

Регрессионный анализ методом наименьших квадратов (МНК)

1. Получены следующие данные по зависимости поверхностного натяжения бензола от температуры:

t, °C	20,0	32,5	41,5	54,8
σ, дин/см	28,88	27,30	26,08	24,28

Критическая температура бензола 561.6 °C.

Показать, что эти данные удовлетворяют уравнению Блоха:

$\sigma = k(t_{кр} - t)^n$  и определить постоянные k и n. Уравнение Блоха привести к линейному виду логарифмированием.

2. Получены следующие данные по зависимости поверхностного натяжения (σ) и плотности (ρ) оксида серы (IV) от температуры:

t, °C	-20,3	-10,0	0,2	9,9	20,0	30,0	40,0
σ, дин/см	30,74	28,29	26,30	24,45	22,75	20,54	18,75
ρ, г/см <sup>3</sup>	1,4846	1,4601	1,4350	1,4095	1,3831	1,3356	1,3264

Показать, что эти данные удовлетворяют уравнению Рамзая-Шилдса

$\sigma(M/\rho)^{2/3} = k(t_{кр} - b - t)$ . Вычислить k и t<sub>кр</sub>. (M – молярная масса).

3. При исследовании растворимости (S) диметилглиоксимата никеля в воде при нескольких температурах получены следующие результаты:

t, °C	25	30	35	40	45
s·10 <sup>5</sup> , моль/л	0,105	0,139	0,184	0,240	0,307

Оценить энтальпию растворения диметилглиоксимата никеля, исходя из уравнения  $\ln S = -\Delta H^0/(RT) + J$ , где J – постоянная интегрирования.

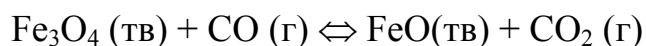
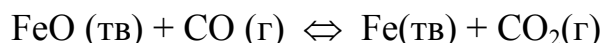
4. На основании следующих данных по давлению пара твердого металлического палладия как функции температуры определить среднюю энтальпию сублимации палладия:

T, К	1294	1308	1322	1333	1350	1396	1406
p·10 <sup>6</sup> , мм.рт.ст	2,17	3,19	5,23	6,01	8,22	24,5	29,0

Необходимо исходить из уравнения  $\ln p = -\Delta H_{субл.}/(RT) + J$

Где  $J$  – постоянная интегрирования.

5. Для реакций



Получены следующие данные:

$t^\circ\text{C}$	600	700	800	900	1000
$K_1$	0,871	0,678	0,552	0,466	0,403
$K_2$	1,15	1,77	2,54	3,43	4,42

Определить температуру, при которой Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CO и CO<sub>2</sub> находятся в равновесии (пересечение прямых  $\ln K_1 \div 1/T$  и  $\ln K_2 \div 1/T$ ).

6. Были получены следующие данные по растворимости  $S$  умеренно растворимой соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при 20<sup>0</sup>C в присутствии нитрата калия:

$C_{\text{KNO}_3}$ , моль/л	0	0,0005	0,010	0,020
$S \cdot 10^5$ , моль/л	2,900	3,308	3,586	4,080

Показать, что эти данные находятся в согласии с теорией Дебая-Хюккеля:

зависимость  $\lg(S/S_0) \div (\sqrt{I} - \sqrt{I_0})$  линейная с наклоном 4.58, где  $I$  и  $I_0$  –

растворимость и ионная сила в отсутствии нитрата калия, соответственно,

$$I = C_{\text{KNO}_3} + 9S.$$

7. Для цепи  $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{г}, 1 \text{ атм}) \mid \text{HBr} \mid \text{AgBr} \mid \text{Ag}$  при 25<sup>0</sup>C получены следующие потенциалы:

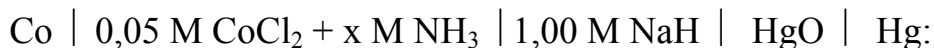
$M$	0,005125	0,01021	0,015158	0,02533	0,03006
$E, \text{ В}$	0,34594	0,31625	0,29225	0,26718	0,25901

Определить  $E^0$  для этой цепи при 25<sup>0</sup>C, если  $m$  – молярность раствора.

Необходимо построить график зависимости  $[E + (2RT/F) \cdot \ln m] \div \sqrt{m}$  и

провести экстраполяцию к  $\sqrt{m} = 0$ .

8. Вычислить  $n$  в формуле  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  из следующих данных по ЭДС цепи



X	6	4	3	2
E, в	0,715	0,693	0,659	0,620
$P_{\text{NH}_3}$	107,7	63,4	44,7	27,8

E – ЭДС цепи,  $P_{\text{NH}_3}$  – давление пара аммиака. Необходимо построить график  $E \div P_{\text{NH}_3}$ , наклон прямой равен  $2,303 nRT/(2F)$ .

9. Кинетика реакции метанола с зеленым красителем в щелочном водно-ацетоновом растворе при  $25^\circ\text{C}$  исследовалась спектрофотометрически. Для раствора с  $0,25 \text{ M}$  исходной концентрацией метанола найдены следующие разности  $(A - A_\infty)$  между поглощением раствора за время  $t$  и поглощением раствора, когда реакция достигла равновесия:

t, мин	2,7	8,7	14,7	21,7	33,7
$A - A_\infty$	0,562	0,243	0,111	0,045	0,010

Показать, что это реакция первого порядка относительно зеленого красителя, и вычислить константу скорости (она равна произведению наклона прямой  $(A - A_\infty) \div t$  на  $-2,303$ ).

10. При изучении кинетики реакции  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{NO}_2^-$  найдена следующая зависимость константы скорости  $k$  от ионной силы раствора  $I$ :

I	2,34	5,61	8,10	11,22	11,73	16,90
$5 + \lg k$	1,7640	1,7130	1,6800	1,6467	1,6418	1,5990

Вычислить  $k_0$  – константу скорости при ионной силе, равной нулю. Она получается экстраполяцией линейной зависимости.

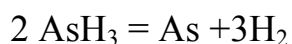
11. Для определения порядка реакции  $\text{CCl}_3^- \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{Cl}^-$  проводили

титрование хлорид-аниона, образующегося в момент времени  $t$  при  $59,7^\circ\text{C}$   $0,01 \text{ n}$  раствором нитрата серебра ( $v$ ):

t, мин	0	4	9	15	30	50
v, мл	1,71	3,03	4,49	5,97	8,87	11,7

Показать, что реакция имеет первый порядок (зависимость  $\ln(v_{\infty}-v) \div t$  должна быть линейной,  $v_{\infty} = 15,98$  мл).

12. При исследовании термической реакции распада арсина на стекле



обнаружено изменение давления арсина в системе со временем при  $350^{\circ}\text{C}$ :

t, час	0	4,33	16	25,5	37,66	44,75
$\lg P_{\text{AsH}_3}$	1,593	1,568	1,481	1,430	1,332	1,299

Определить порядок и константу скорости, анализируя зависимость

$$\lg p_{\text{AsH}_3} = -k \cdot t / 2,303 + \text{const.}$$

13. Получены следующие данные в растворе тетрахлорида углерода при  $30^{\circ}\text{C}$

по истинной вязкости полиизобутилена как функции молекулярного веса:

M	1260000	463000	110000	92700	48000	10000	9550
$[\eta]$	4,30	2,06	0,78	0,73	0,43	0,15	0,138

Показать, что эти данные согласуются с уравнением  $[\eta] = KM^{\alpha}$ . Оценить K и  $\alpha$ . Надо прологарифмировать исходное уравнение.

14. Определить графически  $\alpha$  и K из формулы  $[\eta] = KM^{\alpha}$  для синтетического

каучука, растворенного в толуоле по следующим данным молекулярного

веса (M) и вязкости ( $[\eta]$ ):

M	25000	31800	39500	57000	100000	224000	380000
$[\eta]$	0,30	0,35	0,40	0,48	0,71	1,16	1,76

Следует прологарифмировать исходное уравнение.

15. Адсорбция кислорода на гладком железе исследовалась при  $180^{\circ}\text{C}$ . На

основе следующих выборочных данных:

$t^{\circ}\text{C}$	1380	3000	4260	7320	10020
---------------------	------	------	------	------	-------

$v, \text{см}^3$	0,167	0,272	0,330	0,408	0,432
------------------	-------	-------	-------	-------	-------

показать, что скорость адсорбции подчиняется кинетике реакции первого порядка, и оценить константу адсорбции.  $v$  – объем, адсорбированный на поверхности железа за время  $t$ ;  $v_e$  – объем, адсорбированный при равновесии и равный  $0,451 \text{ см}^3$ . Надо построить график зависимости  $\lg(v_e - v) \div t$  с наклоном  $-k$ .

В упражнениях 16-18 исходные данные одни и те же. Адсорбция азота на древесном угле исследовалась при температуре  $-77^\circ\text{C}$ , причем найдено, что  $0,0946 \text{ г}$  угля адсорбировали следующее количество азота  $x$  при указанном давлении  $p$ :

$p, \text{атм.}$	3,5	10,0	16,7	25,7	33,5	39,2	48,6
$x, \text{г}$	0,0119	0,0161	0,0181	0,0192	0,0195	0,0196	0,0199

16. Исходя из данных к упражнениям 16-18, найти константы  $k_1$  и  $k_2$  следующего уравнения:

$$p/(x/m) = (1 + k_2 p)/k_1,$$

которое предварительно привести к линейному виду.

17. Исходя из данных к упражнениям 18-18, найти константы  $k$  и  $n$  уравнения:

$$x/m = k p^{1/n},$$

которое предварительно надо прологарифмировать.

18. Исходя из данных к упражнениям 16-18, найти константу  $k$  уравнения:

$$\lg(x/m) / p = k(x/m).$$

19. Получены следующие данные по адсорбции на древесном угле уксусной кислоты из водных растворов (во всех случаях объем раствора с углем  $-200 \text{ мм}$ ):

$c_0$	0,503	0,252	0,126	0,0628	0,0314	0,0157
$c$	0,434	0,202	0,0899	0,0347	0,0113	0,0033

m	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
---	------	------	------	------	------	------

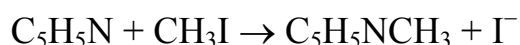
$c_0$  и  $c$  – молярность раствора уксусной кислоты до и в результате адсорбции, соответственно. Показать, что эти данные удовлетворяют изотерме адсорбции Фрейндлиха:

$$x/m = k_0 c^{1/n},$$

где  $x$  – количество граммов адсорбированной уксусной кислоты;

$x = (c_0 - c) \cdot v \cdot M$ ;  $v$  – объем, из которого происходит адсорбция (0,2 л);  $M$  – молекулярный вес уксусной кислоты (60 г/моль). Оценить постоянные  $k$  и  $n$ .

20. При исследовании кинетики необратимой бимолекулярной реакции взаимодействия пиридина с иодистым метилом в тетрахлорэтано



были получены следующие экспериментальные данные по зависимости константы скорости реакции от температуры:

T, K	293,1	303,1	313,1	323,2
$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^2$	0,713	1,5	3,5	5,98

Найти энергию активации реакции, для чего изучить зависимость  $\ln k \div 1/T$  и наклон прямой умножить на 4,576.

21. Получены значения вязкости и плотности диэтилового эфира при нескольких температурах:

T, K	273	293	313	333
$\eta \cdot 10^3, \text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$	0,284	0,233	0,191	0,166
$\rho, \text{кг} / \text{м}^3$	736,3	713,5	689,8	665,0

Определить постоянные  $C$  и  $\omega$  в уравнении Бачинского  $\eta = C/(v - \omega)$ , которое предварительно привести к линейному виду ( $v$  – удельный объем).

22. Вычислить среднюю теплоту испарения метана в интервале температур от 88,2 до 113 К, используя следующие данные:

T, K	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
------	------	------	------	-------	-------

$p \cdot 10^{-3}, \text{ Н/м}^2$	8	13,31	26,62	53,24	101,3
----------------------------------	---	-------	-------	-------	-------

Построить зависимость  $\ln p \div 1/T$ , наклон ее равен  $\Delta H_{\text{исп.}}/R$ .

23. При распределении салициловой кислоты между бензолом и водой при 298

К получены следующие данные:

$c_1$	0,0363	0,0668	0,0940	0,126	0,210	0,283	0,558
$c_2$	0,0184	0,0504	0,0977	0,146	0,329	0,533	1,650

где  $c_1$  – концентрация салициловой кислоты в водном слое, кмоль/м<sup>3</sup>;  $c_2$  – концентрация салициловой кислоты в бензольном слое, кмоль/м<sup>3</sup>.

Графически определить степень ассоциации салициловой кислоты в водном слое  $n$  и коэффициент распределения, если  $k = c_1^n/c_2$ . Это уравнение надо прологарифмировать.

24. При изучении зависимости константы скорости ( $k$ ) мутаротации глюкозы

от концентрации ионов гидроксония получены следующие данные:

$C_{\text{H}_3\text{O}^+}, \text{ моль/л}$	1,0	4,8	9,9	19,2	30,9	40,0
$K \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	12,482	13,864	15,361	19,068	21,579	25,93

Имеет место зависимость  $k = b_1 + b_2 \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ .

Найти коэффициенты  $b_1$  и  $b_2$ .

25. Требуется найти теплоту испарения метанола по следующим данным

зависимости давления насыщенного пара от температуры:

$t^{\circ}\text{C}$	17	22	27	32	37	42	47
$p$	9,6	12,0	15,1	18,1	25,0	28,9	36,5

Построить зависимость  $\ln p \div 1/T$ , наклон ее равен  $-\Delta H_{\text{исп.}}/R$ .

В упражнениях 26-30 по данным зависимости химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  (ядерный магнитный резонанс на ядрах фтора-19) замещенных производных м-фторбензола ( $\delta_{\text{M}}^{\text{F}}$ ) от индуктивных констант Гамета ( $\sigma$ )

заместителей X, высказать суждение о механизме электронного влияния заместителя X:

26. Ряд соединений: м-ХСН=СН/фторбензолы.

X	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOH	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
σ	0,00	0,20	0,44	0,53	0,66	0,84
δ <sub>M</sub> <sup>F</sup>	0,56	0,10	-0,58	-0,77	-1,13	-1,60

27. Ряд соединений: м/Х/фторбензолы.

X	NH <sub>2</sub>	OH	Cl	SCF <sub>3</sub>	CN	SOCF <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
σ	0,10	0,25	0,48	0,44	0,58	0,63	0,71
δ <sub>M</sub> <sup>F</sup>	0,68	0,45	-0,45	-0,73	-1,13	-1,45	-1,77

28. Ряд соединений: м-Х-фторбензолы.

X	SO <sub>2</sub> Cl	SO <sub>2</sub> F	COCN	OCF <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	COCF <sub>3</sub>
σ	0,80	0,75	0,55	0,55	0,55	0,52	0,45
δ <sub>M</sub> <sup>F</sup>	-5,10	-4,73	03,33	-3,33	-3,30	-3,10	-2,62

29. Ряд соединений: м-λ-фторбензолы.

X	SCF <sub>3</sub>	Br	I	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	COF	COCl	NO
σ	0,44	0,44	0,44	0,43	0,39	0,38	0,34
δ <sub>M</sub> <sup>F</sup>	-2,55	-2,55	-2,50	-2,45	-2,15	-2,10	-1,80

30. Ряд соединений: м-Х-фторбензолы.

X	CHCl <sub>2</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	CHO	SH	CONH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
σ	0,28	0,27	0,25	0,19	0,12	0,10
δ <sub>M</sub> <sup>F</sup>	-1,40	-1,33	-1,18	-0,78	-0,32	-0,08



31. Состав равновесного пара над жидкой смесью бензол-толуол в зависимости от ее состава был исследован экспериментально

%Бензола в жидкости	%Бензола в равновесном паре
0	0
20	36.23
30	49.22
40	65.12
50	73.22
80	92.2
100	100

Аппроксимируйте экспериментальные данные полиномом третьей степени и вычислите состав пара при содержании бензола в жидкости в 35% и 70%.

32. Зависимость теплоемкости вещества от температуры описывается уравнением

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2}$$

Найдя значение констант  $a, b, c, d, e$ , вычислите теплоемкость метана при 300°C и найдите температуру, для которой отклонение экспериментального и расчетного значений будет максимальным.

T, K	270	300	320	400	430	480	520	600
$C_p, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	34,2	36.2	39,5	43,2	44.0	48,3	51,2	56,1

33. Экспериментально определенные температуры кипения смеси бензол-толуол в зависимости от состава приведены в таблице:

%Бензола в жидкости	t, °C
0.001	110.05
10	105.31
20	101.46
30	98.1
40	95.05
50	92.5
60	89.74
70	86.3

Аппроксимируйте экспериментальные данные следующей функцией

$$t = a + b\omega + c\omega^2 + \frac{d}{\omega}$$

( $\omega$  – процентная доля бензола в жидкости) и вычислите температуру кипения при содержании бензола в жидкости в 25% и 45%.

34. Зависимость давления паров над жидкой ртутью от температуры описывается уравнением

$$\lg p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T}$$

Найдя значение констант a, b, c, d, вычислите давление паров при 400К и 500К, если известны следующие экспериментальные данные:

T, К	373	423	473	523	573	623	673
p, мм.рт.ст	0,2713	2.768	17,12	74,12	246,55	672,3	1520

35. Зависимость теплоемкости вещества от температуры описывается уравнением

$$C_p = A + BT + CT^2 - \frac{D}{T^2}$$

Найдя значение констант А, В, С, D вычислите теплоемкость металлического галия при 120К и найдите температуру, для которой отклонение экспериментального и расчетного значений будет максимальным, если известны экспериментальные данные:

Т, К	10	25	50	100	150	200	260
$C_p, \frac{Дж}{моль \cdot К}$	0,0081	0,048	0,12	0,26	0,31	0,35	0,39

36. Зависимость теплоемкости вещества от температуры описывается уравнением

$$C_p = A + BT + CT^2 - \frac{D}{T^2}$$

Найдя значение констант А, В, С, D вычислите теплоемкость металлического марганца при 180К и найдите температуру, для которой отклонение экспериментального и расчетного значений будет максимальным, если известны экспериментальные данные:

Т, К	10	25	50	100	150	200	240
$C_p, \frac{Дж}{моль \cdot К}$	0,0004	0,012	0,084	0,26	0,35	0,42	0,45

37. Зависимость давления паров над трихлоруксусной кислотой от температуры описывается уравнением

$$\lg p = A - \frac{B}{t + C}$$

Найдя значение констант А, В, С вычислите давление паров при 75 °С и 92 °С, если известны следующие экспериментальные данные:

t, °C	60	70	80	90	100	110
p, мм.рт.ст	1.62	3.28	5,85	10,9	16,1	30,3

38. Зависимость давления паров над жидким о-ксилолом от температуры описывается уравнением

$$\lg p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T}$$

Найдя значение констант a, b, c, d, вычислите давление паров при 86К и 105К, если известны следующие экспериментальные данные:

T, К	70	80	90	100	110	120
p, мм.рт.ст	63,3	94,8	138,8	199,8	278,1	384,0

39. Состав равновесного пара над жидкой смесью бензол-толуол в зависимости от ее состава был исследован экспериментально

%Бензола в жидкости	%Бензола в равновесном паре
0	0
20	36.23
30	49.22
40	65.12
50	73.22
60	78,5
80	92.2
100	100

Опишите экспериментальные данные полиномом четвертой степени и вычислите состав пара при содержании бензола в жидкости в 45% и 90%.

40. Экспериментально определенные температуры кипения смеси бензол-толуол в зависимости от состава приведены в таблице:

%Бензола в жидкости	t, °C
0.001	110.05
10	105.31
20	101.46
30	98.1
40	95.05
50	92.5
60	89.74
70	86.3

Аппроксимируйте экспериментальные данные с помощью следующей функции

$$t = a + b\omega + c\omega^2 + \frac{d}{\omega} + \frac{e}{\omega^2}$$

( $\omega$  – процентная доля бензола в жидкости) и вычислите температуру кипения при содержании бензола в жидкости в 35% и 62%.