$  и  $p(\text{O}_2) = 160$  мм рт. ст.,

3) константу равновесия этой реакции при  $25^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях, принятых в биохимии.

Решение. Схема гальванического элемента:



Суммарная потенциалобразующая реакция:



ЭДС этого элемента при  $\text{pH} = 7$  и  $p(\text{O}_2) = 1$  атм составляет:

$$E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 = 0.82 - (-0.32) = 1.14 \text{ В},$$

при  $\text{pH} = 7$  и  $p(\text{O}_2) = 160$  мм рт.ст. = 0.2105 атм:

$$E = \left( E^\circ_2 + \frac{RT}{nF} \ln p(\text{O}_2)^{1/2} \right) - E^\circ_1,$$

$$E = (0.82 + 0.02957 \cdot 0.5 \cdot \lg(0.2105)) + 0.32 = 1.130 \text{ В}.$$

В биохимии за стандартное состояние принимают состояние всех реагентов с активностями  $a_i = 1$ , кроме ионов  $\text{H}^+$ , для которых  $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$ .

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} = \Delta_r G^{\circ'}$$
 при  $\text{pH} = 7$ .

$$\Delta_r G^{\circ'} = -nFE^{\circ'} = -2 \cdot 96485 \cdot 1.14 = -219986 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^{\circ'} / RT) = \exp(nFE^{\circ'} / RT),$$

$$K = \exp(219986 / (8.314 \cdot 298)) = 3.6 \cdot 10^{38}.$$

Ответ: 1.14 В, 1.130 В,  $3.6 \cdot 10^{38}$ .

## Вариант 2-КIII

1. Газофазную реакцию  $2A \rightarrow B$  проводили при постоянном объеме и температуре 330 К. Зависимость давления исходного вещества от времени приведена в таблице:

$t, \text{ с}$	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  $96 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ?

Решение. Методом подбора находим  $n = 2$ .

Значения константы скорости определяем по уравнению

$$1/p_A = 1/p_{A0} + kt,$$

для четырех точек рассчитываем значения  $k$ :

$$1.59 \cdot 10^{-5}; \quad 1.59 \cdot 10^{-5}; \quad 1.62 \cdot 10^{-5}; \quad 1.61 \cdot 10^{-5};$$

среднее значение константы скорости  $1.60 \cdot 10^{-5} \text{ (мм. рт. ст.)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

$$\ln k_2 = \ln k_1 + (1/T_1 - 1/T_2)E_a/R;$$

$$\ln k_2 = \ln 1.60 \cdot 10^{-5} + (1/330 - 1/350) \cdot 96000/8.314 = -9.079;$$

$$k_2 = 1.14 \cdot 10^{-4} \text{ (мм рт. ст.)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\tau_{1/3} = (1/2)/kp_{A0} = (1/2)/(1.14 \cdot 10^{-4} \cdot 400) = 11 \text{ с.}$$

Ответ: 2,  $1.60 \cdot 10^{-5} \text{ (мм рт. ст.)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , 11 с.

2. Реакция имеет целочисленный порядок от 1 до 3. Отношения времен превращения  $\tau_{1/5}/\tau_{1/2} = 0.25$ , где  $\tau_{1/5}$  – время превращения на одну пятую часть,  $\tau_{1/2}$  – период полупревращения. Найдите порядок реакции.

Решение. Отношение времен превращения

$$\tau_{1/5}/\tau_{1/2} = ((5/4)^{n-1} - 1)/(2^{n-1} - 1) = 0.25.$$

$$n = 2.$$

Ответ: 2.

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



Решение. Выбираем реакцию  $\text{IrCl}_6^{3-} \rightarrow \text{Ir}^{3+} + 6\text{Cl}^-$ .

$$\ln K = (E^\circ_2 - E^\circ_1) nF/RT = (0.77 - 1.15) \cdot 3 \cdot 96485/8.314 \cdot 298 = -44.4.$$

$$K = 5.2 \cdot 10^{-20}.$$

Ответ:  $5.2 \cdot 10^{-20}$ .

### Вариант 3-КШ

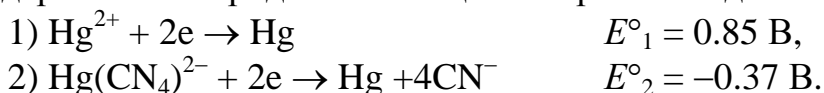
1. Газофазную реакцию  $A \rightarrow B + C$  проводили при постоянном объеме и температуре 687.7 К, зависимость давления исходного вещества от времени приведена в таблице:

$t, c$	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 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>?

2. Реакция имеет целочисленный порядок от 1 до 3. Отношения времен превращения  $\tau_{1/2}/\tau_{1/3} = 2.4$ , где  $\tau_{1/3}$  – время превращения на одну треть часть,  $\tau_{1/2}$  – период полупревращения. Найдите порядок реакции.

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



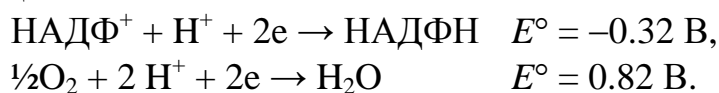
### Вариант 4-КШ

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

2. Напишите уравнение Михаэлиса-Ментен.

Покажите, что  $K_M = [S]$  при  $w = \frac{1}{2} w_{\text{max}}$ .

3. Известны стандартные электродные потенциалы при 25°C и рН = 7 для полуреакций:



Запишите схему гальванического элемента, в котором можно исследовать реакцию окисления НАДФН:



Рассчитайте 1) ЭДС этого элемента при рН = 7 и  $p(\text{O}_2) = 1$  атм,

2) при рН = 7 и  $p(\text{O}_2) = 30$  мм рт. ст.,

3) константу равновесия этой реакции при 25°C и стандартных состояниях, принятых в биохимии.

## Вариант 5-КIII

1. При исследовании зависимости эквивалентной электропроводности раствора  $\text{AgClO}_4$ ,  $\lambda$ , от концентрации,  $c$ , были получены следующие данные:

$c$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\lambda$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·г-ЭКВ <sup>-1</sup>
0.0010256	123.43
0.0013694	122.94
0.0029782	121.14
0.0032500	120.95

Определите значение предельной эквивалентной электропроводности для этого соединения.

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

3. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125°C степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145°C такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости при указанных температурах и энергию активации данной реакции.

## Вариант 6-КIII

1. ЭДС элемента  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$  в широком интервале температур описывается следующим уравнением:

$$E^\circ = 0.23659 - 4.8564 \cdot 10^{-4} \cdot t - 3.4205 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 5.869 \cdot 10^{-9} \cdot t^3,$$

где  $E^\circ$  имеет размерность В, а  $t$  – °С.

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

2. Для реакции 1-го порядка покажите, что время  $\tau_x$ , за которое степень превращения исходного вещества достигает  $x$ , не зависит от начальной концентрации вещества.

3. При изучении кинетики разложения вещества А были получены следующие результаты:

$t \cdot 10^2$ , с	0	5.00	8.40	12.84	19.50	31.08	39.30
[А], моль/л	0.350	0.227	0.160	0.110	0.061	0.025	0.0114

Определите порядок реакции и константу скорости.

# **П Р И Л О Ж Е Н И Е**

## **ПРОГРАММА**

### **курса «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

#### **для студентов биологического факультета**

#### **(направление «Общая биология»)**

### **Введение**

Предмет физической химии. Основные разделы физической химии. Роль физической химии в биологии. Основные термодинамические понятия и определения (термодинамическая система, типы систем, термодинамические параметры, обобщенные силы и обобщенные координаты, функции состояния и процессы). Понятие о термодинамическом равновесии. Равновесные (обратимые) и неравновесные процессы. Квазистатический процесс. Постулат о температуре. Абсолютная температура и эмпирическая шкала температур (МПТШ). Проблема уравнения состояния. Уравнения состояния идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса, вириальное уравнение состояния.

### **Первый закон термодинамики**

Формулировки первого закона (начала) термодинамики. Внутренняя энергия и ее свойства. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Теплота и работа как формы передачи энергии. Работа расширения идеального газа при различных процессах. Энтальпия. Зависимость энтальпии от температуры. Теплоемкость и ее зависимость от температуры.

Термохимия. Закон Гесса. Измерение и вычисление тепловых эффектов химических реакций. Стандартное состояние вещества и стандартные энтальпии (тепловые эффекты) реакций. Энтальпии образования и энтальпии сгорания. Тепловые эффекты реакций в растворах. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа. Значение первого закона термодинамики для изучения процессов в живых системах.

### **Второй закон термодинамики**

Формулировки второго закона (начала) термодинамики. Энтропия и ее свойства. Расчет изменения энтропии в различных равновесных процессах. Энтропия в неравновесных процессах. Абсолютное значение энтропии и ее вычисление из опытных данных. Третий закон термодинамики (постулат Планка, теорема Нернста). Статистический характер второго закона термодинамики. Формула Больцмана.

## Математический аппарат термодинамики

Фундаментальные уравнения Гиббса. Основные термодинамические функции: энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Анализ фундаментальных уравнений для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца. Расчет изменений энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании различных процессов.

Уравнения Максвелла и их использование для вывода разных термодинамических соотношений. Характеристические функции. Общие условия равновесия, выраженные через характеристические функции. Критерии самопроизвольного протекания процесса и характеристические функции. Термодинамические потенциалы, их связь с полезной работой. Стандартные энергии Гиббса образования веществ. Таблицы термодинамических величин. Расчет и экспериментальное определение изменения энергии Гиббса в химических реакциях. Уравнения Гиббса–Гельмгольца и их вывод. Применение термодинамического метода в биологии.

Многокомпонентные системы и системы с переменной массой. Химический потенциал идеальных и реальных систем. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процессов в многокомпонентных системах.

## Применение термодинамики к фазовым равновесиям

Основные понятия и определения (гомогенная и гетерогенная системы, компонент, степень свободы). Правило фаз Гиббса, его вывод. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Его вывод и применение к фазовым равновесиям в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния воды и углекислого газа. Вид диаграммы состояния бинарной системы на примере системы  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

## Химические равновесия

Фундаментальное уравнение Гиббса и его применение к химическим равновесиям. Химическая переменная. Уравнение изотермы химической реакции, его вывод, анализ условий равновесия и самопроизвольного протекания химической реакции. Связь константы равновесия химической реакции и энергии Гиббса. Приведенная энергия Гиббса и ее использование при расчетах химических равновесий. Экспериментальное определение и расчет константы равновесия по таблицам стандартных термодинамических величин. Связь между  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_N$ . Вывод зависимости константы равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Влияние давления и температуры на состав равновесной смеси. Равновесия в реальных системах. Равновесия в гетерогенных системах. Особенности изучения химических равновесий в биохимических системах.



## Растворы

### Растворы неэлектролитов

Определение понятия "раствор". Виды растворов. Растворимость газов в жидкостях. Зависимость растворимости газов в жидкостях от  $T$ ,  $p$  и присутствия электролитов. Закон Генри. Закон Рауля. Идеальные газовые и жидкие растворы. Реальные растворы. Коэффициенты активности. Способы выбора стандартного состояния для компонентов раствора. Симметричная и несимметричная системы сравнения.

Фазовые диаграммы: давление пара – состав раствора, состав пара и температура кипения – состав раствора, состав пара. Растворы твердых веществ в жидкостях. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов: относительное понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания раствора (без вывода), повышение температуры кипения раствора (без вывода), осмотическое давление. Использование коллигативных свойств растворов для расчета коэффициентов активности и определения молярной массы растворенных веществ. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод. Осмотический коэффициент. Значение осмотических явлений в биологии.

Понятия о парциальных мольных величинах и методах их определения. Уравнение Гиббса–Дюгема. Взаимосвязи парциальных мольных величин, активностей и коэффициентов активностей, вытекающие из уравнения Гиббса–Дюгема. Функции смешения для идеальных и реальных растворов.

### Растворы электролитов

Изотонический коэффициент. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Причины электролитической диссоциации. Гидратация ионов. Константа диссоциации слабого электролита. Активность и коэффициент активности электролита и иона. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Ионная сила раствора. Стандартное состояние растворенного электролита и растворителя. Теория Дебая-Хюккеля (без вывода). Применение теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности (первое, второе и третье приближения). Зависимость растворимости аминокислот и белков от ионной силы раствора. Полиэлектролиты.

### **Электропроводность растворов электролитов**

Удельная электропроводность и ее зависимость от концентрации для слабых и сильных электролитов. Эквивалентная электропроводность и ее зависимость от концентрации и разведения. Закон Кольрауша (без вывода) и подвижность ионов. Понятие о числах переноса ионов.

## **Электродные процессы. Электродвижущие силы**

Электрохимический потенциал. Условия равновесия с участием заряженных частиц. Скачок потенциала на границе металл–раствор. Контактный и диффузионный потенциал. Схема и правила записи электрохимической цепи (гальванического элемента). Электродвижущие силы (ЭДС). Электродные потенциалы. Уравнение Нернста для электродного потенциала и ЭДС цепи. Правила расчета ЭДС цепи с помощью электродных потенциалов. Термодинамика гальванического элемента. Определение с помощью метода ЭДС энтальпии (теплого эффекта) и энтропии химической реакции. Связь константы равновесия с ЭДС. Электроды первого и второго рода, газовые электроды (водородный и кислородный электроды), окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды). Стекланный электрод. Понятие о мембранном потенциале. Электроды сравнения. Классификация электрохимических цепей. Применение метода ЭДС для определения коэффициентов активности и рН растворов.

## **Кинетика химических реакций и катализ**

Скорость химической реакции и методы ее экспериментального определения. Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действия масс). Константа скорости химической реакции. Молекулярность и порядок реакции. Кинетические уравнения необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого, второго и  $n$ -го порядков. Методы определения порядка и константы скорости реакции (метод подстановки, метод Вант-Гоффа, метод Оствальда-Нойеса). Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы ее экспериментального определения. Представления о сложных реакциях. Катализ. Представления о механизме действия катализаторов. Ферменты как биокатализаторы. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: МГУ, 1993.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. М.: МГУ, 1986.
3. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. М.: Экзамен. 2003.

### Дополнительная

1. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
3. Семиохин И.А. Физическая химия для геологов. М.: МГУ, 1991.
4. Чанг О. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980.
5. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. Методические указания. М.: МГУ, 1988.
6. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. М.: Мир, 1972.
7. Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе. М.: Мир, 1987.
8. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высшая школа, 1985.
9. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
10. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
11. Китаев Л. Е., Рощина Т. М., Рудный Е. Б., Тифлова Л. А. Задачи и вопросы по физической химии. Методическое пособие для студентов биологического факультета МГУ (направление "Общая биология"). / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: ООПИ Химфака МГУ, 1999.
12. Китаев Л. Е., Рощина Т. М., Рудный Е. Б., Тифлова Л. А. Учебное пособие по физической химии для студентов биологического факультета МГУ (направление "Общая биология"). / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: ООПИ Химфака МГУ, 2000.
13. Китаев Л. Е., Рощина Т. М., Рудный Е. Б., Тифлова Л. А. Физическая химия для биологов в задачах и вопросах. / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: МГУ, 2001.