

Г. В. Горр, Ю. В. Абраменкова

# К организации практических занятий по математике:

*интеграция математики  
и физической химии*



учебно-методическое пособие  
для студентов химических специальностей

**Г. В. Горр, Ю. В. Абраменкова**

**К ОРГАНИЗАЦИИ  
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО МАТЕМАТИКЕ:  
ИНТЕГРАЦИЯ МАТЕМАТИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

учебно-методическое пособие  
для студентов химических специальностей

издание второе

ДОНЕЦК 2016

УДК 51:544:37.091.3(076)

ББК В1в2:Г5р30-252.4

Г 67

*Рекомендовано к изданию Ученым советом  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
(протокол № 1 от 29.01.2016 г.)*

**Горр Г. В., Абраменкова Ю.В.**

К организации практических занятий по математике: интеграция математики и физической химии: учебно-метод. пособие для студентов химических специальностей. Издание второе / Г. В. Горр, Ю. В. Абраменкова. – Донецк: ДонНУ, 2016. – 92 с.

***Рецензенты:***

- А. В. Мазнев,* доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры высшей математики и методики преподавания математики ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
- Е. А. Игнатова,* кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей и прикладной математики ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского»

Цель пособия – помочь студентам в курсе математики увидеть разнообразие связей математики и физической химии. Каждая тема пособия содержит краткий опорный конспект, состоящий из основных математических методов и формул, примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии, задачи для самостоятельного решения и некоторые законы, уравнения и соотношения физической химии, необходимые для их решения.

Для преподавателей и студентов химических специальностей образовательных учреждений высшего профессионального образования.

УДК 51:544:37.091.3(076)













ББК В1в2:Г5р30-252.4

© Горр Г.В., Абраменкова Ю.В., 2016

© ГОУ ВПО «Донецкий  
национальный университет», 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	5
<b>ТЕМА 1. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ МАТЕМАТИКА</b> .....	8
 Опорный конспект.....	8
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	9
 Задачи для самостоятельного решения.....	12
<b>ТЕМА 2. ФУНКЦИИ, ГРАФИКИ</b> .....	16
 Опорный конспект.....	16
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	18
 Задачи для самостоятельного решения.....	26
<b>ТЕМА 3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ И ЧИСЛОВЫЕ РЯДЫ</b> .....	29
 Опорный конспект.....	29
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	30
 Задачи для самостоятельного решения.....	34
<b>ТЕМА 4. ЭЛЕМЕНТЫ ЛИНЕЙНОЙ АЛГЕБРЫ</b> .....	36
 Опорный конспект.....	36
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	38
 Задачи для самостоятельного решения.....	43

<b>ТЕМА 5. ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ.....</b>	<b>45</b>
 Опорный конспект.....	45
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	48
 Задачи для самостоятельного решения.....	50
<b>ТЕМА 6. ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ.....</b>	<b>53</b>
 Опорный конспект.....	53
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	55
 Задачи для самостоятельного решения.....	58
<b>ТЕМА 7. ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ НЕСКОЛЬКИХ ПЕРЕМЕННЫХ.....</b>	<b>61</b>
 Опорный конспект.....	61
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	63
 Задачи для самостоятельного решения.....	67
<b>ТЕМА 8. ОБЫКНОВЕННЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ.....</b>	<b>70</b>
 Опорный конспект.....	70
 Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии...	72
 Задачи для самостоятельного решения.....	80
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ. Справочные формулы по физической химии.....</b>	<b>83</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>89</b>



## ПРЕДИСЛОВИЕ



Математика, как одна из фундаментальных естественных наук, находит широкое применение в различных областях химии, физики, биологии, математической экономике и др. Не является исключением и физическая химия, относящаяся к одной из ведущих областей естественных наук, и изучающая взаимосвязь химических и физических явлений. В частности, на основе теоретических и экспериментальных методов в физической химии исследуются химические реакции и физические процессы. В этой области науки используются многочисленные методы смежных наук (волновой механики, статистической физики, термодинамики и др.). Важным обстоятельством в получении результатов является формулировка их в виде математических формул, уравнений (известны уравнения Клапейрона-Менделеева, Вант-Гоффа, Сеченова, Ван-Димтера и др.), или в виде законов (например, Гей-Люсака-Джоуля, Генри, Гесса, Кирхгофа, Джоуля, Рауля-Генри и др.).

Современное состояние физической химии характеризуется тем, что в ней используется весь спектр результатов, полученных в математических дисциплинах: математическом анализе, теории функций, дифференциальной и аналитической геометрии, алгебре и др. Выпускники химических факультетов образовательных организаций высшего профессионального образования должны не только знать основные законы физической химии, но и уметь выводить многочисленные формулы и проводить необходимую трактовку параметров и переменных на языке физической химии.

Во многих монографиях по физической химии (см. например, [1, 8, 10, 17, 20]) дается краткий вывод формул и законов зачастую без подробных комментариев и описаний математических методов и приемов. Поэтому читателю и особенно студенту приходится самостоятельно выполнять

необходимые преобразования, что приводит к неэффективным затратам времени.

Анализ литературы [1-20], посвященной применению математических методов в задачах физической химии, химической технике, биофизике и других направлений науки позволяет сделать вывод о том, что внедрение математических результатов является весьма актуальной задачей. В списке литературы приведены работы фундаментального характера [1, 5, 8, 11, 14], прикладного характера [4, 9, 13, 15] и учебной направленности [2, 3, 6, 7, 10, 12, 16-20].

На взгляд авторов пособия при обучении математике студентов химических специальностей целесообразно иметь пособие, в котором бы сочетались следующие качества: краткое изложение основных теоретических результатов математики, тесная связь с законами физической химии (объяснение математических принципов вывода этих законов), наличие достаточного количества вспомогательных задач для студентов химических специальностей, доступность материала.

Второе издание пособия содержит восемь тем: «Элементарная математика», «Функции, графики», «Последовательности и числовые ряды», «Элементы линейной алгебры», «Дифференцирование функции одной переменной», «Интегрирование функции одной переменной», «Дифференцирование функции нескольких переменных» и «Обыкновенные дифференциальные уравнения».

Каждая тема структурирована следующим образом:



### ***Опорный конспект***

Приводятся основные математические методы и формулы по теме.



### ***Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии***

Рассматриваются подробные решения задач физической химии, примеры использования математических методов при выводе и работе с химическими законами, правилами, уравнениями и т.д.



### *Задачи для самостоятельного решения*

Предлагаются задачи из курса физической химии, решение которых позволит студенту уяснить связь математики с химией, физикой.

Задачи содержат ссылки на учебники и пособия по физической химии, из которых они взяты, что дает возможность студентам подробно ознакомиться с интересующими их темами, дополнительным теоретическим материалом, другими задачами.

Также многие задачи содержат ссылки на приведенные в приложении законы, уравнения, формулы по физической химии, знание которых необходимо для их решения. Что, в свою очередь, позволяет решать эти задачи на занятиях по математике, не прибегая к дополнительному поиску в учебной и справочной литературе.



# ТЕМА 1

## ЭЛЕМЕНТАРНАЯ МАТЕМАТИКА



### Опорный конспект

#### Операции с показательными выражениями

Пусть  $a, b$  – действительные числа;  $n, m$  – натуральные числа. Имеют место следующие формулы:

$$\begin{aligned} a^n \cdot a^m &= a^{n+m}, \quad a^n : a^m = a^{n-m}, \quad (a^n)^m = a^{n \cdot m}, \quad a^0 = 1, \quad a^{-n} = \frac{1}{a^n}, \\ \sqrt[n]{a^m} &= a^{\frac{m}{n}} \quad (a > 0, \text{ если } n = 2k), \quad (a \cdot b)^n = a^n \cdot b^n, \\ \left(\frac{a}{b}\right)^n &= \frac{a^n}{b^n}, \quad (\sqrt[n]{a})^m = \sqrt[n \cdot m]{a} \quad (a > 0, \text{ если } n = 2k). \end{aligned} \quad (1)$$

Соотношения для десятичных дробей:

$$0,1 = 10^{-1}, \quad 0,01 = 10^{-2}, \quad \dots, \quad 0,\underbrace{0\dots0}_n1 = 10^{-n}. \quad (2)$$

#### Пропорции

Выражение вида

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d} \quad (3)$$

называется *пропорцией*. Свойство соотношения (3):  $ad = bc$  позволяет при известных трех параметрах находить четвертый.

Основные свойства логарифмических выражений:

$$\ln a^n = n \ln a, \quad \ln \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \ln a, \quad \ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b, \quad (4)$$
$$\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln a - \ln b, \quad (a > 0, b > 0),$$

$$\lg(x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2} \cdot \dots \cdot x_k^{n_k}) = n_1 \lg x_1 + n_2 \lg x_2 + \dots + n_k \lg x_k \quad (5)$$
$$(x_i > 0, i = \overline{1, k}).$$



**Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии**

---

Элементарная математика используется в различных разделах химии, в том числе и в физической химии. Основная часть задач содержит в себе вычисления, содержащие десятичные числа, степенные, показательные и логарифмические выражения, представление в формулах одних переменных через другие, используя свойства пропорций, степенных и логарифмических выражений.

Например, уравнение константы равновесия имеет вид [11]:

$$K_p = \prod_i (c_i RT)^{\nu_i} = [(RT)^{\sum \nu_i}] \cdot \prod_i c_i^{\nu_i}. \quad (6)$$

В формуле (6) через  $\prod_i$  обозначено произведение; параметры показателей  $\nu_i$ , сумма которых  $\sum \nu_i$ , представляют собой стехиометрические коэффициенты газообразных участников реакции;  $R$  – постоянная величина;  $T$  – температура.

В зависимости от условия задачи из формулы (6), с помощью рассмотренных выше математических формул, необходимо будет выражать ту или иную переменную.

Применение свойства пропорции можно продемонстрировать, например, с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$\rho \cdot V = R \cdot T, \quad (7)$$

которое получено для идеального газа. В (7)  $\rho$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – температура,  $R$  – постоянный параметр. Если в (7) положить  $T = const$ , то получим формулу Бойля–Мариотта. В этом случае выполняется пропорция

$$\rho_1 \cdot V_1 = \rho_2 \cdot V_2, \quad (\text{т.к. } \rho V = const) \quad (8)$$

где  $\rho_1, V_1$  – значения в момент времени  $t_1$ ;  $\rho_2, V_2$  – значения в момент времени  $t_2$ . На основании (8) при заданных трех величинах можно найти четвертую. Например, при известных  $\rho_1, V_1, V_2$  с помощью пропорции можно выразить  $\rho_2 = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{V_2}$ .

Обобщением формулы (8) для уравнения (5) является соотношение

$$\frac{\rho_1 V_1}{T_1} = \frac{\rho_2 V_2}{T_2},$$

которое справедливо для переменной температуры. Использование этой формулы очевидно: для ее применения необходимо знать 5 величин из шести ( $\rho_i, V_i, T_i, i = \overline{1,2}$ ).

Для примера применения свойств логарифмов можно рассмотреть формулу [11]:

$$\frac{1}{RT} \left[ \sum_i v_i g_i'(T) + \sum_k \rho_k \mu_k^{(o)}(T, \rho) \right] + \sum_i v_i \ln f_i + \sum_k \rho_k \ln a_k = 0. \quad (9)$$

Здесь знаки  $\sum_i$  и  $\sum_k$  означают суммирование по  $i$  и  $k$ ,  $\rho_k$  – парциальные давления,  $a_k$  – коэффициенты активности,  $f_i$  – коэффициенты летучести. Значение остальных параметров можно узнать из [11].

Из уравнения (16) в силу свойства (5) имеем

$$RT \cdot \ln \prod_{i,k} (f_i^{v_i} a_k^{\rho_k}) = - \sum_i v_i g_i'(T) - \sum_k \rho_k \mu_k^o(T, \rho). \quad (10)$$

В (10) знак  $\prod_{i,k}$  означает произведение множителей  $f_i^{v_i}$  и  $a_k^{\rho_k}$ .

Уравнение (10) дает выражение закона действия масс для химических реакций, протекающих между веществами, находящимися в разных фазовых состояниях.

Приведем некоторые примеры использования рассмотренных выше математических формул при решении задач физической химии.

**Пример 1** [3]. Сколько протонов ( $H^+$ ) содержится внутри сферической митохондрии с диаметром 1 микрометр при  $pH = 7$ ?

**Решение.** Объем митохондрии равен:

$$V = \frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi \cdot (1 \cdot 10^{-6})^3}{6} = 5,2 \cdot 10^{-19} (M^3) = 5,2 \cdot 10^{-16} (л).$$

Молярная концентрация протонов при  $pH = 7$  составляет  $10^{-7}$  М. Число протонов внутри митохондрии равно:

$$N(H^+) = \nu(H^+) \cdot N_A = c(H^+) \cdot V \cdot N_A = 10^{-7} \cdot 5,2 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,4 \cdot 10^5.$$

**Пример 2.** Рассчитайте энергию активации и константу скорости при 800 К, если константы скорости этой реакции при 629 и 716 К соответственно составляют  $2,5 \cdot 10^{-3}$  и 0,14 л/(моль·с)

**Решение.** Для вычисления энергии активации реакции воспользуемся формулой:

$$E_A = \frac{\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} RT_2 T_1}{T_2 - T_1}. \quad (11)$$

Имеем:

$$E_A = \frac{\ln \frac{0,14}{0,0025} 8,31 \cdot 716 \cdot 629}{716 - 629} = 173160 \text{ (Дж / моль)} = 173,16 \text{ (кДж / моль)}.$$

Из уравнения (11), используя пропорции и свойства логарифмических выражений, выразим  $\ln K_{T_2}$ :

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{E_A (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

Принимая, что  $T_1 = 716$  К,  $T_2 = 800$  К, вычислим  $\ln K_{T_2}$ :

$$\ln K_{800} = \ln 0,14 + \frac{173000 \cdot (800 - 716)}{8,31 \cdot 800 \cdot 716} = -1,966 + 3,053 = 1,087.$$

Откуда найдем константу скорости (по определению логарифма):

$$K_{800} = e^{1,087} = 2,97 \text{ л/(моль·с)}.$$



## Задачи для самостоятельного решения

---

**Задача 1.** Определите молярную и удельную теплоемкость кальцита  $\text{MnO}_{2(\text{кр.})}$  при  $T = 500 \text{ К}$  (см. Приложение: пункт 12, 14).

*Указание.* Значения коэффициентов в уравнении молярной теплоемкости для  $\text{MnO}_{2(\text{кр.})}$ :  $a = 69,45$ ;  $b = 10,21 \cdot 10^{-3}$ ;  $c' = -16,23 \cdot 10^5$ . Молярная масса  $\text{MnO}_{2(\text{кр.})} = 87 \text{ г/моль}$ .

**Задача 2.** В реакции первого порядка 20% исходного вещества прореагировало за 4 часа. Сколько процентов вещества прореагирует за 7 часов (см. Приложение: пункт 34).

**Задача 3.** Определите, во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 20 до 50 °С, если температурный коэффициент составляет 2,2 (см. Приложение: пункт 37).

**Задача 4** [14, стр. 97]. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление  $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$  при 25 °С. Определите молярную массу гемоглобина (см. Приложение: пункт 1).

**Задача 5** [6, стр. 16]. Плотность водного раствора, содержащего 10 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равна 1102 кг/м<sup>3</sup>. Определите молярную и моляльную концентрацию соли (см. Приложение: пункт 10, 11).

*Указание.* Молярная масса соли  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0 \text{ г/моль}$ , плотность раствора  $\rho = 1102 \text{ кг/м}^3 = 1,102 \text{ г/см}^3$ .

**Задача 6** [6, стр. 17]. Сколько граммов железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и воды необходимо для приготовления 500 г раствора, в котором содержание безводной соли должно быть 7 масс. % (см. Приложение: пункт 9)?

*Указание.*  $m(\text{FeSO}_4)=152\text{г/моль}$ ;  $m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=278\text{г/моль}$ .

**Задача 7** [14, стр. 271]. Установлено, что реакция второго порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации реагента 0,24 М. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0,16 М (см. Приложение: пункт 36)?

**Задача 8** [7, стр. 40]. При  $T = 473 \text{ К}$  и  $P = 0,999 \cdot 10^{-5} \text{ н/м}^2$ ;  $7,16 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$  органического вещества, испаряясь, занимает объем  $2,426 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Вычислите молекулярные вес соединения и определите формулу, если  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 2,25:0,375:1$  (см. Приложение: пункт 1).

*Указание.* Атомные массы водорода, углерода и кислорода соответственно равны 1, 12, 16.

**Задача 9** [7, стр. 41]. Приведите к нормальным условиям газ (вычислите объем, который занимает данное количество газа при  $T = 273 \text{ К}$  и  $P = 1,0131 \cdot 10^{-5} \text{ н/м}^2$ ), если при  $T = 273 \text{ К}$  и  $P = 13,33 \cdot 10^2 \text{ н/м}^2$  его объем равен  $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  (см. Приложение: пункт 1).

**Задача 10** [15, стр. 39]. Вычислите изменение свободной энергии, сопровождающее сжатие 7 г азота при  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  от 0,5 до 3 ат (см. Приложение: пункт 21).

**Задача 11** [15, стр. 44]. Давление пара метилового спирта

при 20 °С равно 94 мм рт. ст., а при 40 °С 259,4 мм рт. ст. Определите среднее значение теплоты испарения спирта в указанном интервале температур (см. Приложение: пункт 22).

**Задача 12** [20, стр. 52]. Вычислить изменение энергии Гиббса при изотермном сжатии 0,002 м<sup>3</sup> хлора при  $T = 298$  К от давления  $1,013 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> до давления  $10,13 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>. Газ считать идеальным (см. Приложение: пункт 1, 21).

**Задача 13** [12, стр. 32]. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до 25 °С, если объем газа не изменяется (см. Приложение: пункт 13, 20).

**Задача 14** [20, стр. 99]. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 10 м<sup>3</sup> кислорода от 1013 до 10130 гПа при 25 °С. Газ считать идеальным (см. Приложение: пункт 1, 21).



## ТЕМА 2

# ФУНКЦИИ, ГРАФИКИ

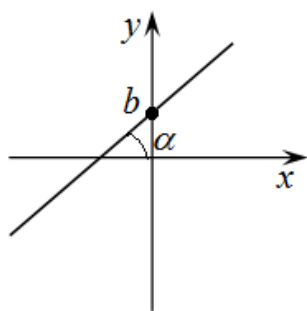


### Опорный конспект

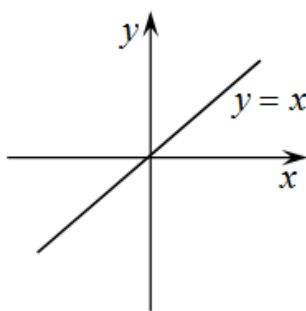
#### Графики элементарных функций

##### 1. Линейная функция

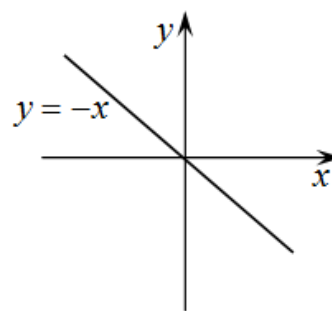
Обозначим через  $x, y$  – координаты точек плоскости  $Oxy$ . Линейная функция имеет вид  $y = kx + b$  ( $k, b$  – действительные числа), где  $k = \operatorname{tg}\alpha$  ( $\alpha$  – угол наклона прямой к оси  $Ox$ ),  $b$  – значение  $y$  при  $x = 0$  (рис. 1 а). Положение графиков функции  $y = x$  при положительном и отрицательном коэффициенте перед переменной  $x$  изображено на рисунке 1 б, в.



а)  $y = kx + b$



б)  $y = x$



в)  $y = -x$

Рис. 1. Графики линейной функции

##### 2. Степенная функция.

Она имеет вид  $y = x^\alpha$ , где  $\alpha$  – действительное число. Графики степенных функций для положительных значений  $\alpha$

изображены на рисунке 2, для отрицательных значений  $\alpha$  изображены на рисунке 3.

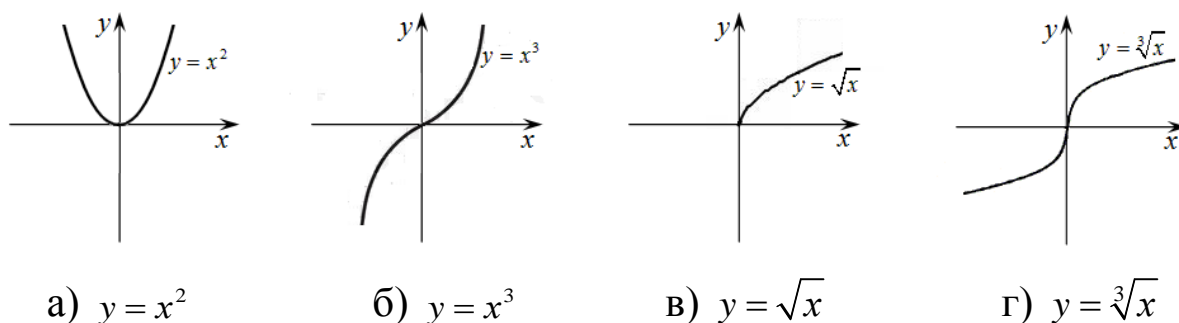


Рис. 2. Графики некоторых степенных функций при  $\alpha > 0$

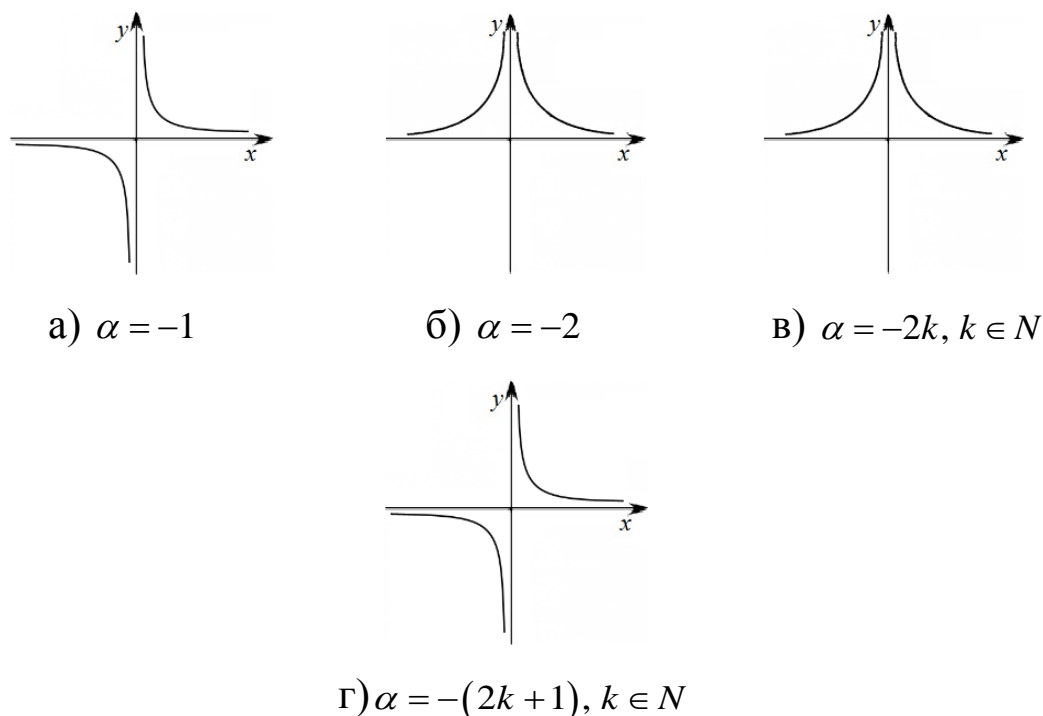


Рис. 3. Графики функций  $y = x^\alpha$  при  $\alpha < 0$

### 3. Показательная и логарифмическая функции.

Показательная функция описывается уравнением:

$$y = a^x, \quad (a > 0, a \neq 1, x \in \mathbb{R}, y \in (0; +\infty)). \quad (12)$$

График данной функции изображен на рисунке 4.

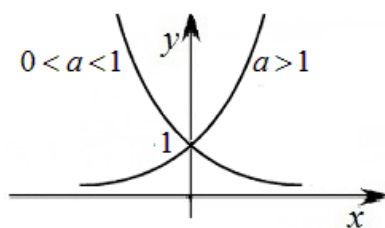


Рис. 4. График показательной функции  $y = a^x$

Логарифмическая функция обратна показательной (12) и записывается в виде:

$$y = \log_a x \quad (x \in (0; +\infty), y \in R, a > 0, a \neq 1). \quad (13)$$

Если  $a = 10$ , то основание называется десятичным и функция (13) представляется в виде  $y = \lg x$ ; если  $a = e$ , то из (13) получаем  $y = \ln x$  (логарифмическая функция по натуральному основанию). Графики функций (13) изображены на рисунке 5.

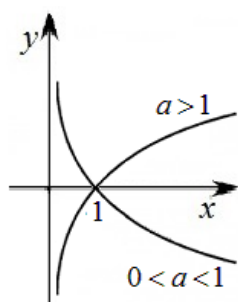


Рис. 5. График логарифмической функции  $y = \log_a x$



### ***Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии***

---

Рассмотрим в качестве примера уравнение политропы:

$$\rho v^n = \text{const} = \beta_0, \quad (14)$$

которое описывает политропный процесс идеального газа (при

$n = 0$  – изобарный процесс,  $n = 1$  – изотермический процесс,  $n = \nu$  – адиабатный процесс,  $n = \infty$  – изохорный процесс) [11].

На основании указанных выше графиков функций легко получить общее свойство соотношения (14), так как из него

$$\text{следует } \rho = \frac{\beta_0}{\nu^n} = \beta_0 \nu^{-n} \quad (\beta_0 = \text{const}).$$

Схематически частные случаи политропного процесса идеального газа можно представить следующим образом (рис. 6).

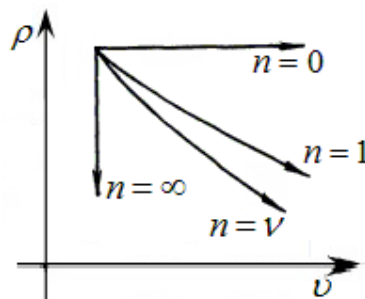


Рис. 6. Политропные процессы идеального газа

Примеры законов физической химии, в которых используются свойства показательной и логарифмической функций весьма значительны. Рассмотрим некоторые из них. Так зависимость растворимости газа в водном растворе соли от концентрации соли  $c$  выражается формулой И. М. Сеченова [11]:

$$\lg \frac{x}{x_0} = -kc, \quad (15)$$

где  $x$  и  $x_0$  – соответственно мольная доля газа в солевом растворе, имеющем концентрацию  $c$ , и мольная доля в растворе в чистой воде (при одинаковых давлениях газа и температуре);  $k$  – постоянная, характерная для данной соли. Из уравнения (15) найдем явную зависимость  $x$  от  $c$ :

$$x = x_0 10^{-kc} \quad (16)$$

В плоскости параметров  $c$  и  $x$  уравнение (16) описывает убывающую экспоненту.

В качестве другого примера рассмотрим уравнение изобары Вант-Гоффа [11]:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2},$$

где  $\Delta H$  – теплота реакции,  $R$  – постоянная равновесия,  $T_1, T_2$  – температуры, физический смысл  $K_1$  и  $K_2$  описан в [11].

Графический метод в физической химии используется также и для определения энергии активации  $E_a$  [8].

Рассмотрим уравнение  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$ , в котором  $k$  – константа скорости реакции при температуре  $T$ ,  $A$  – предэкспоненциальный коэффициент,  $E_a$  – энергия активации реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Тогда функция  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  должна на графике дать прямую линию. Практически строят график зависимости  $\ln k$  от обратной температуры (рис. 7).

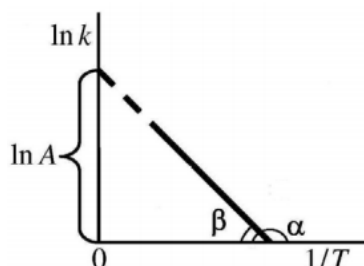


Рис. 7. Определение энергии активации и предэкспоненциального коэффициента по уравнению Аррениуса

Отрезок, отсекаемый прямой на ординате, равен  $\ln A$ , а  $E_a$  определяется из тангенса угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -\frac{E_a}{R} \text{ или } \operatorname{tg} \beta = \frac{E_a}{R}.$$

Отсюда

$$E_a = -R \operatorname{tg} \alpha = R \operatorname{tg} \beta.$$

**Пример 1** [8]. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость гидролиза аденозинтрифосфата, катализируемого минозином по кинетическим данным, приведенным на рисунке 7.

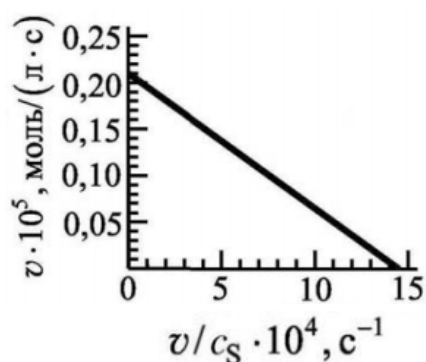


Рис. 8. Кинетические данные

**Решение.** Уравнение Михаэлиса-Ментен в координатах, приведенных на рисунке 8, имеет вид  $v = v_{max} - K_M \frac{v}{c_s}$ , где  $v_{max}$  – максимальная скорость реакции,  $K_M$  – константа Михаэлиса,  $c_s$  – концентрация субстрата.

Если ввести обозначения  $y = v$ ,  $x = \frac{v}{c_s}$ , то получим функциональную зависимость в виде линейной функции  $y = v_{max} - K_M x$ . Следовательно, точки пересечения с осями имеют

следующие координаты:  $(0; v_{max})$  для оси ординат и  $\left(\frac{v_{max}}{K_M}; 0\right)$  для оси абсцисс.

Точка пересечения с осью ординат дает значение  $v_{max} = 2,1 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с).

Точка пересечения с осью абсцисс позволяет найти константу Михаэлиса:

$$\frac{v_{max}}{K_M} = 14,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Откуда  $K_M = \frac{2,1 \cdot 10^{-6}}{14,6 \cdot 10^{-3}} = 1,44 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### Преобразование функций к линейному виду (метод номограмм)

При расчетах в химии часто возникает вопрос о преобразовании более сложных функций в линейные с их последующей геометрической интерпретацией и анализом. Одним из достаточно известных приемов графического изображения зависимости между переменными является построение номограмм (этот метод введен Л.Л. Лаланни, М. Оканем, Н.М. Герсевановым, Н.А. Глаголевым).

Рассмотрим некоторые примеры функций, часто встречающиеся в физической химии.

#### Степенная функция

Рассмотрим степенную функцию

$$y = x^\alpha. \quad (17)$$

Вычислим логарифмы от обеих частей (17) (для определенности полагаем  $x > 0$ ):

$$\ln y = \alpha \ln x. \quad (18)$$

Введем обозначения  $\ln y = z$ ,  $\ln x = u$ , тогда в силу (18) имеем

$$z = \alpha u. \quad (19)$$

Следовательно, если в процессе изменения величин  $x$  и  $y$  зависимость  $y = y(x)$  предполагается в виде (17), то в плоскости  $u, z$  ей соответствует линейная зависимость (19). Для построения графика функции (19) достаточно знать координаты одной точки (в более общем случае  $z = \alpha u + \beta$  необходимо задать две точки). Данное обстоятельство в значительной степени упрощает процесс получения (17). Уравнение (19) служит номограммой для (17). Для установления точности результата на практике в плоскости  $u, z$  ( $u = \ln x$ ,  $z = \ln y$ ) строится множество точек  $(u, z)$ . Если это множество можно трактовать как отрезок прямой, то делается вывод о значении  $\alpha$  в получении зависимости (17).

### Логарифмическая функция

Рассмотрим в качестве следующего примера уравнение [11, стр. 140]:

$$\ln \rho_2 = A \ln \rho_1 + c, \quad (20)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  – давления в двух жидкостях, находящихся при постоянной температуре,  $A$  и  $c$  – постоянные.

Если обозначить  $\ln \rho_1 = x$ ,  $\ln \rho_2 = y$ , то получим  $y = Ax + c$ . Так как потенцирование дает  $\rho_2 = c_* \rho_1^A$ , где  $c_* = e^c$ , то значение  $A$  и  $c$  в



(20) позволяет найти параметры данной степенной функции. В [11] показано, что этот подход хорошо согласуется с опытными данными. Следует отметить, что в плоскости  $x, y$  уравнению (20) соответствует прямая, а в плоскости  $\rho_1, \rho_2$  – степенная функция.

Рассмотрим другой способ построения номограммы [11, с. 290]. Запишем уравнение

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + c^*, \quad (21)$$

где значения входящих в (21) величин указаны в [11].

Предполагая  $\Delta H = const$ ,  $c^* = const$  и вводя новые переменные  $y = \ln K$ ,  $x = \frac{1}{T}$ , из (21) получим  $y = -\frac{\Delta H}{R}x + c^*$ . Таким образом, между величинами  $\ln K$  и  $\frac{1}{T}$  имеет место линейная зависимость.

Аналогичное свойство существует для зависимости давления насыщенного пара от температуры [11, с. 137]:  $\lg \rho = \frac{A}{T} + B$  ( $A$  и  $B$  – постоянные). Следовательно, при использовании линейных функций в качестве переменных могут приниматься разные переменные.

### Экспоненциальная функция

Рассмотрим экспоненциальную функцию

$$y = ae^{\pm bx},$$

которая часто встречается не только в физической химии, но и в других областях науки и техники. Подобным уравнением выражаются: зависимость давления газа от высоты; приближенный закон охлаждения тела, находящегося в среде с

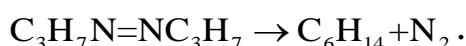
постоянной температурой; зависимость константы скорости реакции от температуры и многие другие [2].

Преобразование экспоненциальной функции в линейную совершается путем логарифмирования:

$$\lg y = \lg ae^{\pm bx}, \quad \lg y = \lg a + \lg e^{\pm bx}, \quad \lg y = \lg a \pm bx \lg e, \\ \lg y = \lg a \pm 0,4343bx,$$

и введения новой переменной  $z = \lg y$ .

**Пример 2** [2]. Рассмотрим зависимость константы скорости разложения азоизопрпана от температуры:



**Решение.** Данная зависимость выражается уравнением

$$k = Be^{\frac{E}{RT}}, \quad (22)$$

где котором  $k$  – константа скорости реакции при температуре  $T$ ,  $B$  – константа,  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль·град.

После логарифмирования уравнения (22) и применения свойств логарифмов получим:

$$\lg k = \lg B - \frac{E}{2,303 \cdot 1,987} \cdot \frac{1}{T}. \quad (23)$$

Для сокращения записи (23) введем новые обозначения:

$$\lg k = y; \quad \lg B = a; \quad \frac{E}{4,575} = b; \quad \frac{1}{T} = x.$$

В результате получим линейное уравнение  $y = a - bx$ .



## Задачи для самостоятельного решения

---

**Задача 1** [17, стр. 53]. Исследуйте линию равновесия бинарной смеси из компонентов  $A$  и  $B$ , подчиняющихся закону Рауля, и постройте ее график (см. Приложение: пункт 23).

**Задача 2** [16, стр. 90]. Изобразите графически зависимость теплоемкости некоторого вещества от температуры в интервале от 0 К до температуры, превышающей его температуру кипения (см. Приложение: пункт 12).

**Задача 3** [16, стр. 90]. Постройте на одном графике кинетические кривые для веществ  $A$  и  $B$  в случае реакции первого порядка  $A \rightarrow B$ . Как изменится значение абсциссы точки пересечения кинетических кривых при увеличении температуры реакции? (см. Приложение: пункт 34).

**Задача 4** [8, стр. 113]. Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе – реакция первого порядка. Измерены константы скорости  $k_1, k_2, k_3, k_4$  этой реакции соответственно при нижеприведенных температурах  $T_1, T_2, T_3, T_4$ :

$T, \text{K}$	273	293	313	333
$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	2646	4765	576	5480

На основании экспериментальных данных необходимо:

а) найти энергию активации графическим методом по зависимости  $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ;

б) по графику зависимости  $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  определить константу скорости реакции  $k_5$  и температуру  $T_6$ .

**Задача 5** [8, стр. 218]. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического разложения гидроперекиси по кинетическим данным, приведенным на рисунке 9 (см. Приложение: пункт 24).

**Задача 6** [8, стр. 218]. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического окисления циклогексена *трет*-бутилпероксидом по кинетическим данным, приведенным на рисунке 10 (см. Приложение: пункт 24).

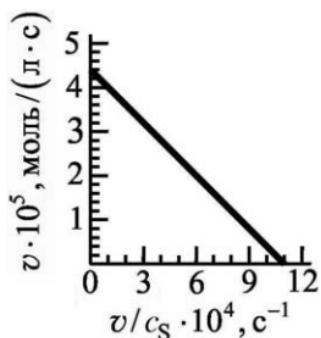


Рис. 9. Кинетические данные

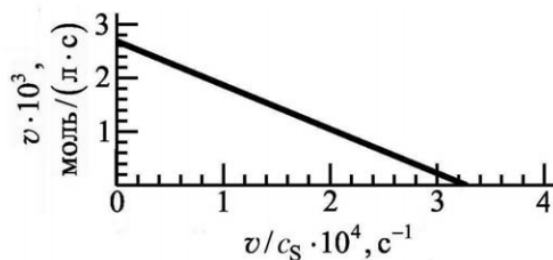


Рис. 10. Кинетические данные

**Задача 7** [16, стр. 25]. 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 (см. Приложение: пункт 3, 5).

**Задача 8** [4, стр. 23]. С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведенный на рисунке 11 (1→2 – адиабата, 2→3 – изотерма, 3→1 – изобара). Изобразите указанный цикл в координатах  $T(S)$ . Теоретически обоснуйте соответствующее

решение (см. Приложение: пункт 3, 4, 5).

**Задача 9** [4, стр. 23]. С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведенный на рисунке 12 (2→3 – адиабата). Изобразите указанный цикл в координатах  $T(S)$ . Теоретически обоснуйте свое решение (см. Приложение: пункт 5).

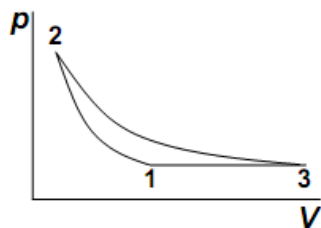


Рис. 11. Обратимый цикл

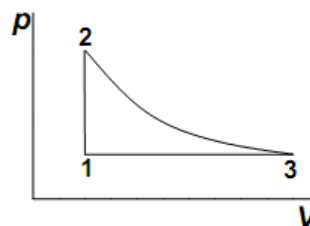


Рис. 12. Обратимый цикл

**Задача 10** [4, стр. 23]. С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведенный на рисунке 13 (2→3 – изотерма). Изобразите указанный цикл в координатах  $T(S)$ . Теоретически обоснуйте свое решение (см. Приложение: пункт 3).

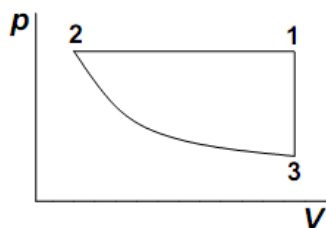


Рис. 13. Обратимый цикл

**Задача 11** [18, стр. 25]. Используя таблицу растворимости калия бромида (KBr), найдите зависимость количества  $m$  вещества (в г) на 1 л воды от температуры  $t$  (в °C).

$t_i, \text{ в } ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	120
$m_i, \text{ в } \text{г/л}$	54	65,6	76,1	85,9	95,3	104,9	115

Найдите растворимость калия бромида при температуре 50°C, 70°C. При какой температуре растворимость калия бромида будет равна 60 г/л, 85 г/л?

ТЕМА 3  
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ  
И ЧИСЛОВЫЕ РЯДЫ



**Опорный конспект**

---

Ряд действительных чисел  $a_1, a_2, \dots, a_n$  называется *геометрической прогрессией*, если  $a_2 = a_1 \cdot q, \dots, a_n = a_{n-1} \cdot q$ .

Очевидно  $a_n = a_1 \cdot q^{n-1}$  ( $q$  – знаменатель прогрессии).

Если  $|q| < 1, n \rightarrow \infty$ , то получаем бесконечно убывающую прогрессию:

$$a_1, a_1q, \dots, a_1q^{n-1}, \dots \quad (24)$$

Сумма членов прогрессии (24) определяется по формуле:

$$S = \frac{a_1}{1-q} \quad (|q| < 1). \quad (25)$$

Пусть дана последовательность действительных чисел  $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ , тогда *числовым рядом* называется сумма всех членов числовой последовательности:

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} a_i = a_1 + a_2 + \dots + a_n + \dots$$

Ряд называется *сходящимся*, если существует конечный предел последовательности его частичных сумм, т.е.  $\lim_{n \rightarrow \infty} S_n = S$ .

Если конечного предела последовательности частичных сумм не существует, то ряд называется *расходящимся*.

Признак Даламбера: Пусть для знакоположительного ряда  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$  существует  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = p$ . Тогда, если  $p < 1$ , то ряд сходится; если  $p > 1$ , то ряд расходуется, если  $p = 1$ , то вопрос о сходимости ряда остается открытым.

Радикальный признак Коши: Если для знакоположительного ряда  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$  предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{a_n} = p$ , то при  $p < 1$  ряд сходится, при  $p > 1$  расходуется, при  $p = 1$  необходимы дополнительные исследования.



### ***Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии***

---

Наиболее часто числовые последовательности и ряды в физической химии используются при анализе и выводе различных формул и законов.

В качестве примера рассмотрим формулы теплоемкостей [11]:

$$\begin{aligned} C_p &= a + bT + eT^2 + \dots, & C_p &= a' + b'T + e'T^{-2}, \\ & & C_p &= a'' + b''T + e''T^{-1/2}, \end{aligned} \quad (26)$$

где  $C_p$  – теплоемкость тела,  $T$  – его температура,  $a, b, e, a', b', e', a'', b'', e''$  – некоторые различные коэффициенты. Отметим, что в (26) только первая формула представляет степенной ряд. Вторая и

третья формулы введены чисто эмпирически и могут трактоваться как обобщенные ряды. Вторая и третья формулы из (26) могут трактоваться как аппроксимации для теплоемкости тела.

Рассмотрим в качестве примера формулу XVI.28 из [11, стр. 427], в которой используется формула суммы членов бесконечной геометрической прогрессии (25):

$$1 + \frac{\rho}{\rho_s} + \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \frac{\rho}{\rho_s}}, \quad (27)$$

где  $\rho$ ,  $\rho_s$  – давления, для которых  $\frac{\rho}{\rho_s} < 1$ , причем  $\frac{1}{\rho_s}$  – постоянная конденсации пара. Следует отметить, что перед этой формулой в скобках ошибочно считается  $\frac{\rho}{\rho_s} \leq 1$  (знак равенства следует опустить). Формула (27) применяется при получении полимолекулярной адсорбции пара.

В качестве еще одного примера рассмотрим решетку хлористого натрия (рис. 14), где черные кружки – ионы хлора.

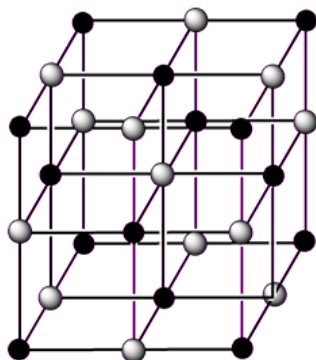


Рис. 14. Структура хлористого натрия

В первой координационной оболочке находится 6 ионов противоположного знака [5]. Энергия взаимодействия



центрального иона с ними равна  $\frac{6e^2}{d}$ , где  $d$  – период решетки.

На расстоянии  $d\sqrt{2}$  от центрального иона находятся 12 ионов того же знака, дающих вклад в энергию, равный  $\frac{12e^2}{d\sqrt{2}}$ .

Следующая координационная оболочка содержит 8 ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду центрального иона, и находящихся на расстоянии, равном  $d\sqrt{3}$ .

Суммирование этих слагаемых дает следующий ряд (медленно сходящийся):

$$-\frac{e^2}{d} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right).$$

**Пример 1.** Пульпа содержит 60 кг воды, в которой на 1 кг воды приходится 0,2 кг соли. Осадок последовательно промывают водой для отмывания растворенной соли. При каждой промывке пульпа смешивается со 140 кг свежей воды. После этого вода сливается и в пульпе опять остается 60 кг воды. Сколько соли будет вымыто после третьей промывки?

**Решение.** Рассмотрим сначала задачу в общем виде. Пусть первоначально в пульпе находилось  $a$  кг воды с концентрацией  $x_0$  растворенной в ней соли; при каждой промывке в пульпу поступает  $b$  кг чистой воды [1]. Если концентрация раствора после  $n$ -й промывки равна  $x_n$ , то для  $n=1$  имеем:

$$ax_0 = ax_1 + bx_1.$$

Откуда концентрация раствора после первой промывки:

$$x_1 = \left( \frac{a}{a+b} \right) x_0.$$

Тогда концентрация раствора после  $n$ -й промывки:

$$x_n = \left( \frac{a}{a+b} \right)^n x_0.$$

Общее количество растворенной соли, вымываемое свежей водой, будет равно:

$$bx_1 + bx_2 + bx_3 + \dots + bx_n = \left( \frac{a}{a+b} + \left( \frac{a}{a+b} \right)^2 + \dots + \left( \frac{a}{a+b} \right)^n \right) bx_0.$$

С увеличением числа промывок, то есть при  $n$ , стремящимся к  $\infty$ , количество вымытой соли будет стремиться к  $ax_0$ , и в результате получим:

$$ax_0 = \left( \frac{a}{a+b} + \left( \frac{a}{a+b} \right)^2 + \left( \frac{a}{a+b} \right)^3 + \dots \right) bx_0 = bx_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{a}{a+b} \right)^n. \quad (28)$$

Согласно условию задачи первоначально количество соли в растворе составляло  $ax_0 = 60 \cdot 0,2 = 12$  кг. Чтобы найти количество вымытой соли  $y$  после третьей промывки необходимо вычислить значение последнего соотношения в (28), учитывая, что сумма числового ряда будет вычисляться при  $n = \overline{1, 3}$ :

$$\begin{aligned} y &= bx_0 \sum_{n=1}^3 \left( \frac{a}{a+b} \right)^n = 140 \cdot 0,2 \cdot \left( \frac{60}{60+140} + \left( \frac{60}{60+140} \right)^2 + \left( \frac{60}{60+140} \right)^3 \right) = \\ &= 140 \cdot 0,2 \cdot (0,3 + 0,09 + 0,027) = 11,676. \end{aligned}$$

Таким образом, после третьей промывки почти вся соль будет вымыта.



## Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** В резервуаре имеется 100 литров водного раствора, содержащего 10 кг растворенной соли. Каждую минуту 2 литра раствора вытекает из резервуара, а 3 литра пресной воды притекает в него. Перемешивание сохраняет одинаковую концентрацию соли по всему резервуару. Сколько соли останется в резервуаре через час?

**Задача 2.** Рассчитайте изменение теплоемкости при протекании химической реакции  $2\text{Ag}_{(\text{кр.})} + 2\text{HCl}_{(\text{г.})} \rightarrow 2\text{AgCl}_{(\text{кр.})} + \text{H}_{2(\text{г.})}$  при стандартных условиях (см. Приложение: пункт 18).

*Указание.* Значения  $C_{P,298}^0$  участников реакции:

Вещество	$\text{Ag}_{(\text{кр.})}$	$\text{HCl}_{(\text{г.})}$	$\text{AgCl}_{(\text{кр.})}$	$\text{H}_{2(\text{г.})}$
$C_{P,298}^0, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$	25,44	29,14	50,79	28,83

**Задача 3.** Рассчитайте изменение энтропии при протекании химической реакции  $2\text{Ag}_{(\text{кр.})} + 2\text{HCl}_{(\text{г.})} \rightarrow 2\text{AgCl}_{(\text{кр.})} + \text{H}_{2(\text{г.})}$  при стандартных условиях (см. Приложение: пункт 19).

*Указание.* Значения  $S_{298}^0$  участников реакции:

Вещество	$\text{Ag}_{(\text{кр.})}$	$\text{HCl}_{(\text{г.})}$	$\text{AgCl}_{(\text{кр.})}$	$\text{H}_{2(\text{г.})}$
$S_{298}^0, \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$	42,55	186,79	96,23	130,52

**Задача 4** [9, стр. 6]. Для реакции крекинга метана  $\text{CH}_4(\text{г}) = \text{C}(\text{т}) + 2\text{H}_2(\text{г}) + \Delta H_{\text{г}}^0$  рассчитайте  $\Delta H_{\text{г}}^0$ , используя значение

стандартных теплот сгорания веществ (лДж/моль):

$$\Delta H^0_{с\text{ CH}_4(\text{г})} = -890,31; \Delta H^0_{с\text{ C}(\text{т})} = -393,51; \Delta H^0_{с\text{ H}_2(\text{г})} = -285,84.$$

(см. Приложение: пункт 25).

**Задача 5** [9, стр. 6]. Уравнение реакции сгорания метана имеем вид  $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \Delta H^0_{\text{г}}$ . Вычислите стандартную теплоту образования метана, если его стандартная теплота сгорания  $\Delta H^0_{с} = -890,31$  кДж/моль. Продукты сгорания имеют следующие теплоты образования (кДж/моль):  $\Delta H^0_{\text{f CO}_2(\text{г})} = -393,51$ ;  $\Delta H^0_{\text{f H}_2\text{O}(\text{ж})} = -285,84$  (см. Приложение: пункт 25).

**Задача 6** [20, стр. 74]. Известна  $\alpha$  – степень диссоциации. Определить константу равновесия химической реакции, если при температуре 1500 К и давлении 0,1013 МПа степень диссоциации водяного пара  $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-4}$ . Выразите для реакции  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}_2$  константу равновесия  $K_p$  через степень диссоциации и рассчитайте ее при 1500 К (см. Приложение: пункт 26, 27).

**Задача 7** [20, стр. 79]. Вычислите состав газовой смеси в момент равновесия для реакции  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})$ , если при 230 °С  $K_p = 0,128 \cdot 10^{-5}$  Па<sup>-1</sup>. Определите состав равновесной смеси (в объемных процентах), полученной при давлении  $10,13 \cdot 10^5$  Па из 2 молей этилена и 1 моля HCl (см. Приложение: пункт 26, 27).

**Задача 8** [4]. Найдите вириальные коэффициенты  $B_i$  для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса (см. Приложение: пункт 6, 7).



$\det A$  (или  $|A|$ , или  $\Delta$ ), называемое ее *определителем* (*детерминантом*), следующим образом:

$$1. n=1. A=(a_1); \det A=a_1.$$

$$2. n=2. A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}; \det A=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}=a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21}.$$

$$3. n=3. A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}; \det A=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}=$$

$$= a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{21}a_{32}a_{13} - a_{31}a_{22}a_{13} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{32}a_{23}a_{11}.$$

*Рангом матрицы  $A$*  называется наибольший порядок отличных от нуля миноров.

*Ранг матрицы* – это максимальное количество линейно независимых строк (столбцов).

*Теорема Кронекера-Капелли.* Для того, чтобы система линейных алгебраических уравнений была совместна, необходимо и достаточно, чтобы ранг матрицы системы был равен рангу расширенной матрицы.

*Теорема 1.* Если ранг матрицы системы  $r$  равен числу уравнений  $n$ , то система имеет единственное решение;

*Теорема 2.* Если ранг матрицы системы  $r$  меньше числа неизвестных  $n$  и система совместна, то система имеет бесконечное множество решений. В этом случае  $(n - r)$  неизвестных могут быть выбраны произвольно, а оставшиеся  $r$  неизвестных определяются единственным образом.



## ***Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии***

---

Данный раздел математики также широко используется в физической химии.

Например, в работе [11] при рассмотрении правила фаз равновесной системы предполагается, что число компонентов равно  $n$ , а число фаз  $k$ ; т.е. для параметров задачи получено  $n(k-1)$  алгебраических уравнений (независимыми переменными которых являются температура, давление и концентрации компонентов). Число независимых переменных равно  $k(n-1)+2$ . Если выполняется равенство  $n(k-1)=k(n-1)+2$ , то записанная в [11, стр. 333] алгебраическая система может иметь решение при единственно возможном сочетании значений температуры, давления и концентраций компонентов во всех фазах. Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность  $f = k(n-1)+2 - n(k-1) = n+2-k$  определяет число произвольных значений переменных. Величина  $f$  называется числом термодинамических степеней свободы (вариативность системы). Уравнение  $f = n+2-k$  называется уравнением Гиббса и характеризуется правилом фаз («число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два, минус число фаз»).

**Пример 1** [14]. Определите число компонентов и число независимых реакций для системы, состоящей из  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O_4$ ,  $H_2O_{(г)}$ .

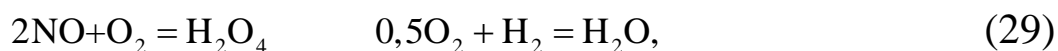
**Решение.** Число составляющих равно 5. Для определения числа компонентов и независимых реакций составляем формульную матрицу:

$$\begin{array}{ccccc}
 & O_2 & H_2 & NO & N_2O_4 & H_2O \\
 O & 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\
 H & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\
 N & 0 & 0 & 1 & 2 & 0
 \end{array}
 \quad \text{или} \quad
 A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Определим ранг полученной матрицы. Определитель третьего порядка

$$\begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

отличен от нуля, следовательно, ранг матрицы  $A$  равен 3. Компонентами не может служить набор  $O_2$ ,  $NO$  и  $N_2O_4$ , поскольку исключение из формульной матрицы 1-го и 3-го (1-го и 4-го или 3-го и 4-го) столбцов не изменяет ранга оставшейся матрицы. Поэтому в качестве компонентов можно взять, например,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $NO$ . Тогда независимыми реакциями будут две ( $2 = 5 - 3$ ) реакции:



или любые линейные комбинации реакций (29), (30).

Таким образом, число компонентов равно 3, число



независимых реакций – 2.

**Пример 2.** Расставьте коэффициенты в уравнении химической реакции  $C_6H_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ .

*Решение.* Алгебраический метод нахождения стехиометрических коэффициентов представляется в виде следующей задачи: имеются вещества  $B_1, \dots, B_n$ , необходимо составить химическую реакцию между ними в виде уравнения с целочисленными коэффициентами

$$\sum_{i=1}^n v_i B_i = 0, \quad (31)$$

где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты, положительные – для продуктов реакции (накапливаются), отрицательные – для реагентов (расходятся).

Для решения данной задачи формула каждого вещества  $B_i$  представляется через совокупность некоторых структурных единиц  $E_1, \dots, E_m$ , в качестве которых могут быть атомы, ионы, оксиды и т.п., в виде соотношения:

$$B_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} E_j, \quad (32)$$

где  $a_{ij}$  – коэффициенты структурных единиц в химической формуле вещества  $B_i$ .

После подстановки соотношений (32) в уравнение (31) и изменения порядка суммирования, можно записать систему из  $m$  однородных линейных уравнений и  $n$  стехиометрических коэффициентов в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij}v_i = 0, \quad j = 1, \dots, m. \quad (33)$$

Эта система может быть представлена в матричном виде: левая часть, очевидно, равна произведению прямоугольной матрицы на матрицу-столбец стехиометрических коэффициентов.

Итак, найдем стехиометрические коэффициенты в заданном уравнении. Для начала составим матрицу уравнения данной химической реакции следующим образом: каждый столбец матрицы должен удовлетворять соответствующему веществу из уравнения, а в каждой строке необходимо указывать количество атомов элементов, которые входят в состав каждого вещества данной реакции:

$$\begin{pmatrix} & C_6H_6 & O_2 & CO_2 & H_2O \\ C & 6 & 0 & 1 & 0 \\ H & 6 & 0 & 0 & 2 \\ O & 0 & 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

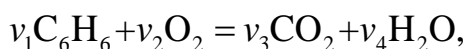
По формуле (33) составим матричное уравнение в виде произведения прямоугольной матрицы уравнения данной химической реакции на матрицу-столбец стехиометрических коэффициентов.

$$\begin{pmatrix} 6 & 0 & 1 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 2 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{pmatrix} = 0.$$

Выполнив умножение матриц, получим систему:

$$\begin{cases} 6v_1 + v_3 = 0, \\ 6v_1 + 2v_4 = 0, \\ 2v_2 + 2v_3 + v_4 = 0. \end{cases}$$

Поскольку коэффициенты уравнения химической реакции соединены между собой математическим уравнением

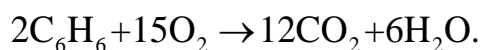


то, независимыми среди них являются только три, которые можно выразить через четвертый.

Например, выразим коэффициенты в полученной системе через  $v_1$ :

$$\begin{cases} v_3 = -6v_1, \\ v_4 = -3v_1, \\ v_2 = \frac{15}{2}v_1. \end{cases}$$

Общее решение будет иметь вид  $\left( v_1; \frac{15}{2}v_1; -6v_1; -3v_1 \right)$ . Для того, чтобы найти частное решение (сами стехиометрические коэффициенты), возьмем в качестве  $v_1$  наименьшее натуральное число, т.е.  $v_1 = 1$ . Получим  $v_1 = 1$ ,  $v_2 = \frac{15}{2}$ ,  $v_3 = -6$ ,  $v_4 = -3$ . Поскольку в уравнении химической реакции не могут быть дробных стехиометрических коэффициентов, то умножим полученные коэффициенты на наименьшее число, чтобы получить целые числовые значения. Такое число соответствует знаменателю – двум. В результате имеем:  $v_1 = 2$ ,  $v_2 = 15$ ,  $v_3 = -12$ ,  $v_4 = -6$ . И так как в уравнении химической реакции не могут быть отрицательные коэффициенты, то возьмем их по модулю, и в результате получим уравнение:





## Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1** [14, стр. 18]. Определите число компонентов и число независимых реакций в системе, состоящей из:

- а)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(г)}$  ;  
б)  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{2(г)}$  ;  
в)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HCl}_{(г)}$ ,  $\text{HBr}_{(г)}$  .

**Задача 2** [17, стр. 23]. Имеется смесь трех веществ  $A$ ,  $B$  и  $C$  и три сенсора, чувствительности которых к данным веществам известны:

Номер сенсора	Чувствительность к веществу			Регистрируемый сигнал (отн. ед.)
	$A$	$B$	$C$	
1	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$b_1$
2	$a_{21}$	$a_{22}$	$a_{23}$	$b_2$
3	$a_{31}$	$a_{32}$	$a_{33}$	$b_3$

Составьте систему алгебраических уравнений для определения концентрации веществ  $A$ ,  $B$  и  $C$  в смеси.

**Задача 3** [13, стр. 86]. При определенной постоянной температуре давление смеси паров бензола, дихлорэтана и хлорбензола в однофазной системе равно значениям:

Состав смеси, мол. доли			Давление пара $P$ , Па
$N_1=N_{\text{бензола}}$	$N_2=N_{\text{дихлорэтана}}$	$N_3=N_{\text{хлорбензола}}$	
0,80	0,10	0,10	1840
0,20	0,70	0,10	1860
0,05	0,05	0,90	236

Найдите давление пара чистых компонентов, если известно их суммарное давление в смесях.

**Задача 4** [17, стр. 20]. Приготовьте 4250 кг нитрирующей смеси следующего состава: воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – 22%, азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) – 16%, серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – 62%:

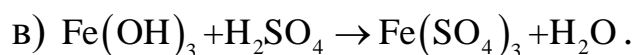
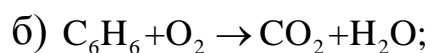
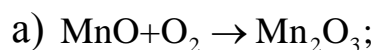
– из меланжа:  $\text{H}_2\text{O}$  – 5%,  $\text{HNO}_3$  – 85%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 10%;

– из олеума:  $\text{H}_2\text{O}$  – 0%,  $\text{HNO}_3$  – 0%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 104%;

– из отработанной кислоты:  $\text{H}_2\text{O}$  – 30%,  $\text{HNO}_3$  – 0%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 70%.

Найдите расход кислот, идущих на приготовление этой смеси.

**Задача 5.** Расставьте стехиометрические коэффициенты в следующих уравнениях химических реакций используя аппарат линейной алгебры:



ТЕМА 5  
ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ  
ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ



**Опорный конспект**

---

Пусть рассматривается непрерывная функция  $y = f(x)$ ,  $x \in (a, b)$ , производной от функции  $f(x)$  в точке  $x_0 \in (a, b)$  называется предел

$$f'(x_0) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0}. \quad (34)$$

Если предел (34) существует и конечен, то функция  $f(x)$  называется *дифференцируемой* в точке  $x_0$ .

Если функции  $u(x)$  и  $v(x)$  дифференцируемы в точке  $x_0$ , то в точке  $x_0$  дифференцируемы функции  $u(x) \pm v(x)$ ,  $u(x) : v(x)$ ,  $c \cdot u(x)$  ( $c = const$ ),  $\frac{u(x)}{v(x)}$ , ( $v(x) \neq 0$ ) и справедливы формулы:

- 1)  $(u(x) \pm v(x))' = u'(x) \pm v'(x)$ ;
- 2)  $(u(x) \cdot v(x))' = u'(x) \cdot v(x) + u(x) \cdot v'(x)$ ;
- 3)  $(c \cdot u(x))' = c \cdot u'(x)$ ;
- 4)  $\left(\frac{u(x)}{v(x)}\right)' = \frac{u'(x) \cdot v(x) - v'(x) \cdot u(x)}{v^2(x)}$ .

*Производная сложной функции:* если  $y = f(x)$  дифференцируема в точке  $y_0 = f(x_0)$ , а функция  $z = g(y)$  дифференцируема в точке  $y_0$ , то сложная функция  $z = g(f(x))$  дифференцируема в точке  $x_0$  и справедлива формула:

$$z'_x(x_0) = g'_y(y_0) \cdot f'_x(x_0),$$

то есть производная сложной функции  $z = g(f(x))$  равна произведению производной внешней функции  $g(f(x))$  на производную внутренней функции  $f(x)$ .

*Таблица производных*

1. $y = c$ ;	$y' = 0$ ;	10. $y = ctgx$ ;	$y' = -\frac{1}{\sin^2 x}$ ;
2. $y = x$ ;	$y' = 1$ ;	11. $y = \ln x$ ;	$y' = \frac{1}{x}$ ;
3. $y = x^n$ ;	$y' = nx^{n-1}$ ;	12. $y = \log_a x$ ;	$y' = \frac{1}{x \ln a}$ ;
4. $y = \frac{1}{x}$ ;	$y' = -\frac{1}{x^2}$ ;	13. $y = a^x$ ;	$y' = a^x \cdot \ln a$ ;
5. $y = \sqrt{x}$ ;	$y' = \frac{1}{2\sqrt{x}}$ ;	14. $y = e^x$ ;	$y' = e^x$ ;
6. $y = \sqrt[n]{x^m}$ ;	$y' = \frac{m}{n\sqrt[n]{x^{n-m}}}$ ;	15. $y = \arcsin x$ ;	$y' = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$ ;
7. $y = \sin x$ ;	$y' = \cos x$ ;	16. $y = \arccos x$ ;	$y' = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$ ;
8. $y = \cos x$ ;	$y' = -\sin x$ ;	17. $y = \operatorname{arctg} x$ ;	$y' = \frac{1}{1+x^2}$ ;
9. $y = \operatorname{tg} x$ ;	$y' = \frac{1}{\cos^2 x}$ ;	18. $y = \operatorname{arcctg} x$ ;	$y' = -\frac{1}{1+x^2}$ .

*Ряд Тейлора.* Запишем разложение аналитической функции (имеющей производную любого порядка) в окрестности точки  $x = 0$ :

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 + \dots + \frac{1}{n}f^{(n)}(0)x^n + \dots \quad (35)$$

Особое значение в применении формулы (35) играет дифференциал функции  $f(x)$  в точке  $x_0 = 0$ , который вводится так:

$$df = f'(0)dx,$$

так как в случае малых значений  $x$ , для которых ряд (35) сходится, дифференциал функции  $df$  приближенно можно использовать для приращения функции

$$f(x) - f(0) \approx f'(0)x.$$

На основе (35) рассмотрим степенной ряд

$$f(x) = a_0 + a_1x + \dots + a_nx^n + \dots \quad (36)$$

Формула нахождения радиуса сходимости степенного ряда (Коши-Адамара)

$$R = \frac{1}{\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|a_n|}}.$$

Ряд (36) сходится при  $x \in (-R; R)$ .

В качестве примеров рассмотрим ряды:

$$1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots + \frac{1}{n}x^n + \dots, \quad (R=1),$$

$$e^x = 1 + x + \dots + \frac{1}{n!}x^n + \dots, \quad (R=\infty),$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} + \dots, \quad (R=1),$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} + \dots \quad (R=\infty).$$



*Разложения в ряд Тейлора некоторых элементарных функций*

Разложение	Область сходимости
$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots$	$x \in R$
$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots + (-1)^{n+1} \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} + \dots$	$x \in R$
$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + \dots$	$x \in R$
$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} + \dots$	$x \in (-1, 1]$
$(1+x)^m = 1 + mx + \frac{m(m-1)}{1 \cdot 2} x^2 + \frac{m(m-1)(m-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} x^3 + \dots$	$x \in [-1, 1]$ , если $m \geq 0$ ; $x \in (-1, 1]$ , если $-1 < m < 0$ ; $x \in (-1, 1)$ , если $m \leq -1$
$\operatorname{arctg} x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \dots + (-1)^{n-1} \frac{x^{2n-1}}{2n-1} + \dots$	$x \in [-1, 1]$
$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots + (-1)^n x^n + \dots$	$x \in (-1, 1)$



**Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии**

**Пример 1** [12]. Средняя удельная теплоемкость углекислого газа в интервале температур от  $0^\circ\text{C}$  до  $t$  выражается уравнением:

$$\bar{c}_p = 0,8489 + 28,97 \cdot 10^{-5} t - 6,99 \cdot 10^{-8} t^2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}).$$

Определите истинную удельную теплоемкость при  $600^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Так как начальная температура равна  $0^\circ\text{C}$ , то для

нахождения удельной теплоемкости необходимо среднюю теплоемкость умножить на температуру  $t$  и продифференцировать по температуре, то есть

$$C_p = \frac{d(\bar{C}_p \cdot t)}{dt} = \frac{d(0,8489 \cdot t + 28,97 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 6,99 \cdot 10^{-8} \cdot t^3)}{dt};$$

$$C_p = 0,8489 + 2 \cdot 28,97 \cdot 10^{-5} \cdot t - 3 \cdot 6,99 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 =$$

$$0,8489 + 57,94 \cdot 10^{-5} \cdot t - 20,979 \cdot 10^{-8} \cdot t^2.$$

Для нахождения истинной удельной теплоемкости при заданной температуре, подставляем значение  $t = 600$  °С. Получаем:

$$C_p(600) = 0,8489 + 57,94 \cdot 10^{-5} \cdot 600 - 20,979 \cdot 10^{-8} \cdot 600^2$$

$$= 1.121 \text{ Дж/(г·град)}.$$

**Пример 2** [10]. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры для жидкого металлического цинка выражается уравнением:

$$\lg P = -\frac{6697}{T} - 1,2 \lg T + 12,247.$$

Вычислите теплоту испарения ( $\Delta H_{исп}$ ) цинка при температуре плавления (692,7 К).

**Решение.** Теплоту испарения цинка при 692,7 К рассчитаем по уравнению

$$\Delta H_{исп} = \left( \frac{d \ln P}{dT} \right) RT^2.$$

Дифференцируя обе части уравнения зависимости давления пара жидкого металлического цинка от температуры

$$\ln P = -\frac{6697 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3,$$

получим

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{6697 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}.$$

Вычислим  $\Delta H_{исп}$  при 692,7 К:

$$\Delta H_{исп} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,314 - 1,2 \cdot 8,314 \cdot 692,7 = 126,887 \text{ кДж/моль}.$$



### **Задачи для самостоятельного решения**

---

**Задача 1** [18, стр. 50]. Разложение некоторого химического вещества происходит по закону  $m(t) = m_0 e^{-kt}$ , где  $m(t)$  – масса вещества (в г) в момент времени  $t$  (в с),  $m_0$  – начальная масса,  $k$  – некоторая постоянная. Найдите скорость распада в момент  $t = 8$  с.

**Задача 2** [18, стр. 50]. Масса вещества  $m(t)$ , образованного при некоторой химической реакции за время  $t$ , определяется формулой  $m(t) = a(1 + be^{-kt})$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $k$  – некоторые постоянные. Определите скорость реакции и выразите ее как функцию массы  $m$ .

**Задача 3** [18, стр. 51]. Закон изменения объема азота в сосуде в зависимости от времени описывается формулой  $x = 10(4 - e^{-0,05t})$ , где  $x$  – объем азота (в литрах),  $t$  – время (в секундах).

- а) Найдите скорость изменения объема в каждый момент времени  $t$ , в момент  $t = 10$  с.
- б) Какой была начальная скорость изменения объема азота в сосуде?

в) Через сколько секунд скорость изменения объема будет

равняться  $\frac{1}{2e^2}$  л/с?

**Задача 4** [18, стр. 60]. При какой кислотности сумма гидроксид-ионов  $\text{H}^+$  и гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в единице объема воды будет наименьшей? (см. Приложение: пункт 28).

**Задача 5** [1, стр. 24]. Газовая смесь состоит из окиси азота и кислорода. Требуется найти концентрацию кислорода, при которой содержащаяся в смеси окись азота окисляется с максимальной скоростью (см. Приложение: пункт 38).

**Задача 6** [1, стр. 26]. Газ, содержащий окись азота, смешивается с воздухом. Определите, при каком содержании кислорода (в %) в полученной смеси скорость окисления азота максимальна и какой объем добавляемого к газу воздуха обеспечивает это количество кислорода в смеси (см. Приложение: пункт 38).

**Задача 7** [12, стр. 57]. Средняя молярная теплоемкость диоксида углерода в интервале температур  $273 \div 1200$  К выражается уравнением:

$$\bar{C}_p = 43,26 + 5,732 \cdot 10^{-3}T + 8,18 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Определите истинную молярную теплоемкость  $\text{CO}_2$  при постоянном давлении и  $0^\circ\text{C}$ . (см. Приложение: пункт 15).

**Задача 8** [10, стр. 166]. Зависимость давления (Па) насыщенного пара от температуры для фреона  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  выражается

уравнением:  $\lg P = 34,5 - \frac{2406,1}{T} - 9,26 \lg T + 0,0037T$ . Определите

теплоту испарения 1 моль фреона при 298 К (см. Приложение: пункт 29).

**Задача 9** [1, стр. 27]. Требуется изготовить прямоугольный сосуд из прямоугольника, вырезав его углы и загнув края, причем объем сосуда должен быть максимальным.


**Задача 10** [1, стр. 28]. Требуется вырезать из круга сектор так, чтобы из него можно было сделать конусообразный фильтр с максимальным объемом.

**Задача 11** [17, стр. 57]. Пусть газ, состоящий из оксида азота и инертного газа, смешивается с воздухом, концентрация кислорода в котором составляет 20,8%. Определите какой объем воздуха необходимо добавить к объему оксида азота, чтобы обеспечить максимальную скорость окисления последнего (см. Приложение: пункт 38).



## ТЕМА 6

# ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ



### *Опорный конспект*

---

Функция  $F(x)$  называется *первообразной* для функции  $f(x)$  на интервале  $(a; b)$ , если в любой точке этого интервала выполняется равенство  $F'(x) = f(x)$ .

Совокупность всех первообразных функций  $F(x) + C$  для одной функции  $f(x)$  на некотором промежутке называется *неопределенным интегралом от функции  $f(x)$*  и обозначается символом  $\int f(x)dx$ , где  $\int$  – знак интеграла,  $f(x)$  – подинтегральная функция,  $f(x)dx$  – подинтегральное выражение или дифференциал первообразной,  $C$  – произвольная постоянная.

Таким образом, можно записать:  $\int f(x)dx = F(x) + C$ .

#### *Свойства неопределенного интеграла*

- 1)  $(\int f(x)dx)' = f(x)$ .
- 2)  $d(\int f(x)dx) = f(x)dx$ .
- 3)  $\int dF(x) = F(x) + c, c = const$ .

$$4) \int kf(x)dx = k \int f(x)dx, \text{ где } k - \text{некоторое число.}$$

$$5) \int [f(x) \pm g(x)]dx = \int f(x)dx \pm \int g(x)dx.$$

$$2) \int \frac{f'(x)}{f(x)}dx = \ln|f(x)| + c.$$

*Таблица основных интегралов*

1. $\int dx = x + C$	2. $\int e^x dx = e^x + C$
3. $\int x^\alpha dx = \frac{x^{\alpha+1}}{\alpha+1} + C \quad (\alpha \neq -1)$	4. $\int \frac{dx}{2\sqrt{x}} = \sqrt{x} + C$
5. $\int \sin x dx = -\cos x + C$	6. $\int \frac{dx}{x} = \ln x  + C$
7. $\int \cos x dx = \sin x + C$	8. $\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2a} \ln \left  \frac{x-a}{x+a} \right  + C$
9. $\int \operatorname{tg} x dx = -\ln \cos x  + C$	10. $\int \frac{dx}{a^2 - x^2} = \frac{1}{2a} \ln \left  \frac{x+a}{x-a} \right  + C$
11. $\int \operatorname{ctg} x dx = \ln \sin x  + C$	12. $\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 \pm k}} = \ln x + \sqrt{x^2 \pm k}  + C$
13. $\int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x + C$	14. $\int \frac{dx}{a^2 + x^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} + C$
15. $\int \frac{dx}{\sin^2 x} = -\operatorname{ctg} x + C$	16. $\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \arcsin \frac{x}{a} + C$
17. $\int \frac{dx}{1+x^2} = \begin{cases} \operatorname{arctg} x + C \\ -\operatorname{arcctg} x + C \end{cases}$	18. $\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C$
19. $\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \begin{cases} \arcsin x + C \\ -\arccos x + C \end{cases}$	

## Определенный интеграл

Если  $F(x)$  – первообразная функция от  $f(x)$ , т.е.  $F'(x) = f(x)$ ,

$$\text{то } \int_a^b f(x) dx = F(x) \Big|_a^b = F(b) - F(a).$$



### **Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии**

---

**Пример 1** [4]. Рассчитайте работу изотермического расширения 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, от объема  $V$  до объема  $3V$ .

**Решение.** Работу будем вычислять по формуле:  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ .

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса,  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ . Тогда получим:

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \int_V^{3V} \frac{dV}{V-b} - a \int_V^{3V} \frac{dV}{V^2} = \\ &= RT \ln \frac{3V-b}{V-b} + a \left( \frac{1}{3V} - \frac{1}{V} \right) = RT \ln \frac{3V-b}{V-b} - \frac{2a}{3V}. \end{aligned}$$

**Пример 2** [15]. Истинная удельная теплоемкость алюминия выражается уравнением:  $C_p = 0,7657 + 4,586 \cdot 10^{-4} T$  Дж·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Алюминий плавится при 658,5 °С, его удельная теплота плавления равна 386,6 Дж/г. Вычислите, сколько тепла требуется на расплавление 500 г алюминия, если начальная температура была равна 25 °С.



**Решение.** Искомая теплота равна сумме теплот, затраченных на нагревание от 25 °С до температуры плавления и на расплавление 500 г алюминия.

Теплота, затраченная на нагревание 1 г, вычисляется по формуле:

$$q = \int_{298}^{931,5} (0,7657 + 4,586 \cdot 10^{-4} T) dT$$

$$= 0,7657(931,5 - 298) + \frac{4,586}{2} \cdot 10^{-4} (931,5^2 - 298^2) = 663,67 \text{ Дж.}$$

Прибавив к полученной величине удельную теплоту плавления – 386,6 Дж/г, получим общий расход тепла на плавление 1 г:

$$663,67 + 386,6 = 1050,27 \text{ Дж/г.}$$

На расплавление 500 г затрачивается

$$1050,27 \cdot 500 = 525135 \text{ Дж.}$$

**Пример 3** [12]. Определите значение средней молярной теплоемкости аммиака в интервале температур от 250 до 350 К, если истинная теплоемкость выражается уравнением:  
 $C_p = 24,78 + 37,52 \cdot 10^{-3} T - 7,38 \cdot 10^{-6} T^2$  Дж/(моль·К).

**Решение.** Воспользуемся уравнением  $\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ ,

показывающем связь средней и истинной теплоемкости. Для данной задачи получим:

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{350-250} \int_{250}^{350} (24,78 + 37,52 \cdot 10^{-3}T - 7,38 \cdot 10^{-6}T^2) dT = \\ &= \frac{1}{350-250} \left[ 4,78(350-250) + \frac{37,52 \cdot 10^{-3}}{2} (350^2 - 250^2) - \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{7,38 \cdot 10^{-6}}{3} (350^3 - 250^3) \right] = \\ &= 24,78 + 18,76 \cdot 10^{-3} (350 - 250) - 2,46 \cdot 10^{-6} (350^2 + 350 \cdot 250 + 250^2) = \\ &= 35,37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

**Пример 4** [14]. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_p(S_{(мс)}) = 23,64 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$C_p(S_{(ж)}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплоемкость плавления 45,2 Дж·г<sup>-1</sup>.

**Решение.** Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих:

- 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С;
- 2) плавление;
- 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

Вычислим эти составляющие:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(мс)}}{T} dT = 0,7 \cdot \int_{298}^{392} \frac{23,64}{T} dT = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{пл} H}{T_{пл}} = \frac{0,7 \cdot 45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{ни}}^{T_2} \frac{C_{p(жк)}}{T} dT = 0,7 \cdot \int_{392}^{473} \frac{5,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T}{T} dT =$$

$$= 0,7 \cdot \int_{392}^{473} \left( \frac{5,73}{T} + 1,17 \cdot 10^{-3} \right) dT = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{473}{392} + 0,7 \cdot 35,73(473 - 392) =$$

$$= 4,76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Тогда изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4,54 + 2,58 + 4,76 = 11,88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$



### **Задачи для самостоятельного решения**

**Задача 1** [18, стр. 70]. Скорость изменения концентрации вещества, вступившего в реакцию, выражается формулой:  $v(t) = 3t + 1$ , где  $t$  – время (в секундах),  $v$  – скорость (в моль/с м<sup>3</sup>). Как изменится концентрация вещества за время от  $t_1 = 0$  до  $t_2 = 5$  с?

**Задача 2** [18, стр. 71]. Скорость изменения концентрации  $C(t)$  препарата с изотопным индикатором в момент времени  $t$  выражается формулой  $C'(t) = 2^{-t}$  где время  $t$  выражено в часах. Определите концентрацию в момент времени  $t$ , если начальная концентрация составляет 1 мкг/л.

**Задача 3** [18, стр. 71]. Если опустить кристалл в насыщенный раствор этого самого вещества, то кристалл начнет увеличиваться. Скорость изменения массы кристалла описывается формулой  $v = 0,002t$ , где  $v$  – скорость (в кг/с),  $t$  – время (в с). Найдите массу кристалла через 5 с после того, как его опустили в раствор, если начальная масса кристалла 0,005 кг.

**Задача 4** [9, стр. 15]. Истинная молярная теплоемкость серебра в интервале температур от 273 до 1234 К выражается уравнением:  $C_p(T) = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3}T - 0,25 \cdot 10^{-5}T^{-2}$  Дж/(К·моль). Вычислите среднюю молярную теплоемкость серебра в интервале от 298 до 700 К (см Приложение: пункт 16).

**Задача 5** [9, стр. 46]. Вычислите изменение энергии Гиббса, сопровождающее сжатие 7 г азота при 300 К от 50660 Па до 303975 Па (см Приложение: пункт 1, 31).

**Задача 6** [10, стр. 52]. Вычислите среднюю теплоемкость аммиака в интервале температур от 298 до 1000 К (см Приложение: пункт 16).

*Указание.* Истинная теплоемкость аммиака выражается уравнением  $C_p(T) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - \frac{1,67 \cdot 10^5}{T^2}$ .

**Задача 7** [15, стр. 11]. Истинная удельная теплоемкость алюминия выражается уравнением  $C_p = 0,1830 + 1,096 \cdot 10^{-4}T$ . Алюминий плавится при 658,5 °С, его скрытая удельная теплота плавления равна 92,4 кал/г. Вычислите сколько тепла потребуется на расплавление 500 г алюминия, если его начальная температура была 25 °С (см Приложение: пункт 30).

**Задача 8** [15, стр. 33]. Считая молярную теплоемкость азота равной  $\frac{7}{2}R$  и постоянной, вычислите изменение энтропии при нагревании 10 г  $N_2$  от 0 до 100 °С:

а) при постоянном давлении;

б) при постоянном объеме (см Приложение: пункт 32).

**Задача 9** [19]. Вычислите изменение энтропии при нагревании одного моля CdS от  $-120$  до  $0$  °С, если зависимость мольной теплоемкости выражается уравнением:


$$C_p = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

**Задача 10** [13, стр. 117]. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания железного котла массой  $20$  кг от  $20$  до  $100$  °С, если теплоемкость железа в этом температурном интервале определяется формулой  $C_{Fe} = 0,441207 + 0,000594998t$  (см Приложение: пункт 17).

**Задача 11** [19, стр. 41]. Вычислите изменение энтропии при нагревании одного моля CdS от  $-120$  до  $0$  °С, если зависимость мольной теплоемкости выражается уравнением:  $C_p = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(К·моль) (см Приложение: пункт 32).


**Задача 12** [15, стр. 34]. Найдите изменение энтропии при превращении  $100$  г воды, взятой при  $0$  °С, в пар при  $120$  °С. Удельная теплота испарения воды при  $100$  °С равна  $539$  кал/г. Удельная теплоемкость вода равна  $1$  кал/г·град. Удельная теплоемкость пара при постоянном давлении равна  $0,457$  кал/г·град. (см Приложение: пункт 32).

**Задача 13** [19, стр. 42]. Определите изменение энтропии при превращении  $2$  г воды в пар при изменении температуры от  $0$  до  $150$  °С и давлении  $1$  ат, если скрытая удельная теплота преобразования воды  $2,255$  кДж/г, мольная теплоемкость пара при постоянном давлении:  $C_p = 30,130 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(К·моль),  $C_p$  жидкой воды  $75,30$  Дж/(К·моль). (см Приложение: пункт 32).



## ТЕМА 7

# ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИЙ НЕСКОЛЬКИХ ПЕРЕМЕННЫХ



### *Опорный конспект*

---

Рассмотрим непрерывно-дифференцируемую функцию  $F(x, y)$  и множество точек  $(x, y)$ , для которых

$$F(x, y) = 0 \quad ((x, y) \in R^2). \quad (37)$$

Пусть  $x_0, y_0$  удовлетворяют (37), то есть  $(x_0, y_0)$  принадлежит области дифференцируемости  $F(x, y)$ . Согласно теореме о неявных функциях, если выполняется условие

$$\frac{\partial F}{\partial y}(x_0, y_0) \neq 0,$$

то в окрестности  $(x_0, y_0)$  существует непрерывная и дифференцируемая функция  $y = y(x)$ , для которой  $y_0 = y(x_0)$ .

Если для уравнения (37) выполняется условие  $\frac{\partial F}{\partial y} \neq 0$ , то из (37) можно определить  $y = y(x)$  (формула имеет смысл в окрестности некоторой точки). Внесем эту функцию в уравнение (37):

$$F(x, y(x)) = 0. \quad (38)$$

Так как (38) представляет собой тождество по  $x$ , то и производная по  $x$  равна нулю:

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\partial F(x, y(x))}{\partial x} + \frac{\partial F(x, y(x))}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0.$$

Отсюда получим:

$$dF = \frac{\partial F(x, y(x))}{\partial x} dx + \frac{\partial F(x, y(x))}{\partial y} dy = 0. \quad (39)$$

Левая часть (39) называется *полным дифференциалом* функции:

$$dF(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy. \quad (40)$$

Очевидно, что  $\frac{\partial F}{\partial x}$  вычисляется при  $y = const$ , а  $\frac{\partial F}{\partial y}$  – при  $x = const$ .

Наличие формулы (40) позволяет дать определение особой точки уравнения (37). Для нее выполняются условия:

$$\frac{\partial F}{\partial x}(x_0, y_0) = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial y}(x_0, y_0) = 0.$$

### *Однородные функции*

Однородной функцией называется функция  $y = f(x_1, \dots, x_n)$ , для которой выполняется свойство

$$f(kx_1, \dots, kx_n) = kf^m(x_1, \dots, x_n) \quad (m \in N). \quad (41)$$

По теореме Эйлера однородная функция  $m$ -измерения удовлетворяет уравнению

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_n \frac{\partial f}{\partial x_n} = mf(x_1, \dots, x_n). \quad (42)$$



## **Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии**

---

В качестве примера использования дифференциала функции двух переменных найдем соотношение между частными производными параметров состояния [11]. Рассмотрим соотношения между частными производными параметров состояния при наличии уравнения состояния:

$$f(v, \rho, T) = 0,$$

где  $v$  – объем,  $\rho$  – давление,  $T$  – температура.

Решая это уравнение относительно  $v$  [11], получаем:

$$v = f_1(\rho, T), \quad (43)$$

то есть при постоянстве состава и массы объем фазы является функцией давления и температуры.

Найдем полный дифференциал полученной функции двух переменных:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_T d\rho + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_\rho dT.$$

Выведем условие постоянства объема ( $v = const$ ). Тогда

$$\left( \frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_T d\rho + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_\rho dT = 0. \quad (44)$$

Проведя некоторые преобразования (разделив уравнение (44) на  $dT$  и учитывая, что производная  $\frac{\partial \rho}{\partial T}$  является частной производной в связи с условием постоянства объема), получим:



$$\left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\rho = -1. \quad (45)$$

Следует отметить, что уравнение (43) имеет место при  $\frac{\partial f_1}{\partial v} \neq 0$ , а индексы у производных означают, что они вычисляются при фиксированных значениях  $T, v, \rho$ . Также следует отметить, что полученное уравнение (45) имеет общий характер: аналогичные выражения могут быть получены для любых трех переменных, которые связаны функциональной зависимостью [11].

Примеров использования дифференциалов функции в физической химии достаточно много. Рассмотрим уравнения полных дифференциалов энтропии как функции переменных  $V, T$  или  $\rho, T$  [14]:

$$dS = \frac{1}{T}dV + \frac{C_v}{T}dT, \quad dS = \frac{h}{T}d\rho + \frac{C_\rho}{T}dT, \quad (46)$$

где  $S$  – энтропия,  $\rho$  – давление,  $V$  – объем газа,  $C_v, C_\rho$  – параметры теплоемкости. Коэффициенты уравнений (46) являются частными производными энтропии по соответствующим переменным.

Из (46), используя результаты первого закона термодинамики к идеальным газам, можно получить следующие соотношения:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad S_2 - S_1 = -R \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} + C_\rho \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Наряду с дифференциалами функций в физической химии применяются вариации функций. В физической химии принято

теплоту и работу в циклическом процессе принимать как сумму (интеграл) бесконечно малых (элементарных) теплот  $\delta Q$  и бесконечно малых (элементарных) работ  $\delta A$ . Причем начальный и конечный пределы интегрирования совпадают. Обозначая через  $dV = \delta Q - \delta A$  для элементарного термодинамического процесса:

$$\int_1^2 dV = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A, \quad (47)$$

$$\oint dV = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0 \quad (\text{для кругового процесса})$$

Первый закон термодинамики гласит: приращение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Следствием (47) является вывод о том, что в изолированной системе  $\delta Q = 0$ ,  $\delta A = 0$  и поэтому  $V = const$ , то есть внутренняя энергия изолированной системы постоянна. Важным обстоятельством использования символов  $\delta Q$  и  $\delta A$  является свойство:  $\delta Q$  и  $\delta A$  не являются дифференциалами функций  $Q$  и  $A$ . Дальнейшее изучение применения рассмотренной темы выходит за рамки данного пособия в силу значительного объема результатов.

В качестве примера использования однородных функций в физической химии рассмотрим применение уравнений (41), (42) для функции  $G(n_1, n_2, \dots)$  [11]. Для этой функции получено уравнение:

$$\sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = G. \quad (48)$$

На основе введения в (48) химических потенциалов  $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$ ,

в [11] найдена зависимость

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (49)$$

Следует также отметить, что формула (49) может быть обобщена на случай термодинамического потенциала  $F = \sum_i \mu_i n_i - pV$  [11].

**Пример 1** [12]. Найдите критические параметры и приведенное уравнение состояния для газа Дитеричи (1 уравнение):

$$p = \frac{RT}{V-b} e^{-\frac{a}{RTV}}.$$

**Решение.** Запишем уравнение Дитеричи в виде:

$$p(V-b) = RT e^{-\frac{a}{RTV}} \quad (50)$$

и продифференцируем левую и правую часть этого уравнения два раза по объему при постоянной температуре:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (V-b) + 2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = RT e^{-\frac{a}{RTV}} \left( \frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} \right)$$

и учтем, что в критической точке первая и вторая производная равны 0:

$$\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} = 0,$$

откуда  $T_{кр} V_{кр} = \frac{a}{2R}$ .

Продифференцируем и приравняем нулю первую производную обеих частей уравнения состояния по объему с учетом (50):

$$p + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (V - b) = \frac{a}{RTV^2} RT e^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{ap(V - b)}{RTV^2},$$

Полагая  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$ , получаем второе соотношение между

критическим объемом и температурой  $RT_{кр} V_{кр}^2 = a(V_{кр} - b)$ .

Подставляя сюда первое найденное соотношение для критических параметров, получим:  $V_{кр} = 2b$ ,  $T_{кр} = \frac{a}{4Rb}$ .

Критическое давление находится подстановкой полученных параметров в уравнении состояния

$$p_{кр} = \frac{a}{4b^2 e^2}.$$

Для вывода приведенного уравнения состояния подставим в уравнение Дитеричи приведенные переменные  $p_r, V_r, T_r$ :

$$p = p_r \frac{a}{4b^2 e^2}, \quad V = 2bV_r, \quad T = T_r \frac{a}{4Rb}.$$

В результате получаем приведенное уравнение Дитеричи, не содержащее индивидуальных параметров,

$$p_r (2V_r - 1) = T_r e^{2 - \frac{a}{T_r V_r}}.$$



### ***Задачи для самостоятельного решения***

**Задача 1** [12, стр. 20]. Найдите частные производные  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

и  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$  для:

а) идеального газа;

б) газа Ван-дер-Ваальса;

в) газа, подчиняющегося I уравнению Дитеричи.

Докажите, что  $\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}$  (см. Приложение: пункт 1, 6, 8).

**Задача 2** [16, стр. 40]. Выразите производные  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$  и  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$  через измеряемые параметры, где  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ .

**Задача 3** [19]. Для решеточного газа известно уравнение состояния:  $p(V, T) = -\frac{RT}{a} \ln\left(1 - \frac{a}{V}\right)$ , где  $a$  – постоянная. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и энтальпии от давления для такого газа.

**Задача 4** [19]. Определите, чему равно  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  для идеального газа Ван-дер-Ваальса. Получите калорическое уравнение состояния этих газов в приближении, что  $C_V$  не зависит от температуры.

**Задача 5** [4]. Определите чему равно  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  для газа с уравнением состояния  $p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}$ .

**Задача 6** [4]. Найдите  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$  для 1 моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p(V - b) = RT$ .

**Задача 7** [15]. Покажите на примере идеального газа и газа


Бертло, что  $\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}$ . Один моль газа Бертло подчиняется уравнению состояния  $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ , где  $a$ ,  $b$  – постоянные.

**Задача 8** [15]. Выведите соотношение между  $C_p$  и  $C_v$ :

$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$ , где  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  – коэффициент объемного расширения, а  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  – изотермическая сжимаемость.


**Задача 9** [4]. Найдите  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  и  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  для газа Ван-дер-

Ваальса (см. Приложение: пункт б).



## ТЕМА 8

# ОБЫКНОВЕННЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ



### *Опорный конспект*

---

*Дифференциальным уравнением* называется уравнение, связывающее неизвестную функцию, независимые переменные и производные (или дифференциалы) от неизвестной функции по этим переменным:

$$y' = f(x, y),$$

где  $y' = \frac{dy}{dx}$ ,  $f(x, y)$  – дифференцируемая функция переменных  $x$  и  $y$ .

#### *Виды дифференциальных уравнений*

1. *Дифференциальным уравнением с разделенными переменными* называется уравнение вида:

$$g(x)dx + s(y)dy = 0. \quad (51)$$

Общее решение уравнения с разделенными переменными находят путем его интегрирования

$$\int g(x)dx + \int s(y)dy = C.$$

2. *Дифференциальным уравнением с разделяющимися переменными* называется уравнение вида:

$$k_1(x) \cdot k_2(y)dx + q_1(x) \cdot q_2(y)dy = 0, \quad (52)$$

где  $k_1(x), q_1(x)$  – функции только переменной  $x$ ,  $k_2(y), q_2(y)$  – функции только переменной  $y$  или вида:

$$y' = g(x)p(y),$$

где  $g(x), p(y)$  – функции только переменной  $x$  и только переменной  $y$  соответственно.

Общее решение дифференциального уравнения с разделяющимися переменными (52) можно найти путем сведения его к уравнению с разделенными переменными, то есть к виду (51) с последующим интегрированием.

3. *Однородным дифференциальным уравнением первого порядка* называется уравнение, которое можно привести к виду

$$y' = g\left(\frac{y}{x}\right).$$

Однородное дифференциальное уравнение первого порядка можно привести к уравнению с разделяющимися переменными с помощью замены переменных  $y = ux$ , где  $u = u(x)$  – новая неизвестная функция.

4. *Линейным дифференциальным уравнением первого порядка* называется уравнение, которое содержит неизвестную функцию  $y$  и ее производную  $y'$  в первой степени, и, которое можно привести к виду

$$y' + P(x)y = Q(x). \quad (53)$$

Предполагается, что функции  $P(x)$  и  $Q(x)$  являются непрерывными на промежутке, где ищется решение уравнения (53).



Если правая часть дифференциального уравнения (53) – функция  $Q(x)$  – тождественно равная нулю для всех  $x$ , то уравнение принимает вид  $y' + P(x)y = 0$  и называется *линейным однородным дифференциальным уравнением* и является уравнением с разделяющимися переменными.

Если  $Q(x) \neq 0$ , то уравнение (53) называется *линейным неоднородным дифференциальным уравнением первого порядка*.

5. Дифференциальное уравнение первого порядка вида

$$y' + P(x)y = Q(x)y^n$$

где  $n \neq 0$  и  $n \neq 1$  называется *уравнением Бернулли*.

Уравнение Бернулли с помощью подстановки  $z = y^{-n+1}$  сводится к линейному относительно функции  $z$  дифференциальному уравнению первого порядка.



### ***Примеры использования математического аппарата при решении задач физической химии***

---

Теория обыкновенных дифференциальных уравнений является базовой теорией в получении законов физической химии. Приведем ряд примеров применения дифференциальных уравнений при выведении некоторых уравнений и законов физической химии, а также при решении задач.

Для адиабатических процессов в идеальных газах имеет место уравнение [11]:

$$pdV + C_v dT = 0 \quad (54)$$

где  $p$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – температура, а  $p = \frac{RT}{V}$ .

Подставив  $p = \frac{RT}{V}$  в (54) и разделив переменные, получим:

$$\frac{R}{V}dV + \frac{C_v}{T}dT = 0, \quad (55)$$

Полагая  $C_v$  независимым от  $T$  и проинтегрировав, получим решение уравнения (55):  $R \ln V + C_v \ln T = const$ .

В качестве еще одного примера можно рассмотреть уравнение Гибса-Дюгема:

$$d \ln f_2 = \frac{x-1}{x} d \ln f_1.$$

Используя закон Рауля, в [11] найдено уравнение  $\ln f_2 = \ln x + \ln k$  ( $k = const$ ), из которого следует закон Генри:  $f_2 = kx$  (парциальное давление пара растворимого вещества пропорционально его мольной доле).

Третий пример – уравнение изотермы адсорбции [14]:

$$(\ln \rho)' = \frac{2a}{kT} \frac{1}{\omega^2} - \frac{\omega d\omega}{(\omega - b)^2},$$

где  $\rho$  – давление,  $a, k, T$  – постоянные,  $\omega$  – переменная; штрих означает дифференцирование по  $\omega$ . Зависимость  $\rho(\omega)$  может быть установлена интегрированием правой части по  $\omega$ .

**Пример 1** [14]. Вещество  $A$  превращается в вещество  $B$ . Спустя 1 час после начала реакции осталось 44,8 г вещества  $A$ , а после 3 часов – 11,2 г вещества. Определить первоначальное

количество вещества  $A$  и время, когда останется половина этого вещества.

**Решение.** Здесь имеет место реакция первого порядка,  $n = 1$ . Пусть  $a$  – первоначальное количество вещества  $A$ ,  $x$  – количество вещества, прореагировавшего за время  $t$  от начала реакции, тогда дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Разделяя в уравнении переменные и, затем, интегрируя, получаем:

$$\frac{dx}{(a-x)} = kdt, \quad \int \frac{dx}{(a-x)} = \int kdt, \quad -\ln(a-x) + \ln C = kt,$$
$$\ln \frac{C}{a-x} = kt.$$

Понятно, что при  $t = 0$   $x = 0$ , имеем  $C = a$ , и, значит:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt, \quad \frac{a}{a-x} = e^{kt}, \quad x = a(1 - e^{-kt}).$$

Используя дополнительные условия (при  $t = 1$ :  $x = a - 44,8$ , при  $t = 3$ :  $x = a - 11,2$ ), имеем:

$$a - 44,8 = a(1 - e^{-k}),$$

$$a - 11,2 = a(1 - e^{-3k}),$$

или

$$\begin{cases} 44,8 = ae^{-k}, \\ 11,2 = ae^{-3k}. \end{cases}$$

Из этой системы имеем:

$$e^{-k} = \frac{1}{2}, \quad a = 89,6.$$

Найдём искомое время распада половины этого вещества:

$$\frac{a}{2} = a(1 - 2^{-t}), \quad \frac{1}{2} = 2^{-t}, \\ t = 1.$$

Следует отметить, что такой же результат можно было получить сразу после определения  $a = 89,6$  (г), заметив, что  $89,6 - 44,8 = 44,8$  (г) - половина первоначального количества вещества, оставшаяся спустя 1 час после начала реакции (по условию).

Полученный результат хорошо соотносится с теорией радиоактивного распада, там, например, часто распад характеризуют не постоянной  $k$ , а временем распада половины наличных атомов – *периодом полураспада*. Уравнение  $x = a(1 - e^{-kt})$  не противоречит, открытому в 1905 году фон Швейдлером *закону радиоактивного распада*, по которому количество нераспавшихся атомов при естественно радиоактивном распаде экспоненциально уменьшается с течением времени [1].

**Пример 2** [4]. Известно, что реакция разложения  $N_2O_5$  протекает как реакция первого порядка. При температуре 300 К константа скорости  $k = 0,002$  мин<sup>-1</sup>. Сколько процентов  $N_2O_5$  разложится за 2 часа?

**Решение.** Чтобы получить уравнение, описывающее зависимость исходного вещества от времени, нужно:

1) записать кинетическое уравнение: т.к. по условию данная реакция протекает как реакция первого порядка, то кинетическое уравнение, согласно основному постулату химической кинетики, следует записать следующим образом:

$$v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}^1 \text{ или } -\frac{dC}{dt} = kC;$$

2) решить данное дифференциальное уравнение (с разделяющимися переменными) относительно  $C$ :

$$\frac{dC}{C} = -kdt, \int \frac{dC}{C} = -\int kdt + const;$$

3) найти константу интегрирования.

В начальный момент времени  $t = 0$ , концентрация исходного вещества  $C = C_0$ , поэтому

$$\ln C_0 = -k \cdot 0 + const.$$

Тогда окончательный результат:

$$\ln C = \ln C_0 - kt, C_0 = const.$$

Подставляя в это уравнение численные значения  $k$ ,  $t$ ,  $C_0$ , можно вычислить  $C$  – концентрацию исходных веществ в заданный момент времени.

Примем  $C_0 = 100\%$ , тогда  $C = (100 - x)\%$ , где  $x$  – искомая величина, показывающая сколько процентов разложится за время  $t = 120$  мин.

После подстановки численных значений имеем:  
 $\ln(100 - x) = \ln 100 - 0,002 \cdot 120$ , откуда  $x = 21,38\%$

Следует отметить, что при подстановке численных значений следует обратить внимание на размерность величин  $k$  и  $t$ . Способ выражения концентрации не влияет на значение константы скорости 1-го порядка, поэтому  $C$  и  $C_0$  могут быть выражены в любых одинаковых единицах.

**Пример 3** [18]. В резервуаре находится  $10 \text{ м}^3$  раствора кислоты, концентрация которой равна  $14 \text{ кг/м}^3$ . Этот раствор выливается из резервуара со скоростью  $0,5 \text{ м}^3/\text{с}$  и с такой же скоростью в резервуар подается чистая вода, которая сразу же смешивается с раствором так, что концентрация раствора уменьшается. Через какое время концентрация будет равна  $7 \text{ кг/м}^3$ ?

**Решение.** Момент начала процесса возьмем за начало отсчета времени  $t$ . Пусть  $y(t)$  – функция, значение которой в каждый момент времени  $t$  равно концентрации раствора (количество кислоты в единице объема).

Так как переменная  $t$  это время, то она может принимать любые значения из множества действительных чисел.

По условию задачи первоначально в резервуаре находится  $10 \text{ м}^3$  раствора кислоты, концентрация которой равна  $14 \text{ кг/м}^3$ , то есть  $y(0) = 14$ .

Концентрация раствора непрерывно изменяется. Рассмотрим изменения, которые происходят в резервуаре за очень маленький промежуток времени  $[t; t + \Delta t]$ , где  $t$  – некоторый фиксированный момент времени. В течение указанного промежутка времени из резервуара вытечет  $0,5 \cdot \Delta t \text{ м}^3$  раствора, при этом количество кислоты в растворе уменьшится на  $\Delta y = -y \frac{0,5 \Delta t}{10}$  (кг). Отсюда  $\frac{\Delta y}{\Delta t} = -0,05 y$ .

Перейдем в последнем равенстве к пределу при  $\Delta t \rightarrow 0$ , получим дифференциальное уравнение  $y' = -0,05 y(t)$ , которое

моделирует процесс опреснения раствора в резервуаре.

Найдем решение полученного дифференциального уравнения  $y' = -0,05y$ . Разделим переменные:

$$\frac{1}{y} y' = -0,05.$$

Воспользуемся соотношением  $y' = \frac{dy}{dt}$ , так как  $y$  является функцией аргумента  $t$ :

$$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt} = -0,05.$$

Или:

$$\frac{1}{y} dy = -0,05 dt.$$

Проинтегрируем данное уравнение:

$$\int \frac{1}{y} dy = \int -0,05 dt.$$

Поскольку  $\int \frac{1}{y} dy = \ln|y| + C_1$  и  $\int -0,05 dt = -0,05t + C_2$

(где  $C_1$  и  $C_2$  – произвольные постоянные), то получим:

$$\ln|y| + C_1 = -0,05t + C_2.$$

Или, введя обозначение  $C_3 = C_2 - C_1$ , имеем:

$$\ln|y| = -0,05t + C_3.$$

Воспользовавшись определением логарифма, имеем:

$$y = e^{-0,05t + C_3}.$$

Используя свойство степеней, перепишем функцию следующим образом:  $y = e^{C_3} \cdot e^{-0,05t}$ .

Если  $C_3$  – это константа, то  $e^{C_3}$  – также некоторая константа, обозначим ее буквой  $C$ , то есть  $C = e^{C_3}$ :

$$y = Ce^{-0,05t}.$$

Таким образом, общим решением уравнения  $y' = -0,05y$  является множество функций  $y = Ce^{-0,05t}$ , где  $C = const$ .

Чтобы из этого множества функций выделить ту, которая описывает данный процесс, воспользуемся начальным условием  $y(0) = 14$ :

$$14 = Ce^{-0,05 \cdot 0}.$$

Откуда  $C = 14$ .

Окончательно получим, пункт концентрация раствора описывается функцией:

$$y(t) = 14e^{-0,05t}.$$

Для нахождения времени, через которое концентрация раствора будет равна  $7 \text{ кг/м}^3$ , решим уравнение  $14e^{-0,05t} = 7$ .

Отсюда:

$$e^{-0,05t} = 2.$$

Прологарифмировав обе части последнего уравнения, получим, что  $t = \frac{\ln 2}{0,05} = 20 \ln 2 \approx 13,9$  (с).





## Задачи для самостоятельного решения

---

**Задача 1** [18, стр. 81]. Выход вещества  $S$  в одной химической реакции составляет  $r$  молей за минуту. В то же время оно расходуется со скоростью  $c$  молей за минуту на каждый моль  $S$ . Определим  $S(t)$  как число молей вещества, имеющегося в момент времени  $t$ .

- 1) Составьте дифференциальное уравнение, которое удовлетворяет  $S(t)$ .
- 2) Решите это уравнение, выразите  $S(t)$  через  $S_0$ .
- 3) Докажите, что  $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = \frac{r}{c}$  (равновесное количество вещества).

**Задача 2** [18, стр. 76]. Некоторое вещество преобразовывается в другое со скоростью, пропорциональной количеству непреобразованного вещества. Количество непреобразованного вещества через час равно 31,4 г, через 3 часа – 9,7 г. Найдите зависимость количества непреобразованного вещества  $x$  от времени  $t$ .

**Задача 3** [18, стр. 78]. В основе теории растворения лежит гипотеза о том, что если температура  $T$  насыщенного любой солью растворителя получит приращение  $\Delta T$ , то растворитель приобретет способность растворять еще некоторое количество соли  $\Delta S$ , пропорциональное  $\Delta T$ , и то количество  $S$  соли, которое может раствориться при температуре  $T$ . Учитывая это, найдите

зависимость между  $S$  и  $T$ , если при  $T = 0^\circ\text{C}$  растворяется  $s_0$  грамм соли, а при  $T = T_1$  растворяется  $s_1$  грамм.

**Задача 4** [18, стр. 80]. В резервуар, который содержит 10 кг соли на 100 л раствора, каждую минуту поступает 30 л воды и вытекает 20 л раствора. Определите, какое количество соли останется в резервуаре через  $t$  минут, считая, что соль мгновенно растворяется.

**Задача 5** [18, стр. 82]. Согласно закону действующих масс скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в данный момент времени. Пусть  $a$  – начальная концентрация вещества  $A$ ,  $x(t)$  – количество молей на литр, которые прореагировали за время  $t$  от начала реакции, тогда концентрация на этот момент равна  $a - x$ . Опишите этот процесс дифференциальным уравнением. Определите концентрацию реагирующего вещества на время  $t$  от начала реакции, если  $x(0) = 0$ .

**Задача 6** [15, стр. 316]. Выведите уравнение зависимости концентрации веществ  $A$  и  $B$ . Участвующий в обратимой реакции первого порядка  $\left( A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \right)$ , от времени. Начальные концентрации  $C_0(A) = C_0(B)$ . Константа равновесия реакции  $k > 1$  (см. Приложение: пункт 35).

**Задача 7** [15, стр. 316]. Гипотетическая реакция  $A \rightarrow B$  имеет минус первый порядок, то есть  $-\frac{dC}{dt} = kC^{-1}$ , где  $C$  – концентрация  $A$ .

а) Выведите уравнение для  $C$  как функцию  $k$  и  $t$  и исходной концентрации  $C_0$ .

б) Выразите время, необходимое для того, чтобы концентрация снизилась на 10% (от исходной), через  $k$  и  $C_0$ .

**Задача 8.** В резервуаре находится  $8 \text{ м}^3$  раствора кислоты, концентрация которой равна  $12 \text{ кг/м}^3$ . Этот раствор выливается из резервуара со скоростью  $0,4 \text{ м}^3/\text{с}$  и с такой же скоростью в резервуар подается чистая вода, которая сразу же смешивается с раствором так, что концентрация раствора уменьшается. Через какое время концентрация будет равна  $5 \text{ кг/м}^3$ ?

**Задача 9** [18, стр. 83]. Через сосуд емкостью  $a$  литров, который наполнен водным раствором некоторой соли, непрерывно протекает жидкость, причем за единицу времени вливается  $b$  литров чистой воды и вытекает такое же количество раствора. Найдите закон, по которому изменяется содержание соли в сосуде в зависимости от времени протекания воды через сосуд.

**Задача 10** [18, стр. 84]. Скорость реакции растворения сахара описывается уравнением  $x'(t) = k(a - x)$ , где  $a$  – число молей сахара до начала реакции,  $x$  – количество молей, вступивших в реакцию за время  $t$  от начала реакции,  $k$  – коэффициент пропорциональности. Определите время  $t$  при условии, что  $x(0) = 0$ .

**Задача 11** [17, стр. 171]. Зная кинетическое уравнение процесса хлорирования органических соединений, определите, при каком значении концентрации непрореагированного продукта  $a - x$  концентрация моноклорзамещенного продукта  $x - y$  будет иметь максимальное значение, если известны начальные условия  $x(0) = y(0) = 0$ .

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Справочные формулы по физической химии

1. Уравнение Клапейрона-Менделеева:

$pV = RT$ , где  $p$  – давление,  $V$  – молярный объем,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}$ );

$pV = \frac{m}{M}RT$ , где  $m$  – масса,  $M$  – молярная масса,  $V$  – объем,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

2.  $M = \frac{mRT}{V\pi}$ , где  $m$  – масса вещества,  $M$  – молярная масса,  $V$  – объем,  $T$  – температура,  $\pi$  – осмотическое давление,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

3. Изотермический процесс – процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянной температуре ( $T = const$ ). Изотермический процесс в идеальных газах описывается законом Бойля-Мариотта: при постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным:  $PV = const$ .

4. Изобарный (или изобарический) процесс – процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянном давлении ( $P = const$ ). Изобарический процесс в идеальных газах описывается законом Гей-Люссака: при постоянном

давлении и неизменных значениях массы идеального газа и его молярной массы, отношение объёма газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным:  $V/T = const$ .

5. Адиабатический, или адиабатный процесс – термодинамический процесс в макроскопической системе, при котором система не обменивается теплотой с окружающим пространством. Для идеальных газов, чью теплоёмкость можно считать постоянной, в случае квазистатического процесса адиабата имеет простейший вид и определяется уравнением

$$p \cdot V^k = const, \text{ где } V \text{ – его объём, } k = \frac{C_p}{C_v} \text{ – показатель адиабаты,}$$

$C_p, C_v$  – теплоёмкости газа соответственно при постоянном давлении и постоянном объёме.

6. Уравнение Ван-дер-Ваальса  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ , где  $V$  – объём,  $p$  – давление,  $a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса,  $T$  – температура.

7.  $p = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V} + \dots \right)$ , где  $B_i$  – вириальные коэффициенты, зависящие от температуры.

8. Дитеричи (1 уравнение):  $p = \frac{RT}{V-b} e^{-\frac{a}{RTV}}$ .

9. Массовая доля вещества  $\omega_{\%} = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%$ , где  $m_1$  – масса растворенного вещества,  $m$  – масса раствора.

10. Молярная концентрация  $c = \frac{10 \cdot \omega_{\%} \rho}{M}$ , где  $\omega_{\%}$  – массовая доля растворенного вещества в процентах,  $\rho$  – плотность раствора,

$M$  – молярная масса растворенного вещества.

11. Моляльная концентрация  $m = \frac{1000 \cdot \omega_{\%}}{M(100\% - \omega_{\%})}$ , где  $\omega_{\%}$  – массовая доля растворенного вещества в процентах,  $M$  – молярная масса растворенного вещества.

12. Зависимость теплоемкости от температуры: для органических веществ  $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ ; для неорганических веществ  $C_p = a + bT + c'T^2$ , где  $T$  – температура,  $a, b, c, d, c'$  – некоторые коэффициенты.

13. Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме для двухатомных молекул  $C_v = \frac{5}{2}R$ .

14. Удельная теплоемкость  $C'_p = \frac{C_p}{M}$ , где  $C_p$  – молярная теплоемкость,  $M$  – молярная масса вещества.

15. Истинная теплоемкость  $C = \frac{d[\bar{C}, T]}{dT}$ , где  $\bar{C}$  – средняя теплоемкость,  $T$  – температура.

16. Средняя теплоемкость в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT, \text{ где } C - \text{ истинная теплоемкость.}$$

17. Теплоемкость  $C = \frac{dQ}{dt}$ , где  $Q$  – количество теплоты,  $t$  – температура.

18. Изменение теплоемкости в результате протекания химической реакции равно сумме теплоемкостей продуктов реакции минус сумма теплоемкостей исходных веществ:

$$\Delta C_{P,x.p.}^0 = \sum (n_i C_{P,298,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i C_{P,298,i}^0)_{\text{исх.}}$$

19. Изменение изобарно-изотермического потенциала в результате протекания химической реакции равняется сумме изобарно-изотермических потенциалов продуктов реакции минус сумма изобарно-изотермических потенциалов исходных веществ:  $\Delta G_{x.p.}^0 = \sum (n_i \Delta G_{298,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \Delta G_{298,i}^0)_{\text{исх.}}$ .

20. Количество теплоты  $Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1)$ , где  $C_V$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

21. Изменение свободной энергии  $\Delta F = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ , где  $T$  – температура,  $n$  – число молей газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

22.  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\omega(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$ , где  $\omega$  – среднее значение теплоты,  $p_1, p_2$  – давление при температурах  $T_1, T_2$  соответственно.

23.  $y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}$ ,  $\alpha = \frac{p_A}{p_B}$ , где  $p_A, p_B$  – давление компонентов  $A$  и  $B$  соответственно.

24. Уравнение Михаэлиса-Ментен  $v = v_{\max} - K_M \frac{v}{c_S}$ , где  $v_{\max}$  – максимальная скорость реакции,  $K_M$  – константа Михаэлиса,  $c_S$  – концентрация субстрата.

25. Закон Гесса:  $\Delta H^0 = \sum n_i \Delta H_{c \text{ исх}}^0 - \sum n_i \Delta H_{c \text{ прод.}}^0$ .

26. Константа равновесия  $K_p = \prod p_i^{v_i}$ , где  $v_i$  – стехеометрические

коэффициенты,  $p_i$  – парциальные давления компонентов.

27. Равновесные парциальные давления  $p_i = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p$ , где  $n_i$  – число молей компонентов,  $x_i$  – солярная доля  $i$ -го компонента,  $p$  – общее давление.

28. Постоянная для воды  $k = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ , где  $[\text{H}^+]$  – концентрация гидроген-ионов  $\text{H}^+$ ,  $[\text{OH}^-]$  – концентрация гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ .

29. Теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}} = \left( \frac{d \ln P}{dT} \right) RT^2$ .

30. Тепло, расходуемое на нагревание тела от  $T_1$  до  $T_2$ :  
 $q = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT$ , где  $C(T)$  – истинная теплоемкость.

31. Изменение энергии Гиббса:  $\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V(P) dP$ .

32. Изменение энтропии  $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$ , где  $n$  – число молей нагреваемого тела от  $T_1$  до  $T_2$ .

33. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса  $U = C_v T - \frac{a}{V}$ , где  $C_v$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме, которая предполагается не зависящей от температуры.

34. Реакция первого порядка:  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$ ;  $c = c_0 e^{-kt}$ , где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $c_0$  – начальная концентрация исходного вещества,  $c$  – концентрация этого вещества в момент времени  $t$ .



35. Обратимая реакция первого порядка  $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$ , где  $a$  и  $b$  – начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно,  $k_1, k_2$  – константы прямой и обратной реакции,  $\frac{k_1}{k_2} = k$ ,  $k$  – константа равновесия.
36. Реакция второго порядка:  $kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$ , где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $a$  – начальная концентрация,  $a - x$  – концентрация в момент времени  $t$ .
37. Влияние температуры на скорость химической реакции:  $\gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}}$ , где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости химической реакции,  $v_{T_1}, v_{T_2}$  – скорости реакций,  $k_{T_1}, k_{T_2}$  – константы скорости при соответствующих температурах  $T_1, T_2$ .
38. Скорость реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  выражается формулой  $v = kx^2y$ , где  $x$  – концентрация  $\text{NO}$  в любой момент времени,  $y$  – концентрация  $\text{O}_2$ ,  $k$  – константа скорости реакции, зависящая только от температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Батунер Л. М. Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. – 6-е изд., испр. – Л.: Изд-во «Химия», 1971. – 824 с.
2. Воробьев Н. К. Практикум по физической химии: учебное пособие для химико-технологических вузов и факультетов / Н. К. Воробьев, В. А. Гольцшмидт, М. Х. Карапетьянц. – 2-е изд. – М.-Л.: ГНТИ химической литературы, 1952. – 290 с.
3. Еремин В. В. Теоретическая и математическая химия для школьников. Подготовка к математическим олимпиадам / В. В. Еремин. – М.: МЦНМО, 2007. – 392 с.
4. Жирякова М. В. Вопросы и задачи по физической химии для биологов / М. В. Жирякова, Т. М. Рощина, О. Н. Рыжова, Л. А. Тифлова. Под ред. проф. Н. Е. Кузьменко. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – 128 с.
5. Жуховицкий А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во «Металлургия», 1963. – 520 с.
6. Зенин Г. С. Физическая химия: Ч. 3. Фазовые равновесия и учение о растворах: Учебное пособие / Г. С. Зенин, Н. В. Пенкина, В. Е. Коган. – СПб.: СЗТУ, 2005. – 119 с.
7. Киселева Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии. Учеб. пособие для химико-технологич. вузов. / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. – Изд. 4-е,

- доп. и перераб. – М., «Высш. школа», 1976. – 381 с.
8. Коган В. Е. Физическая химия. Часть 2. Химическая кинетика: Учебное пособие / В. Е. Коган, Г. С. Зенин, Н. В. Пенкина. – СПб: СЗТУ, 2005. – 226 с.
  9. Кравченко Т. А. Сборник примеров и задач по физической химии. Химическая термодинамика: Для студентов химических факультетов университетов / Т. А. Кравченко, А. В. Введенский, О. А. Козадеров. – Воронеж, 2002. – 64 с.
  10. Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
  11. Курс физической химии / Я. И. Герасимов и др.; под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Изд-во «Химия», 1970. – Т.1. – 592 с.
  12. Минакова Т. С. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие / Т. С. Минакова, Л. В. Цыро, О. В. Магаев. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – 152 с.
  13. Неділько С. А. Математичні методи в хімії: Підручник / С. А. Неділько. – К.: Либідь, 2005. – 256 с.
  14. Основы физической химии. Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – М.: Издательство «Экзамен», 2005. – 480 с.

15. Пономарева К. С. Сборник задач по физической химии: Учеб. пособие. / К. С. Пономарева, В. Г. Гугля, Г. С. Никольский. – 2-е изд., испр. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2008. – 340 с.
16. Рыжова О. Н. и др. Физическая химия для биологов в задачах, вопросах и ответах [Электронный ресурс] : [сайт]. Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/roschina/>. – дата обращения 14.03.2016 г.
17. Скатецкий В. Г. Математические методы в химии: учеб. пособие для студентов вузов / В. Г. Скатецкий, Д. В. Свиридов, В. И. Яшкин. – Мн.: ТетраСистемс, 2006. – 368 с.
18. Соколенко Л. О. Прикладні задачі в курсі алгебри і початків аналізу: практикум. Навчальний посібник / Л. О. Соколенко, Л. Г. Філон, В. О. Швець. – Київ: НПУ імені М. П. Драгоманова, 2010. – 128 с.
19. Физическая химия: учеб. пособие / под ред. И. А. Курзиной. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2010. – 128 с.
20. Физическая химия. Учебное пособие / Н. А. Колпакова, В. А. Колпаков, С. В. Романенко. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – Ч. 1. – 168 с.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ

**Горр Геннадий Викторович,  
Абраменкова Юлия Владимировна**

**К ОРГАНИЗАЦИИ  
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО МАТЕМАТИКЕ:  
ИНТЕГРАЦИЯ МАТЕМАТИКИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

учебно-методическое пособие  
для студентов химических специальностей

**второе издание**

---

Подписано в печать 22.02.2016 г. Формат 60x84/16. Бумага типографская.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,2. Тираж 100 экз. Заказ № 37

---

**Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
83055, г.Донецк, ул.Университетская, 24**

Напечатано в типографии ООО «Цифровая типография»  
Адрес: г. Донецк, ул. Челюскинцев, 291а, тел.: +38 (062) 388-07-30