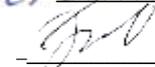


МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Астраханский государственный университет имени В. Н. Татищева»
(Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева)

СОГЛАСОВАНО
Руководитель ОПОП


_____ Е.И. Кондратенко

_____ А.Г. Тырков
«15» июля 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
аналитической и физической химии
_____ Л.А. Джигола
от « 1 » сентября 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составитель
Направление подготовки

Джигола Л.А., доцент, к.х.н., завкафедрой АФХ
**44.03.05 ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
(С ДВУМЯ ПРОФИЛЯМИ)**

Направленность (профиль) ОПОП	ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ
Квалификация (степень)	бакалавр
Форма обучения	очно-заочная
Год приема	2019
Курс	4
Семестр	7

Астрахань – 2022

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1.1. Целями освоения дисциплины «Физическая химия» являются: формирование современных представлений о роли физической химии как теоретического фундамента современной химии. Ознакомление студентов с основами химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, элементами статической термодинамики, катализа и электрохимии. Формирование физико-химического мышления.

1.2. Задачи освоения дисциплины: приобретение навыков решения конкретных физико-химических задач; овладение студентами навыками и умениями работы с различными измерительными приборами и научным оборудованием, с современной вычислительной техникой; постановкой и проведением химического эксперимента, математической обработкой результатов наблюдений и теоретической трактовкой опытных данных.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП

2.1. Учебная дисциплина «Физическая химия» относится к обязательной части Б.1 Б.19.22. и осваивается в 7 семестре.

Дисциплина встраивается в структуру ОПОП (математика, информатика, неорганическая химия, аналитическая химия, органическая химия, высокомолекулярные соединения, химическая технология, физические и физико-химические методы исследования в химии, квантовая механика и квантовая химия, ознакомительная практика, химико-технологическая практика, преддипломная практика) как с точки зрения преемственности содержания, так и с точки зрения непрерывности процесса формирования компетенций выпускника.

2.2. Для изучения данной учебной дисциплины необходимы следующие знания, умения, навыки, формируемые предшествующими учебными дисциплинами: учебный курс логически связан с теоретическими основами неорганической химии; аналитической химии; органической химии; квантовой химии; коллоидной химией.

Следовательно, «входные» знания и умения обучающегося связаны со знанием теоретических основ вышеобозначенных учебных химических дисциплин.

Знания: место физической химии в ряду других естественных дисциплин, ее значение в жизни современного общества. Современные представления о фундаментальных достижениях в изучении химической термодинамики, теории растворов и фазовых равновесий, элементами статической термодинамики, катализа и электрохимии.

Умения: анализ конкретных физико-химических задач, определять термодинамические функции процессов, равновесные состояния систем, компоненты и их взаимодействие в растворах, электрохимические основы химических процессов, кинетические и каталитические параметры, рассматривать химические системы с позиций элементов статической термодинамики. Осуществлять в лабораторных условиях исследование термодинамических, равновесных, электрохимических, кинетических свойств растворов и различных химических систем.

Навыки: техники безопасности при выполнении работ в лаборатории физической химии, регистрации и обработки результатов физико-химических экспериментов, методами отбора материала для теоретических занятий и лабораторных работ.

2.3. Перечень последующих учебных дисциплин, для которых необходимы знания, умения и навыки, формируемые данной учебной дисциплиной:

- химическая технология;
- химические основы биологических процессов

- высокомолекулярные соединения;
- природные ресурсы Астраханской области и их использование;
- компьютерная химия;
- аналитическая химия объектов окружающей среды
- методика обучения химии.

3. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Процесс освоения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО и ОПОП ВО по данному направлению подготовки:

б) общепрофессиональных

ОПК-8- Способен осуществлять педагогическую деятельность на основе специальных научных знаний

Таблица 1 - Декомпозиция результатов обучения

Код и наименование компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплины		
	Знать (1)	Уметь (2)	Владеть (3)
ОПК-8 Способен осуществлять педагогическую деятельность на основе специальных научных знаний	<p>ИОПК - 8.1.1. демонстрирует теоретические основы физической химии (основы термодинамики, химического и фазового равновесия, растворов, электрохимии, статистической термодинамики, кинетики и катализа).</p> <p>ИОПК - 8.1.2. экспериментальные и теоретические методы педагогической деятельности для трансформации специальных научных знаний по физической химии в соответствии с психофизиологическими, возрастными, познавательными особенностями обучающихся, в т.ч. с особыми образовательными потребностями</p> <p>ИОПК - 8.1.3. основные этапы планирования и реализации исследования в области педагогики при осуществлении уроч-</p>	<p>ИОПК - 8.2.1. обрабатывать и анализировать теоретические основы физической химии (основы термодинамики, химического и фазового равновесия, растворов, электрохимии, статистической термодинамики, кинетики</p> <p>ИОПК - 8.2.2. осуществляет анализировать экспериментальные и теоретические методы педагогической деятельности для трансформации специальных научных знаний по физической химии в соответствии с психофизиологическими, возрастными, познавательными особенностями обучающихся, в т.ч. с особыми образовательными потребностями.</p> <p>ИОПК - 8.2.3. разрабатывать методологически обоснованную программу исследования в области педагогики при осуществлении урочной и внеурочной деятель-</p>	<p>ИОПК - 8.3.1. навыками проведения исследований с учетом теоретических основ физической химии (основы термодинамики, химического и фазового равновесия, растворов, электрохимии, статистической термодинамики, кинетики</p> <p>ИОПК - 8.3.2. современными технологиями организации сбора, обработки данных и основными принципами проведения исследований в области педагогики.</p> <p>ИОПК - 8.3.3. разработки программ исследований и опытом проведения исследования в профессиональной деятельности.</p> <p>ИОПК - 8.3.4. методами научно-педагогического исследования в области физической химии .</p>

	<p>ной и внеурочной деятельности в соответствии с предметной областью согласно освоённому профилю (профилям) подготовки.</p> <p>ИОПК - 8.1.4. методы научно-педагогического исследования в предметной области.</p>	<p>ность в соответствии с предметной областью согласно освоённому профилю (профилям) подготовки.</p> <p>ИОПК - 8.2.4. применять методы научно-педагогического исследования в области физической химии .</p>	
--	--	---	--

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Объем дисциплины (модуля) составляет 2 зачетные единицы, в том числе 14 часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (из них 14 часов – лекции), и 58 часов – на самостоятельную работу обучающихся.

Таблица 2 - Структура и содержание дисциплины

№ п/п	Раздел, тема дисциплины	Семестр	Контактная работа (в часах)			Самостоят. работа		Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
			Л	ПЗ	ЛР	КР	СР	
1.	Раздел I. Основы химической термодинамики							
2	Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия.	7	1				5	Устный опрос Отчет по Л.Р.1 Решение аналитических задач
3	Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	7	0,5				2,5	Устный опрос Решение аналитических задач
4	Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	7	0,5				2,5	Устный опрос Решение аналитических задач Тест №1
5	Раздел II. Химическое равновесие							
6	Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.	7	1				3	Устный опрос Отчет по Л.Р.2 Решение аналитических задач
7	Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	7	0,5				2,5	Устный опрос Решение аналитических задач
8	Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	7	0,5				2,5	Устный опрос Решение аналитических задач Тест №2
9	Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы							
10	Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	7	0,5				2,5	Устный опрос Решение аналитических задач

11	Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	7	0,5				4,5	Устный опрос Отчет по Л.Р.3 Решение аналитических задач
12	Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	7	0,5				4,5	Устный опрос Решение аналитических задач
13	Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	7	0,5				2,5	Устный опрос Тест №3 Решение аналитических задач
14	Раздел IV. Электрохимия							
15	Тема 4.1. Растворы электролитов.	7	1				3	Устный опрос Отчет по Л.Р.4 Решение аналитических задач
16	Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	7	0,5				4,5	Устный опрос Решение аналитических задач
17	Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	7	0,5				4,5	Устный опрос Решение аналитических задач Тест №4
18	Раздел V. Элементы статистической термодинамики							
19	Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	8	1				2	Устный опрос Отчет по Л.Р.5 Решение аналитических задач
20	Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	8	1				2	Устный опрос Решение аналитических задач Тест №5
21	Раздел VI. Химическая кинетика							
22	Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	8	0,5				1,5	Устный опрос Отчет по Л.Р.6 Решение аналитических задач
23	Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	8	0,5				1,5	Устный опрос Решение аналитических задач
24	Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	8	0,5				1,5	Устный опрос Решение аналитических задач
25	Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	8	0,5				1,5	Устный опрос Решение аналитических задач Тест №6
26	Раздел VII. Катализ							
27	Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания	8	1				2	Устный опрос Отчет по Л.Р.7

	ния каталитических реакций.						Решение аналитических задач
28	Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	8	1			2	Устный опрос Решение аналитических задач Итоговая семестровая К.Р.
ИТОГО		72	14			58	ЗАЧЁТ

Примечание: Л – лекция; ПЗ – практическое занятие, семинар; ЛР – лабораторная работа; КР – курсовая работа; СР – самостоятельная работа.

Таблица 3. Матрица соотнесения разделов, тем учебной дисциплины и формируемых компетенций

Раздел, тема дисциплины	Кол-во часов	Код компетенции	Общее количество компетенций
		ОПК-8	
Раздел I. Основы химической термодинамики			
Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия.	6	+	1
Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	3	+	1
Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	3	+	1
Раздел II. Химическое равновесие			
Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.	4	+	1
Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	3	+	1
Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	3	+	1
Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы			
Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	3	+	1
Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	5	+	1
Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	5	+	1
Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	3	+	1
Раздел IV. Электрохимия			
Тема 4.1. Растворы электролитов.	4	+	1
Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	5	+	1

Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	5	+	1
Раздел V. Элементы статистической термодинамики			
Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	3	+	1
Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	3	+	1
Раздел VI. Химическая кинетика			
Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	2	+	1
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	2	+	1
Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	2	+	1
Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	2	+	1
Раздел VII. Катализ			1
Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	3	+	1
Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	3	+	1
Итого	72		

Краткое содержание учебной дисциплины

Раздел I. Основы химической термодинамики

Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия. Предмет химической термодинамики. Термодинамические переменные. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы и их свойства. Основные понятия и определения: система, термодинамические процессы; внутренняя энергия, энтальпия, теплота, работа. Максимальная работа расширения идеального газа в разных процессах. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях и общая проблема уравнения состояния. Первый закон термодинамики. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Классификация теплоемкости. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Зависимость теплоемкости от температуры. Теплоемкость газов, твердых тел и смесей. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, уравнение Кирхгоффа. Термохимия. Закон Гесса и следствие из него. Приближенные методы расчета теплот образования, сгорания, растворения, нейтрализации.

Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Влияние условий на направление химического процесса. Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно-Клаузиуса. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии как критерий направления процессов в изолированных системах. Постулат Планка.

Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста. Фундаментальное уравнение Гиббса. Характеристические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и их свойства. Урав-

нение Максвелла и его использование для вывода различных термодинамических соотношений. Химические потенциалы, их определение, вычисление и свойства. Определение направления реакции при стандартных условиях.

Раздел II. Химическое равновесие

Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Смещение химического равновесия. Обратимые реакции. Закон действующих масс применительно к обратимым идеальным однородным химическим системам и реальным. История его открытия и современная трактовка. Константа равновесия и способы ее выражения. Константа равновесия в гетерогенной реакции. Химическое равновесие в идеальных и неидеальных системах. Условия химического равновесия. Смещение химического равновесия: влияние температуры, концентрации, давления.

Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции. Максимальная работа расширения идеального газа. Термодинамическая трактовка понятия о химическом сродстве. Принцип Бертелло и область его применимости. Приведенная энергия Гиббса и ее использование для расчетов химических равновесий.

Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.

Изотерма Вант-Гоффа. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции их термодинамический вывод. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Расчет констант равновесия эмпирическими методами на основе спектроскопических и калориметрических данных, метод Темкина-Шварцмана.

Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы

Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона. Гетерогенные системы. Понятия фаза, компонент, степень свободы. Правило фаз Гиббса и его вывод для разных систем. Термодинамическое уравнение при равновесных переходах вещества (испарение, сублимация).

Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Общая характеристика растворов. Идеальные растворы. Неидеальные растворы и их свойства. Активность, коэффициент активности. Свойства разбавленных растворов. Давление пара над растворителем и раствором. Закон Рауля и его термодинамический вывод. Давление насыщенного пара растворителя над раствором, зависимость от температуры. Температура замерзания и кипения разбавленных растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия. Осмос и осмотическое давление. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применения.

Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости. Растворы летучих жидких веществ. Состав паровой и жидкой фаз. Различные виды диаграмм состояния. Законы Гиббса-Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства. Давление пара бинарных систем из частично смешивающихся и несмешивающихся жидкостей. Перегонка с паром.

Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция. Растворы газов в жидкостях. Влияние концентрации электролитов, температуры, природы растворителя на растворимость газов. Графическое выражение состава трехкомпонентных систем. Треугольник Гиббса. Общие представления о трехкомпонентных и многокомпонентных комплексных соединениях и ионных ассоциатах и методах их исследова-

дования. Закон Генри. Распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями. Закон распределения. Экстрагирование в химии.

Раздел IV. Электрохимия

Тема 4.1. Растворы электролитов. Причины и механизм электролитической диссоциации. Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Работы И.А. Каблукова и Д.И. Менделеева. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятие средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая-Гюккеля. Уравнение для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая-Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов. Потoki диффузии и миграции. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал. Удельная и эквивалентная электропроводность. Числа переноса и методы их определения. Подвижности ионов и закон Кольрауша. Физические основы теории Дебая-Гюккеля-Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена. Зависимость подвижности ионов от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов. Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС с свободной энергией Гиббса. Уравнение Нернста и Гиббса-Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Понятие поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гуи-Чапмена-Грэма; сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая-Гюккеля. Плотность тока как мера скорости электродного процесса; поляризация электродов. Стадии электродного процесса. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Химические источники тока; их виды и основные характеристики.

Раздел V. Элементы статистической термодинамики

Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям. Функция распределения Максвелла-Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и макроканонического ансамблей. Основные постулаты статистической термодинамики. Каноническая функция распределения Гиббса. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций – внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия.

Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества. Составляющие эн-

тропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура-Тетроде. Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные вращательным движением. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» колебательные степени свободы и их свойства. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Раздел VI. Химическая кинетика

Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Задачи химической кинетики. Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции. Методы исследования скоростей химических реакций. Кинетические кривые. Кинетические уравнения. Порядок реакции и молекулярность. Определение кинетических порядков и констант скоростей химических реакций. Порядок химической реакции как отражение механизма ее протекания. Уравнение Аррениуса. «Эффективная» и «истинная» энергия активации.

Тема 6.2. Кинетика сложных реакций. Сложные реакции. Принцип независимости элементарных стадий. Методы составления кинетических уравнений. Обратимые реакции первого порядка. Определение элементарных констант из опытных данных. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка.

Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.

Теория соударений в химической кинетике. Формула Траутца-Льюиса. Теория переходного состояния (активированного комплекса). Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям, бимолекулярным реакциям и тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории активированного комплекса и теории соударений.

Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы. Цепные процессы. Особенности кинетики цепных реакций. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Радикалы. Работы Н.Н. Семенова по теории цепных реакций.

Фотохимические и радиационно-химические процессы. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций.

Раздел VII. Катализ

Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций. Особенности и классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Удельная и атомная активность. Явления отравления катализаторов. Активность и селективность катализаторов. Энергия активации каталитических реакций.

Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике ката-

литических реакций. Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

5. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРЕПОДАВАНИЮ И ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

5.1. Указания для преподавателей по организации и проведению учебных занятий по дисциплине «Физическая химия»

Приступая к изучению новой учебной дисциплины, студенты должны ознакомиться с учебной программой, учебной, научной и методической литературой, получить в библиотеке рекомендованные учебники и учебно-методические пособия, завести новую тетрадь для работы с первоисточниками.

В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации. Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки из рекомендованной литературы, дополняющие материал прослушанной лекции, а также подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

Готовясь к устному опросу, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления. В ходе занятия внимательно слушать выступления своих однокурсников. При необходимости задавать им уточняющие вопросы. Принимать активное участие в обсуждении учебных вопросов: выступать с докладами, рефератами, обзорами научных статей, отдельных публикаций периодической печати, касающихся содержания темы занятия. В ходе своего выступления использовать технические средства обучения, доску и мел. С целью более глубокого усвоения изучаемого материала задавать вопросы преподавателю. После подведения итогов устранить недостатки, отмеченные преподавателем.

При подготовке к зачету (в конце семестра) повторять пройденный материал в строгом соответствии с учебной программой, примерным перечнем учебных вопросов, выносящихся на зачет и содержащихся в данной программе. Использовать литературу, рекомендованную преподавателем. Обратит особое внимание на темы учебных занятий, пропущенных студентом по разным причинам. При необходимости обратиться за консультацией и методической помощью к преподавателю.

В случае возникновения вопросов они могут быть заданы преподавателю на форуме (moodle@asu.edu.ru).

К выполнению, оформлению и отчету по лабораторным работам предъявляются общие требования:

1. Цель и задачи исследования.
2. Краткое описание эксперимента: способы, методы, методики исследования и теоретические положения.
3. Законы, положения, математический аппарат, уравнения реакций. Результаты исследования и расчеты (уравнения должны быть приведены в общем виде и с подставленными данными). Результаты исследования и расчетов должны быть сведены в соответствующие таблицы. Статистическая обработка данных.
4. Графическая обработка экспериментальных данных: графики и схемы должны выполняться только на миллиметровой бумаге. На ось ординат наносится функция, на ось абсцисс – аргумент с указанием единиц измерения. На осях наносится шкала согласно выбранному масштабу. Единицы масштаба должны быть выбраны в соответствии точности отсчета при эксперименте. Координаты экспериментальной точки наносятся только на плоскости и отмечаются точкой. По экспериментальным точкам проводится усредняющая

кривая. Выпавшие точки не используются, но показываются. Экспериментальные данные для построения градуировочного графика обрабатываются по методу наименьших квадратов. на миллиметровой бумаге изображены графически зависимости, полученные в ходе выполнения эксперимента (все выполняется только простым карандашом!). График для каждой системы оформляется на отдельном листе, масштаба А4 (или ½ листа масштаба А4, более мелкие рисунки не допускаются!) с подробной подрисуночной подписью (Рис.1). Если для системы приводятся данные при нескольких температурах, они наносятся все на один график. В подрисуночной подписи указываются, условия получения данных (длина волны, размер кювет, какой температуре соответствуют нанесенные линии, концентрация анализируемых растворов и т.п.). Компьютерный вариант представления графиков не допускается! При работе с графиком для определения каких-либо величин, допускается построение на графике дополнительных линий, однако расчеты, связанные с этими графиками, следует помещать в тексте работы, а не на координатной плоскости графика или рисунка. В подписи под рисунком должен стоять номер рисунка, название графика и расшифровка по номерам линий на графике. Желательно, чтобы на одном листе располагался один рисунок;

5. Анализ экспериментально полученных зависимостей.

6. Выводы.

Работа считается выполненной, если приведены все необходимые расчеты, построены изучаемые зависимости, приведены все структурные формулы изучаемых веществ и образуемых соединений, сделаны соответствующие выводы.

5.2. Указания для обучающихся по освоению дисциплины «Физическая химия»

Таблица 4 - Содержание самостоятельной работы обучающихся

Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов	Формы работы
Раздел I. Основы химической термодинамики		
<p><i>Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия.</i></p> <p>Предмет химической термодинамики. Основные определения: система (гомогенная и гетерогенная, изолированная, открытая и закрытая, состояние системы); термодинамический процесс (изотермический, изобарный, изохорный, адиабатический, круговой процесс, обратимый и необратимый). Неидеальные газы. При каких условиях используются уравнения Ван-дер-Ваальса, Дитеричи, Бергтро? Коэффициент сжимаемости газов, способы его определения. Как рассчитать работу изотермического расширения 1 кмоль реального газа? Теплота образования (в разных агрегатных состояниях, ионов в растворах), нейтрализации, растворения (интегральная, твердого соединения), разведения, сгорания. Приближенные методы расчета (по энергиям связей для органических соединений, метод сравнительного расчета для подобных химических соединений).</p>	5	<p>Вопросы к устному опросу</p> <p>Решение аналитических задач</p> <p>Оформление Л.Р.1</p>
<p><i>Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.</i></p> <p>Основные понятия (самопроизвольные и несамопроизвольные процессы). Второе начало термодинамики. Цикл Карно. Принцип Каратеодори. Между некоторым исходным состоянием I и конечным состоянием II осуществляются два перехода. Один из них протекает обратимо, другой — необратимо. Известны тепловые эффекты этих процессов: $Q_{обр}$ и $Q_{необр}$, причем $Q_{обр} > Q_{необр}$. Каково соотношение между изменением энтропии ΔS в том и другом процессе? Что больше? Какие параметры системы необходимо поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было бы судить о направлении самопроизвольного протекания процесса?</p> <p>В каком соотношении находятся молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества: газа, жидкости, твердого тела? Что больше?</p>	2,5	<p>Вопросы к устному опросу</p> <p>Решение аналитических задач.</p>
<p><i>Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.</i></p> <p>Характеристические функции. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность и коэффициент фугитивности. Активность и коэффициент активности.</p>	2,5	<p>Вопросы к устному опросу</p> <p>Решение аналитических задач</p> <p>Подготовка Тесту. №1</p>
Раздел II. Химическое равновесие		

<p><i>Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.</i></p> <p>Химические и адсорбционные равновесия. Что означает состояние химического равновесия? Как можно определить, что в системе наступило равновесие? Условия химического равновесия. Константа равновесия. Какие факторы влияют на константы равновесия K_p и K_c, если реагирующую систему рассматривать как идеальную? Напишите математическое соотношение между величинами K_p и K_c для химической реакции. Какая из этих величин больше?</p>	3	<p>Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач Оформление Л.Р.2</p>
<p><i>Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.</i></p> <p>Максимальная работа и химическое сродство: при стандартных условиях, в неравновесной системе, при условии, если давления приведены в размерности – атмосфера. Напишите уравнение, связывающее стандартное сродство ΔG_T^0 и константу равновесия K_p, при постоянных P и T, если давление выражено в паскалях. Что является мерой стандартного сродства химической реакции при постоянных P и T? Для каких реакций константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре?</p>	2,5	<p>Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач.</p>
<p><i>Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.</i></p> <p>Эмпирические методы расчета констант равновесия: метод Темкина-Шварцмана, расчет, основанный на использовании спектроскопических и калориметрических данных.</p>	2,5	<p>Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач Подготовка к Тесту №2</p>
<p>Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы</p>		
<p><i>Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.</i></p> <p>Расчеты с использованием фазовых диаграмм состояния. Объясните при помощи уравнения Клаузиуса-Клапейрона, почему давление насыщенного пара над жидкостью растет при увеличении температуры. Требуется графически рассчитать теплоту испарения жидкости при заданной температуре. Нарисуйте график, которым необходимо пользоваться, и напишите соответствующую расчетную формулу. Как изменяется температура плавления вещества с ростом давления?</p>	2,5	<p>Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач</p>
<p><i>Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.</i></p> <p>Коллигативные свойства разбавленных растворов: понижение давления насыщенного пара над раствором, криоскопия и эбуллиоскопия как методы определения молекулярных масс веществ</p>	4,5	<p>Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач Оформление Л.Р.3</p>
<p><i>Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.</i></p> <p>Бинарные растворы жидких летучих веществ. Анализ диаграмм «состав-давление пара» и «состав-температура» при отрицательном и положительном отклонении от линейной зависимости. Перегонка жидких смесей. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости</p>	4,5	<p>Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач.</p>
<p><i>Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.</i></p> <p>Графическое выражение состава трехкомпонентных систем. Тре-</p>	2,5	<p>Вопросы к уст-ному опросу</p>

угольник Гиббса. Общие представления о трехкомпонентных и многокомпонентных комплексных соединениях и ионных ассоциатах и методах их исследования. Экстрагирование в химии.		Решение аналитических задач Подготовка к Тесту №3
Раздел IV. Электрохимия		
<i>Тема 4.1. Растворы электролитов.</i> Основные допущения теории Дебая-Гюккеля. Уравнение для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая-Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.	3	Вопросы к уст-ному Опросу Решение аналитических задач Оформление Л.Р.4
<i>Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.</i> Физические основы теории Дебая-Гюккеля-Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена.	4,5	Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач.
<i>Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.</i> Понятие поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта. Механизмы массопереноса: диффузия, миграция и конвекция. Три основных уравнения диффузионной кинетики и общий подход к решению ее задач. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение.	4,5	Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач Подготовка к Тесту №4
Раздел V. Элементы статистической термодинамики		
<i>Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.</i> Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса. Метод функций распределения для канонического и макроканонического ансамблей. Статистические выражения для основных термодинамических функций – внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса. Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Постулат Планка и абсолютная энтропия.	2	Вопросы к уст-ному опросу Оформление Л.Р.5 Решение аналитических задач
<i>Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.</i> Формула Закура-Тетроде. Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. «Замороженные» колебательные степени свободы и их свойства.	2	Вопросы к уст-ному опросу Решение аналитических задач, Подготовка к Тесту №5
Раздел VI. Химическая кинетика		

<p><i>Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.</i> Задачи химической кинетики. Методы исследования скоростей химических реакций. Порядок химической реакции как отражение механизма ее протекания.</p>	1,5	<p>Вопросы к устному опросу Решение аналитических задач Оформление Л.Р.6</p>
<p><i>Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.</i> Методы составления кинетических уравнений для последовательных, параллельных и обратимых реакций.</p>	1,5	<p>Вопросы к устному опросу Решение аналитических задач</p>
<p><i>Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.</i> Формула Траутца-Льюиса. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям, бимолекулярным реакциям и тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории активированного комплекса и теории соударений.</p>	1,5	<p>Вопросы к устному опросу Решение аналитических задач</p>
<p><i>Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.</i> Работы Н.Н. Семенова по теории цепных реакций. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций.</p>	1,5	<p>Вопросы к устному опросу Решение аналитических задач Подготовка к Тесту №6</p>
Раздел VII. Катализ		
<p><i>Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.</i> Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Удельная и атомная активность.</p>	2	<p>Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.7 Решение аналитических задач</p>
<p><i>Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.</i> Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Катализ комплексными соединениями переходных металлов.</p>	2	<p>Вопросы к устному Опросу Решение аналитических задач Подготовка к итоговой К.Р.</p>

5.3. Виды и формы письменных работ, предусмотренных при освоении дисциплины «Физическая химия», выполняемые обучающимися самостоятельно

Примерные тестовые задания

Тест №1: «Термодинамика. Термохимия»

1. Математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы имеет вид:

а) $\delta H = dU + dV$;

б) $\delta Q = dU + dV$;

в) $\delta Q = dU + dA$.

2. Два газа: одноатомный и двухатомный, адиабатически расширяются. Для какого из этих газов работа расширения будет больше, если число молей обоих газов одинаково, а температура каждого газа понизилась на одинаковую величину:

- а) для двухатомного;
- б) для одноатомного;
- в) одинакова.

3. В каком из процессов работа расширения наибольшая:

- а) 1 кмоль CO_2 расширяется изотермически при 300К от 10 до 100 м³;
- б) 1 кмоль H_2 расширяется изотермически при 1000К от 10 до 100 м³;
- в) 4 кмоль CO_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 550К;
- г) 2 кмоль H_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 1300К?

4. При 300К газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от 10⁻² до 10⁻¹ м³. Количество поглощенного при этом тепла 17,26 кДж. Сколько молей газа участвует в этом процессе:

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4.

5. Теплоту сгорания органического соединения, располагая данными по теплотам образования различных веществ, можно рассчитать:

- а) необходимо из теплоты образования этого соединения вычесть сумму теплот образования продуктов сгорания органического соединения;
- б) необходимо из суммы теплот образования продуктов сгорания органического соединения вычесть теплоту образования этого соединения;
- в) необходимо из суммы теплот образования продуктов сгорания органического соединения вычесть теплоту разложения этого соединения.

6. Характер зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры определяется:

- а) совершаемой работой;
- б) изменением теплоемкости;
- в) агрегатным состоянием веществ.

7. В интервале температур 273-298К удельная теплоемкость графита больше удельной теплоемкости алмаза на 215 Дж/кг·град. Тепловой эффект реакции перехода графита в алмаз при повышении температуры от 273 до 298К изменится:

- а) уменьшится;
- б) увеличится;
- в) не изменится.

8. Соотношение энтальпии и внутренней энергии данной термодинамической системы описывается:

- а) $H = U + PV$;
- б) $U = H + A$;
- в) $U = H + \Delta V$.

9. Один моль одноатомного газа и один моль двухатомного газа изобарически нагреваются на 100 °С. Для какого из этих газов работа расширения будет больше:

- а) для двухатомного;

- б) для одноатомного;
- в) одинакова.

10. Величины внутренней энергии и энтальпии для химической реакции находятся в соотношении:

- а) $\Delta H = \Delta U + nRT$;
- б) $\Delta H = A + nRT$;
- в) $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$.

Тест №2: «Химическое равновесие»

1. Если реагирующую систему рассматривать как идеальную, то на константы равновесия K_p и K_c влияют следующие факторы:

- а) давление;
- б) температура;
- в) природа реагирующих веществ;
- г) объем.

2. Влияние температуры на константу равновесия K_p определяется:

- а) знаком и величиной энергии Гиббса;
- б) знаком и величиной теплового эффекта реакции;
- в) знаком и величиной теплового энергии Гельмгольца.

3. Соответствие между изменением K_p при ΔH^0 :

- а) $\Delta H^0 < 0$;
- б) $\Delta H^0 = 0$;
- в) $\Delta H^0 > 0$;
- г) K_p падает;
- д) K_p не зависит от температуры;
- е) K_p растет.

4. Равновесный выход водорода по уравнению реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$, при повышении общего давления в системе, если все вещества находятся в идеальном газовом состоянии изменится:

- а) уменьшится;
- б) увеличится;
- в) не изменится.

5. Мерой стандартного сродства химической реакции при постоянных P и T является:

- а) убыль энергии Гиббса;
- б) максимальная полезная работа;
- в) убыль энергии Гельмгольца.

6. Константа равновесия химической реакции K_c и K_p , протекающей в идеальном газообразном состоянии, зависит ли и как от концентрации реагирующих веществ:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

7. Константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре для реакции:

- а) гомогенная реакция, в которой образуются газообразные продукты;
- б) гетерогенная реакция, в которой образуется один газообразный продукт;
- в) гомогенная реакция, в которой образуется один газообразный продукт.

8. Равновесие в реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ при добавлении к равновесной системе инертного газа при постоянном общем давлении сместится:

- а) в прямую сторону;
- б) в обратную сторону;
- в) не сместится.

9. Величины K_p и K_c для реакции $\text{S}_2(\text{тв}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) = 2\text{SO}_2(\text{газ}) + 4\text{H}_2(\text{газ})$ находятся в соотношении:

- а) $K_p = K_c$;
- б) $K_p < K_c$;
- в) $K_p > K_c$.

10. Константа равновесия K_p химической реакции, протекающей в идеальном газообразном состоянии, зависит ли и как от количества молей веществ, участвующих в ней:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

Тест №3: «Фазовые равновесия. Растворы»

1. Насыщенным паром жидкости называется:

- а): пар, находящийся в равновесии с конденсатом;
- б): пар, находящийся в равновесии с паром;
- в): пар, находящийся в равновесии с жидкостью.

2. Число термодинамических степеней свободы S однокомпонентной системы, содержащей жидкую и твердую фазы в состоянии равновесия равно:

- а) 0;
- б) 1;
- в) 2;
- г) 3.

3. Тройная точка на диаграмме состояния однокомпонентной системы:

- а) это точка на диаграмме, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии;
- б) это точка на изотерме, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии;
- в) это точка на градуировочном графике, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии.

4. «Составляющей» системы называется:

- а) степень свободы;
- б) вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее;
- в) самое летучее вещество в системе.

5. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия:

- а) первый закон термодинамики;
- б) равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах;
- в) энергия Гиббса = 0.

6. Зависимость давления насыщенного пара над твердым телом от температуры:

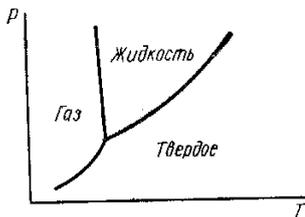
- а) увеличивается с ростом температуры;
- б) уменьшается с ростом температуры;
- в) не зависит от температуры.

7. Компонентом системы называется:

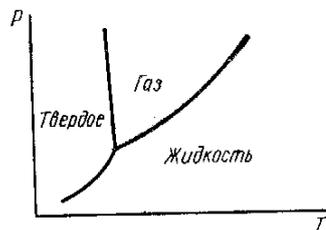
- а) твердая фаза;
- б) жидкая фаза;
- в) не зависящая составляющая системы.

8. Укажите диаграмму состояния воды (диаграмму равновесия фаз) в координатах $P = f(T)$:

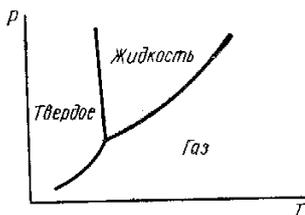
а)



б)



в)



9. Число термодинамических степеней свободы S однокомпонентной системы в тройной точке равно:

- а) 0;
- б) 1;
- в) 2;
- г) 3.

10. Какими точками начинается и кончается кривая зависимости «давления насыщенного пара жидкости от температуры»:

- а) тройная точка;
- б) исходная температура;
- в) эвтектика;
- г) критическая температура.

Тест №4: «Электрохимия»

1. Числом переноса иона называется:

- а) количество перенесенного электричества;
- б) отношение количества электричества, перенесенное ионами данного рода сквозь сечение электролита, к общему количеству электричества;
- в) сумма количества электричества, перенесенное ионами данного рода сквозь сечение электролита, с общим количеством электричества.

2. Зависимость между числами переноса катионов и анионов и скоростями их движения имеет вид:

а) $t_{+(-)} = U_{+(-)}/U_+ + U_-;$

б) $t_{+(-)} = U_+ + U_-;$

в) $t_{+(-)} = U_+ + U_-/U_{+(-)}.$

3. Пропорционально квадратному корню из молярной концентрации изменяются:

а) $a;$

б) $\alpha;$

в) $\lambda;$

г) $\lambda_\infty;$

д) $lg \gamma;$

е) $\kappa;$

ж) $\pi.$

4. Наибольшей подвижностью в водных растворах обладают ионы:

а) $\text{Na}^+;$

б) $\text{Cr}^{3+};$

в) $\text{H}^+;$

г) $\text{OH}^-.$

5. Формула, связывающая удельную электропроводность κ , константу ячейки φ и сопротивление раствора электролита R_x имеет вид:

а) $\kappa = \varphi \cdot R_x;$

б) $\kappa = \varphi + R_x;$

в) $\kappa = \varphi / R_x.$

6. Если сравнивать растворители, близкие по свойствам, то константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя:

а) уменьшается

б) увеличивается;

в) не изменяется.

7. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении раствора уксусной кислоты в 1,5 раза больше такой же электропроводности гидроксида аммония. Растворы 0,1 н. CH_3COOH и 0,05 н. NH_4OH имеют одинаковую эквивалентную электропровод-

ность. Соотношение степеней диссоциации этих электролитов в данных растворах (α_1 — степень диссоциации кислоты или α_2 — степень диссоциации основания):

- а) $\alpha_1 = \alpha_2$;
- б) $\alpha_1 < \alpha_2$;
- в) $\alpha_1 > \alpha_2$.

8. Правило ионной силы (предельный закон Дебая — Гюккеля) формулируется:

- а) в концентрированных растворах средний ионный коэффициент активности не зависит от природы электролита и определяется величиной ионной силы;
- б) в разбавленных растворах средний ионный коэффициент активности не зависит от природы электролита и определяется величиной ионной силы;
- в) в сильно разбавленных растворах средний ионный коэффициент активности не зависит от природы электролита и определяется величиной ионной силы.

9. Свойством растворителя, определяющим его способность ионизировать растворенное вещество (кроме его способности к химическому взаимодействию с этим веществом) является:

- а) ионная сила;
- б) вязкость;
- в) диэлектрическая проницаемость.

10. Степень диссоциации слабого электролита в водном растворе с ростом температуры:

- а) изменяется по параболе
- б) проходит через максимум;
- в) не изменяется.

Тест №5: «Элементы статистической термодинамики»

1. Внутреннюю энергию идеального газа ($U—U_0$) с суммой состояний Z связывает формула:

- а) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_P$;
- б) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_T$;
- в) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_V$.

2. При нагревании теплоемкость растет быстрее, т. е. достигает классического предела равного величине R , при более низкой температуре для:

- а) Cl_2 ;
- б) O_2 ;
- в) F_2 .

3. Теплоемкость газа в идеальном состоянии при постоянном объеме C_V с суммой состояний Z связывает формула:

- а) $C_V = 2RT (\delta \ln Z / \delta T)_V + RT^2 (\delta^2 \ln Z / \delta T^2)_V$;
- б) $C_V = 2RT (\delta \ln Z / \delta T)_P + RT^2 (\delta^2 \ln Z / \delta T^2)_P$;
- в) $C_V = 2RT (\delta \ln Z / \delta T)_T + RT^2 (\delta^2 \ln Z / \delta T^2)_T$.

4. Для вычисления колебательной составляющей энергии Гельмгольца ($F—F_0$) двухатомного газа при данной температуре и давлении статистическим методом необходимо знать:

- а) характеристическую температуру;
- б) частоту внутримолекулярных колебаний;
- в) область поглощения.

5. Теплоемкости при постоянном давлении D_2 , HD, H_2 и HCl при 1000 К соответственно равны 31,66; 30,71; 30,59 и 31,24 Дж/моль·град. Последовательность возрастания характеристической температуры θ :

- а) HD;
- б) D_2 ;
- в) H_2 .
- г) HCl;

6. Энтальпию идеального газа ($H-H_0$) с суммой состояний Z связывает формула:

- а) $H - H^0 = RT [1 + T (\delta \ln Z / \delta T)_P]$;
- б) $H - H^0 = RT [1 + T (\delta \ln Z / \delta T)_V]$;
- в) $H - H^0 = RT [1 + T (\delta \ln Z / \delta T)_T]$.

7. Вращательную составляющую суммы состояний с параметрами состояния и молекулярными константами двухатомных молекул связывает формула:

- а) $Z_{вр} = \pi^2 I T / h^2 \sigma$;
- б) $U - U^0 = RT^2 (\delta \ln Z / \delta T)_P$;
- в) $Z_{вр} = 8 \pi^2 I k T / h^2 \sigma$.

8. Волновые числа внутримолекулярных колебаний сероводорода равны 2722, 2739 и 1214 cm^{-1} . Последовательность волновых чисел в порядке убывания вклада:

- а) 2739 cm^{-1} .
- б) 1214 cm^{-1} ;
- в) 2722 cm^{-1} ;

9. Главный недостаток классической теории теплоемкости в том, что:

- а) не дает объяснения экспериментальной зависимости теплоемкости от давления;
- б) не дает объяснения экспериментальной зависимости теплоемкости от объема;
- в) не дает объяснения экспериментальной зависимости теплоемкости от температуры.

10. Сумма состояний от температуры:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

11. Энергию Гиббса ($G-G_0$) с суммой состояний связывает формула:

- а) $G - G^0 = - RT(1 - \ln Z)$;
- б) $G - G^0 = RT \ln Z$;
- в) $G - G^0 = RT(1 - \ln Z)$.

Тест №6: «Химическая кинетика. Катализ»

1. Уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

- а) $d \ln k / dT = E / RT^2$;
- б) $d \ln k / dT = \Delta H / RT^2$;
- в) $d \lg k / dT = - E / RT^2$;
- г) $d \ln k / d\tau = E / RT^2$.

2. Изменение концентрации продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок, имеет зависимость:

- а) уменьшается по параболе;
- б) увеличивается по параболе;
- в) уменьшается по линейной зависимости;
- г) увеличивается по линейной зависимости.

3. Время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$ зависит:

- а) от суммы констант скоростей последовательных стадий реакции;
- б) от разности констант скоростей последовательных стадий реакции;
- в) от отношения констант скоростей последовательных стадий реакции и от их разности;
- г) от отношения констант скоростей последовательных стадий реакции и от их суммы.

4. График зависимости логарифма константы скорости реакции от T^{-1} имеет вид:

- а) гиперболы;
- б) параболы;
- в) прямой.

5. Константы скоростей двух реакций второго порядка, если исходные концентрации обоих реагирующих веществ одинаковы имеют соотношение. Значения исходных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций: 1-я реакция—1,5 моль/л; 200 мин; 2-я реакция —2,0 моль/л; 300 мин:

- а) $k_2 = 2k_1$;
- б) $k_1 = 4k_2$;
- в) $k_2 = 4k_1$;
- г) $k_1 = 2k_2$.

6. Максимальное количество промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$ определяется:

- а) отношением констант скоростей и начальной концентрацией исходного вещества;
- б) отношением концентраций веществ;
- в) отношением констант скоростей и равновесной концентрацией исходного вещества;
- г) отношением периодов полураспада и начальной концентрацией исходного вещества.

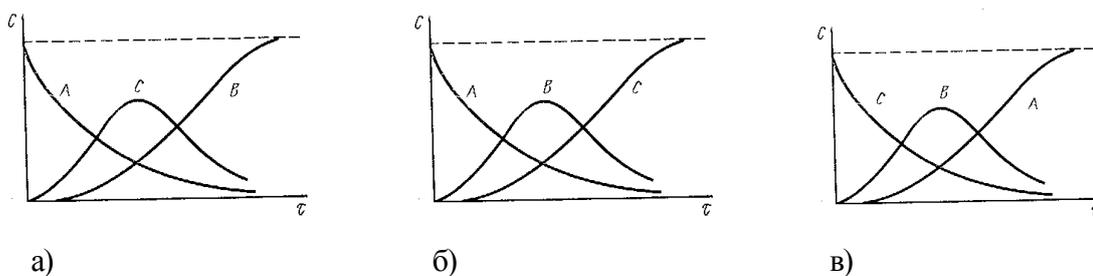
7. Период полупревращения для реакции 2-го порядка зависит от исходных концентраций реагирующих веществ:

- а) обратно пропорционален исходной концентрации;
- б) прямо пропорционален равновесной концентрации;
- в) прямо пропорционален исходной концентрации.

8. Экспериментальной энергией активации сложной реакции называется:

- а) параметр E в уравнении Аррениуса;
- б) параметр E в уравнении Вант-Гоффа;
- в) параметр E в уравнении теории абсолютных скоростей;
- г) параметр E в уравнении Эйринга.

9. Реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$ первого порядка. Изменение концентрации веществ А, В и С с течением времени, если $k_1 > k_2$ отражает зависимость:



10. В применении метода стационарных концентраций имеются ограничения:

- а) не применяется для конечного периода реакции;
- б) не применяется для начального периода реакции;
- в) не применяется для момента равновесия;
- г) не применяется в каталитических реакциях.

Примерный перечень тем лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия»

Раздел I. Термодинамика и термохимия

1. Определение теплоты растворения соли
2. Определение теплоты нейтрализации.
3. Определение теплоты реакции окисления.
4. Определение теплот сгорания органических веществ

Раздел II. Термодинамические и равновесные характеристики реакций в растворах

1. Изучение термодинамических и равновесных характеристик реакций в растворах.
2. Изучение констант ионизации индикатора фотометрическим методом.
3. Изучение констант равновесия химической реакции в растворах фотометрическим методом.
4. Изучение соотношения компонентов комплексного соединения в растворах фотометрическим методом.

Раздел III. Физико-химические свойства растворов

1. Влияние ионной силы на константы ионизации индикаторов.
2. Влияние ионной силы на термодинамические характеристики образования комплексного соединения в растворах.

Раздел IV. Электрохимия

1. Конструирование химических источников тока.
2. Изучение эквивалентной электропроводности и констант ионизации слабых электролитов.
3. Потенциометрия и ионометрия.
4. Изучение растворимости труднорастворимых соединений.

Раздел V. Химическая кинетика

1. Изучение скорости реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода
2. Фотометрическое изучение кинетики реакции образования окрашенного комплексного соединения.
3. Изучение скорости реакции разложения мурексида в кислой среде.
4. Изучение скорости инверсии тростникового сахара.

Раздел VI. Катализ

1. Изучение кинетики каталитического разложения

пероксида водорода

2. Каталитическое влияние ионов меди и железа на скорость окисления иодоводородной кислоты персульфатом аммония

3. Каталитическая дегидратация этилового спирта.

6. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

В соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки реализация компетентностного подхода предусматривает использование в учебном процессе активных и интерактивных форм проведения занятий. (компьютерных симуляций и пр.) в сочетании с внеаудиторной работой с целью формирования и развития требуемых компетенций обучающихся. Возможно применение электронного обучения и дистанционных образовательных технологий.

6.1. Образовательные технологии

Таблица 5 – Образовательные технологии, используемые при реализации учебных занятий

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Форма учебного занятия		
	Лекция	Практическое занятие, семинар	Лабораторная работа
Раздел I. Основы химической термодинамики			
Тема 1 Применение первого и второго закона термодинамики к химическим процессам. Термохимия.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	Интерактивная лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Раздел II. Химическое равновесие			
Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы			
Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено

Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Раздел IV. Электрохимия			
Тема 4.1. Растворы электролитов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Раздел V. Элементы статистической термодинамики			
Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Раздел VI. Химическая кинетика			
Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Раздел VII. Катализ			
Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено
Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Не предусмотрено	Не предусмотрено

Учебные занятия по дисциплине могут также проводиться с применением информационно-телекоммуникационных сетей при опосредованном (на расстоянии) интерактивном взаимодействии обучающихся и преподавателя в режимах on-line и/или off-line в формах: видео-лекций, видеоконференции, собеседования в режиме чат, форума, чата в различных мессенджерах, выполнения виртуальных практических работ и др.

6.2. Информационные технологии

При реализации различных видов учебной и внеучебной работы используются:

- возможности Интернета в учебном процессе (рассылка заданий, предоставление выполненных работ, ответы на вопросы, ознакомление учащихся с оценками и т.д.);
- использование электронных учебников и различных сайтов (например, электронные библиотеки, журналы и т.д.) как источников информации;
- использование возможностей электронной почты преподавателя;
- использование средств представления учебной информации (электронных учебных пособий и практикумов, применение новых технологий для проведения очных (традиционных) лекций и семинаров с использованием презентаций и т.д.);
- использование виртуальной обучающей среды (или системы управления обучением LMS Moodle «Электронное образование») или иных информационных систем, сервисов и мессенджеров

6.3. Программное обеспечение, современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

6.3.1. Программное обеспечение

Наименование программного обеспечения	Назначение
Adobe Reader	Программа для просмотра электронных документов
Платформа дистанционного обучения LMS Moodle	Виртуальная обучающая среда
Mozilla FireFox	Браузер
Microsoft Office 2013, Microsoft Office Project 2013, Microsoft Office Visio 2013	Пакет офисных программ
7-zip	Архиватор
Microsoft Windows 7 Professional	Операционная система
Kaspersky Endpoint Security	Средство антивирусной защиты
Google Chrome	Браузер
OpenOffice	Пакет офисных программ
Opera	Браузер
Paint .NET	Растровый графический редактор
VLC Player	Медиапроигрыватель
WinDjView	Программа для просмотра файлов в формате DJV и DjVu

6.3.2. Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

1. Электронный каталог Научной библиотеки АГУ на базе MARK SQL НПО «Информ-систем».

<https://library.asu.edu.ru>

2. Электронная библиотека «Астраханский государственный университет» собственной генерации на электронной платформе ЭБС «Электронный читальный зал - БиблиоТех».

<https://biblio.asu.edu.ru>

*Учетная запись образовательного портала АГУ
(Регистрация в 905 аудитории. Пристрой)*

3. Электронная библиотечная система (ЭБС) ООО «Политехресурс» «Консультант студента». Многопрофильный образовательный ресурс "Консультант студента" является электронной библиотечной системой, предоставляющей доступ через сеть Интернет к учебной литературе и дополнительным материалам, приобретенным на основании прямых договоров с правообладателями. Каталог в настоящее время содержит около 15000 наименований.

www.studentlibrary.ru

Регистрация с компьютеров АГУ

7. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

7.1. Паспорт фонда оценочных средств по дисциплине «Физическая химия»

При проведении текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине «Физическая химия» проверяется сформированность у обучающихся компетенций, указанных в разделе 3 настоящей программы. Этапность формирования данных компетенций в процессе освоения образовательной программы определяется последовательным освоением дисциплин и прохождением практик, а в процессе освоения дисциплины - последовательным достижением результатов освоения содержательно связанных между собой разделов и тем.

Таблица 6 - Соответствие разделов, тем дисциплины, результатов обучения по дисциплине и оценочных средств

№ п/п	Контролируемые разделы дисциплины	Код контролируемой компетенции	Наименование оценочного средства
1	Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.1
2	Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач
3	Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач Тест №1
4	Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.2

	равновесия. Смещение химического равновесия.		
5	Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач
6	Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач Тест №2
7	Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач
8	Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.3
9	Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и не смешивающиеся жидкости.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач
10	Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, Тест №3
11	Тема 4.1. Растворы электролитов.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.4
12	Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач
13	Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, Тест №4
14	Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.5
15	Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, Тест №5
16	Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.6
17	Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач

18	Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач
19	Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, Тест №6
20	Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, вопросы по Л.Р.7
21	Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	ОПК-8	Вопросы к семинару, перечень аналитических задач, итоговая К.Р.

7.2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций, описание шкал оценивания

Таблица 7 - показатели оценивания результатов обучения в виде знаний

5 «отлично»	Демонстрирует глубокие знания теоретического материала, умение обоснованно излагать свои мысли по обсуждаемым вопросам, способность полно, правильно и аргументированно отвечать на вопросы, приводить примеры.
4 «хорошо»	Демонстрирует знание теоретического материала, его последовательное изложение, способность приводить примеры, допускает единичные ошибки, исправляемые после замечания преподавателя.
3 «удовлетворительно»	Демонстрирует неполное, фрагментарное знание теоретического материала, требующие наводящих вопросов преподавателя, допускает существование ошибки в его изложении, затрудняется в приведении примеров и формулировке выводов.
2 «неудовлетворительно»	Демонстрирует существенные пробелы в знании теоретического материала, не способен его изложить и ответить на наводящие вопросы преподавателя, не может привести примеры.

Таблица 8 - Показатели оценивания результатов обучения в виде умений и владений

5 «отлично»	Демонстрирует способность применять знание теоретического материала при выполнении заданий, последовательно и правильно выполняет задания, умеет обоснованно излагать свои мысли и делать необходимые выводы.
4 «хорошо»	Демонстрирует способность применять знание теоретического материала при выполнении заданий, последовательно и правильно выполняет задания, умеет обоснованно излагать свои мысли и делать необходимые выводы, допускает единичные ошибки, исправляемые после замечания преподавателя.
3 «удовлетворительно»	Демонстрирует отдельные, несистематизированные навыки, испытывает затруднения и допускает ошибки при выполнении заданий, выполняет задание при подсказке преподавателя, затрудняется в формулировке выводов.
2 «неудовлетворительно»	Не способен правильно выполнить задание.

Критерии оценки тестовых заданий:

1. оценка «отлично» выставляется студенту, если дано не менее 90% правильных ответов (интервал от 90 до 100%);
2. оценка «хорошо» если дано не менее 70% правильных ответов (интервал от 70 до 89%);
3. оценка «удовлетворительно» если дано не менее 50% правильных ответов (интервал от 50 до 69%);
4. оценка «неудовлетворительно», если дано менее 50% правильных ответов.

Критерии оценки для лабораторных работ

1. оценка «отлично» (90-100 баллов) выставляется студенту, если полностью выполнены общие требования к выполнению, оформлению и отчету по лабораторным работам, а именно:

- отчет по работе представлен не позднее двух недель после выполнения и/или вовремя прикреплен на проверку в электронно-образовательном ресурсе **moodle.asu.edu.ru (по указанию преподавателя!)**;
- аккуратно (читаемо) оформлена работа (цель, оборудование, реактивы, ход работы, таблицы с результатами, графики, расчеты, уравнения реакций или схемы, статистическая обработка данных, выводы)
- обязательно продемонстрировать в работе используемый математический аппарат по теме выполняемой работы (обозначения, формулы, уравнения реакций, схемы и т.п.).
- на миллиметровой бумаге изображены графически зависимости, полученные в ходе выполнения эксперимента (все выполняется только простым карандашом!). График для каждой системы оформляется на отдельном листе, масштаба А4 (или ½ листа масштаба А4, более мелкие рисунки не допускаются!) с подробной подрисуночной подписью (Рис.1). Если для системы приводятся данные при нескольких температурах, они наносятся все на один график. В подрисуночной подписи указываются условия получения данных (длина волны, размер кювет, какой температуре соответствуют нанесенные линии, концентрация анализируемых растворов и т.п.). Компьютерный вариант представления графиков не допускается! При работе с графиком для определения каких-либо величин, допускается построение на графике дополнительных линий, однако расчеты, связанные с этими графиками, следует помещать в тексте работы, а не на координатной плоскости графика или рисунка. В подписи под рисунком должен стоять номер рисунка, название графика и расшифровка по номерам линий на графике. Желательно, чтобы на одном листе располагался один рисунок;
- ошибки и недочеты в расчетах отсутствуют, приведены размерности всех величин в системе единиц СИ;
- студентом правильно проведен анализ и оценка полученных результатов, представлена статистическая обработка полученных результатов, дано аргументированное обоснование найденному проценту ошибки в работе;
- студент правильно и аргументировано ответил письменно на все вопросы после лабораторной работы, а также безошибочно выполнен комплект задач по теме лабораторной работы (при наличии).

2. оценка «хорошо» (70-89 баллов) выставляется студенту, если полностью выполнены общие требования к выполнению, оформлению и отчету по лабораторным работам, см. пункт 1. Но в работе имеются не существенные замечания:

- не полное оформление, представлен не полностью математический аппарат, пропущены размерности величин;
- есть не критические замечания к оформлению и трактовке графиков;
- студент правильно и аргументировано ответил письменно на более 80-% всех вопросов после лабораторной работы, а также не менее 80-% правильно решенных задач по теме лабораторной работы (при наличии).

3. оценка «удовлетворительно» (60-69 баллов) выставляется студенту, если не полностью выполнены общие требования к выполнению, оформлению и отчету по лабораторным работам, см. пункт 1, а именно:

- отчет по работе представлен не вовремя (позднее двух недель после выполнения) и/или не вовремя прикреплен на проверку в электронно-образовательном ресурсе **moodle.asu.edu.ru (по указанию преподавателя!)**;

- небрежное оформление, в работе частично представлен математический аппарат, пропущены размерности величин;
 - есть критические замечания к оформлению и трактовке графиков;
 - студентом или не дан, либо ошибочно проведен анализ и оценка полученных результатов, не проведена статистическая обработка полученных данных, нет разъяснений по рассчитанному проценту ошибки по полученным экспериментальным данным.
 - Студент правильно и аргументировано ответил письменно на более 70-% всех вопросов после лабораторной работы, а также не менее 70-% правильно решенных задач по теме лабораторной работы (при наличии).
- 4. оценка «неудовлетворительно» (50-59 баллов) выставляется студенту если:**
- отчет по работе представлен не вовремя (позднее двух недель после выполнения) и/ или не вовремя или вообще не прикреплен на проверку в электронно-образовательном ресурсе moodle.asu.edu.ru (по указанию преподавателя!) без уважительной причины;
 - небрежное оформление, в работе не представлен математический аппарат, пропущены размерности величин;
 - имеются грубые ошибки в оформлении и трактовке графиков, в расчетах и (или) уравнениях реакций;
 - студентом не представлен анализ и оценка полученных результатов, не проведена статистическая обработка полученных данных, нет разъяснений по рассчитанному проценту ошибки по полученным экспериментальным данным.
 - студент не ответил правильно письменно на менее 50-% всех вопросов после лабораторной работы, а также не выполнил правильно хотя бы 1 задачу из комплекса задач после лабораторной работы (при наличии).

7.3. Контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов обучения по дисциплине

Раздел I. Основы химической термодинамики

Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам.

Теплоемкость. Термохимия

1. Вопросы к устному опросу

1. Предмет химической термодинамики. Основные определения: система (гомогенная и гетерогенная, изолированная, открытая и закрытая, состояние системы); термодинамический процесс (изотермический, изобарный, изохорный, адиабатический, круговой процесс, обратимый и необратимый).
2. Термодинамические функции: внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа. Первое начало термодинамики. Согласно первому закону термодинамики теплота есть функция процесса. Закон Гесса утверждает, что тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса. Дайте объяснение этому противоречию.
3. Функции состояния системы. Доказательство.
4. Работа расширения идеального газа в разных процессах. Вывод формул. За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянных давлении и температуре?
5. Неидеальные газы. При каких условиях используются уравнения Ван-дер-Ваальса, Дитеричи, Бертло? Коэффициент сжимаемости газов, способы его определения. Как рассчитать работу изотермического расширения 1 кмоль реального газа?
6. Теплоемкость. Классификация теплоемкостей. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Каково соотношение между C_p и C_v для идеального газа?

7. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Закон Гесса и следствия из закона.
8. Зависимость тепловых эффектов от температуры чем определяется характер этой зависимости? Закон Кирхгофа. Графическое вычисление теплового эффекта. В каких случаях для химической реакции можно пренебречь разницей между ΔH и ΔU , в каком соотношении находятся эти величины?
9. Термохимия. Теплота образования (в разных агрегатных состояниях, ионов в растворах), нейтрализации, растворения (интегральная, твердого соединения), разведения, сгорания. Приближенные методы расчета (по энергиям связей для органических соединений, метод сравнительного расчета для подобных химических соединений).

2. Лабораторная работа №1 «Определение тепловых эффектов процессов. Определение энтальпий нейтрализации»

Цель работы. Определить константу калориметра. Определить энтальпию нейтрализации.

Аппаратура и реактивы. Калориметрическая установка, мерный цилиндр, термометр с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$ или $0,05^\circ\text{C}$, секундомер, весы. Раствор щелочи с концентрацией $0,2 \text{ н.}$, соляная кислота (HCl) 5 н. , хлорид аммония

Основные теоретические положения

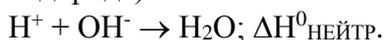
1 Тепловой эффект химической реакции. Каждое физико-химическое превращение вещества сопровождается превращением энергии. Для сопоставления изменения энергии при различных реакциях в термодинамике используются понятие теплового эффекта, т.е. количества теплоты, которое выделяется или поглощается в химическом процессе при условии равенства начальной и конечной температуры. Тепловой эффект обычно относят к молю реагирующего вещества и выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж). Тепловые эффекты отличаются друг от друга, если процессы происходят в закрытом сосуде (при постоянном объеме $V=\text{const}$) или в открытом сосуде (при постоянном давлении $P=\text{const}$).

Тепловой эффект при постоянном объеме равен убыли внутренней энергии:

$$Q_{VT} = -\Delta U_T, \text{ а при постоянном давлении – убыли энтальпии } Q_{PT} = -\Delta H_T$$

В изобарных и изохорных условиях тепловой эффект химической реакции приобретает свойства функции состояния в этих условиях тепловой эффект не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является работа против внешнего давления (закон Гесса). С помощью закона Гесса и следствий из него производят различные термохимические расчеты.

2 Энтальпия нейтрализации. Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы, поэтому реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сводится к соединению 1 моль ионов водорода (точнее гидратированных ионов водорода) с 1 моль ионов гидроксила:



Следовательно, независимо от природы кислоты и основания нейтрализация сводится к образованию 1 моль воды. Изменение энтальпии в этой реакции называют энтальпией нейтрализации.

Энтальпия нейтрализации слабых кислот сильными основаниями или сильных кислот слабыми основаниями заметно отличается, что вызвано малой степенью диссоциации слабых электролитов.

Энтальпию нейтрализации при $T=298\text{K}$ $\Delta H^0_{\text{нейтр.}, 298}$ можно вычислить, используя следствие из закона Гесса и справочные данные по термодинамическим свойствам веществ (см. Приложение, табл. 1 «Термодинамические свойства воды и образующих ее ионов»).

$$\Delta H^0_{\text{НЕЙТР}, 298} = \Delta H^0_{\text{f}, 298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H^0_{\text{f}, 298}(\text{H}^+) - \Delta H^0_{\text{f}, 298}(\text{OH}^-). \quad (1)$$

Требования техники безопасности

При выполнении данной лабораторной работы необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории.

Необходимо аккуратно работать с ртутным термометром.

Следует соблюдать осторожность при работе с 5н. раствором хлороводородной кислоты. Концентрация этого раствора соответствует разбавлению концентрированной хлороводородной кислоты 1:1. Это едкое вещество.

Выполнение работы

Этап 1. Определение константы калориметра

Устройство калориметра

Определение тепловых эффектов производят в специальных приборах, называемых калориметрами. В зависимости от характера процесса и реагирующих веществ применяют калориметры различных конструкций. Простейший калориметр представляет собой изо-термическую оболочку (например, сосуд Дьюара). В крышке сосуда сделаны отверстия для термометра, мешалки и для внесения навески исследуемого вещества. Содержимое сосуда перемешивается мешалкой. Отверстие для внесения навески закрывается пробкой. Температуру измеряют с помощью термометра с ценой деления 0,1°С или 0,05°С.

Для определения тепловых эффектов реакций, протекающих в водных растворах, можно использовать калориметрическую установку, изображенную на рис. 1.

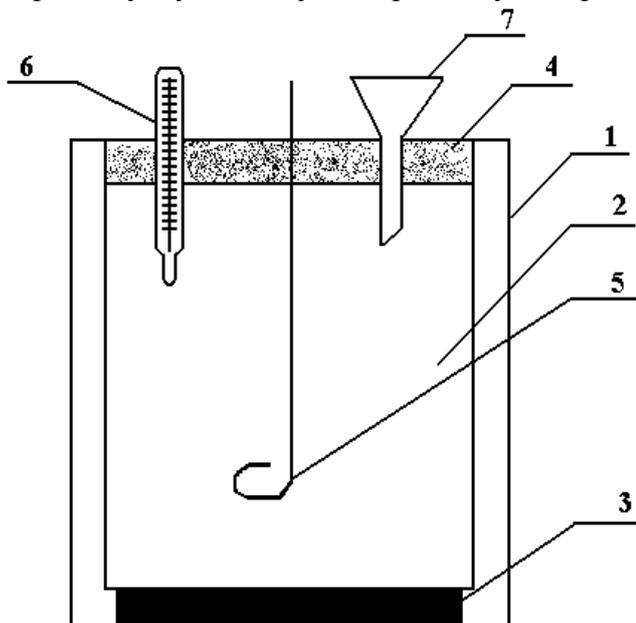


Рис. 1 Схема калориметрической установки: 1 – наружный стакан; 2 – реакционный стакан; 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – термометр; 7 – воронка.

Калориметрический опыт

Калориметрический опыт делится на три периода:

1. предварительный период, продолжающийся 5 мин.
2. главный период – время протекания изучаемого процесса (реакция нейтрализации и т. п.).
3. заключительный период, 5 мин.

Перед проведением калориметрических измерений необходимо установить значение константы калориметра. Постоянная калориметра «К» по физическому смыслу представляет собой теплоемкость калориметра вместе с помещенными в него раствором, мешалкой и частью термометра. Теплоемкость калориметра – это количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1°С. Эта постоянная зависит от теплоемкости всех составных частей калориметра. Для нагревания калориметра на Δt_1 потребуется тепла:

$$q_{\text{кал}} = K \cdot \Delta t_1 \quad (2)$$

Величина «К» постоянна для данного калориметра и данного количества определенной жидкости, например для 200 г воды.

Константу калориметра можно определить по известной теплоте растворения какой-либо соли.

Ход работы

Для определения «К» собирают калориметр. Во внутренний стакан наливают мерным цилиндром 200 см³ (200 г) дистиллированной воды. Закрывают стакан крышкой и погружают термометр в воду так, чтобы ртутный шарик находился в средней части жидкости. Проводят предварительный период опыта. Начинают перемешивать воду мешалкой и записывают показания термометра через каждые 30 сек. Запись ведут в течение 5 мин. Для отсчета времени удобнее пользоваться секундомером. Результаты опыта записывают в таблицу 1.

Таблица 1. Изменение температуры в ходе определения константы калориметра

Время от начала опыта, мин.								
Температура, °С								

Затем проводят главный период. Для этого, не останавливая секундомера, открывают отверстие для внесения навески, быстро высыпают точно взвешенную заранее соль – хлорид аммония (5-6 г), отверстие закрывают. При этом ведут постоянное перемешивание раствора. Главным периодом считают промежуток времени, в течение которого наблюдается резкое изменение температуры.

Заключительный период продолжается 5 мин. после главного периода, причем температуру записывают также через каждые 30 сек.

Результаты наблюдений записываются в таблицу, а затем на основании полученных данных на миллиметровой бумаге строится график $t = f(\tau)$ для определения действительного изменения температуры при растворении соли (рис.2). Затем определяют Δt_1 .

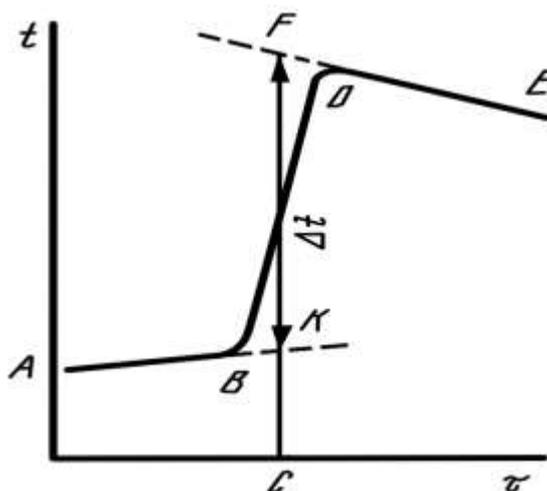


Рис. 2 График для определения действительного изменения температуры в ходе опыта

При графическом определении Δt_1 на миллиметровой бумаге на оси абсцисс откладывают время в масштабе: 1 мин соответствует 1 см; на оси ординат – температуру, выбор масштаба которой зависит от величины Δt_1 .

Если $\Delta t_1 < 1^\circ\text{C}$, то 1°C соответствует 1 см; если $\Delta t_1 > 1^\circ\text{C}$, то 1°C соответствует 0,5 см. После того, как на график нанесены все экспериментальные точки, получается кривая ABDE. Участок AB соответствует начальному периоду, BD – главному периоду, DE – заключительному.

Чтобы определить изменение температуры, не искаженное тепловым обменом, происходящим в течение главного периода, линии AB и DE экстраполируют. Время главного периода делят пополам (точка C). Из точки C восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими продолженными прямыми. Отрезок между точками K и F, выраженный в градусах, покажет истинное изменение температуры Δt_1 , вызываемое процессом, с учетом поправки на теплообмен.

Растворение соли (хлорида аммония) протекает с поглощением теплоты. В соответствии с тепловым балансом количество теплоты, расходуемой на растворение хлорида аммония, равно количеству теплоты, отнимаемой от калориметра:

$$q_{\text{КАЛ}} = K \cdot \Delta t_1 = q_{\text{РАСТВ}}$$

Затем вычисляют K:

$$K = q_{\text{РАСТВ}} / \Delta t_1$$

$q_{\text{РАСТВ}} = Q_{\text{РАСТВ.СОЛИ}} \cdot \nu_{\text{СОЛИ}}$ или

$$K = (Q_{\text{РАСТВ.СОЛИ}} \cdot m_{\text{СОЛИ}}) / (\Delta t_1 \cdot M_{\text{СОЛИ}}), \quad (3)$$

где $Q_{\text{РАСТВ.СОЛИ}}$ – тепловой эффект растворения 1 моль соли, с образованием раствора моляльной концентрации C_m , кДж/моль.

$m_{\text{СОЛИ}}$ – навеска соли, г.

$M_{\text{СОЛИ}}$ – молярная масса соли, г / моль.

$Q_{\text{РАСТВ.СОЛИ}}$ ($\Delta H_{\text{РАСТВ.СОЛИ}}$) определяют по справочным данным (Приложение, табл. 2 «Интегральная теплота растворения солей в воде при 25°C »). $Q_{\text{РАСТВ.СОЛИ}}$ зависит от моляльной концентрации C_m раствора соли. Чтобы найти в таблице нужное значение $\Delta H_{\text{РАСТВ.СОЛИ}}$, необходимо рассчитать моляльность получаемого раствора. C_m показывает, сколько моль растворенного вещества $\nu_{\text{р.в.}}$ приходится на 1 кг растворителя $m_{\text{р-ля}}$:

$$C_m = \frac{\nu_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ля, кг}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{р-ля, кг}}} = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} \cdot m(\text{H}_2\text{O}), \text{кг}}$$

Этап 2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

В чистый внутренний стакан калориметра наливают 200 см^3 0.2 н. раствора щелочи. Закрывают калориметр крышкой и проводят предварительный период, как описано выше. По окончании предварительного периода на 6-ой минуте в калориметр осторожно выливают кислоту (10 см^3 5 н. HCl), проводят главный период, а затем заключительный, как описано выше. Результаты опыта заносят в таблицу 2, аналогичную таблице 1, а затем наносят на рис. 3, аналогичные рис.2 для нахождения Δt_2 . Исходя из полученных значений Δt_2 и постоянной калориметра, определяют тепловой эффект реакции нейтрализации в расчете на 1 моль-эквивалент вещества. Расчет ведется по количеству щелочи, т.к. кислота берется в избытке.

Тепловой эффект, связанный с изменением температуры вследствие процесса, протекающего в калориметре, рассчитывается по уравнению (4):

$$q_{\text{НЕЙТР}} = K \cdot \Delta t_2. \quad (4)$$

Далее количество теплоты, выделяющейся в процессе нейтрализации, пересчитывают на 1 моль щелочи.

$$\begin{aligned} Q_{\text{НЕЙТР}} &= q_{\text{НЕЙТР}} / \nu_{\text{ЩЕЛ}}; \\ \nu_{\text{ЩЕЛ}} &= C_{\text{ЩЕЛ}} \cdot V_{\text{ЩЕЛ}}; \\ -\Delta H_{\text{НЕЙТР}, 298}^0 &= Q_{\text{НЕЙТР}}. \end{aligned}$$

Этап 3. Обработка экспериментальных данных. Определение абсолютной и относительной погрешности опыта

Абсолютную и относительную погрешности определения $Q_{\text{НЕЙТР}}$ вычисляют по формулам (5) и (6).

$$\Delta = |\Delta H_{\text{НЕЙТР}, 298}^0 \text{ ЭКСП} - \Delta H_{\text{НЕЙТР}, 298}^0 \text{ ТАБЛ}|; \quad (5)$$

$$\delta = (\Delta \cdot 100 \%) / \Delta H_{\text{НЕЙТР}, 298}^0 \text{ ТАБЛ}, \quad (6)$$

где Δ – абсолютная погрешность определения $\Delta H_{\text{НЕЙТР}}$, кДж / моль;

δ – относительная погрешность определения, %.

4. Требования к содержанию отчета

Отчет должен содержать:

1. цель работы;
2. уравнение реакции нейтрализации;
3. расчет энтальпии нейтрализации по термодинамическим данным;
4. схему калориметра (рис.1);
5. ход работы;
6. таблицу 1 и таблицу 2, в которых фиксируется изменение температуры при определении константы калориметра и при определении энтальпии нейтрализации.
7. рис.2 и рис.3, на которых изображены зависимости $t = f(\tau)$ и определены Δt_1 и Δt_2 соответственно.
8. расчеты, приведенные полностью:
 - константы калориметра,
 - теплоты (энтальпии нейтрализации) на 1 моль щелочи,
 - абсолютной и относительной погрешности определения энтальпии нейтрализации,
9. выводы: в выводах указывают определенное экспериментально значение $\Delta H_{\text{НЕЙТР}, 298}^0 \text{ ЭКСП}$ с погрешностью.

ПРИЛОЖЕНИЕ К Л.Р.№1

Таблица 1. Термодинамические свойства воды и образующих ее ионов при 25°C [3]

Вещество, ион	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
H ₂ O _(ж)	-285,83	69,95	-237,23
H ⁺	0	0	0
ОН ⁻	-230,02	-10,71	-157,35

Таблица 2. Интегральная теплота растворения солей в воде при 25°C [3]

С _м , моли соли на 1 кг H ₂ O	ΔH_m , кДж·моль ⁻¹			
	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	KCl	K ₂ SO ₄
0,1	15,10	25,75	17,55	24,78
0,2	15,19	25,56	17,57	24,58
0,3	15,23	25,38	17,55	24,27
0,4	15,27	25,21	17,50	23,95
0,5	15,27	25,06	17,43	23,58
1,0	15,31	24,31	17,28	–

3. Комплект задач по теме «Первый закон термодинамики. Теплоемкость. Закон Кирхгоффа»

1. Средняя теплоемкость паров бензола в пределах температур 85-115° С (при нормальном атмосферном давлении) равна 1,257 кДж/кг·град. Вычислить средние молярные теплоемкости при постоянном давлении и объеме, и их соотношение (C_p/C_v).

2. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости для воздуха выражается уравнением $C_p = 27,2 + 0,0042T$. Необходимо рассчитать:

а) истинную молярную и удельную теплоемкости воздуха при постоянных объеме и давлении при 400°С, если соотношение C_p/C_v для воздуха равно 1,4;

б) среднюю теплоемкость в интервале температур 200-500°С. Молекулярная масса воздуха 28,96.

3. Молярная теплоемкость азота при нормальных условиях равна 20,95 кДж/кмоль·град. Определить удельную и объемную теплоемкости азота при тех же условиях.

4. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости гематита (Fe_2O_3) выражается уравнением

$$C_p = 103,58 + 67,21 \cdot 10^{-3} T - 17,74 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Определить количество теплоты (кДж), необходимое для нагревания 1 кг гематита от 16 до 1538° С.

5. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости кристоболита $\beta(SiO_2)$ от температуры выражается уравнением

$$C_p = 71,61 + 1,9 \cdot 10^{-3} T - 37,59 \cdot 10^5 T^{-2}.$$
 Определить количество теплоты (кДж), необходимое для нагревания 1 кг кристоболита от 16 до 1538° С.

6. Зависимость молярной теплоемкости паров ацетона от температуры выражается уравнением

$$C_p = 31,59 + 154,94 \cdot 10^{-3} T - 30,38 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Рассчитать расход теплоты (Дж) при нагревании 116,2 г ацетона от 298 до 500 К.

7. Рассчитать количество поглощенной теплоты (кДж) при нагревании 1 кг этилового спирта от 127 до 327°С (при постоянном давлении), если температурную зависимость истинной молярной теплоемкости (кДж/кмоль·К) выражается формулой: $C_p = 9,05 + 0,208 T - 0,0651 \cdot 10^{-3} T^2$.

8. Вычислить количество теплоты, отданное 150 кг паров этилового спирта при охлаждении их от 400 до 100° С при нормальном давлении. Средние, молярные теплоемкости от 0° С до t° С для спирта при температурах 100° С и 400° С соответственно равны 80,5 и 97,2 кДж/кмоль·град (давление нормальное).

9. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 50 кг этилена от 200° С до 500° С при нормальном давлении? Средние молярные теплоемкости этилена при 200° С и 500° С соответственно равны 48,6 и 62,5 кДж/кмоль·град.

10. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 100 м³ метана от 100 до 200°С при нормальном давлении, если температурная зависимость истинной объемной теплоемкости (кДж/м³·град) выражается формулой: $C_{об} = 1,62 + 3,56 \cdot 10^{-3} t$.

11. Зависимость молярной теплоемкости ацетилена от температуры выражается

$$C_p = 24,46 + 64 \cdot 10^{-3} T - 21,87 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Вычислить среднюю удельную теплоемкость (C_p) в интервале температур от 400 до 500 К.

12. Вычислить среднюю молярную теплоемкость аммиака в интервале температур от 100 до 200°С, если $C_p = 24,8 + 3,76 \cdot 10^{-2} T - 7,39 \cdot 10^{-6} T^2$.

13. Определить среднюю удельную теплоемкость оксида кальция в интервале температур 1200 - 1300°С, если $C_p = 48,77 + 4,525 \cdot 10^{-3} T$.

14. Определить средние молярную, удельную и объемную теплоемкости окиси углерода при постоянном объеме от 0 до 500 °С, если $C_p = 29,08 + 0,002818 T$.

15. Определить среднюю удельную теплоемкость при комнатной температуре 0,2 н раствора CuSO_4 (плотность раствора принять равной 1г/см^3). Средние удельные теплоемкости при комнатной температуре для сульфата меди $1,128\text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$, а воды $4,2\text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$.

16. При 20°C в 1 м^3 воды растворили 200 кг поваренной соли. Определить среднюю удельную теплоемкость полученного раствора, если при комнатной температуре средняя удельная теплоемкость поваренной соли равна $0,864$, а воды $4,2\text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$. Плотность воды при 20°C равна $998,2\text{ кг/ м}^3$.

17. Пользуясь правилом аддитивности, рассчитать при 25°C по атомным теплоемкостям элементов мольную теплоемкость пирита FeS_2 . Средняя удельная теплоемкость ромбической серы в интервале температур $0-95,6^\circ\text{C}$ равна $0,735\text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$, а температурная зависимость средней удельной теплоемкости железа ($\text{кДж/кг}\cdot\text{град}$) в интервале $0-777^\circ\text{C}$ выражается формулой

$C = 0,453 + 1,05 \cdot 10^{-4} t + 0,175 \cdot 10^{-6} t^2$. Вычислить мольную теплоемкость пирита при 25°C , используя температурную зависимость истинной теплоемкости FeS_2 в интервале температур $0-600^\circ\text{C}$

$$C = (0,611 + 7,88 \cdot 10^{-4} t) \cdot M \text{FeS}_2.$$

18. Определить изменение внутренней энергии при изобарическом ($1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$) испарении 1 кг воды при 150°C (объемом жидкости воды пренебречь), если теплота парообразования воды при 150°C равна $2112,8\text{ Дж/г}$. Считать пар идеальным газом, пренебречь объемом жидкости.

19. Определить изменение внутренней энергии при изобарическом испарении этилового спирта массой 10 г при температуре кипения 78°C , если теплота испарения спирта равна $922,77\text{ Дж/г}$. Объемом жидкости пренебречь.

20. Какое количество теплоты необходимо для изохорического нагревания азота массой 10 г от 10 до 20°C ?

21. Одноатомный газ при нормальных условиях нагревают до 600°C при постоянном объеме. Исходный объем газа 5 л . Каковы конечное давление и количество затраченной теплоты?

22. Какое количество теплоты необходимо для изохорического нагревания углекислого газа массой 50 г в интервале температур от 300 до 400°C , если $C_v = 40,2\text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

23. При действии кислоты на металл выделился водород объемом $0,007\text{ м}^3$ при давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Определить работу, производимую газом против атмосферного давления.

24. Бензол массой 100 г испаряется при температуре кипения $80,2^\circ\text{C}$ и давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Определить производимую парами бензола работу, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если теплота испарения бензола равна $395,2\text{ Дж/г}$.

25. Определить затраченную и совершенную работу изобарического ($1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$) расширения кислорода объемом от $0,005$ до $0,00551\text{ м}^3$ при 50°C .

26. При $2,142 \cdot 10^5\text{ Па}$ и 25°C 10 кг воздуха подвергаются изотермическому сжатию до $1/3$ от первоначального объема. Какое при этом установится давление, какую работу необходимо затратить и сколько теплоты при этом отводится?

27. Рассчитайте работу изотермического (27°C) расширения углекислого газа количеством вещества $0,5\text{ моль}$ от 1 до 25 л .

28. Рассчитайте работу изотермического (0°C) расширения хлора количеством вещества $0,5\text{ моль}$ от 1 до 25 л .

29. Рассчитайте работу изотермического (25°C) расширения водорода массой 20 г от 10 до 40 л .

30. Определите работу изотермического (50°C) расширения 1 моль идеального газа при изменении давления от $5,065 \cdot 10^5\text{ Па}$ до $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Какое количество теплоты при этом поглощено?

31. Один моль гелия, взятый при 100°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, адиабатически расширяется. При этом температура понизилась до 25°C . Определите работу, совершенную гелием.
32. В резервуаре емкостью $5 \cdot 10^{-2}$ м³ при температуре 200 К и давлении $0,5 \cdot 10^5$ Па содержится азот. Определить работу, которую необходимо совершить газу, чтобы давление составило $2 \cdot 10^5$ Па. Считать азот в указанных условиях идеальным газом. Необходимые для решения задачи данные взять из справочника.
33. При 298 К $1 \cdot 10^{-2}$ кг кислорода сжимается адиабатически от $8 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ м³. Определите конечную температуру, работу процесса сжатия и изменение внутренней энергии, если $C_v = 5/2R$.
34. В резервуаре при 298 К находится неизвестный газ; предполагается, что это азот или аргон. При быстром расширении 5 л этого газа до объема 6 л его температура упала на 15 К. Какой газ содержится в резервуаре?
35. При 298 К одноатомный газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ м³, при этом поглощается 9,66 кДж тепла. Рассчитать число молей газа, участвующих в процессе.
36. Действием кислоты на металл получено 35 л водорода при давлении 1 атм. Вычислить работу, совершаемую газом против атмосферного давления:
а) в л·амт; б) в калориях; в) в джоулях.
37. Сколько потребуется теплоты, чтобы повысить температуру 10 г аргона (одноатомного газа) на 10°C : а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении.
38. Один кмоль идеального газа, взятого при 300 К, нагревают при постоянном давлении до 600 К, а затем адиабатически расширяют до первоначальной температуры. Найдите работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе, если $C_v = 5/2R$.
39. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии при испарении 6 г толуола. Температура кипения толуола равна 383 К, а удельная теплота испарения 33,6 кДж/моль. Принять объем жидкости пренебрежимо малым по сравнению с объемом пара; пар считать идеальным газом.
40. Газовая смесь, которую можно считать идеальным газом, содержит 0,12 кг водорода и 1,4 кг азота и находится под давлением $1,013 \cdot 10^6$ Па. Найдите работу изотермического расширения смеси при 298 К до давления $1,013 \cdot 10^5$ Па.
41. 2 моль идеального газа нагревают при постоянном давлении до тех пор, пока газ не совершит работу, равную 5000 Дж. Как изменится его внутренняя энергия и энтальпия в этом процессе, если $C_v = 5/2R$?
42. Воспользовавшись значениями энтальпий газов при различных температурах и нормальном давлении (необходимые данные взять из справочника), определить количество теплоты, отданное при охлаждении 100 кг аммиака от 500 до 100°C .
43. Используя табличные данные энтальпий газов при различных температурах и нормальном давлении, рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 100 до 700°C 100 кмоль смеси газов, содержащей 20% окиси углерода и 80% двуокиси углерода.
44. Горение сероводорода протекает согласно уравнению $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) + 2\text{SO}_2$. Вычислить тепловой эффект реакции горения сероводорода при 500°C , воспользовавшись табличными значениями теплот образования и энтальпиями газов, участвующих в реакции. Теплоты образования сероводорода, $\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$ и двуокиси серы соответственно равны 20,15; 241,84 и 296,9 кДж/моль.
- 45*. Найдите работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в процессе abc (рис. 1), совершаемом 1 кмоль идеального газа.

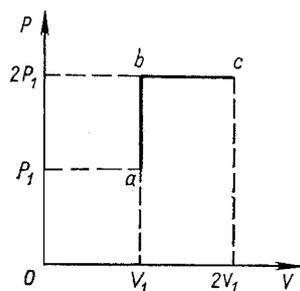


Рис.1

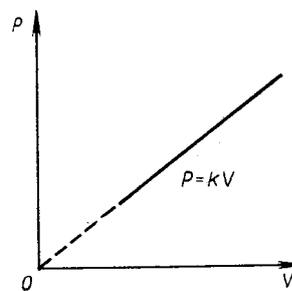


Рис.2

46*. Найдите зависимость между параметрами P и T идеального газа в процессе, изображенном на рис. 2.

47*. Ван-дер-Ваальс установил следующую зависимость между параметрами реального газа:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$$

Найдите работу изотермического расширения 1 моль газа Ван-дер-Ваальса от объема V_1 до объема V_2 при температуре T_0 .

48*. Известны следующие уравнения состояния реальных газов:

уравнение Дитеричи (I): $\left(P + \frac{a}{V^3}\right) \cdot (V - b) = RT$

уравнение Бертло (II): $\left(P + \frac{a}{V^2T}\right) \cdot (V - b) = RT,$

где a и b – константы, зависящие от размеров и свойств молекул. Определите работу, совершаемую при расширении этих газов при изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 .

49. Вычислить давление 1 кмоль водорода, занимающего при 0°C объем 448 л. Использовать для расчетов уравнения состояния идеального и реального газов. Сравнить полученные в том и другом случаях результаты с опытной величиной $52,28 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

50. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить давление 1 кмоль аммиака при 200°C , находящегося в сосуде емкостью 500 л. На сколько процентов полученное давление отличается от вычисленной величины по уравнению состояния идеального газа?

51. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить температуру, при которой объем 1 кмоль сероводорода станет равным 500 л и давлении $6,66 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$.

52. Определить объем 1 кмоль азота при 100°C и $6,79 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ с учетом коэффициента сжимаемости газа при указанных условиях. Критические температуру и давление азота найти по справочнику.

53. Определить массу двуокиси углерода (кг), содержащийся в сосуде емкостью 1 л под давлением $2,216 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$ и 300°C , с учетом коэффициента сжимаемости газа. Критические параметры найти по справочнику.

54. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(g)$

при 25°C и нормальном давлении теплоты образования: газообразного этилового спирта 235,3 кДж/моль, этилена 52,28 кДж/моль, парообразной воды 241,84 кДж/моль. Температурная зависимость истинных мольных теплоемкостей:

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 9,05 + 0,208T - 0,0651 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ Дж/моль}; C_p^{\text{C}_2\text{H}_4} = 27,9 + 0,067T \text{ Дж/моль}$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 28,8 + 0,01375T - 1,435 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж/моль}$$

Вычислите тепловой эффект при 400 К.

55. Тепловой эффект образования аммиака $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при стандартных условиях равен 92,2 кДж. Вычислите тепловой эффект этой реакции при 500°C и нормальном давлении по энтальпиям.

56. Стандартная теплота образования алмаза из графита равна 1,8975 кДж/моль. Зависимость теплоемкости графита и алмаза от температуры выражается следующими уравнениями:

$$C_{p(\text{графит})} = 934 + 1,487T - 40,75 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ Дж/кг} \cdot \text{град}; C_{p(\text{алмаз})} = 737 + 0,913T - 45,47 \cdot 10^6 T^{-2} \text{ Дж/кг} \cdot \text{град}.$$

Найдите функциональную зависимость (ΔH^0) от температуры для реакции $C_{\text{графит}} = C_{\text{алмаз}}$

57*. Определить тепловой эффект реакции $2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$ при давлении 101,3 кПа и при температуре 800К, если известны следующие величины:

Вещество	Состояние	$\Delta H_{298} \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль	C_p , Дж/кмоль · К	Температурный интервал, К
NaOH	тв	-427,1	$51,21 \cdot 10^3 + 33,5T$	298-595
NaOH	ж	-	$100,49 \cdot 10^3 - 22,86T$	595-1500
SiO ₂	тв	-860,0	$45,51 \cdot 10^3 + 36,47T$	273-848
Na ₂ SiO ₃	тв	-1519,9	$131,47 \cdot 10^3 + 40,2T$	298-1361
H ₂ O	г	-242,0	$30,14 \cdot 10^3 + 11,30T$	273-2000

Теплота плавления NaOH при 595К $6,82 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

58*. Выразить зависимость теплового эффекта реакции $1/2S_2(g) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$ от температуры,

если известен тепловой эффект этой реакции при $T=298K$, и уравнение зависимости $C_p=f(T)$. Вычислить тепловой эффект реакции при $T=800K$ и определить, насколько при этой температуре отличается ΔH^0_T от ΔU^0_T (тепловой эффект реакции при постоянном давлении от теплового эффекта при постоянном объеме).

59*. Выразить уравнением зависимости теплового эффекта в Дж/кмоль реакции $2N_2 + 6H_2O(g) = 4NH_3 + 3O_2$ от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости $C_p=f(T)$ взять из справочника. Вычислить тепловой эффект реакции при температуре 1300 К. Построить графики зависимости $\sum n_i C_{p\text{прод}}=f(T)$, $\sum n_i C_{p\text{исх.вещ}}=f(T)$ и $\Delta H^0=f(T)$ в интервале температур от 298 до 1300К. Определить графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 1000К. Рассчитать ΔC_p при температуре 1000К.

60. Укажите какому из рисунков 3-10 соответствует каждый из рисунков 11-18. Ответ обоснуйте.

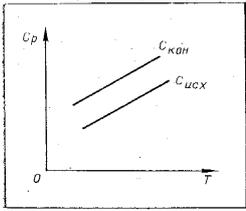


Рис.3

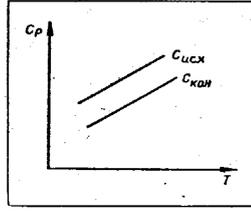


Рис.4

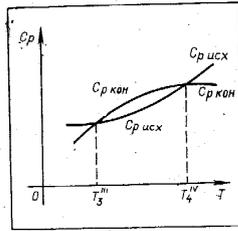


Рис.9

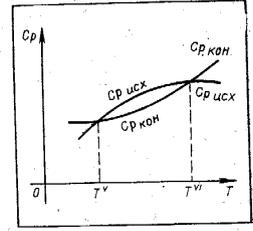


Рис.10

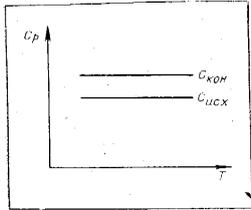


Рис.5

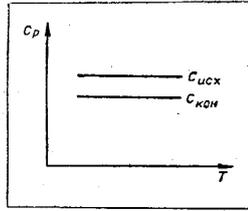


Рис.6

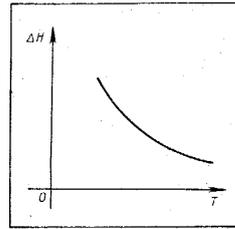


Рис.11

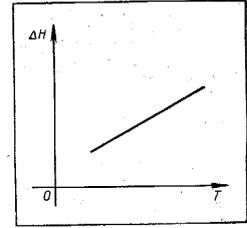


Рис.12

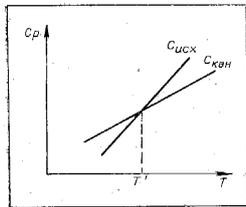


Рис.7

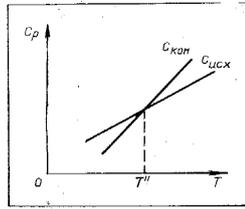


Рис.8

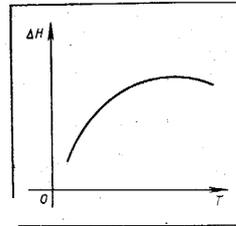


Рис.13

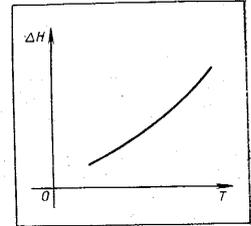


Рис.14

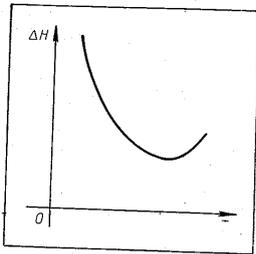


Рис.15

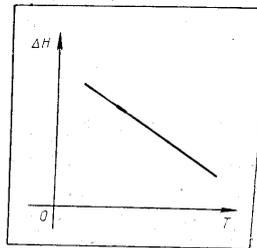


Рис.16

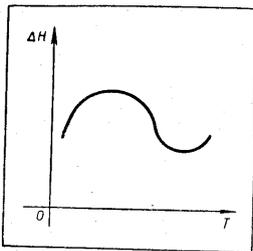


Рис.17

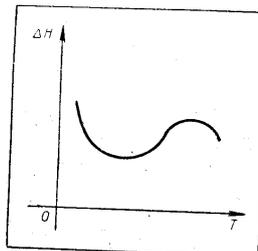


Рис.18

**Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам.
Энтропия**

1. Вопросы к устному опросу

1. Основные понятия (самопроизвольные и несамопроизвольные процессы).
2. Второе начало термодинамики. Цикл Карно. Принцип Каратеодори.
3. Второе начало термодинамики для обратимых процессов.
4. В каком из следующих процессов: изотермическом, адиабатическом, изохорическом, изобарическом - при обратимом их протекании не происходит изменения энтропии системы?
5. Второе начало термодинамики для необратимых процессов.
6. Между некоторым исходным состоянием I и конечным состоянием II осуществляются два перехода. Один из них протекает обратимо, другой — необратимо. Известны тепловые эффекты этих процессов: $Q_{\text{обр}}$ и $Q_{\text{необр}}$, причем $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}$. Каково соотношение между изменением энтропии ΔS в том и другом процессе? Что больше?
7. Какие параметры системы необходимо поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было бы судить о направлении самопроизвольного протекания процесса?
8. Изменение энтропии в разных процессах. Вывод математических зависимостей. Укажите, в каких процессах, и при каких условиях изменение энтропии может быть равно работе процесса.
9. В каком соотношении находятся молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества: газа, жидкости, твердого тела? Что больше?

2. Комплект задач по теме «Термохимия. Второе начало термодинамики. Энтропия»

1. Горение фосфора можно выразить уравнением: $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$. Представьте этот процесс термохимическим уравнением, если известно, что при сгорании фосфора массой 1 г выделится 24,7 кДж теплоты.
2. Теплота сгорания этанола равна 1367,7 кДж. Найдите теплоту образования этилового спирта, если при горении образуется углекислый газ и вода в жидком состоянии.
3. Определите теплоту полного сгорания нитробензола, если его теплота образования при стандартных условиях (ΔH_{298}) равна 15,9 кДж/моль.
4. Рассчитайте теплоту образования оксида Fe_2O_3 , если известно, что при реакции: $2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$. На каждые 80 г восстанавливаемого оксида железа (III) выделится 424,1 кДж тепла.
5. Вычислите тепловой эффект реакции при постоянном давлении и 250С:
$$2NH_4Cl(m) + H_2SO_4(ж) = (NH_4)_2SO_4(кр) + 2HCl(г).$$
6. Реакция разложения карбоната кальция выражается уравнением:
$$CaCO_3 = CaO + CO_2; \Delta H = 143,5 \text{ кДж/моль}$$

Сколько теплоты надо затратить для разложения $CaCO_3$ массой 500 г.
7. Определите теплоту сгорания этанола: $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + Q$
Данные для расчетов:
$$C + O_2 = CO_2 + 394,0 \text{ кДж/моль}$$

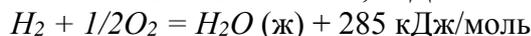
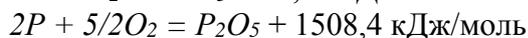
$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O(ж) + 285 \text{ кДж/моль}$$

$$2C + 3H_2 + 1/2O_2 = C_2H_5OH + 278,2 \text{ кДж/моль}$$
8. Рассчитайте тепловой эффект реакции $C_2H_6 + H_2 = 2CH_4 + Q$ если теплоты сгорания этана, метана и водорода соответственно равны 1562; 891,2; 286,3 кДж/моль.
9. Рассчитайте теплоту образования бензола $6C + 3H_2 = C_6H_6 + Q$

если теплоты сгорания водорода, углерода, бензола соответственно равны, кДж/моль: 285; 394; 3282,4. Вода образуется в жидком состоянии.

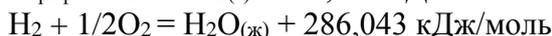
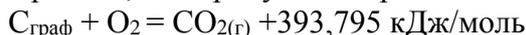
10. Определите теплоту сгорания фосфористого водорода $2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$ (ж) + Q,

используя следующие термохимические данные

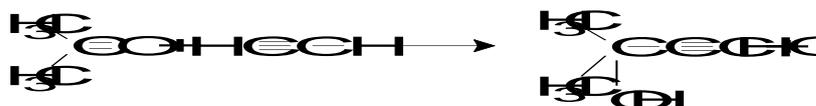


11. Вычислить стандартную теплоту образования пентанола (ж) из простых веществ, если известна его теплота сгорания при стандартных условиях (ΔH_{298}) -3323,222 кДж/моль.

Принять, что продукты сгорания – $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$. Теплоты сгорания простых веществ:

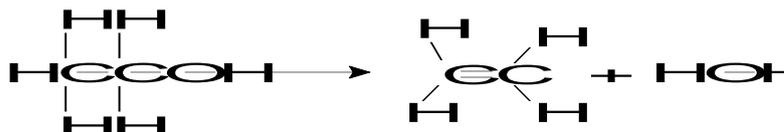


12. Определите тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе.



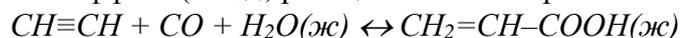
Величины энергий связи найти в справочниках.

13. Рассчитайте тепловой эффект реакции Q дегидратации этилового спирта по реакции:

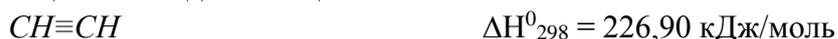


Теплота испарения этилового спирта равна 41,68, а воды 44,0 кДж/моль.

14. Определите тепловой эффект (ΔH_{298}) реакции синтеза акриловой кислоты



при $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ и 298 К, если известны тепловые эффекты образования продуктов реакции и исходных веществ:



Определите также тепловой эффект этой реакции при постоянном объеме.

15. Определите тепловой эффект (ΔH_{298}) реакции $CH \equiv CH + CO + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow CH_2 = CH - COOH_{(ж)}$

при $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ и 298 К, если известны тепловые эффекты сгорания всех веществ:



Определите также тепловой эффект этой реакции при постоянном объеме.

16. Сколько теплоты выделится, если к 0,1 кг серной кислоты с концентрацией 50% добавить 0,3 кг воды? Данные о теплотах растворения взять из справочника.

17. Сколько выделится теплоты при растворении 50 г моногидраты серной кислоты в 100 см³ воды?

18. Сколько выделится теплоты при растворении 200 г 38%-ной соляной кислоты в 400 см³ воды?

19. Сколько выделится теплоты при растворении 100 г 67%-ной азотной кислоты в 150 см³ воды?
20. При нейтрализации серной кислоты массой 6,86 г гидроксидом натрия до образования гидросульфата натрия выделяется 4,32 кДж теплоты, а при нейтрализации этого же количества кислоты до сульфата натрия выделяется 9,26 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект взаимодействия гидросульфата натрия с гидроксидом натрия.
21. Вычислить интегральную теплоту растворения хлорида калия в воде, если в результате растворения навески 9,3413 г в 445,38 г воды температура понизилась на 1,115 °. Удельная теплоемкость полученного раствора 4,068 Дж/г·град, а теплоемкость калориметра 122,7 Дж/град.
22. Вычислить по формуле Д.П. Коновалова теплоту сгорания метилацетиленов Q_v , теплоту сгорания метилацетиленов Q_p , и сравнить полученный результат с табличной величиной $Q_p = 1946$ кДж/моль.
23. Вычислить по формуле Д.П. Коновалова теплоту сгорания жидкого этилового спирта и сравнить с табличными значениями $Q_p = 1366,91$ кДж/моль. Теплота испарения спирта 41,68 кДж/моль.
24. Вычислить термическую характеристику коричневого альдегида $C_6H_5-CH=CH-COH$ и рассчитать по формуле Д.П. Коновалова теплоту сгорания газообразного коричневого альдегида. Необходимые данные взять из справочника.
25. Определите разность между Q_p и Q_v при 25 °С для следующих реакций:
- $$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$
- $$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3(g)$$
- $$2C(графит) + O_2 = 2CO$$
- $$NH_4Cl(кр) = NH_3 + HCl(g)$$
26. Теплота сгорания CO в калориметре с постоянным объемом равна -67,370 ккал/моль. Вычислить теплоту сгорания в калориметре с постоянным давлением при допущении, что газы идеальные $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$
27. Найти тепловой эффект образования метана из простых веществ при температуре 298К и при изобарном и изохорном процессах, если известны значения тепловых эффектов образования из простых веществ при 298К и стандартном давлении:
- | | |
|-----------|--|
| CO_2 | $\Delta H_{298}^0 = -393,78$ кДж/моль |
| $H_2O(ж)$ | $\Delta H_{298}^0 = -286,03$ кДж/моль |
| CH_4 | $\Delta H_{298\text{сгоран}}^0 = -890,91$ кДж/моль |
28. Вычислите изменение энтропии при стандартных условиях для реакций:
- $$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$
- $$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
- $$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2.$$
29. Определить изменение энтропии при плавлении меди массой 63,5 г, если теплота плавления меди равна 12980 Дж/моль, а температура плавления меди 1083 °С.
30. Рассчитать изменение энтропии для следующих процессов:
- плавление 1 моль алюминия в его точке плавления при 660 °С (теплота плавления 8 кДж/моль);
 - испарение 2 моль кислорода в его точке кипения при -182,97 °С (теплота испарения 6,82 кДж/моль);
 - нагревание 10 г сероводорода от 50 до 100 °С при постоянном давлении ($C_p = 7,15 + 0,00332T$).
31. В двух сосудах одинаковой вместимости находятся: в первом азот массой 2,8 г, во втором аргон массой 4,0 г. Определите изменение энтропии при диффузии, возникающей в результате соединения с газами. Температура и давление постоянны.
32. Найти изменение энтропии в процессе обратимого изотермического сжатия 1 моль кислорода от $1,013 \cdot 10^5$ до $10,13 \cdot 10^5$ Па.

33. Рассчитайте изменение энтропии при изотермическом смешении 1 кмоль кислорода с 1 кмоль азота при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Принять, что оба газа подчиняются уравнению состояния идеального газа.

34. Газовая смесь, заменяющая воздух, содержит кислород (20,95% по объему) и азот (79,05% по объему). Найдите, каким изменением энтропии сопровождается обратимое разделение 1 м^3 смеси на чистые газы при стандартных условиях.

35. Как изменится энтропия 1 моль гелия при нагревании его от 20 до 70°C если объем при этом изменился от 24 до 28,1 л?

36. 37. Найти изменение энтропии при переходе 3 моль кислорода от объема $0,0336 \text{ м}^3$ под давлением $2,026 \cdot 10^5$ Па к объему $0,0672 \text{ м}^3$ под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па. Молярная теплоемкость кислорода C_p равна $29,37 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, температура постоянна.

37. Найти изменение энтропии при нагревании $58,82 \text{ кг}$ V_2O_3 от 298 до 700K , теплоемкость

$$C_p(\text{V}_2\text{O}_3) = 36,5525 \cdot 10^3 + 106,345T \text{ Дж/кмоль}\cdot\text{K}.$$

38. Теплота реакции нейтрализации $\text{H}^+_{\text{вода}} + \text{OH}^-_{\text{вода}} = \text{H}_2\text{O}$ при температуре 298 К составляет $57,3 \text{ Дж/моль}$. Можно ли рассчитать энтропию как отношение теплоты процесса к температуре?

39. Определить разность энтропий 1 г воды при 0 и 100°C (давление нормальное), считая теплоемкость воды постоянной и равной $4,19 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$.

40. Рассчитайте изменение энтропии ΔS для 100-кратного обратимого расширения 1 моль газа в идеальном состоянии при постоянной температуре. Изменится ли и как величина ΔS , если расширение провести необратимо?

41. Найти конечную температуру, если проводится обратимое выравнивание температур 10 кг воды, взятой при 0°C и 10 кг воды взятой при 100°C . Теплоемкость воды принять постоянной.

42*. Докажите равенство: $T_K = (T_1^{m_1} \cdot T_2^{m_2})^{\frac{1}{m_1+m_2}}$,

где T_K – конечная температура, достигаемая при обратимом выравнивании температур в системе, состоящей из двух частей;

m_1 и T_1 – масса и начальная температура одной части системы;

m_2 и T_2 – масса и начальная температура другой части, при условии, что удельные теплоемкости обеих частей одинаковы и не зависят от температуры.

43*. Два куска одного и того же металла одинаковых размеров с разными температурами T_1 и T_2 приведены в соприкосновение и оставлены для выравнивания температур. Показать, что изменение энтропии выражается уравнением:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2},$$

если C_p постоянна. Каким образом можно сделать вывод, что процесс происходит самопроизвольно?

44*. Найдите изменение энтропии идеального газа в процессе от точки 1 до точки 2 (рис. 1).

45. Докажите равенство: $(\frac{\partial v}{\partial s})_T = -\frac{T}{C_p} (\frac{\partial v}{\partial T})_S$.

46. Вода массой 100 г при 25°C превращена в пар с температурой 150°C $1,013 \cdot 10^5$ Па. Вычислите изменение энтропии этого перехода, если удельная теплоемкость воды при 100°C равна 2257 Дж/г , удельная теплоемкость водяного пара при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па равна

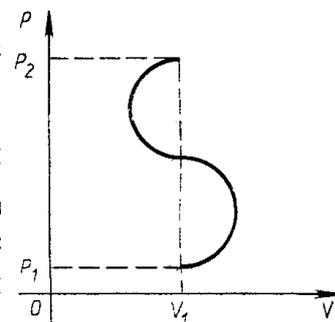


Рис. 1

47. Найти суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моль воды от температуры плавления до полного испарения при температуре кипения. Теплота плавления льда $335,2 \text{ Дж/г}$, теплота парообразования воды 2260 Дж/г , удельная теплоемкость воды $4,188 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$.

48. Один моль водяного пара конденсируется при 100°C , вода охлаждается до 0°C и превращается в лед. Чему равно изменение энтропии воды? Средняя теплоемкость жидкой воды равна

$1,0 \text{ кал/К}\cdot\text{г}$. Теплота испарения в точке кипения и теплота плавления в точке замерзания равны соответственно $539,7$ и $79,7 \text{ кал/г}$.

49. Вычислить изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденного бензола при $268,2\text{K}$, если при $278,2\text{K}$ $\Delta H_{\text{пл, C}_6\text{H}_6} = 9956 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}$, $C_{p, \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})} = 127,3 \cdot 10^3$

$\text{Дж/кмоль}\cdot\text{K}$,

$C_{p, \text{C}_6\text{H}_6(\text{т})} = 123,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}\cdot\text{K}$. Определить направление этого процесса.

50. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 кг свинца от температуры его плавления $327,4^{\circ}\text{C}$ до 800°C . Теплота плавления свинца $24,8 \text{ кДж/кг}$, теплоемкость жидкого свинца в интервале температур $327\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ равна $0,1415 \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$.

51*. Система содержит 5 г льда (удельная теплота плавления 335 Дж/г) при температуре плавления и $20,0 \text{ г}$ воды при температуре 348K . Теплота от воды передается льду в обратимом процессе до тех пор, пока лед не расплавится полностью. Приняв теплоемкость воды, равной $4,187 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$, определите, насколько понизится ее температура. Какую работу совершит эта система?

3. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №1: «Термодинамика. Термохимия»

1. Математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы имеет вид:

а) $\delta H = dU + dV$;

б) $\delta Q = dU + dV$;

в) $\delta Q = dU + dA$.

2. Два газа: одноатомный и двухатомный, адиабатически расширяются. Для какого из этих газов работа расширения будет больше, если число молей обоих газов одинаково, а температура каждого газа понизилась на одинаковую величину:

а) для двухатомного;

б) для одноатомного;

в) одинакова.

3. В каком из процессов работа расширения наибольшая:

а) 1 кмоль CO_2 расширяется изотермически при 300K от 10 до 100 м^3 ;

б) 1 кмоль H_2 расширяется изотермически при 1000K от 10 до 100 м^3 ;

в) 4 кмоль CO_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 550K ;

г) 2 кмоль H_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 1300K ?

4. При 300K газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от 10^{-2} до 10^{-1} м^3 . Количество поглощенного при этом тепла $17,26 \text{ кДж}$. Сколько молей газа участвует в этом процессе:

а) 1;

б) 2;

в) 3;

г) 4.

5. Теплоту сгорания органического соединения, располагая данными по теплотам образования различных веществ, можно рассчитать:

а) необходимо из теплоты образования этого соединения вычесть сумму теплот образования продуктов сгорания органического соединения;

б) необходимо из суммы теплот образования продуктов сгорания органического соединения вычесть теплоту образования этого соединения;

в) необходимо из суммы теплот образования продуктов сгорания органического соединения вычесть теплоту разложения этого соединения.

6. Характер зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры определяется:

- а) совершаемой работой;
- б) изменением теплоемкости;
- в) агрегатным состоянием веществ.

7. В интервале температур 273-298К удельная теплоемкость графита больше удельной теплоемкости алмаза на 215 Дж/кг·град. Тепловой эффект реакции перехода графита в алмаз при повышении температуры от 273 до 298К изменится:

- а) уменьшится;
- б) увеличится;
- в) не изменится.

8. Соотношение энтальпии и внутренней энергии данной термодинамической системы описывается:

- а) $H = U + PV$;
- б) $U = H + A$;
- в) $U = H + \Delta V$.

9. Один моль одноатомного газа и один моль двухатомного газа изобарически нагреваются на 100 °С. Для какого из этих газов работа расширения будет больше:

- а) для двухатомного;
- б) для одноатомного;
- в) одинакова.

10. Величины внутренней энергии и энтальпии для химической реакции находятся в соотношении:

- а) $\Delta H = \Delta U + nRT$;
- б) $\Delta H = A + nRT$;
- в) $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$.

11. Работа расширения газа в идеальном состоянии от V_1 до V_2 будет больше:

- а) в изотермическом;
- б) адиабатическом;
- в) изохорическом;
- г) изобарическом.

12. Зависимость энтальпии от температуры индивидуального вещества описывает выражение:

- а) $(\delta H/\delta T)_p = \Delta C_v$;
- б) $(\delta H/\delta T)_p = C_p$;
- в) $(\delta H/\delta T)_p = \Delta C$.

13. Соотношение между C_p и C_v для идеального газа:

- а) $C_v = C_p + R$;
- б) $C_p = C_v + R$;
- в) $C_v + C_p = R$.

14. При изобарном нагревании 1 моля одноатомного газа и 1 моля двухатомного газа увеличилась на одинаковую величину объемы газов. Для какого из этих газов изменение энтальпии будет больше:

- а) для двухатомного;
- б) для одноатомного;
- в) одинакова.

15. Функции эндотермической реакции изменяются следующим образом:

- а) энтальпия реакционной системы увеличивается ($\Delta H > 0$);
- б) тепловой эффект реакции положителен ($Q_p > 0$);
- в) энтальпия реакционной системы уменьшается ($\Delta H < 0$);
- г) резко замедляется скорость химической реакции.

16. Молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества: газа, жидкости, твердого тела находятся в соотношении:

- а) $S(\text{тв}) > S(\text{ж}) > S(\text{г})$;
- б) $S(\text{г}) > S(\text{тв}) > S(\text{ж})$;
- в) $S(\text{г}) > S(\text{ж}) > S(\text{тв})$.

17. Соотношение между энергией Гиббса G и энергией Гельмгольца F для данной термодинамической системы имеет вид:

- а) $G = F + A$;
- б) $G = F + PV$;
- в) $G + F = PV$.

18. В каком из следующих процессов при обратимом их протекании не происходит изменения энтропии системы:

- а) изотермическом;
- б) адиабатическом;
- в) изохорическом;
- г) изобарическом.

19. Термодинамические функции приобретают свойства термодинамических потенциалов, если:

- а) уменьшение самой термодинамической функции равно максимально полезной работе процесса;
- б) увеличение самой термодинамической функции равно максимально полезной работе процесса;
- в) таких случаев нет.

20. Соотношение между изменением энтропии ΔS в обратимом и необратимом процессах при условии, что тепловые эффекты $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}$, имеет вид:

- а) $\Delta S(\text{обрат}) < \Delta S(\text{необрат})$;
- б) $\Delta S(\text{обрат}) = \Delta S(\text{необрат})$;
- в) $\Delta S(\text{обрат}) > \Delta S(\text{необрат})$.

21. Энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю стремится к:

- а) $+\infty$;
- б) $-\infty$;
- в) 0.

22. В качестве критерия направления реакции, если она протекает в закрытом автоклаве при постоянной температуре, следует выбрать:

- а) изобарно - изотермический потенциал;
- б) изохорно-изотермический потенциал;
- в) химический потенциал.

23. Понятие о термодинамических потенциалах вводится:

- а) для определения направления процессов, протекающих в изолированных системах;
- б) для определения направления процессов, протекающих в неизолированных системах;
- в) для определения направления химической реакции.

24. Связанная энергия системы TS при нагревании газа и при его конденсации изменяется:

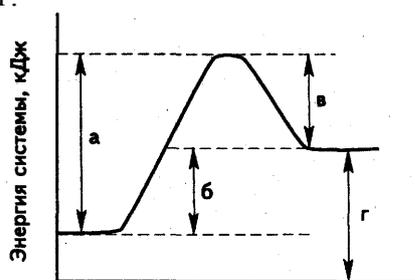
- а) при нагревании уменьшится;
- б) при нагревании увеличится;
- в) при конденсации уменьшается;
- г) при конденсации увеличивается.

25. Химическая реакция обязательно сопровождается выделением или поглощением энергии, так как:

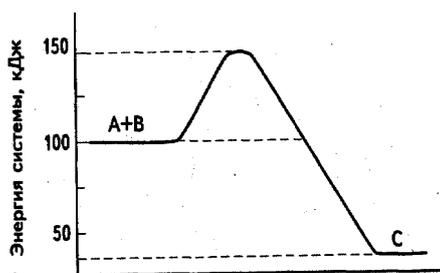
- а) ее протекание заключается в разрыве одних и образовании других химических связей;
- б) ее протекание требует столкновения реагирующих частиц;
- в) для ее протекания необходима энергия, равная энергии активации;
- г) при ее протекании не затрагиваются ядра атомов.

26. Тепловому эффекту реакции соответствует отрезок на диаграмме (рис. 1):

- а;
- б;
- в;
- г.



Ход реакции Рис. 1.



Ход реакции Рис.2.

27. Изменение энтальпии реакции $A + B \rightarrow C$ равно (для ответа используйте энергетическую диаграмму рис.2):

- а) $\Delta H = -150$ кДж (теплота выделилась);
- б) $\Delta H = 100$ кДж (теплота поглотилась);
- в) $\Delta H = -75$ кДж (теплота выделилась);
- г) $\Delta H = 25$ кДж (теплота поглотилась).

28. Какие из нижеприведенных реакций являются эндотермическими и экзотермическими?

- а) $1/2H_2 + 1/2I_2 = HI$, $\Delta H = 26$ кДж/моль;
- б) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$, $\Delta H = -242$ кДж/моль;

- в) $1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{O}_2$, $\Delta H = 90$ кДж/моль;
 г) $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$, $\Delta H_{298}^0 = -46$ кДж/моль.
 д) эндотермическая
 е) экзотермическая

29. Энергии диссоциации H_2 и Cl_2 и энтальпия образования HCl составляют соответственно 436, 243 и -92 кДж/моль. Энергия связи H-Cl равна:

- а) - 46 кДж/моль;
 б) - 486 кДж/моль;
 в) 431,5 кДж/моль;
 г) 218 кДж/моль.

30. Для полного разложения некоторого количества MgCO_3 потребовалось 5,1 кДж теплоты. Полученный CO_2 был поглощен 5,7%-ным раствором Ba(OH)_2 массой 75 г. Тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 — 102 кДж/моль. Массовая доля образовавшейся соли равна:

- а) 8,4% $\text{Ba(HCO}_3)_2$;
 б) образовался осадок BaCO_3 ;
 в) 10% $(\text{BaOH})_2\text{CO}_3$;
 г) 10% $\text{Ba(HCO}_3)_2$.

**Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал.
 Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста**

1. Вопросы к устному опросу

1. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. В каких случаях термодинамические функции приобретают свойства термодинамических потенциалов?
2. Процесс протекает в условиях постоянства температуры и давления. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия протекания самопроизвольного процесса в этих условиях?
3. В каких случаях можно рассчитать изменение термодинамических функций (ΔS , ΔG , ΔF , ΔU , ΔH) для необратимых процессов, используя уравнение для обратимых процессов?
4. В условиях постоянства температуры и давления стремление системы к равновесию определяется величиной и знаком ΔG . В то же время процессы могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими, а энтропия может увеличиваться или уменьшаться. Что с этой точки зрения будет способствовать полноте протекания самопроизвольного процесса при постоянных температуре и давлении?
5. Характеристические функции. Уравнение Гиббса - Гельмгольца.
6. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность и коэффициент фугитивности. Активность и коэффициент активности.

2. Комплект задач по теме «Термодинамические потенциалы»

1. Давление насыщенного пара над жидкой водой и над льдом при 268 К соответственно равно 421,7 и 401,7 Па. Рассчитайте изменение энергии Гиббса ΔG для перехода одного моля жидкой воды в лед при 268 К.
2. При обратимом изотермическом сжатии некоторого количества газа в идеальном состоянии от давления P_1 до давления P_2 энергия Гиббса G изменилась на 200 Дж. Ка-

ково по сравнению с этой величиной будет изменение энергии Гиббса при подобном же, но необратимом переходе от P_1 до P_2 ?

3. В результате расширения 20 кг водорода при 300 К объем газа увеличился в 1000 раз. Вычислите изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в этом процессе, считая водород идеальным газом.

4. Рассчитайте величину ΔG° при изобарическом нагревании 1 моль газообразного хлороформа от 310 до 360 К, пользуясь справочными данными и считая температурный коэффициент энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) величиной постоянной.

5. В результате сжатия 16 кг O_2 при 400 К давление увеличилось в 100 раз. Вычислите изменение энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала), считая кислород идеальным газом.

6. Определите изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) при равновесной конденсации 1 кмоль водяного пара при 373 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па, если теплота испарения воды равна $40,7 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, а изменение энтропии воды при испарении $109 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К.

7. Для реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (все вещества газообразные) изменение энергии Гиббса при 298 К ΔG равно $-190,5$ кДж. Рассчитайте величину ΔG для этой реакции при 348 К, пользуясь справочными данными и считая, что изменение энтропии в ходе этой реакции не зависит от температуры.

8*. Зависимость энергии Гиббса от температуры реакции $Al(ж) + Cl_2 = AlCl_3(ж)$ в пределах температур 466-720К выражается уравнением $\Delta G = -483000 - 54,6T \ln T + 6,36 \cdot 10^{-3} T^2 - 21400/T + 494T$ (Дж). Найдите зависимость от температуры энтропии этой реакции и определите изменение энергии Гиббса, энтропии и энтальпии.

9*. Найти ΔG при 400К для реакции $1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$, если $\Delta G_{298} = -16,635$ кДж/моль, при расчетах учитывать зависимость энтропии и теплоемкости от температуры.

Раздел II. Химическое равновесие

Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.

1. Вопросы к устному опросу

1. Обратимые реакции.

2. Что означает состояние химического равновесия? Как можно определить, что в системе наступило равновесие? Условия химического равновесия. Константа равновесия. Какие факторы влияют на константы равновесия K_p и K_c , если реагирующую систему рассматривать как идеальную? Напишите математическое соотношение между величинами K_p и K_c для химической реакции. Какая из этих величин больше?

3. Напишите математическое выражение закона действующих масс применительно к обратимым идеальным однородным химическим системам и реальным. В каких случаях обратимые реакции протекают до конца? Объясните это с точки зрения закона действующих масс.

4. Сформулируйте принцип смещения химического равновесия Ле-Шателье. Смещение химического равновесия: влияние температуры, концентрации, давления. Зависит ли и как константа равновесия химической реакции K_c и K_p , протекающей в идеальном газообразном состоянии, от концентрации реагирующих веществ? Зависит ли и как константа равновесия K_p химической реакции, протекающей в идеальном газообразном состоянии, от количества молей веществ, участвующих в ней?

2. Лабораторная работа № 2 «Влияние концентрации реагирующих веществ и температуры на смещение химического равновесия»

Цель работы. Изучить влияние скорости прямой и обратной реакции на смещение химического равновесия. На основании эмпирических данных, используя принцип Ле Шателье, объяснить наблюдаемые изменения в изучаемой системе.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия обратимых реакций.

Аппаратура и реактивы. Коническая колба ёмк. 50 см³, мерный цилиндр ёмк. 50 см³, градуированная коническая пробирка ёмк. 10 см³ 2 шт., пробирки 4 шт., пипетки; 0,1н. раствор хлорида железа (III), 0,1н. раствор роданида аммония/калия, концентрированные растворы хлорида железа (III) и роданида аммония/калия, кристаллическую соль хлорида аммония/калия.

Выполнение работы

Отмерьте мерным цилиндром 10 см³ 0,1н. раствора хлорида железа (III), перенесите раствор в колбу ёмк. 50 см³ и прилейте к нему 10 см³ 0,1н. раствора роданида аммония/калия.

Окрашенный раствор из колбы разлейте по 5 см³ в четыре пронумерованные пробирки. Если окраска растворов интенсивная, добавьте во все четыре пробирки по 10 см³ дистиллированной воды. В первую пробирку внесите несколько капель концентрированного раствора хлорида железа (III), во вторую – такое же количество капель концентрированного раствора роданида аммония/калия, в третью – внесите на кончике шпателя кристаллическую соль хлорида аммония/калия. Раствор в четвертой пробирке – контрольный. Пробирки встряхните, соли должны полностью раствориться и наблюдайте за изменением окраски растворов в пробирках №1, 2 и 3 по сравнению с окраской контрольной смеси. Результаты наблюдений представьте в виде таблицы:

Таблица. Значения оптической плотности экстрактов

Номер пробирки	1	2	3	4
Наблюдения	FeCl ₃ (конц.)	NH ₄ CNS (конц.)	NH ₄ Cl (крист.)	Контроль

Напишите реакцию взаимодействия хлорида железа (III) и роданида аммония. Объясните наблюдаемое изменение окраски растворов, используя принцип Ле Шателье. Напишите выражение для константы химического равновесия исследованной реакции.

Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие.

Аппаратура и реактивы. Градуированные конические пробирки 2 шт., химический стакан ёмк. 50 см³, пипетки, спиртовка, держатель для пробирок; свежеприготовленный 10%-ый раствор крахмала, раствор йода.

Выполнение работы

В две пробирки внести по 2-3 см³ раствора крахмала. В обе пробирки добавить по 1-2 капли раствора йода. Отметить наблюдаемые изменения. Подогрейте одну из пробирок и отметьте наблюдаемые изменения. Охладите эту пробирку, отметьте наблюдаемые изменения.

Напишите схему образования йодкрахмального комплексного соединения. Объясните наблюдаемое изменение окраски. Напишите выражение для константы химического равновесия исследованной реакции. Сделайте вывод о влиянии температурного фактора, используя принцип Ле Шателье.

Опыт 3. Обратимость смещения химического равновесия

Аппаратура и реактивы. Химический стакан ёмк. 50 см³ – 3 шт., градуированная коническая пробирка; 10% раствор бихромата калия, концентрированные растворы серной кислоты и щелочи.

Выполнение работы

В химический стакан внести 5 см³ 10% раствора бихромата калия. По каплям добавить концентрированный раствор щелочи и отметить наблюдаемые изменения. Когда раствор изменит окраску, добавить по каплям концентрированную серную кислоту, отметить наблюдаемые изменения. После появления исходной окраски раствора, можно снова прибавить щелочи и получить изменение окраски. Напишите схему равновесия в системе: хромат-ион – бихромат-ион. Объясните наблюдаемое изменение окраски. Напишите выражение для константы химического равновесия исследованной реакции. Сделайте вывод об обратимости смещения равновесия, используя принцип Ле Шателье.

Работа считается выполненной, если представлены экспериментальные результаты, приведены все уравнения реакций и схемы, сделаны выводы.

3. Комплект задач к теме 2.1.

1. Определите равновесную концентрацию водорода в реакции: $2HI = H_2 + I_2$ если исходная концентрация HI составляет 0,55 моль/л, а константа равновесия $K_c = 0,12$.
2. При некоторой температуре константа равновесия диссоциации $N_2O_4 = 2NO_2$ $K_c = 0,26$. Равновесная концентрация NO_2 равна 0,28 моль/л. Вычислите равновесную и первоначальную концентрацию N_2O_4 . Какая массовая доля в % этого вещества продиссоциирует к моменту установления равновесия?
3. Пятихлористый фосфор диссоциирует при нагревании по уравнению $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$ при некоторой температуре из 1 моль PCl_5 , находящегося в закрытом сосуде емкостью 10 л, разлагается 0,75 моль. Определить константу равновесия при этой температуре.
4. При состоянии равновесия системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ концентрация азота равна 0,3 моль/л; водорода – 0,9 моль/л; аммиака – 0,4 моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.
5. Реакция образования водяного пара протекает по уравнению $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ при 1936 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па равновесная смесь имеет состав: $C_{CO} = C_{H_2O} = 30,1\%$; $C_{CO_2} = C_{H_2} = 19,9\%$. Вычислить константу равновесия реакции и исходные концентрации (%) двуокиси углерода и водорода.
6. При 986^oC константа равновесия для реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ равна 1,60. Определить состав смеси при равновесии (%), если в исходной смеси содержалось 40% окиси углерода и 60% паров воды.
7. Константа равновесия реакции равна 4. $CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ Каков будет состав равновесной смеси, если ввести в реакцию 1 моль эфира и 3 моль воды?
8. Константа равновесия реакции равна 4. $CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ Какое количество эфира (г) получится, если взять 115 г спирта и 45 г уксусной кислоты?
9. Реакция протекает по уравнению $A+B \leftrightarrow C+D$. Константа равновесия при некоторой температуре равна $3 \cdot 10^{-2}$. Определить равновесную концентрацию вещества Б, если равновесные концентрации равны: $C_A = 0,5$ моль/л, $C_C = 0,2$ моль/л, $C_D = 0,1$ моль/л.
10. Константа равновесия реакции равна 4. $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ Каков будет состав равновесной смеси, если исходная смесь состоит из 1 моль кислоты, 2 моль спирта, 1 моль воды и 1 моль эфира?
11. Йодистый водород диссоциирует при нагревании на йод и водород по реакции $2HI = H_2 + I_2$ при некоторой температуре константа равновесия этой реакции равна 1/64. Рассчитать количество (%) йодистого водорода, подвергшегося диссоциации при данной температуре, если начальная концентрация йодистого водорода равнялась 4 моль.
12. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, если при 930,5^oC константа равновесия (K_c) равна 1 и до реакции в смеси было 1 моль CO и 5 моль паров воды.
13. Константа равновесия K_c реакции $SO_2 + Cl_2 \leftrightarrow SO_2Cl_2$ при 102^oC равна 13,33. Определить значение K_p при данной температуре.

14. Константа равновесия K_p реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при $600^\circ C$ приблизительно равна $1,67 \cdot 10^{-6}$. Вычислить K_c реакции при данной температуре.
15. Константа равновесия реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ при $2675 K$. Рассчитать выход (%) NO , если азот и кислород взяты в эквимолекулярных количествах.
16. Для реакции $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow SO_3$ Константа равновесия K_p при $900 K$ равна $2,058 \cdot 10^{-2}$. Вычислить K_c для данной реакции при указанной температуре.
17. Определить состав смеси в момент равновесия для реакции $FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$, если при $1000^\circ C$ $K_p = 0,4$.
18. При достижении равновесия реакции $3Fe + 4H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ при $200^\circ C$ парциальное давление образовавшегося водорода равняется 127168 Н/м^2 . Начальное давление водяного пара было 133322 Н/м^2 . Вычислить константу равновесия данной реакции при указанной температуре.
19. Определить константу равновесия K_c для реакции $3Fe + 4H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ если при $900 K$ парциальное давление водорода равно 9571 Н/м^2 , воды $6571,7 \text{ Н/м}^2$.
20. Рассчитать K_p и K_c для реакции $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$ при $500 K$, если к моменту равновесия продиссоциировало 54% PCl_5 , а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/л . Контрольная работа №2: «Химическое равновесие. Смещение химического равновесия».

Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство.

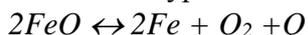
Уравнения изотермы химической реакции

1. Вопросы к устному опросу

1. Максимальная работа и химическое сродство: при стандартных условиях, в неравновесной системе, при условии, если давления приведены в размерности – атмосфера.
2. Напишите уравнение, связывающее стандартное сродство ΔG_T^0 и константу равновесия K_p , при постоянных P и T , если давление выражено в паскалях.
3. Что является мерой стандартного сродства химической реакции при постоянных P и T ? Для каких реакций константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре?

2. Комплект задач к теме 2.2.

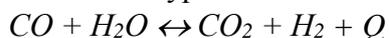
1. Вывести уравнение для константы равновесия реакции



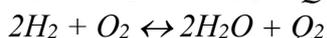
комбинированием следующих реакций:



2. Вывести уравнение для константы равновесия реакции



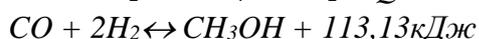
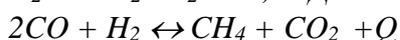
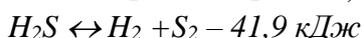
комбинированием двух реакций:



3. Водяной пар (1 моль) диссоциирует по уравнению $H_2O = H_2 + 1/2 O_2$. Выразите константу равновесия K_p через степень диссоциации α и общее давление в системе P . Изменится ли и как константа равновесия, если общее давление реагирующей смеси увеличить вдвое (система идеальная)?
4. Диссоциация четырехоксида азота протекает по уравнению $N_2O_4 = 2NO_2$. При $298 K$ и $P = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ N_2O_4 диссоциирована на $18,5\%$. Определите степень диссоциации при той же температуре, если $P = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$.
5. Определите, пользуясь данными справочника, степень превращения углекислого газа по уравнению реакции $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, если в сосуд постоянного объема при $298 K$ было введено $44 \text{ кг } CO_2$ и $2 \text{ кг } H_2$.

6. K_{p1} есть константа равновесия реакции $3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3$, а K_{p2} — константа равновесия реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$. Будет ли различие в величинах K_{p1} и K_{p2} при одинаковой температуре? Напишите математическое соотношение между K_{p1} и K_{p2} .

7. В какую сторону сместятся равновесия реакций:



а) при повышении температуры;

б) при повышении давления?

Как изменить концентрации, чтобы добиться смещения равновесий приведенных реакции вправо?

8. Изменением каких факторов можно осуществить сдвиг равновесия вправо у реакций:



9. Равновесие реакции $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ установилось при концентрациях реагирующих веществ $c_{SO_2} = 0,2$ моль/л, $c_{O_2} = 0,1$ моль/л, $c_{SO_3} = 1,8$ моль/л. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если уменьшить объем, занимаемый газами, в три раза. Сместится ли при этом равновесие?

10. При синтезе фосгена $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ были: $c_{Cl_2} = 0,2$ моль/л; $c_{CO} = 0,1$ моль/л; $c_{COCl_2} = 2$ моль/л. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если увеличить давление в 10 раз? В каком направлении будет смещаться равновесие?

11. Константы равновесия K_p реакции $SO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow SO_3$ при 900К и 950К соответственно равны 0,02043 и 0,01062. Определить значение константы равновесия при 930К.

12. Стандартная теплота сгорания метанола равна -750 кДж/моль, стандартный тепловой эффект образования из простых веществ воды равен -242 кДж/моль. Рассчитайте константу равновесия K_p при 400 К реакции синтеза метанола:



13. Найти соотношение констант равновесия при 500 и 600К для реакции



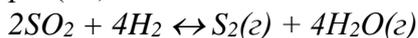
14. Определить константу равновесия K_c при 1060К для реакции $2CO \leftrightarrow C + CO_2$, если при 1000К $K_p = 8,1 \cdot 10^{-8}$, а $Q_p = 109,5$ кДж/моль.

15*. Температурная зависимость константы равновесия K_p реакции взаимодействия оксида азота (II) с кислородом $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ передается следующим уравнением:

$$\lg K_p = \frac{5749}{T} - 1,75 \lg T + 0,5 \cdot 10^{-3} T + 2,113.$$

Найдите уравнение, отражающее температурную зависимость теплового эффекта реакции ΔH , и определите его значение при 1000 К.

16. Температурная зависимость константы равновесия реакции восстановления оксида серы (IV)



выражается уравнением:

$$\lg K_p = \frac{13810}{T} + 0,877 \lg T - 2,67 \cdot 10^{-3} T + 1,620.$$

Определите стандартные изменения термодинамических функций ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 при 900 К.

17*. Для реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением $\lg K_p = -9490,7/T - 0,02 \lg T + 1,43$.

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры.

18. Определить константу равновесия K_p реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3$ при температуре 700К, если известно, что при 500К $K_p = 588,9 \text{ н/м}^2$, а тепловой эффект реакции в этом температурном интервале равен $-99,48 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$.

19. Для реакции $CO + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2 + H_2$ определить K_p при 600К, если при 298К константа равновесия этой реакции равна $1 \cdot 10^5$.

20*. По известным значениям константы равновесия реакции $J_2 \leftrightarrow 2J$ при нескольких температурах построить график зависимости $\lg K_p = f(1/T)$; определить графически тепловой эффект реакции в изученном диапазоне температур. Составить уравнение зависимости $\lg K_p = f(1/T)$ в температурном интервале от 950 до 1250К:

T, К	950	1050	1150	1250
$K_p, \text{ н/м}^2$	$1,149 \cdot 10^2$	$7,413 \cdot 10^2$	$3,428 \cdot 10^3$	$1,288 \cdot 10^4$

Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия

1. Вопросы к устному опросу

1. Зависимость константы равновесия от температуры. Вывод уравнения изобары и изохоры Вант - Гоффа. Как влияет температура на константу равновесия K_p ? Что является мерой этого влияния? Напишите соответствующее уравнение.
2. Уравнения изотерм химической реакции. Протекание и направление химической реакции, характеризуемой состоянием равновесия.
3. Расчет констант равновесия: метод Темкина-Шварцмана, расчет, основанный на использовании спектроскопических и калориметрических данных.

2. Комплект задач к теме 2.3.

1. Для реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при 600°C $K_c = 6,386$. В какую сторону пойдет реакция при следующих концентрациях реагирующих веществ: а) 1 моль CO , 1 моль Cl_2 и 4 моль $COCl_2$; б) 1 моль CO , 1 моль Cl_2 и 8 моль $COCl_2$; в) 1 моль CO , 1,565 моль Cl_2 и 10 моль $COCl_2$?

2. Определить изменение изобарного термодинамического потенциала при превращении 1 моль CO , взятого под давлением 303975 Па; 1 моль Cl_2 под давлением 202650 Па и 1 моль $COCl_2$ под давлением 50662 Па при 600°C . Для реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ $K_p = 1,678 \cdot 10^{-6}$ при 600°C .

3. Найти изменение изохорного термодинамического потенциала (Дж) для реакции $SO_2 + Cl_2 \leftrightarrow SO_2Cl_2$, если при 191°C $K_p = 7,5 \cdot 10^{-7}$, а концентрации исходных веществ и продукта равны единице.

4. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, стандартное сродство ΔG_{298}^0 для реакции $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ и определите направление ее самопроизвольного протекания в стандартных условиях.

5. Определить химическое сродство меди к кислороду при температуре 500°C , если константа равновесия реакции при этой температуре равна $1,013 \cdot 10^{10} \text{ Па}^{-1}$.

6. Определить температуру, при которой давление диссоциации $CaCO_3$ на CaO и CO_2 ($P_{CO_2} = 101,3 \text{ кПа}$) равно $0,56 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а химическое сродство CaO к CO_2 равно -5568 Дж/моль .

7. Вычислить константу равновесия реакции $Cl_2 + H_2 \leftrightarrow 2HCl$ при температуре 227°C , если максимальная работа ее при этой температуре равна $19,29 \text{ кДж}$.

8. Упругость диссоциации карбоната магния при 727°C равна 42189 н/м^2 , а при 747°C – 80313 н/м^2 . Определить тепловой эффект реакции $MgCO_3 \leftrightarrow MgO + CO_2$ и температуру, при которой упругость диссоциации карбоната магния станет равной 101325 н/м^2 .

9. Вычислить стандартное сродство железа к кислороду воздуха ($P_{O_2} = 20265 \text{ н/м}^2$) при 1000К , если константа равновесия реакции при этой температуре равна $2,42 \cdot 10^{15}$.

10. Вычислить сродство олова к кислороду воздуха ($P_{O_2} = 20265$ Па) при образовании окиси олова (II) при $25^{\circ}C$, если упругость диссоциации SnO при указанной температуре равна $9,026 \cdot 10^{-12}$ Па.

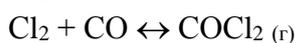
11. Константа равновесия K_p для реакции $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ при $1300K$ равна $10^{15,62}$. Определить стандартное химическое сродство углерода к кислороду.

12. Константа равновесия K_p реакции гидрирования формальдегида $CH_2O + H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ при $400K$ равна $0,475$. Стандартные теплоты сгорания формальдегида и метанола, а также теплота образования воды имеют следующие значения (кДж/моль): $-561,4$; $-680,3$; $-286,1$. считая, что теплоемкости реагирующих веществ постоянные, вычислите K_p при $500K$.

13. Константа равновесия реакции дегидрирования этилового спирта $C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$, все вещества в газообразном состоянии, при температуре $473K$ равна $1,374 \cdot 10^3$, а при $498K$ равна $4,58 \cdot 10^3$. Пар спирта, взятый при температуре $473K$, выдерживается при постоянном давлении $1 \cdot 10^5$ Па до образования равновесной смеси. Сохраняя состав этой смеси неизменным, ее нагревают до $498K$. Каким должно быть конечное давление смеси?

14. Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакции $Pb(ж) + Cl_2(г) \leftrightarrow PbCl_2(ж)$ выражается следующим эмпирическим уравнением: $\Delta G = -368\,000 - 48,6 \ln T + 0,126 \cdot 10^{-3} T^2 - 142\,5001/T + 477T$ (Дж/моль). Найдите константы равновесия при температурах 800 и $900K$.

15. Найти константу равновесия K_p и равновесный выход по методу Темкина-Шварцмана (указать при каких условиях используется данный метод), если исходные вещества взяты в стехиометрических соотношениях. В момент равновесия температура $300K$ и давление $4 \cdot 10^5$ Па



16*. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, по методу Темкина —Шварцмана значение стандартного сродства ΔG° реакции $N_2 = 2H$ при $1000 K$. В какую сторону пойдет эта реакция в стандартных условиях при данной температуре?

17*. Пользуясь справочными данными о приведенном изобарно-изотермическом потенциале $(G^{\circ} - H^{\circ}_0)/T$ и значении ΔH°_0 , рассчитайте константу равновесия реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ $1000 K$.

18. Для некоторой химической реакции зависимость энтальпий исходных веществ и конечных продуктов от температуры представлена графически на рис. 1. Как влияет повышение температуры на константу равновесия этой реакции? Аргументируйте ответ.



Рис.1

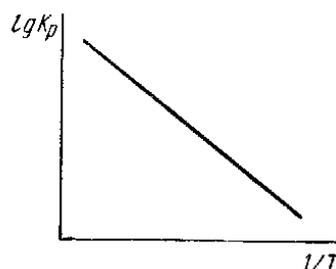


Рис.2

19. Зависимость $lg K_p$ некоторой реакции от обратной температуры представляет прямую линию (рис. 2). Экзотермическая или эндотермическая эта реакция?

20. Зависимость $lg K_p = f(1/T)$ представлена на рис. 3 прямой линией. Какое заключение можно сделать о знаке и характере температурной зависимости ΔH в данном интервале температур? Как при помощи графика определить величину ΔH ? Напишите расчетную формулу.

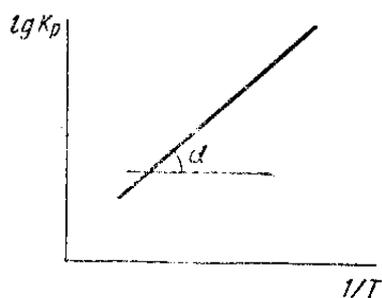


Рис.3

3. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №2: «Химическое равновесие»

1. Если реагирующую систему рассматривать как идеальную, то на константы равновесия K_p и K_c влияют следующие факторы:

- а) давление;
- б) температура;
- в) природа реагирующих веществ;
- г) объем.

2. Влияние температуры на константу равновесия K_p определяется:

- а) знаком и величиной энергии Гиббса;
- б) знаком и величиной теплового эффекта реакции;
- в) знаком и величиной теплового энергии Гельмгольца.

3. Соответствие между изменением K_p при ΔH^0 :

- а) $\Delta H^0 < 0$;
- б) $\Delta H^0 = 0$;
- в) $\Delta H^0 > 0$;
- г) K_p падает;
- д) K_p не зависит от температуры;
- е) K_p растет.

4. Равновесный выход водорода по уравнению реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$, при повышении общего давления в системе, если все вещества находятся в идеальном газовом состоянии изменится:

- а) уменьшится;
- б) увеличится;
- в) не изменится.

5. Мерой стандартного сродства химической реакции при постоянных P и T является:

- а) убыль энергии Гиббса;
- б) максимальная полезная работа;
- в) убыль энергии Гельмгольца.

6. Константа равновесия химической реакции K_c и K_p , протекающей в идеальном газообразном состоянии, зависит ли и как от концентрации реагирующих веществ:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;

г) увеличивается.

7. Константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре для реакции:

- а) гомогенная реакция, в которой образуются газообразные продукты;
- б) гетерогенная реакция, в которой образуется один газообразный продукт;
- в) гомогенная реакция, в которой образуется один газообразный продукт.

8. Равновесие в реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ при добавлении к равновесной системе инертного газа при постоянном общем давлении сместится:

- а) в прямую сторону;
- б) в обратную сторону;
- в) не сместится.

9. Величины K_p и K_c для реакции $\text{S}_2(\text{тв}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) = 2\text{SO}_2(\text{газ}) + 4\text{H}_2(\text{газ})$ находятся в соотношении:

- а) $K_p = K_c$;
- б) $K_p < K_c$;
- в) $K_p > K_c$.

10. Константа равновесия K_p химической реакции, протекающей в идеальном газообразном состоянии, зависит ли и как от количества молей веществ, участвующих в ней:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

11. Общее давление в равновесной системе $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) = \text{NH}_3(\text{газ}) + \text{HCl}(\text{газ})$ равно P . Зависимость константы равновесия K_p этой реакции через общее давление выражается:

- а) $K_p = K_c$;
- б) $K_p = P$;
- в) $K_p = P^2/4$.

12. Математическое соотношение между величинами K_p и K_c для химической реакции имеет вид:

- а) $K_p = K_c$;
- б) $K_p < K_c$;
- в) $K_p > K_c$;
- г) $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$.

13. Уравнение, связывающее стандартное сродство ΔG_T^0 и константу равновесия, при постоянных P и T , если давление выражено в паскалях:

- а) $\Delta G = -\Delta nRT(1,0133 \cdot 10^5)$;
- б) $\Delta G = -RT \ln K_p + \Delta nRT(1,0133 \cdot 10^5)$;
- в) $\Delta G = -RT \ln K_p$.

14. Разбавление реакционной смеси инертным газом с одновременным увеличением общего давления в системе, где протекает следующая реакция в газовой фазе $\frac{1}{2} \text{A} + \text{B} = \frac{1}{3} \text{C} + \text{D}$ отразится на равновесном выходе веществ C и D :

- а) уменьшается;
- б) увеличивается;

в) не изменится.

15. Для некоторой химической реакции в газовой фазе при постоянных P и T $\Delta G_T > 0$. Эта реакция протекает самопроизвольно:

- а) в прямом направлении;
- б) в обратном направлении;
- в) не сместится.

16. Если общее давление в системе увеличить в 2 раза, то значение константы равновесия K_p реакции $A + 2B = AB_2$ (все вещества находятся в идеальном газообразном состоянии):

- а) изменится;
- б) не изменится;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

17. Зависимость константы равновесия реакции $2Cl_2 + 2H_2O(\text{газ}) = 4HCl + O_2$ от температуры можно выразить следующим уравнением: $\lg K_p = -6007/T + 5,407$. Тепло в этой реакции:

- а) выделяется;
- б) поглощается.

18. На константу равновесия реакции K_p , если реакция протекает между веществами в идеальном газообразном состоянии влияют:

- а) P ;
- б) T ,
- в) присутствие инертного газа,
- г) природа реагирующих веществ,
- д) парциальные давления P_i .

19. Сопоставьте равновесный выход продуктов двух химических реакций, протекающих в одинаковых условиях (P и T) в газовой фазе $A + B = AB$ и $C + D = CD$, если ΔG_1 первой реакции больше ΔG_2 второй реакции:

- а) равновесные выходы AB и CD одинаковы;
- б) равновесный выход $AB > CD$;
- в) равновесный выход $AB < CD$.

20. Для данных реакций в газовой фазе соотношение констант равновесия K_p или K_c :

- а) $K_p = K_c$;
- б) K_c ;
- в) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$;
- г) $CO + Cl_2 = COCl_2$.

21. Условием, при котором для расчетов можно пользоваться уравнением

$\ln K_2/K_1 = -\Delta H/R (1/T_2 - 1/T_1)$ является:

- а) присутствие инертного газа;
- б) в данном интервале температур тепловой эффект можно считать постоянным;
- в) соблюдение правила Вант-Гоффа.

22. Если система идеальная, то константа равновесия K_p реакции

$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$:

- а) зависит от давления и температуры;

- б) не зависит от давления, но зависит от температуры;
- в) при увеличении температуры и давления константа увеличивается;
- г) при увеличении температуры константа увеличивается.

23. В каких случаях по знаку изменения энтальпии в ходе химической реакции можно судить о возможности ее протекания при постоянных T и P:

- а) $\Delta H^0 \ll T\Delta S^0$;
- б) таких случаев нет;
- в) $\Delta H^0 \gg T\Delta S^0$

24. Основными факторами, определяющими смещение химического равновесия являются:

- а) концентрация реагирующих веществ;
- б) давление, если реагирующие вещества находятся в газообразном или парообразном состоянии;
- в) температура, при которой происходит химический процесс;
- г) численное значение константы химического равновесия.

25. Причиной смещения химического равновесия при изменении концентрации, давления или температуры реагирующих веществ является:

- а) увеличение скорости прямой реакции;
- б) соотношение констант химического равновесия $K_p = K_c$;
- в) нарушение равенства скоростей прямой и обратной реакций;
- г) убыль энергии Гиббса.

26. Принцип Ле-Шателье с некоторыми допущениями применим:

- а) к гомогенным системам;
- б) к гетерогенным системам;
- в) к любым системам.

27. Для некоторой химической реакции зависимость энтальпий исходных веществ и конечных продуктов от температуры представлена графически на рис. 1. На константу равновесия этой реакции повышение температуры влияет:

- а) K_p ;
- б) K_c ;
- в) уменьшится;
- г) увеличится

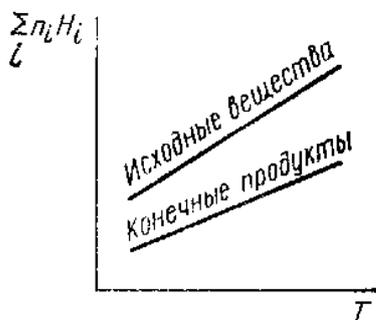


Рис.1

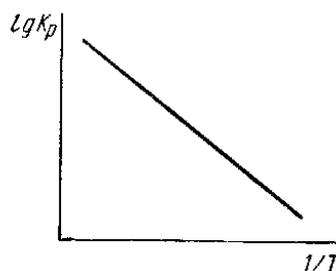


Рис.2

28. Зависимость $\lg K_p$ некоторой реакции от обратной температуры представляет прямую линию (рис. 2). Эта реакция:

- а) экзотермическая;
- б) эндотермическая;
- в) в этой реакции не происходит теплообмена.

29. Зависимость $\lg K_p = f(1/T)$ представлена на рис. 3 прямой линией. Какое заключение можно сделать о знаке и характере температурной зависимости ΔH в данном интервале температур:

- а) $\Delta H > 0$;
- б) $\Delta H < 0$;
- в) зависит от температуры;
- г) не зависит от температуры.

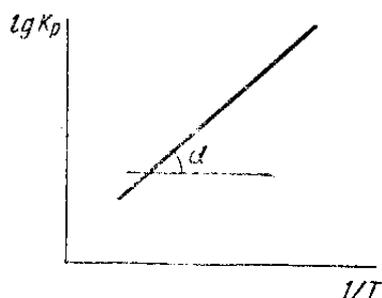


Рис.3

30. Методами вычисления констант равновесия являются:

- а) метод Темкина-Шварцмана;
- б) расчет, основанный на спектроскопических данных;
- в) метод наименьших квадратов;
- г) расчет, основанный на калориметрических данных.

Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы

Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

1. Вопросы к устному опросу

1. Понятия «фаза», «компонент», «степень свободы». Правило фаз Гиббса.
2. Расчеты с использованием фазовых диаграмм состояния. Что такое тройная точка на диаграмме состояния однокомпонентной системы?
3. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.
4. Объясните при помощи уравнения Клаузиуса-Клапейрона, почему давление насыщенного пара над жидкостью растет при увеличении температуры.
5. Требуется графически рассчитать теплоту испарения жидкости при заданной температуре. Нарисуйте график, которым необходимо пользоваться, и напишите соответствующую расчетную формулу. Как изменяется температура плавления вещества с ростом давления?

2. Комплект задач к теме 3.1.

1. Вычислить число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из: а) раствора KNO_3 и $NaNO_3$ в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды; б) раствора обеих солей в присутствии льда, кристаллов KNO_3 и $NaNO_3$ и паров воды; в) раствора обеих солей в присутствии льда и паров воды.
2. Вычислить число степеней свободы в период затвердевания сплава, состоящего из двух металлов, образующих две кристаллические структуры.
3. В водном растворе находится смесь хлорида солей натрия и хлорида кальция. Определите количество составных частей и компонентов в данной системе.

4. Из жидкого расплава свинца и олова частично выпали кристаллы олова. Какова вариантность данной системы.
5. Выразите константу равновесия реакции разложения карбоната кальция и покажите, что это выражение не противоречит правилу фаз.
6. В водном растворе находится смесь солей: хлорида магния и сульфата натрия. Определите количество составных частей и компонентов.
7. Вычислить максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной и двухкомпонентной системах.
8. Пользуясь правилом фаз, доказать, что любой эвтектический сплав из двух веществ должен обладать строго определенным составом и постоянной температурой плавления. Является ли эвтектика химическим соединением компонентов?
9. Воспользовавшись диаграммой состояния Sb – Pb (рис. 2), определить количество выкристаллизовавшейся сурьмы при охлаждении до 430°C 3 кг жидкого сплава с содержанием 40% свинца.

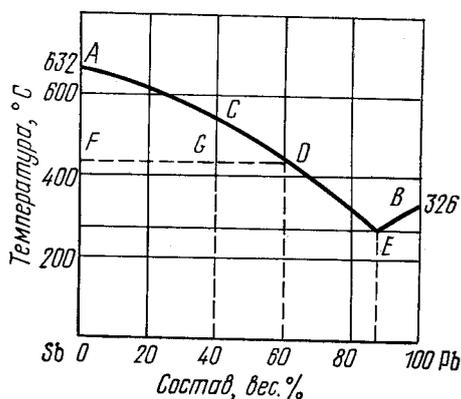


Рис. 1. Диаграмма состояния Sb – Pb

10. Эвтектический сплав сурьмы и свинца содержит 13% сурьмы (см. рис. 1). Какой из металлов и в каком количестве будет находиться в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если 10 кг жидкого сплава, содержащего 10% сурьмы охладить до полного его затвердевания.
- 11*. По диаграмме состояния системы *o*-ксилол–*m*-ксилол (рис. 2) определить, какая твердая фаза и в каком количестве будет выкристаллизовываться при охлаждении до -50°C 1 кг смеси *o*-ксилола и *m*-ксилола с содержанием 30 вес. % *m*-ксилола.

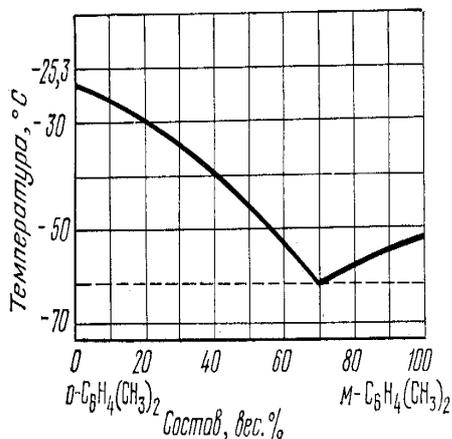


Рис. 2. Диаграмма состояния системы *o*-ксилол–*m*-ксилол

12*. Построить диаграмму состояния конденсированной системы $LiCl - KCl$, если температура плавления KCl $800^{\circ}C$, $LiCl$ $600^{\circ}C$, эвтектического сплава $300^{\circ}C$. Состав эвтектики 60% $LiCl$ и 40% KCl . Определить, сколько степеней свободы имеют следующие составы при соответствующих температурах:

$LiCl$, вес. %	40	60	80	100
t , $^{\circ}C$	700	300	200	500

13*. 1) Указать на рис. 3 фазы, находящиеся в равновесии в точке O. Определить число степеней свободы в данной точке;

2) описать путь кристаллизации расплава, состоящего из 85% SiO_2 и 15% Na_2O . Сделать табличную запись результатов охлаждения по следующей форме:

Температура	Состав жидкой фазы	Состав твердой фазы	Примечания

3) установить формулу химического соединения, состоящего из 50,8% Na_2O и 49,2% SiO_2 ;

4) указать температуру, при которой начнется кристаллизация расплава, содержащего 70% SiO_2 и указать температуру, при которой закончится процесс кристаллизации.

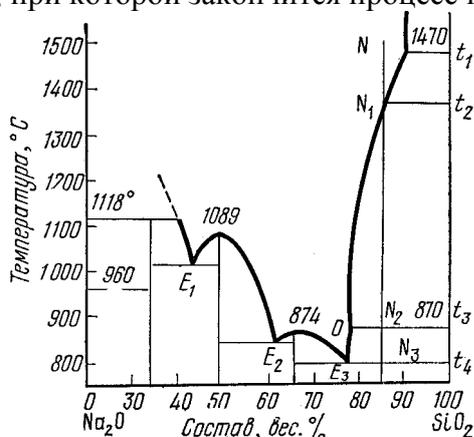


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $Na_2O - SiO_2$

14. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной температуре плавления $79,9^{\circ}C$ равна $149,25$ Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии при температуре плавления (ΔV) $0,146$ см³/г. Определить изменение температуры плавления нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (101325 Н/м²).

15. Температура кипения ртути под нормальным атмосферным давлением $357^{\circ}C$. Теплота парообразования $283,2$ Дж/г. Определить изменение упругости пара ртути при изменении температуры на $1^{\circ}C$ вблизи температуры кипения ртути под нормальным атмосферным давлением.

16. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением

t ($^{\circ}C$) = $79,8 + 3,7 \cdot 10^{-7}P + 1,88 \cdot 10^{-11}P^2$ (давление выражено в паскалях). Разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна $0,146$ см³/г. Рассчитайте теплоту (Дж/г) плавления нафталина при давлении $5,07 \cdot 10^6$ Па.

17. До какого значения нужно снизить давление, чтобы температура кипения диэтиланилина упала до 463 К, если в нормальных условиях он кипит при 489 К, а средняя теплота его испарения $48,5$ кДж/моль?

18. Определите, на какую величину надо повысить давление, чтобы ртуть плавилась при $236,3$ К, если при температуре тройной точки ($234,3$ К) теплота плавления $\Delta H_{пл} = 2266$ Дж/моль, а молярные объемы твердой и жидкой фаз соответственно равны $14,14$ и $14,65$ см³/моль.

Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов

1. Вопросы к устному опросу

1. Общая характеристика растворов.
2. Свойства разбавленных растворов. Закон Ф.М.Рауля.
3. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. В каком соотношении находятся величины осмотического давления двух водных 0,005 М растворов глюкозы и сульфата натрия?
4. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов.

2. Лабораторная работа №3 «Определение констант ионизации кислотно-основных индикаторов»

Цель данной работы: определение констант ионизации кислотно-основных индикаторов спектрофотометрически.

Приборы и реактивы: спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет; пробирки, пипетка на 1 см³, пипетка на 10 см³; буферные растворы с рН от 1,0 до 14,0; раствор индикатора с концентрацией 10⁻⁴М (конго красный, крезоловый красный, тимоловый синий, ксилиноловый оранжевый, бромфеноловый синий и др.).

Порядок выполнения работы

1. В 14 пробирок с помощью пипетки на 1 см³ вносят по 1 см³ раствора индикатора, затем с помощью пипетки на 10 см³ вносят буферные растворы с рН от 1 до 14 по 10 см³ (т.е. добавляют 10 см³ буферного раствора, следующим образом: в 1 пробирку раствор с рН = 1, во вторую – с рН = 2, в третью – с рН = 3 и т.д.).

2. Через 10 минут измеряют оптические плотности полученных растворов при оптимальной длине волны, в кювете на 5 см. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Полученные данные вносят в таблицу 1. Опыт повторяют три раза.

Таблица 1

Эмпирические данные для графического нахождения констант ионизации индикатора

рН	Оптическая плотность, А		
	1 серия	2 серия	3 серия
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			

3. Далее строят график зависимости оптической плотности от рН (А – рН) (см.рис.1).

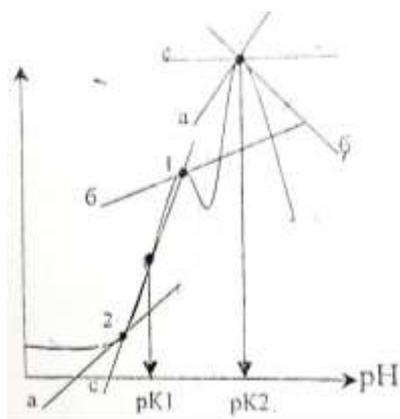


Рис.1 Зависимость оптической плотности A от pH раствора.

4. По графику (см. рис.1) к кривой светопоглощения, на участке крутого подъема (область pH , где происходит диссоциация), ограниченный двумя участками в области низких pH (где нет диссоциации) и области высоких pH (где реагент находится в полностью диссоциированной форме) провести три горизонтальных касательных a , $б$, $с$. Отметить точки пересечения касательных (1-2). Найти графически среднее значение между точками 1 и 2 и спроецировать на ось абсцисс – это и будет численное значение pK ионизации изучаемого индикатора.

В зависимости от строения индикаторы могут иметь несколько значений констант ионизации в интервале pH от 1 до 14. График строят трижды, для каждой серии. Далее проводят статистическую обработку полученных результатов.

5. Далее выписывают из справочника (Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии) значения pK индикатора для всех его переходов окраски и сравнивают его с полученными.

6. Выписывают из справочника (Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии) формулу индикатора и приводят уравнение его диссоциации, в зависимости от среды раствора.

7. Рассчитывают относительную ошибку определения pK .

Структура и содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Экспериментальные данные и результаты расчетов (таблица).
2. Графическое определение pK индикатора.
3. Формулу индикатора и уравнение его диссоциации, в зависимости от среды раствора
4. Расчет относительной и абсолютной ошибки определения с выводом о точности определения.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. В чем состоит закон Ламберта-Бера-Бугера? Синтезом каких двух законов он является?
2. Что называется коэффициентом поглощения?
3. Какая величина называется оптической плотностью?
4. Что представляет собой спектр поглощения вещества?
5. Дать определение понятию индикатор. Привести классификацию индикаторов с примерами структур данных веществ.
6. Области применения индикаторов.
7. Аргументированно обосновать равенство $pK=pH$.

3. Комплект задач к теме 3.2.

1. В каких весовых соотношениях надо взять 92%-ный и 2%-ный растворы серной кислоты для приготовления 45%-ного раствора?
2. В лаборатории имеется 10%-ный раствор едкого кали. Концентрацию его повышают до 22% прибавлением технической щелочи, содержащей 85% KOH . В каких весовых соотношениях надо брать раствор и техническую щелочь для получения раствора заданной концентрации?
3. В воде объемом 200 мл растворен бромид калия массой 50 г. Плотность раствора равна $1,16 \text{ г/см}^3$. Выразите состав раствора: а) в массовых долях; б) в молярных долях; в) в молярности; г) в нормальности.

4. Плотность раствора H_3PO_4 равна $1,1805 \text{ г/см}^3$. Найдите массовую долю (%), мольную долю, молярную, моляльную и нормальную концентрации раствора.
5. Смешаны этиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и вода с массой каждого компонента по 100 г. Плотности этих веществ соответственно равны 0,789, 1,049, 0,792 и $1,0 \text{ г/см}^3$. Вычислите мольные доли каждого компонента. Считать, что при растворении веществ объемы их суммируются.
6. Коэффициент абсорбции ацетиленом водой при 20°C равен 1,03. Вычислить коэффициент растворимости данного газа при указанной температуре.
7. При 17°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл воды, равно $2,006 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Вычислите молекулярную массу мочевины.
8. Осмотическое давление 0,1 н раствора ZnSO_4 при 0°C равно $1,59 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.
9. Подсчитайте осмотическое давление 0,05 M раствора Na_2SO_4 при 300 K, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия $\alpha = 0,8$.
10. Вычислить давление пара 20%-ного раствора глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) при 25°C . Давление паров воды при данной температуре $3167,73 \text{ Н/м}^2$.
11. Давление насыщенного пара воды при 40°C равно 7375,9 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 10 г глицерина в 400 г воды.
12. Сколько глицерина должно быть растворено (%), чтобы давление пара раствора было на 2 % ниже давления пара чистой воды?
13. Сколько граммов олова надо растворить в 50 г ртути, чтобы давление паров ее снизилось от 94637 до 93275 Па? Молекулы ртути и олова одноатомны.
14. Вычислить давление пара 10%-ного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 50°C . Давление паров воды при 50°C равно $P_A^0 = 12320 \text{ Н/м}^2$.
15. Давление пара чистого ацетона при 20°C равно 23940 Н/м^2 . Давление пара раствора камфоры в ацетоне, содержащего 5 г камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23710 Н/м^2 . Определить молекулярный вес камфоры в растворе ацетона.
16. Определите температуру кипения раствора 10 г глюкозы в 90 г воды. Эбуллиоскопическая константа воды равна 0,512.
17. Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества с молекулярной массой 182 в 42 г бензола, кипит при $80,27^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого бензола равна $80,1^\circ\text{C}$. Определите молярную теплоту испарения бензола.
18. Температура отвердевания чистого бензола – $5,5^\circ\text{C}$, а раствора 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола – $5,15^\circ\text{C}$. Подвергаются ли диссоциации или ассоциации молекулы трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени?
19. Вычислить температуру замерзания 7,308 г хлорида натрия в 250 г воды, если при 18°C осмотическое давление раствора – $2,1077 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Плотность раствора принять равной 1.
20. Выразить концентрацию водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в весовых процентах, если он замерзает при $-0,52^\circ\text{C}$.
21. При какой примерной температуре должен замерзать 40%-ный водный раствор этилового спирта.
22. Температура кипения чистого бензола $80,1^\circ\text{C}$, а раствора, содержащего 0,3020 г дифениламина в 30,14 г бензола, $80,255^\circ\text{C}$. Скрытая теплота испарения бензола при температуре его кипения равна 396,0 Дж/г. Вычислить молекулярный вес дифениламина в бензоле.
23. Раствор, содержащий 10^{-3} кг нелетучего вещества с молекулярной массой 186 в 0,1 кг воды, замерзает на $0,10^\circ$ ниже температуры замерзания растворителя. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86. Определите степень диссоциации растворенного вещества, учитывая, что каждая его молекула в растворе может распадаться на три частицы.
24. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего $0,2242 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ камфоры и $30,55 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ бензола, на $0,246^\circ$. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна 9,8 кДж/моль. Определите молекуляр-

ную массу камфоры.

Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости

1. Вопросы к устному опросу

1. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Давление пара над жидкой смесью.
2. Законы Д.П.Коновалова. Азеотропная смесь.
3. Проанализировать диаграммы «состав-давление пара» и «состав-температура» при отрицательном и положительном отклонении от линейной зависимости.
4. Перегонка жидких смесей. Давление пара частично смешивающихся и несмешивающихся жидкостей. Привести примеры перегонки с водяным паром.

2. Комплект задач к теме 3.3.

1. Определить общее и парциальное давление насыщенных паров при 70°C над смесью бензола с толуолом, в которой мольная доля бензола равна 0,35. Давления паров бензола и толуола при указанной температуре соответственно равны $72980,4$ и $26984,3$ Н/м².
2. Тoluол и этилбензол неограниченно растворимы друг в друге. Давление пара этилбензола при 90°C равно 29741 Н/м². Вычислить отношение числа молей толуола к числу молей этилбензола в парах при указанной температуре над смесью, содержащей 75 мол. % толуола и 25 мол. % этилбензола. Давление паров толуола при 90°C равно $53942,1$ Н/м².
- 3*. Вода и нафталин практически нерастворимы друг в друге. Давление паров этих веществ при 90°C соответственно равны $97740,9$ и 2386 Н/м², а при 100°C – 101325 и 2466 Н/м². В интервале температур между 99 и 100°C давление пара каждого компонента растет пропорционально температуре. Определить температуру кипения смеси при давлении 100640 Н/м² и процентный состав дистиллята.
4. Зависимость температуры кипения смеси хлороформа и ацетона от ее состава выражается кривой, имеющей максимум. Пользуясь диаграммой (рис. 4) определить: а) состав жидкой смеси и пара при 61°C ; б) состав и температуру кипения азеотропной смеси; в) температуру кипения и состав пара над смесью, состоящей из 10 моль хлороформа и 40 моль ацетона.

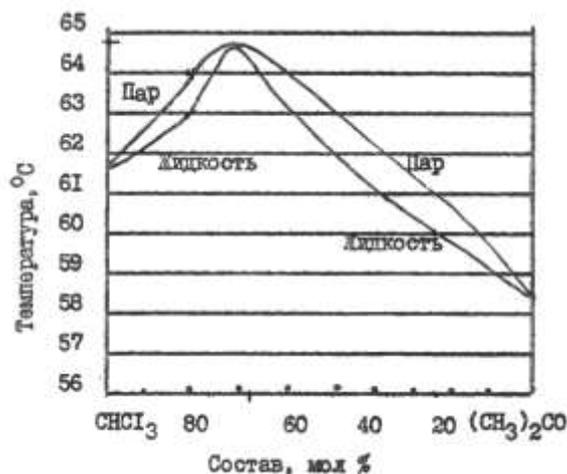


Рис. 4. Диаграмма перегонки системы хлороформ–ацетон

5. Каким образом можно доказать, что азеотропная смесь не является химическим соединением?
- 6*. По диаграмме «температура кипения – состав двухкомпонентной системы А–В» (рис. 5) определить изменение состава жидкой и парообразной фаз при нагревании исходной

жидкой смеси состава, характеризующегося точкой a , и количества парообразной и жидкой фаз при охлаждении пара состава a до температуры t_2 (точка n).

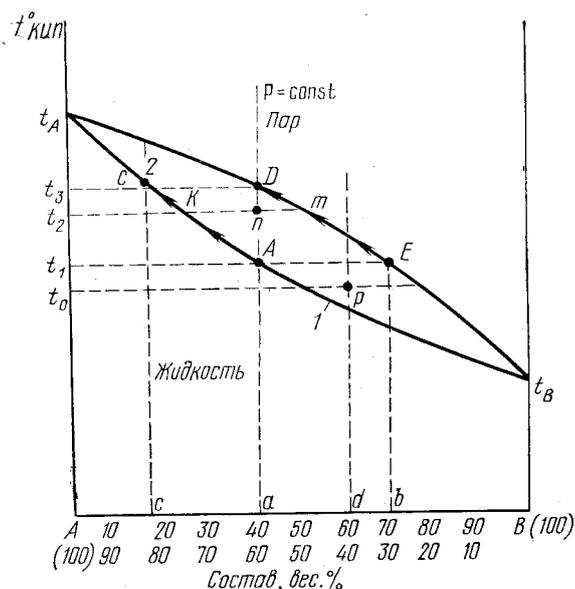


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной жидкой системы

3. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №3: «Фазовые равновесия. Растворы»

1. Насыщенным паром жидкости называется:
 - а) пар, находящийся в равновесии с конденсатом;
 - б) пар, находящийся в равновесии с паром;
 - в) пар, находящийся в равновесии с жидкостью.

2. Число термодинамических степеней свободы S однокомпонентной системы, содержащей жидкую и твердую фазы в состоянии равновесия равно:
 - а) 0;
 - б) 1;
 - в) 2;
 - г) 3.

3. Тройная точка на диаграмме состояния однокомпонентной системы:
 - а) это точка на диаграмме, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии;
 - б) это точка на изотерме, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии;
 - в) это точка на градуировочном графике, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии.

4. «Составляющей» системы называется:
 - а) степень свободы;
 - б) вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее;
 - в) самое летучее вещество в системе.

5. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия:
 - а) первый закон термодинамики;
 - б) равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах;

в) энергия Гиббса = 0.

6. Зависимость давления насыщенного пара над твердым телом от температуры:

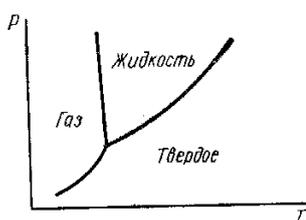
- а) увеличивается с ростом температуры;
- б) уменьшается с ростом температуры;
- в) не зависит от температуры.

7. Компонентом системы называется:

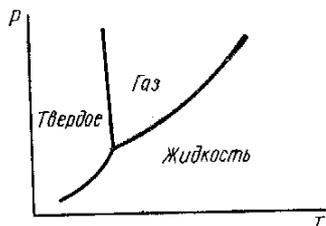
- а) твердая фаза;
- б) жидкая фаза;
- в) не зависящая составляющая системы.

8. Укажите диаграмму состояния воды (диаграмму равновесия фаз) в координатах $P = f(T)$:

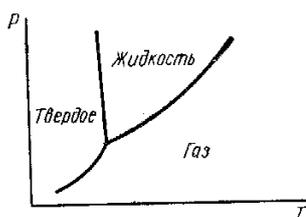
а)



б)



в)



9. Число термодинамических степеней свободы S однокомпонентной системы в тройной точке равно:

- а) 0;
- б) 1;
- в) 2;
- г) 3.

10. Какими точками начинается и кончается кривая зависимости «давления насыщенного пара жидкости от температуры»:

- а) тройная точка;

- б) исходная температура;
- в) эвтектика;
- г) критическая температура.

11. Нормальные температуры кипения бензола, нафталина и четыреххлористого углерода соответственно равны 353,3, 491,1 и 349,9 К. Молярные величины $\Delta S_{\text{исп}}$ при нормальной температуре кипения для этих веществ находятся в соотношении:

- а) $\Delta S_{\text{исп}}(\text{бензола}) > \Delta S_{\text{исп}}(\text{нафталина}) > \Delta S_{\text{исп}}(\text{четыреххл.})$;
- б) примерно равны;
- в) $\Delta S_{\text{исп}}(\text{бензола}) < \Delta S_{\text{исп}}(\text{нафталина}) < \Delta S_{\text{исп}}(\text{четыреххл.})$.

12. При помощи какого уравнения можно объяснить, почему давление насыщенного пара над твердой фазой всегда растет при увеличении температуры:

- а) Клайперона-Менделеева;
- б) Клайперона-Клаузиуса;
- в) Трутона.

13. Почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический иод возгоняется:

- а) иод имеет меньшее значение энергии диссоциации;
- б) температура кипения иода выше температуры кипения льда;
- в) величина давления насыщенного пара в тройной точке для воды меньше, а для иода больше атмосферного давления.

14. Величина эбуллиоскопической постоянной определяется:

- а) свойствами растворенного вещества;
- б) свойствами растворителя;
- в) температурой.

15. При растворении сахара в воде при постоянных температуре и давлении изобарно-изотермический потенциал системы:

- а) уменьшается;
- б) увеличивается;
- в) не изменяется.

16. Имеются два раствора одинаковой концентрации в летучем растворителе. В одном растворе растворенное вещество летучее, в другом — нелетучее. Давление насыщенного пара над этими растворами:

- а) меньше над раствором летучего;
- б) не различается;
- в) больше над раствором летучего.

17. Ассоциация растворенного вещества на давление насыщенного пара над разбавленным раствором нелетучего вещества в летучем растворителе влияет:

- а) увеличивает;
- б) уменьшает;
- в) не меняет.

18. Наибольшую температуру кипения будет иметь:

- а) летучий растворитель;
- б) разбавленный раствор нелетучего вещества;
- в) разбавленный раствор летучего вещества с той же концентрацией.

19. Криоскопические постоянные воды, бензола и камфоры соответственно равны 1,86; 5,16; 40,00. Для наиболее точного определения молекулярной массы нелетучего вещества криоскопическим методом предпочтительнее:

- а) вода;
- б) бензол;
- в) камфора.

20. Зависимость растворимости газов в жидкостях от роста температуры:

- а) прямо пропорциональная;
- б) обратно пропорциональная;
- в) такой зависимости нет.

21. Для совершенного бинарного раствора при постоянной температуре справедливы утверждения:

- а) закон Рауля соблюдается для каждого компонента раствора: $P_i = P_i^0 N_i$;
- б) $\Delta V_{\text{смеш}} = 0$;
- в) $\Delta S_{\text{смеш}} = 0$;
- г) $\Delta G_{\text{смеш}} = 0$;
- д) $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$.

22. Связь между коэффициентами активности компонентов бинарного раствора в соответствии с законом Гиббса — Дюгема:

- а) $N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 1$;
- б) $N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0$;
- в) $N_1 d \ln \gamma_1 = N_2 d \ln \gamma_2$.

23. В одном сосуде находится летучий растворитель, в другом — концентрированный раствор нелетучего вещества в этом растворителе. Оба сосуда накрыты общим колпаком, изолирующим их от внешней среды, и термостатированы. Концентрация раствора по прошествии достаточно большого периода времени:

- а) не изменится;
- б) уменьшится;
- в) увеличится.

24. Термодинамическое условие самопроизвольного образования истинного раствора при постоянных P и T :

- а) изменение энергии Гиббса – величина отрицательная;
- б) изменение энергии Гиббса – величина положительная;
- в) изменение энергии Гиббса = 0.

25. Модем раствора называют:

- а) такое количество раствора, при котором число молей каждого компонента равно его мольной доле;
- б) такое количество раствора, при котором число молей каждого компонента равно нулю;
- в) такое количество раствора, при котором число молей каждого компонента не равно его мольной доле.

26. Термодинамический смысл коэффициента активности компонента в растворе - это:

- а) совершаемая работа, которую следовало бы затратить при постоянных P и T для преодоления сил взаимодействия;

б) мера дополнительной работы, которую следовало бы затратить при постоянных P и T для преодоления сил взаимодействия.

27. Активностью компонента раствора называется:

а) мера дополнительной работы, которую следовало бы затратить при постоянных P и T для преодоления сил взаимодействия;

б) такое количество раствора, при котором число молей каждого компонента не равно его мольной доле;

в) функция концентрации, подстановка которой в термодинамические уравнения для идеальных растворов делает эти уравнения применимыми для реальных растворов.

28. Законы Коновалова формулируются следующим образом:

а) первый закон;

б) второй закон;

в) в двухкомпонентной системе насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, или при данном давлении снижает температуру кипения;

г) точки максимума и минимума на кривых общего давления пара для двухкомпонентной системы отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция

1. Вопросы к устному опросу

1. Растворы газов в жидкостях. Чем определяется растворимость газов в жидкостях?

2. Почему растворы электролитов не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа? Основные положения теории электролитической диссоциации. Применение закона действующих масс к электролитам.

3. Основные положения теории сильных электролитов. Раскройте понятия ионная сила раствора, активность, коэффициент активности? Какова взаимосвязь между этими величинами? В каких случаях можно отождествлять понятия активность и концентрация?

4. Чем различаются сильные и слабые электролиты? Может ли слабый электролит в водном растворе быть сильным электролитом в другом растворе? Почему критерием силы электролита является его константа электролитической диссоциации?

5. Раскройте понятия энергия кристаллической решетки, гидратации (сольватации), ассоциации, диссоциации? Какова взаимосвязь этих энергий при самопроизвольном растворении вещества?

6. Закон распределения. Экстракция.

2. Комплект задач к теме 3.4.

1. Растворимость сероводорода в анилине ($C_{ж}$) при 22°C в зависимости от давления (P) изменяется следующим образом:

$P, \text{Н/м}^2$	13590	51990	116200	154600
$C_{ж}, \text{г/л}$	2,74	10,6	24,0	31,6

Показать, что растворение сероводорода в анилине подчиняется закону Генри.

2. Коэффициент растворимости сероводорода при 0°C равен 4,67. Под каким давлением необходимо растворять сероводород, чтобы получить 10%-ный раствор?

3. При 0°C и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ 2 л CO взболтали в закрытом сосуде с 20 л воды. Вычислить массу и объем поглощенного водой оксида углерода. Коэффициент растворимости CO в H_2O равен 0,0354.

4. Состав атмосферного воздуха (об.%): кислород 20,96; азот 78,1; аргон 0,9; диоксид углерода 0,04. Определить процентный состав растворенной в воде смеси газов при 0°C . Коэффициенты растворимости перечисленных газов соответственно равны 0,0489, 0,0235, 0,058 и 1,713. Принять, что начальные и равновесные давления одинаковы.

5. Коэффициент растворимости двуокиси углерода в воде при 0°C равен 1,713. Какое количество двуокиси углерода (г) растворится в 5 л воды при 0°C и давлении $20,26 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

6. При распределении фенола между водой и бензолом получены следующие данные (С кмоль/м^3):

С в воде	0,0316	0,123	0,327	0,750
С в бензоле	0,077	0,159	0,253	0,390

Определите среднее значение коэффициента распределения и показателя степени в формуле, описывающей закон распределения.

7. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой получены следующие концентрации (кг/м^3):

С в CCl_4	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
С в воде	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0

Определите коэффициент распределения, показатель степени в формуле, описывающей закон распределения. В водном растворе уксусная кислота имеет нормальную молекулярную массу. Определить молекулярную массу уксусной кислоты в CCl_4 .

8. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой равен 230. Взбалтывают 1 л воды с 400 см^3 амилового спирта, содержащего 2,5 г йода. Вычислить количество йода, перешедшего в водный раствор.

9. Коэффициент распределения нормальной масляной кислоты между хлороформом и водой равен 0,52 при 25°C . Какое количество масляной кислоты можно извлечь из 100 см^3 0,5 М раствора масляной кислоты в хлороформе при встряхивании его однократно со 100 см^3 воды и при четырехкратном встряхивании, используя каждый раз по 25 см^3 воды?

10. В 1 л раствора хлорида ртути (II) в бензоле содержится 0,5 г HgCl_2 . Сколько экстрагирований необходимо сделать водой порциями по 20 см^3 , чтобы остаток соли в исходном растворе составил 1% от первоначального количества? Коэффициент распределения хлорида ртути (II) между бензолом и водой при 25°C равен 0,084.

11. Раствор, содержащий 50 г уксусноэтилового эфира в 1 л бензола, взбалтывали при 25°C с половинным (по объему) количеством дистиллированной воды до тех пор, пока не достигли равновесия. Вычислить разницу между температурой замерзания образовавшегося водного слоя и температурой замерзания чистой воды. Коэффициент распределения уксусноэтилового эфира между бензолом и водой при 12°C равен 10,7.

12. При 15°C водный раствор янтарной кислоты, содержащий 12,1 г/л кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим 2,2 г/л янтарной кислоты. Определить концентрацию эфирного раствора (г/л), который находится в равновесии с водным раствором содержащем 9,68 г/л янтарной кислоты. Янтарная кислота имеет нормальный молекулярный вес в воде и в эфире.

Раздел IV. Электрохимия

Тема 4.1. Растворы электролитов

1. Вопросы к устному опросу

1. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов. Зависимость от разбавления растворов (законы Кольрауша). Покажите зависимость, связывающую удельную электропроводность, константу ячейки и сопротивление раствора электролита R_x .

2. Электропроводность при бесконечном разбавлении. Как связаны подвижность ионов и электропроводность при бесконечном разбавлении? Какие ионы обладают наибольшей подвижностью в водных растворах и почему?

3. Числа переноса. Как связаны числа переноса, скорости ионов, подвижности ионов и электропроводность при бесконечном разбавлении?

4. Как, используя значения эквивалентной электропроводности при заданной концентрации и при бесконечном разбавлении, рассчитать степень диссоциации, константу диссоциации и концентрации отдельных ионов в растворе?

5. Меняется ли и как константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, если сравнивать растворители, близкие по свойствам?

6. Нарисуйте график зависимости эквивалентной электропроводности от разведения для силь-

ных и слабых электролитов.

7. Сформулируйте правило ионной силы (пределный закон Дебая — Гюккеля).
8. Какое свойство растворителя является определяющим в его способности ионизировать растворенное вещество (помимо его способности к химическому взаимодействию с этим веществом)?
9. Меняется ли и как степень диссоциации слабого электролита в водном растворе с ростом температуры? Аргументируйте ответ.
10. Напишите уравнение зависимости эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации.
11. Каковы причины диссоциации электролитов в растворе на ионы?
12. Что такое ΔS гидратации ионов? Каков знак ΔS гидратации и как его можно объяснить?
13. Какие данные об электропроводности раствора слабого электролита необходимо иметь, чтобы рассчитать теплоту диссоциации этого электролита?
14. Изменится ли и как константа диссоциации слабого электролита, если в качестве растворителя вместо воды взять метиловый спирт (при условии, что химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем отсутствует). Дайте объяснение.
15. Начертите график зависимости удельной электропроводности электролита от разведения.
16. Как изменяется удельная электропроводность водного раствора слабого электролита с ростом концентрации раствора?
17. Какие факторы влияют на эквивалентную электропроводность электролита?
18. Зависит ли и как радиус ионной атмосферы от концентрации сильного электролита? Как изменится радиус ионной атмосферы при переходе от водного (диэлектрическая проницаемость равна 81) раствора сильного электролита к спиртовому (диэлектрическая проницаемость равна 24) той же концентрации при той же температуре? Дайте объяснение.
19. Объясните причину увеличения эквивалентной электропроводности в электрическом поле высокой частоты (эффект Дебая — Фалькенхагена).
20. Начертите графики зависимостей $K_{\text{дисс}} = f(T)$ и $\Delta H_{\text{дисс}} = f(T)$ для водных растворов слабых электролитов. Покажите эти графики в сочетании друг с другом.
21. Как экспериментально определить уменьшение эквивалентной электропроводности, обусловленное электрорелаксационным торможением ионов?
22. Как экспериментально найти уменьшение электропроводности, обусловленное электрофоретическим торможением?
23. Сформулируйте закон разведения Оствальда.
24. Равновесные электродные потенциалы: как объяснить возникновение скачка потенциалов на границе металл-раствор? Строение двойного электрического слоя на границе металл-раствор. Зависит ли и как толщина диффузной части двойного электрического слоя от ионной силы раствора, в который погружен металл? Каково термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла? Каково термодинамическое условие отсутствия заряда на поверхности металла, опущенного в раствор своей соли? Что называют электродным потенциалом металла, от каких факторов зависит эта величина? Напишите математическое выражение.
25. Что называется условным электродным потенциалом?
26. Что такое диффузионный потенциал, как объясняется его возникновение? Напишите математическое выражение.
27. Что называют адсорбционным и мембранным потенциалом? Как возникают и какое имеют значение?

2. Комплект задач к теме 4.1.

1. При 75°C давление пара воды равно 385 гПа. Оно понизилось на 4,92 гПа при растворении 10 г хлорида аммония в 454,5 г воды. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида аммония в этом растворе.
2. Температура замерзания раствора гидроксида бария, содержащего 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в 64 л воды, равна $-0,083^\circ\text{C}$. Вычислить рН и рОН данного раствора.
3. Сколько граммов сахарозы содержится в воде массой 100 г, если этот раствор замерзает при той же температуре, что и раствор хлорида калия молярной концентрации 0,1 моль/л? Кажущаяся степень диссоциации соли равна 83%.

4. Сопротивление раствора сульфата натрия в электролитическом сосуде 2,86 Ом. Вычислить удельную электропроводность раствора, если площадь электродов $5,38 \text{ см}^2$, а расстояние между ними 0,82 см.
5. Сосуд для измерения электропроводности, наполненный 0,02 н. раствором KCl при 20°C , имеет сопротивление 82,4 Ом, а наполненный 0,005н. раствором сульфата калия – 326 Ом. Вычислить эквивалентную электропроводность раствора сульфата калия.
6. Удельная электропроводность 10% раствора CaCl_2 при 18°C равна $11,4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 в растворе.
7. Удельная электропроводность 4,2% раствора KOH при 18°C равна $0,1464 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность раствора $1,038 \text{ г/см}^3$. Вычислить эквивалентную электропроводность и кажущуюся концентрацию ионов OH^- в растворе.
8. Эквивалентная электропроводность 0,00102 н раствора уксусной кислоты при 25°C равна $4,815 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $39,06 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}$. Рассчитайте степень диссоциации, константу диссоциации уксусной кислоты и pH данного раствора.
9. При 25°C удельная электропроводность раствора этиламина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$) при разведении в 16 л равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить степень электролитической диссоциации, концентрацию ионов гидроксила и константу электролитической диссоциации. Подвижность иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ равна 58,6.
10. При 18°C эквивалентная электропроводность йодистоводородной кислоты при бесконечном разбавлении $\lambda_\infty = 38,4 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$, а удельная электропроводность HI ($C = 0,406 \text{ моль/л}$) равна $13,32 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Каково значение активности ионов водорода в этом растворе?
11. При 25°C удельная электропроводность 9,55% раствора муравьиной кислоты равна $7,56 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность раствора $1,024 \text{ г/см}^3$, а константа диссоциации муравьиной кислоты $1,77 \cdot 10^{-4}$. Вычислить эквивалентную электропроводность HCOOH при бесконечно большом разбавлении.
12. Для бесконечно разбавленного раствора NH_4Cl при 298,2 К число переноса катиона $t_+ = 0,491$. Вычислите электролитическую подвижность и абсолютную скорость аниона Cl^- ; $\lambda_\infty \text{ NH}_4\text{Cl} = 15,0 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$.
13. При 18°C эквивалентная электропроводность пропиламина ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{OH}$) при разведении в 64 л равна $35,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Константа диссоциации пропиламина $4,7 \cdot 10^{-4}$. Вычислите подвижность катиона пропиламина ($l \text{ C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$).
14. Определить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении для LiBr , если при 298 К λ_∞ для KBr , K_2SO_4 , Li_2SO_4 соответственно равны 151,9; 153,3; 118,5 $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.
15. В растворе хлорида аммония число переноса аниона равно 0,491. Определите абсолютную скорость и подвижность катиона, если электропроводность раствора при бесконечном разбавлении равна $14,9 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$.
16. Абсолютные скорости ионов серебра и хлора соответственно равны $5,7 \cdot 10^{-4}$ и $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$. Вычислить эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора хлорида серебра.
17. Температура замерзания 0,1М раствора CaCl_2 $-0,482^\circ\text{C}$. Эквивалентная электропроводность этого раствора $82,79 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а при бесконечно большом разбавлении $115,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Плотность раствора $1,008 \text{ г/см}^3$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации: а) по электропроводности раствора; б) по понижению температуры замерзания раствора.

18. Эквивалентная электропроводность раствора нитрата кальция, содержащего 1 моль в 23,81 л, равна $98,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а при бесконечно большом разбавлении $129,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Какова температура замерзания данного раствора?

19*. Будет ли обладать заметной электропроводностью раствор хлорида меди (II) в этиловом спирте, если раствор, содержащий 3,614 г CuCl_2 в 100 г спирта, кипит при $78,308^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого спирта $78,000^\circ\text{C}$.

20. При 25°C насыщенный раствор $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имеет удельную электропроводность $2,06 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, в то время как удельная электропроводность воды $4 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Подвижность иона $1/2(\text{Co}^{2+})$ равна $4,3 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$ и иона $1/4 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $11,1 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$. Определите растворимость $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в воде при 25°C .

21. При 18°C удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра равна $1,374 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность воды, взятой для растворения, равна $4 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Определите при указанной температуре концентрацию хлорида серебра в насыщенном растворе (моль/л).

3. Лабораторная работа №4 «Конструирование и испытание химических источников тока. Электролиз растворов»

Цель работы: конструирование простейших источников тока и испытание их ЭДС.

Принцип метода: требуется изготовить медно-цинковый, медь-медный концентрационный, цинк-цинковый концентрационный марганцево-цинковый элементы. Измерить ЭДС собранных элементов и сравнить результаты измерения с рассчитанными величинами. Провести с использованием медно-цинкового и марганцево-цинкового элементов электролиз растворов иодида калия.

Аппаратура и реагенты: электроды медные, цинковые, провода медные изолированные диаметром от 0,06 до 1 мм, любые приборы для измерения напряжения (ЭДС) цепи; стаканы емк. 100-250 см^3 – по 5 шт. У-образные трубки разных размеров – по 5 шт; вата. Агар-агар сухой, хлорид калия, перманганат калия, хлорид аммония, медный купорос, сульфат цинка, диоксид марганца.

Выполнение работы

Опыт 1. Медно-цинковый гальванический элемент.

1. Приготовить 0,1 М раствор сульфата меди и сульфата цинка (по 250 см^3).
2. Приготовить солевой мостик, для чего в малую У – образную трубку пропустить малый жгут и залить трубку 1 М раствором хлорида калия в агар-агаре (агар брать 1 г на 50 см^3 воды, получить при нагревании раствор и внести в этот раствор сухой хлорид калия в таком количестве, чтобы концентрация его составляла 1 моль/ дм^3). После остывания У-образной трубки, соединить стакан с растворами сульфата меди и сульфата цинка этим солевым мостиком.
3. Погрузить в растворы медный и цинковый электроды, так чтобы они не касались стенок и дна стаканов, и измерить ЭДС собранного элемента.
4. Провести три параллельных измерения ЭДС. Сравнить практические результаты с теоретической величиной. Провести статистическую обработку данных, вычислить абсолютную и относительную ошибки.
5. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах, суммарное уравнение реакции. Начертить схему гальванического элемента.

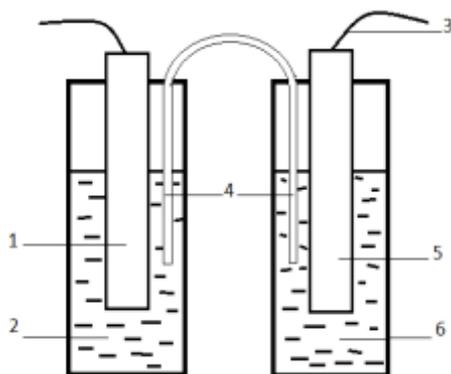


Рисунок 1. Схема медно-цинкового гальванического элемента:

1. Цинковый электрод;
2. Раствор сульфата цинка;
3. Измерительное устройство для ЭДС;
4. Солевой мостик;
5. Медный электрод;
6. Раствор сульфата меди.

Опыт 2. Концентрационный элемент.

1. Приготовить 10^{-6} М водный раствор сульфата меди последовательным разбавлением раствора сульфата меди с концентрацией 0,1 М, который был приготовлен в предыдущем опыте.
2. Промыть водой медные электроды. Опустить в раствор сульфата меди с различными концентрациями, установить солевой мостик и измерить ЭДС изготовленного концентрационного элемента. Сравнить полученный результат с рассчитанным теоретически.
3. Приготовить 10^{-6} М водный раствор сульфата цинка и изготовить цинк-цинковый концентрационный элемент. Измерить ЭДС данного элемента и сравнить результат с рассчитанным.
4. Провести три параллельных измерения ЭДС. Сравнить практические результаты с теоретической величиной. Провести статистическую обработку данных, вычислить абсолютную и относительную ошибки.
5. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах, суммарное уравнение реакции. Начертить схемы концентрационных гальванических элементов.

Опыт 3. Марганцево-цинковый гальванический элемент (МЦЭ)

Активным материалом положительного электрода МЦЭ является диоксид марганца, а отрицательного электрода – металлический цинк. В качестве электролита применяется чаще всего водный раствор хлорида аммония с добавкой других минеральных солей и загустителя – муки. МЦЭ в зависимости от состава электролита способен работать в интервале температур от -40 C° до $+60\text{ C}^{\circ}$. Элементы и батареи МЦ-системы являются самым распространенным среди других типов гальванических элементов.

Изготовление элемента: приготовить насыщенный раствор хлорида аммония (около 100 см^3), в полученный раствор внести около 10 г крахмала или муки, тщательно перемешать и нагревать полученный раствор почти до кипения. Угольный электрод поместить в мешочек из марли, в этот мешочек с электродом насыпать 4 г диоксида марганца и прилить клейстер (остывший раствор хлорида аммония с мукой). Мешочек поместить в стаканчик и туда же поместить цинковый электрод.

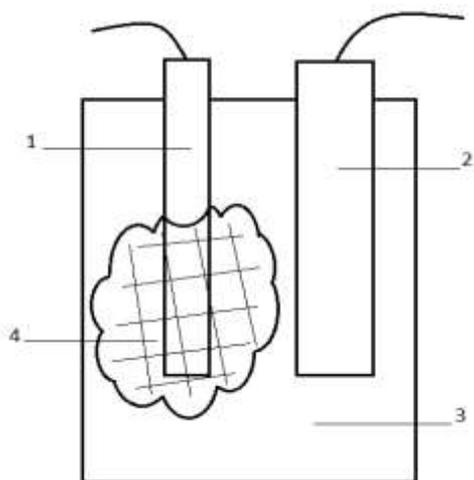


Рисунок 2. Общий вид марганцево-цинкового элемента:

1. Угольный электрод;
2. Цинковый электрод;
3. Стаканчик;
4. Мешочек с диоксидом марганца в крахмальном клейстере.
 1. Рассчитать ЭДС марганцево-цинкового элемента исходя из суммарной окислительно-восстановительной реакции, измерить ЭДС элемента.
 2. Провести три параллельных измерения ЭДС. Сравнить практические результаты с теоретической величиной. Провести статистическую обработку данных, вычислить абсолютную и относительную ошибки.
 5. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах, суммарное уравнение реакции. Отметить практическую значимость каждого химического вещества. Начертить схему МЦЭ.

Опыт 4. Провести электролиз раствора иодида калия, эмпирическое определение катода и анода элемента.

1. Соединить медно-цинковый элемент с электролизером. Представляющим собой U-образную трубку с угольными электродами, заполненную 2%-ным раствором иодида калия.
2. Прилить к электродам по 2 капли водного раствора крахмала и фенолфталеина.
3. Описать наблюдаемые явления, определить расположение катода и анода у электролизера и гальванического элемента.

Отчет по лабораторной работе

1. Отчет о работе (см. общие требования).
2. Дать определение ХИТ первого и второго рода, привести их классификацию.
3. Возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор. Окислительно-восстановительный потенциал, уравнение Нернста.
4. Расчет ЭДС различных ГЭ.
5. Оценить достоинства и недостатки конструируемых и испытываемых ГЭ.
6. Поляризация электродов. Причины возникновения и методы устранения.
7. Особенности электролиза в растворах и расплавах.

Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов

1. Вопросы к устному опросу

1. Электрохимические цепи. Э.Д.С. гальванического элемента.

2. Какую роль при измерении э.д.с. гальванических элементов выполняет элемент Вестона? К какому типу элементов относится элемент Вестона (концентрационный, химический, с переносом, без переноса)?
3. Гальванический элемент совершает электрическую работу без изменения внутренней энергии. В каком соотношении (что больше) находятся при этом величина электрической работы nFE и величина теплоты q , которой элемент обменивается с окружающей средой? Какой знак в этом случае имеет температурный коэффициент э. д. с?
4. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина э. д. с. не зависит от величин стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип этих элементов.
5. Можно ли измерить э. д. с. гальванического элемента при помощи вольтметра? Дайте ответ с обоснованием.
6. Э. д. с. гальванического элемента как функция температуры выражается уравнением $E = a + bT$. Выведите уравнения для расчета ΔS , ΔG и ΔH при температуре T .
7. Какие гальванические элементы называют химическими?
8. В гальваническом элементе протекает реакция в сторону образования газообразных продуктов из конденсированных исходных веществ. Влияет ли и как увеличение внешнего давления на величину э. д. с?
9. Что называется стандартной э. д. с? От чего зависит величина стандартной э. д. с. химического гальванического элемента (природа реакции, концентрация растворов, температура, число переносимых электронов)?
10. В каком случае знак э. д. с. элемента считается положительным? Меняется ли и как внутренняя энергия гальванического элемента, если его э. д. с. не зависит от температуры? Почему?
11. Какие константы и экспериментальные данные необходимо иметь, чтобы подсчитать электрическую работу, совершенную гальваническим элементом?
12. Приведите примеры гальванических элементов различных типов. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Поясните на конкретных примерах, какие реакции проходят на электродах гальванических элементов.
13. Поляризация электродов
14. Перенапряжение перехода. От каких факторов зависит? Напишите соответствующие уравнения.
15. Сущность диффузного перенапряжения? Напишите уравнения.

2. Комплект задач к теме 4.2.

1*. При титровании раствора уксусной кислоты 0,5 н. раствором NaOH были получены следующие результаты:

Объем 0,5 н. р-ра NaOH, мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
15,0 17,0						
Сопротивление, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8
51,5 52,1						

Определить содержание уксусной кислоты (г) в титруемом растворе.

2*. Раствор нитрата серебра потенциометрически титруют 0,5 н. раствором NaCl. Определить содержание AgNO_3 (мг) в титруемом растворе. Гальваническая цепь:



Объем прибавленного раствора NaCl, см ³	$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ относительно нормального каломельного электрода, мВ
1,00	383
1,80	342
1,98	283
2,00	224
2,02	165
2,20	106
3,00	64

3. Вычислить количество диоксида свинца, которое выделится на аноде при электролизе соли свинца в азотнокислом растворе током 0,16 А в течении 45 мин.

4*. При электролизе горячего раствора хлорида калия образуется бертолетова соль. Выразить уравнениями происходящие реакции. Какое количество бертолетовой соли получится при пропускании тока 10 А в течении 6 часов 20 мин и при выходе по току 60%?

5. Какие продукты выделяются при электролизе водных растворов сульфата никеля, хлорида железа (III), хлорида кальция, сульфата натрия? Написать уравнения происходящих процессов.

6. При кулонометрическом титровании 10 см³ раствора перманганата калия электролитически генерируемым железом (II) на восстановление ионов MnO₄⁻ понадобилось 28 мин при силе тока 100 мА. Определить титр раствора KMnO₄.

7. Вычислить при 25⁰С потенциал цинкового электрода, погруженного в 150 см³ раствора, содержащего 0,2 г сульфата цинка. Степень диссоциации принять равной 1.

8. Напишите уравнение реакций и вычислите потенциалы следующих электродов:

Ni | Ni²⁺ (a = 0,1);

Pb | Pb(NO₃)₂ (C = 0,1M, γ = 0,405);

Ag | AgNO₃ (C = 0,1M, γ = 0,743);

Pt, H₂ (P = 101300 Н/м²) || H⁺ (pH = 7);

Pt, Cl₂ (P = 101300 Н/м²) || Cl⁻ (a = 0,02);

Pt, O₂ (P = 101300 Н/м²) || OH⁻ (a = 0,04);

Pt | Cu⁺ (α = 0,01), || Cu²⁺ (a = 0,005);

Pt | Sn²⁺, Sn⁴⁺ || Cr³⁺, Cr₂O₇²⁻, H⁺ | Pt;

Pt | Fe²⁺, Fe³⁺ || Mn²⁺, MnO₄⁻, H⁺ | Pt;

9. Вычислить при 25⁰С потенциал цинкового электрода, погруженного в 0,1 М раствор сульфата цинка, и потенциал этого электрода, погруженного в этот же раствор, разбавленной в 10 раз. Кажущаяся степень диссоциации 0,1 М раствор сульфата цинка при 25⁰С равна 40%, а для разбавленного раствора 64%.

10. Какова должна быть молярная концентрация ионов меди (II) в растворе, чтобы электродный потенциал меди при 25⁰С был равен нулю?

11. ЭДС цепи:

Стандартный водородный электрод		KCl (насыщ.)		Желудочный сок		Водородный электрод
---------------------------------	--	--------------	--	----------------	--	---------------------

равна 0,082 В. Определите pH желудочного сока при температуре 25 °С.

12. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 25⁰С

Cd | CdSO₄ (0,1M) || ZnSO₄ (C = 0,2 M) | Zn

Кажущаяся степень диссоциации раствора сульфата цинка при 25⁰С равна 40%, а раствора сульфата кадмия 60%.

13. Определить концентрацию раствора нитрата никеля, если ЭДС гальванического элемента была равна нулю.

Ni | Ni(NO₃)₂ (?M) || Co(NO₃)₂ (C = 0,1 M) | Co

Степень диссоциации для каждой из солей принять равной 1. Температура 25⁰С.

14. При 25⁰С ЭДС гальванического элемента Zn | ZnSO₄ (0,5M) || ZnSO₄ (0,05 M) | Zn равна 0,018 В. Вычислить кажущуюся степень диссоциации раствора сульфата цинка в более концентрированном растворе, если в более разбавленном она равна 35%.

15. Вычислить ЭДС концентрационного элемента составленного из водородных электродов, погруженных в 0,04 н. и 0,005 н. растворы азотной кислоты при 25⁰С. Степень диссоциации азотной кислоты в растворах принять равной 1.

16. Вычислить ЭДС концентрационной цепи Cu | CuSO₄ (c₁ = 2,807 г/л) || CuSO₄ (c₂ = 1,069 г/л) | Cu

при 18°C, если температура замерзания более концентрированного раствора равна -0,048°C, а более разбавленного -0,020°C.

17 ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного и насыщенного каломельного электродов, при 25°C равна 0,760 В. Вычислить водородный показатель раствора.

18*. Для окислительно-восстановительного элемента $\text{Pt} | \text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^+ || \text{UO}_2^{+2}, \text{U}^{+4} | \text{Pt}$ по стандартным электродным потенциалам полуэлементов написать уравнения реакций, протекающих на электродах, и вычислить ЭДС элемента при 298 К. Активности ионов имеют следующие значения: $a(\text{Cu}^{+2}) = 0,007$; $a(\text{Cu}^+) = 0,016$; $a(\text{UO}_2^{+2}) = 0,002$; $a(\text{U}^{+4}) = 0,050$. В процессе принимают участие ион H^+ и H_2O , их активности принять соответственно 0,2 и 1. Указать, можно ли практически изменить направление реакции в гальваническом элементе за счет изменения концентрации компонентов.

19. На потенциометрическом мостике при 25°C отсчет для нормального элемента Вестона был равен 48,95 см, а для электрода в растворе – 34,33 см. Вычислить потенциал исследуемого электрода в растворе. Вторым электродом (катодом) является нормальный водородный электрод.

20. При 25°C отсчет на потенциометрическом мостике, соответствующий элементу Вестона, равен 32,6 см, а для гальванического элемента $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (C = 0,1 \text{ н.}) || \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 (?M) | \text{Ni} - 34,3 \text{ см}$. Вычислить концентрацию ионов никеля в растворе. Степень диссоциации AgNO_3 принять равной 1.

3. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №4: «Электрохимия»

1. Числом переноса иона называется:

- а) количество перенесенного электричества;
- б) отношение количества электричества, перенесенное ионами данного рода сквозь сечение электролита, к общему количеству электричества;
- в) сумма количества электричества, перенесенное ионами данного рода сквозь сечение электролита, с общим количеством электричества.

2. Зависимость между числами переноса катионов и анионов и скоростями их движения имеет вид:

- а) $t_{+(-)} = U_{+(-)}/U_+ + U_-$;
- б) $t_{+(-)} = U_+ + U_-$;
- в) $t_{+(-)} = U_+ + U_-/U_{+(-)}$.

3. Пропорционально квадратному корню из молярной концентрации изменяются:

- а) a ;
- б) α ;
- в) λ ;
- г) λ_∞ ;
- д) $lg \gamma$;
- е) κ ;
- ж) π .

4. Наибольшей подвижностью в водных растворах обладают ионы:

- а) Na^+ ;
- б) Cr^{3+} ;
- в) H^+ ;
- г) OH^- .

5. Формула, связывающая удельную электропроводность κ , константу ячейки φ и сопротивление раствора электролита R_x имеет вид:

- а) $\kappa = \varphi \cdot R_x$;
- б) $\kappa = \varphi + R_x$;
- в) $\kappa = \varphi / R_x$.

6. Если сравнивать растворители, близкие по свойствам, то константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя:

- а) уменьшается
- б) увеличивается;
- в) не изменяется.

7. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении раствора уксусной кислоты в 1,5 раза больше такой же электропроводности гидроксида аммония. Растворы 0,1 н. CH_3COOH и 0,05 н. NH_4OH имеют одинаковую эквивалентную электропроводность. Соотношение степеней диссоциации этих электролитов в данных растворах (α_1 — степень диссоциации кислоты или α_2 — степень диссоциации основания):

- а) $\alpha_1 = \alpha_2$;
- б) $\alpha_1 < \alpha_2$;
- в) $\alpha_1 > \alpha_2$.

8. Правило ионной силы (предельный закон Дебая — Гюккеля) формулируется:

- а) в концентрированных растворах средний ионный коэффициент активности не зависит от природы электролита и определяется величиной ионной силы;
- б) в разбавленных растворах средний ионный коэффициент активности не зависит от природы электролита и определяется величиной ионной силы;
- в) в сильно разбавленных растворах средний ионный коэффициент активности не зависит от природы электролита и определяется величиной ионной силы.

9. Свойством растворителя, определяющим его способность ионизировать растворенное вещество (кроме его способности к химическому взаимодействию с этим веществом) является:

- а) ионная сила;
- б) вязкость;
- в) диэлектрическая проницаемость.

10. Степень диссоциации слабого электролита в водном растворе с ростом температуры:

- а) изменяется по параболе
- б) проходит через максимум;
- в) не изменяется.

11. Укажите уравнение зависимости эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации:

- а) $\lambda = \lambda_\infty - a \sqrt{C}$;
- б) $\lambda = \lambda_\infty + a \sqrt{C}$;
- в) $\lambda = \lambda_\infty / a \sqrt{C}$.

12. Отличительной особенностью электрической схемы для измерения электропроводности растворов электролитов по сравнению со схемой для измерения электропроводности проводников первого рода является:

- а) переменный высокочастотный ток;

- б) переменный низкочастотный ток;
- в) электрический ток.

13. Причинами диссоциации электролитов в растворе на ионы являются:

- а) самопроизвольное растворение;
- б) диэлектрические свойства растворителя;
- в) взаимодействие с растворенным веществом;
- г) электролиз.

14. ΔS гидратации ионов определяется:

- а) $\Delta S_{\text{гидр}} = \sum S_{\text{ионов в растворе}} - \sum S_{\text{ионов в газообр сост}}$;
- б) $\Delta S_{\text{гидр}} = \sum S_{\text{ионов в газообр сост}} - \sum S_{\text{ионов в растворе}}$;
- в) $\Delta S_{\text{гидр}} = \sum S_{\text{ионов в растворе}}$.

15. ΔS гидратации имеет знак:

- а) положительный;
- б) отрицательный.

16. Удельная (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и эквивалентная (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}$) электропроводности раствора электролита взаимосвязаны:

- а) $\lambda = \kappa/C$;
- б) $\lambda = 1000\kappa/C$;
- в) $\lambda = C/\kappa$.

17. Укажите два закона, выведенные Кольраушем для электропроводности растворов электролитов:

- а) $\lambda = 1000\kappa/C$;
- б) $\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C}$;
- в) $\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$;
- г) $\lambda = \lambda_{\infty} + a\sqrt{C}$.

18. Чтобы рассчитать теплоту диссоциации слабого электролита необходимо знать:

- а) a ;
- б) α ;
- в) λ ;
- г) λ_{∞} ;
- д) $\lg \gamma$;
- е) κ ;
- ж) π .

19. Если в качестве растворителя вместо воды взять метиловый спирт (химическое взаимодействие отсутствует), то константа диссоциации слабого электролита:

- а) увеличится;
- б) не изменяется;
- в) уменьшится.

20. Если в раствор фенола ввести сильное основание, то как изменятся термодинамическая константа диссоциации K_a и степень диссоциации:

- а) степень диссоциации фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;
- б) термодинамическая константа диссоциации K_a ;
- в) увеличится;

г) не изменится.

21. Укажите уравнение, связывающее среднюю ионную активность a_{\pm} электролита CuBr_2 с активностью этого электролита a :

а) $a_{\pm} = a^{1/2}$;

б) $a_{\pm} = a$;

в) $a_{\pm} = a^{1/3}$.

22. Удельная электропроводность водного раствора слабого электролита с ростом концентрации раствора:

а) уменьшается;

б) увеличивается;

в) увеличивается, а затем уменьшается.

23. На эквивалентную электропроводность электролита влияют следующие факторы:

а) концентрация C ;

б) степень диссоциации α ;

в) температура T ;

г) вязкость раствора η ;

д) постоянная сосуда для измерения электропроводности φ ;

е) радиус иона r ;

ж) площадь электродов S ;

24. Величины pK для хлорной и азотной кислот в уксусной кислоте как растворителе соответственно равны 4,95 и 9,38, более сильной в данном растворителе является:

а) хлорная кислота;

б) азотная кислота.

25. Радиус ионной атмосферы при переходе от водного (диэлектрическая проницаемость равна 81) раствора сильного электролита к спиртовому (диэлектрическая проницаемость равна 24) той же концентрации при той же температуре:

а) уменьшится;

б) увеличится;

в) не изменится.

26. Радиус ионной атмосферы от концентрации сильного электролита:

а) зависит, чем больше концентрация, тем больше радиус ионной атмосферы;

б) зависит, чем больше концентрация, тем меньше радиус ионной атмосферы;

в) не зависит.

27. Средний ионный коэффициент активности зависит от концентрации сильного электролита (в широком диапазоне концентраций):

а) при увеличении концентрации коэффициент активности падает, проходит через минимум, а затем возрастает для сильно концентрированных растворов;

б) при увеличении концентрации коэффициент активности увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается для сильно концентрированных растворов.

28. Причиной увеличения эквивалентной электропроводности в электрическом поле высокой частоты (эффект Дебая — Фалькенхагена) является:

а) понижается диэлектрическая постоянная;

б) электролиз;

в) устраняется эффект релаксационного торможения.

29. При нагревании от 273 до 293 К степень диссоциации бинарного слабого электролита I в водном растворе увеличилась вдвое, а степень диссоциации бинарного слабого электролита II той же концентрации в водном растворе — вчетверо. Для какого электролита теплота диссоциации больше:

- а) $\Delta H_I = \Delta H_{II}$;
- б) $\Delta H_I < \Delta H_{II}$;
- в) $\Delta H_I > \Delta H_{II}$.

30. Известны кристаллографические радиусы следующих катионов:

Катион	K ⁺	Rb ⁺	Na ⁺	Cs ⁺
$r \cdot 10^{10}$, м	2,27	2,47	1,89	2,65

Расположите эти катионы в порядке возрастания их подвижности в водном растворе:

- а) Cs⁺.
- б) K⁺;
- в) Na⁺;
- г) Rb⁺;

Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов

1. Вопросы к устному опросу

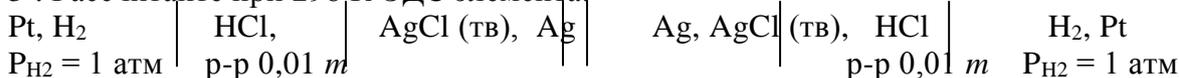
- Классификация электродов. Начертите схемы: водородного и хлорного (как изменяются электродные потенциалы водородного и хлорного электродов при увеличении давления соответственно водорода и хлора?); каломельного (влияет ли и как присутствие посторонних ионов в растворе малой и умеренной концентрации на потенциал каломельного электрода? Почему?); хлорсеребряного; стеклянного; окислительно-восстановительного; хингидронного электродов. Укажите, какие факторы могут влиять на величины их потенциалов. Напишите и поясните математические выражения для потенциалов.
- Какой из членов правой части уравнения Нернста $\varphi = \varphi^0 + RT/nF \ln a$ для электрода первого рода дает наибольший вклад в величину электродного потенциала при данной активности иона? Напишите уравнение Нернста для электрода первого рода (a_+ — активность катиона, a_- — активность аниона, a — активность соли в растворе электролита).
- Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода первого рода в растворе малой и умеренной концентрации?
- По какому закону изменяется равновесный потенциал электрода первого рода с увеличением расстояния от поверхности электрода в глубь раствора, когда толщина диффузионной части двойного электрического слоя равна нулю?
- Составьте электрод второго рода, если имеются Ag (металл), AgNO₃, K₂Cr₂O₇, AgNO₂, Pt (металл), HNO₃, K₂Cr₂O₇, Ag₂CrO₄. Напишите уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого электрода.
- В чем сущность электрометрического метода определения pH?
- Что такое электролиз, его практическое значение? Каковы основные положения, характеризующие электролиз из водных растворов и в расплавах?

2. Комплект задач к теме 4.3.

1. При 25°C вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из водородных электродов, погруженных в 0,5 н. раствор муравьиной кислоты и 1 н. раствор уксусной кислоты. Константа диссоциации муравьиной кислоты $1,77 \cdot 10^{-4}$, а уксусной $1,76 \cdot 10^{-5}$.

2*. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода (слева) и хингидронного в исследуемом растворе, равна 0,274 В при 298 К. Определите pH исследуемого раствора. Диффузионным потенциалом пренебречь. Значения потенциалов насыщенного каломельного и стандартного хингидронного электродов взять из справочника.

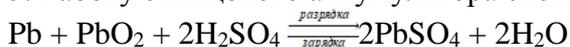
3*. Рассчитайте при 298 К ЭДС элемента:



К какому типу можно отнести этот элемент (концентрационный, химический, с переносом, без переноса)? При расчете воспользуйтесь справочными данными.

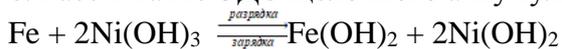
4. Сравните диффузионный потенциал, возникающий при контакте растворов соляной кислоты различной активности, с диффузионным потенциалом, возникающим при контакте растворов хлорида калия с такими же активностями, если известны подвижности ионов водорода, хлора, калия при 25°C (в Ом⁻¹·кг-эquiv⁻¹·м²): 349,8; 7,635; 7,350, соответственно, отношения активностей равны 10.

5. Работу свинцового аккумулятора схематически можно представить так:



Рассчитайте ЭДС аккумулятора всеми известными вам способами. Сопоставьте полученные величины.

6. Рассчитайте ЭДС щелочного аккумулятора в котором проходят следующие процессы



7. Рассчитайте изменения термодинамических функций ΔG, ΔH, ΔS для гальванических элементов, если известен температурный коэффициент ЭДС при температуре t.

Реакция	t, °C	ЭДС, В	dE/dT, В/град
1. Zn + 2AgCl = ZnCl ₂ + 2Ag	0	1,015	-0,0004
2. Cd + PbCl ₂ = CdCl ₂ + Pb	25	0,1880	-0,0048
3. Zn + 2 AgO = ZnO + Ag ₂ O	25	1,83	0,000136
4. Pb + PbO ₂ + 2H ₂ SO ₄ = 2PbSO ₄ + 2H ₂ O	25	2,04	0,00136

8. ЭДС гальванического элемента, в котором при 298 К проводится реакция 2Ag + Hg₂Cl₂ = 2AgCl + 2Hg равна -0,455 В, а изменение энтропии равно 75 Дж/(моль·К). Определите, чему равен тепловой эффект этой реакции, если она проводится необратимо.

9. Используя стандартные электродные потенциалы серебряного электрода Ag⁺/Ag и хлорсеребряного электрода Cl⁻/AgCl, Ag при 298 К, определите произведение растворимости хлорида серебра.

10*. Рассчитайте соотношения между произведениями растворимости галогенидов серебра L_{AgCl} : L_{AgBr} : L_{AgI} по значениям стандартных электродных потенциалов при 298 К.

11. Произведение растворимости сульфида ртути (диссоциация Hg₂S ↔ Hg₂⁺² + S⁻²) равно при 25°C 5·10⁻⁴⁵. Каков стандартный потенциал электрода S⁻²/Hg₂S, S ?

12. Рассчитать изменение энтальпии и количество теплоты, выделяющееся в гальваническом элементе при обратимом протекании в водном растворе реакции CuSO₄ + Zn = Cu + ZnSO₄,

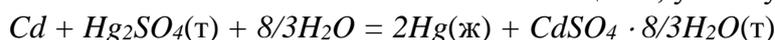
если ЭДС элемента при двух температурах

T, К	273	276
E, В	1,0960	1,0961

13*. По данным зависимости ЭДС элемента Вестона от температуры:

$$E = 1,018 - 0,041 \cdot 10^{-8}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 10^{-8}(t - 20)^3$$

и табличным значениям теплоемкости веществ, участвующих в реакции

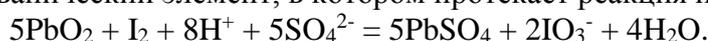


Вычислить C_p⁰ гидратированного сульфата кадмия для 298 К.

14. ЭДС элемента Cd | CdCl₂ (р-р), AgCl (т) | Ag | Cd

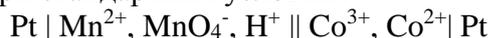
при 298 К равна 0,675 В, а температурный коэффициент ЭДС этого элемента равен -6,5·10⁻⁴ В/град. Напишите уравнение реакции, протекающей в этом элементе, и вычислите ΔG, ΔS, ΔH для этой реакции при 298 К.

15*. Составьте гальванический элемент, в котором протекает реакция по уравнению:



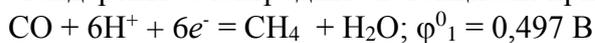
Рассчитайте всеми известными вам способами ЭДС данного элемента. По данным справочника рассчитайте при 298 К константу равновесия этой реакции.

16. Напишите уравнение химической реакции (указав ее направление), протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях:



17. Рассчитать значение коэффициента A в уравнении Дебая-Хюккеля для водных растворов при 298,15 К. Диэлектрическая постоянная ϵ воды при этой температуре равна 78,54.

18*. Определить константу равновесия реакции $\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 3\text{C}(\text{графит}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если стандартные электродные потенциалы при 25°C реакции:



19*. Определите, как изменится потенциал кадмиевого электрода при 25°C, если к 0,05 М раствору хлорида кадмия добавить тиомочевину в количестве, равном числу молей хлорида кадмия. Тиомочевина образует с ионами кадмия комплекс по реакции: $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{NCSNH}_2 \leftrightarrow [\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)]^{+2}$, причем константа нестойкости комплекса (величина, обратная константе устойчивости) равна $2,63 \cdot 10^{-2}$. При указанных в задаче концентрациях вместо активностей можно использовать молярность.

Раздел V. Элементы статистической термодинамики

Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы.

Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям

1. Вопросы к устному опросу

1. Основные положения и постулаты статистической термодинамики.
2. Микро- и макроскопические подходы к описанию систем. Представление о фазовом пространстве на основании статистики Больцмана. Энтропия и вероятность. Максимум термодинамической вероятности.
3. Статический ансамбль. Функция распределения. Типы ансамблей. Распределение Максвелла по скоростям. Распределение Больцмана.
4. Нахождение суммы по состояниям. Напишите общее математическое выражение для суммы состояний. Зависит ли и как сумма состояний от температуры? Свойства суммы по состояниям. Расчет молекулярной суммы по состояниям идеальных газов. В каком количественном соотношении находятся величины электронной, поступательной, вращательной и колебательной составляющих сумм состояний для двухатомной молекулы при комнатной температуре, если основной электронный уровень не вырожден?

3. Комплект задач к теме 5.1.

1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см⁻¹. Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при 25 °С.
2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 600 см⁻¹. При какой температуре на верхнем уровне будет в два раза меньше молекул, чем на нижнем?
3. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . Найдите среднюю энергию молекул: а) при очень низких температурах, б) при очень высоких температурах.
4. В некоторой молекуле есть два электронных уровня энергии, отстоящие друг от друга на 1000 см⁻¹. Нижний уровень не вырожден, верхний – трехкратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см⁻¹) при температуре 1200 К. Значение постоянной $hc/k = 1,44 \text{ см}\cdot\text{К}$.
5. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 800 и 1700 см⁻¹. Нижний уровень невырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см⁻¹) и заселенность нижнего уровня при температуре 1300 К. Значение постоянной $hc/k = 1,44 \text{ см}\cdot\text{К}$.
6. Вычислите среднее значение электронной энергии атомарной серы при температуре 1000 К с использованием следующих данных.

Электронный терм	Энергия в (см ⁻¹)	Статистический вес
³ P ₂	0	5,
³ P ₁	396,1	3
³ P ₀	573,7	1
¹ D ₂	9238,6	5

7. *Молекула может находиться на трех энергетических уровнях: невырожденном, трехкратно вырожденном и пятикратно вырожденном. При некоторой температуре T на всех трех уровнях находится одинаковое число молекул. Рассчитайте энергии этих уровней (энергия основного состояния принимается равной 0).
8. *В равновесной смеси α - и β -глюкозы содержание β -аномера равно 64% при температуре 25^oC. Оцените разность энергий между этими изомерами.
9. *При охлаждении любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня для того, чтобы его заселенность увеличивалась с уменьшением температуры.
10. Рассчитайте наиболее вероятную скорость молекул углекислого газа при температуре 300К.
11. Рассчитайте среднюю скорость атомов гелия при нормальных условиях.
12. При какой температуре средняя скорость молекул кислорода равна 500 м/с.
13. При некоторых условиях средняя скорость молекул кислорода равна 400 м/с. Чему равна средняя скорость молекул водорода при этих же условиях?
14. При температуре 25^oC средняя скорость молекул некоторого газа равна 274 м/с. Чему равна средняя скорость этого газа при температуре 250^oC?
15. Какова доля молекул, массой m , имеющих скорость выше средней при температуре T ? Зависит ли эта доля от массы молекул и температуры?
16. Пользуясь распределением Максвелла, рассчитайте среднюю кинетическую энергию движения молекул массой m при температуре T . Равна ли эта энергия кинетической энергии при средней скорости?
17. Определите общую сумму состояний для молекулы F_2 при 500 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па, если $Z_{\text{пост}} = 3,16 \cdot 10^7$, $Z_{\text{кол}} = 1,07$, статистический вес основного электронного состояния $g_{\text{о,эл}} = 2$, а вращательная постоянная равна $1,75 \cdot 10^{-23}$ Дж.
18. Вращательная постоянная молекулы HBr равна $1,68 \cdot 10^{-22}$ Дж. Рассчитайте вращательную сумму состояний молекулы HBr , вращательные составляющие внутренней энергии и теплоемкости 1 моль HBr при 300 К и постоянном объеме.
19. Пользуясь справочными данными, оцените, какая из следующих молекул имеет наибольшее значение вращательной составляющей суммы состояний при 400 К: CO , HBr , HCl , N_2 .
20. При сравнении вращательных составляющих теплоемкости газообразных I_2 и HF обнаруживается, что для I_2 она постоянна, начиная уже с нескольких градусов абсолютной шкалы температур, а для HF растет и достигает предельного значения лишь около 100 К. В чем причина этого?
21. Определите $Z_{\text{вр}}$ для F_2 при 300 К, если при 500 К $Z_{\text{вр}} = 197,4$.
22. Почему для двухатомных молекул CO и N_2 . При почти равных моментах инерции (различие менее 5%) и при одной и той же температуре вращательная составляющая суммы состояний отличается почти в два раза?
23. Молекула HI , находящаяся на вращательном уровне с $j = 7$, и молекула CO , находящаяся на вращательном уровне с $j = 13$, имеют одинаковую энергию вращения. В каком количественном соотношении находятся степени вырождения g для этих молекул на указанных уровнях?

24. Определите вращательную составляющую суммы состояний молекулы CO_2 при 500 К, если межъядерное расстояние в этой молекуле $l_{C-O} = 1,13 \cdot 10^{-10}$ м.
25. Определите долю молекул HI (%), находящихся на нулевом вращательном уровне при 300 К, пользуясь справочными данными.
26. Определите долю двухатомных гомоядерных молекул, находящихся при 1000 К на десятом вращательном уровне ($j=10$), если вращательная составляющая суммы состояний равна 55, энергия вращения молекулы на этом уровне равна $1,38 \cdot 10^{-20}$ Дж.
27. Доля невращающихся молекул HCl при 300 К составляет 0,051. Определите долю невращающихся молекул HCl при 510 К.
28. Молекулы PCl_3 и NH_3 имеют сходную пирамидальную структуру и одинаковое число внутримолекулярных колебаний. Однако при 298 К теплоемкость C_v (PCl_3) на 36,4 Дж/моль·град больше теплоемкости аммиака. Объясните причину этого.
29. Волновые числа внутримолекулярных колебаний сероводорода равны 2722, 2739 и 1214 см^{-1} . Какое из этих колебаний будет давать больший, а какое — меньший вклад в величину колебательной составляющей теплоемкости при 1000 К? Расположите волновые числа в порядке убывания вклада.
30. Волновое число одного из деформационных колебаний молекулы PCl_3 равно 189 см^{-1} . Пользуясь справочными данными, рассчитайте вклад этого колебания в сумму состояний и в теплоемкость 1 моль PCl_3 при 544 К.

Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества

1. Вопросы к устному опросу

1. Вклад в молекулярную сумму по состояниям поступательного движения. Укажите, какими свойствами вещества и параметрами состояния определяется поступательная составляющая суммы состояний для газа в идеальном состоянии.
2. Вращательная сумма по состояниям. Напишите формулу, связывающую вращательную составляющую суммы состояний с параметрами состояния и молекулярными константами двухатомных молекул. Напишите формулу для расчета доли молекул на вращательном уровне с квантовым числом j ($Z_{\text{вр}}$ — вращательная составляющая суммы состояний, V — вращательная постоянная). Составляющая суммы по состояниям внутреннего вращения.
3. Колебательная составляющая суммы по состояниям. Зависит ли и как характеристическая колебательная температура от температуры газа? Зависит ли и как колебательная составляющая суммы состояний от частоты колебаний атомов в молекуле при данной температуре?
4. Вклад в молекулярную сумму по состояниям электронных и ядерных уровней. Чему равна электронная составляющая суммы состояний, если электроны не возбуждены?
5. Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями. Статистический Расчет внутренней энергии молекулы. Напишите формулу, связывающую внутреннюю энергию идеального газа ($U-U_0$) с суммой состояний Z .
6. Статистический расчет энтропии и энтальпии для каждого вида движения молекулы. Напишите формулу, связывающую энтропию газа с суммой состояний. Напишите формулу, связывающую энтальпию идеального газа ($H-H_0$) с суммой состояний Z .
7. Расчет теплоемкости статистическим методом для каждого вида движения молекулы. Напишите формулу, связывающую теплоемкость газа в идеальном состоянии при постоянном объеме C_v с суммой состояний Z . Какой вклад (Дж/моль·К) в общую изохорную теплоемкость газа дает согласно классической теории одна степень свободы молекулярного движения? В чем главный недостаток классической теории теплоемкости?
8. Какие молекулярные константы необходимо знать для вычисления колебательной составляющей энергии Гельмгольца ($F-F_0$) двухатомного газа при данной температуре и

давлении статистическим методом? Напишите формулу, связывающую энергию Гиббса ($G - G_0$) с суммой состояний. Какие из термодинамических функций: ($U - U_0$), ($H - H_0$), S , ($F - F_0$), ($G - G_0$) — можно рассчитать, если известна только величина суммы состояний для данных условий, но отсутствует уравнение зависимости суммы состояний от температуры?

9. Расчет констант равновесия для идеальных газов. Вывод через равенство сумм химических потенциалов реагентов и продуктов. Вывод через приведенную энергию Гиббса по энтальпиям.

2. Комплект задач к теме 5.2.

^{1.} Пятиатомная молекула XU_4 имеет 4 типа колебаний, характеристические температуры и степени, вырождения которых приведены ниже:

Колебание	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
θ , К	650	300	1150	400
Степень вырождения	1	2	3	3

Оцените, какое из этих колебаний, дает наибольший вклад в теплоемкость газа XU_4 при 1000 К. Воспользуйтесь, таблицей термодинамических функций Эйнштейна.

^{2.} Пользуясь справочными данными, определите $U - U_0$ (кДж/моль) газообразного иода при 342 К, если характеристическая температура иода равна 308 К.

^{3.} Характеристическая температура газообразных K_2 и I_2 соответственно равна 134 и 308 К. Какой из этих газов даст больший вклад колебательной энергии в общий запас внутренней энергии при 298 К?

^{4.} Пользуясь справочными данными, определите ω_e (см^{-1}) молекулы DI , если $(U - U_0)_{\text{кол}}$ этого вещества в газообразном состоянии при 1180 К равна 3,075 кДж/моль.

^{5.} Для некоторой двухатомной молекулы сумма состояний определяется уравнением: $\ln Z = 20,94 - \ln P + 3,51nT$. Рассчитайте энтальпию ($H - H_0$) 1 моль данного двухатомного газа при $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T = 1000$ К.

^{6.} Определите колебательные составляющие внутренней энергии и энтропии (в расчете на моль) газообразной серы S_2 при 500 К, пользуясь справочными данными.

^{7.} Молекула N_2O линейная, а молекула NO_2 изогнутая. Колебательная составляющая теплоемкости N_2O больше из-за дополнительной степени свободы колебательного движения. В то же время молярные теплоемкости обоих газов при 254 К равны. В чем причина этого? Оцените величину разности колебательных составляющих теплоемкостей N_2O и NO_2 .

^{8.} При сравнении теплоемкости двуокиси углерода и двуокиси серы при 300 К обнаружено, что колебательная теплоемкость CO_2 превышает таковую для SO_2 . В то же время общая теплоемкость при этой температуре для SO_2 больше, чем для CO_2 . В чем причина этого?

^{9.} Определите величину ω_e (см^{-1}) молекулы Li_2 , пользуясь справочными данными, если эксперимент дает величину C_v этого вещества в газообразном состоянии при 1010 К 28,924 Дж/моль·К.

^{10.} Молекулы CCl_4 и CH_4 имеют одинаковое строение (правильный тетраэдр) и одинаковое число внутримолекулярных колебаний. Однако при 298 К теплоемкости этих веществ в газообразном состоянии сильно отличаются. Укажите, какое из этих веществ обладает большей теплоемкостью, и объясните причину этого.

^{11.} Теплоемкости при постоянном давлении D_2 , HD , H_2 и HCl при 1000 К соответственно равны 31,66; 30,71; 30,59 и 31,24 Дж/моль·град. Расположите эти вещества в порядке возрастания характеристической температуры θ . Сопоставьте величины вращательной составляющей теплоемкости газообразных C_2H_4 и H_2O при 298 К. Что больше?

^{12.} Рассчитайте C_p и $(U - U_0)$ 1 моль кислорода при 1510 К, пользуясь справочными

данными о молекулярных константах кислорода.

13. Рассчитайте теплоемкость SO_2 при постоянном объеме и 433 К, пользуясь справочными данными.
14. Объясните, почему при 298К теплоемкость C_v (PCl_3) равна 68,74, а теплоемкость C_v (C_2H_2) равна 35,62 Дж/моль·К, хотя оба газа четырехатомные.
15. Для некоторой двухатомной молекулы сумма состояний при 1000 К равна 10^{10} . Рассчитайте энергию Гиббса ($G - G_0$) 1 моль данного двухатомного газа.
16. Вращательная постоянная молекулы HCl равна $10,6 \text{ см}^{-1}$, а та же величина для молекулы CO составляет $1,93 \text{ см}^{-1}$. Для какой из этих молекул вращательная составляющая энергии Гельмгольца ($F - F_0$) при одинаковой температуре будет больше?
17. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательные составляющие теплоемкости C_v и энергии Гельмгольца ($F - F_0$) 1 моль двухатомного газа при 300 К, если собственное волновое число для молекул этого газа равно $2775 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.
18. Рассчитать константу равновесия реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ при 1500К, если известно, что молекулы NO , N_2 и O_2 линейны. Межъядерные расстояния и характеристические функции соответственно равны:
 $NO: l_{NO} = 1,15A^0; \theta/T_{(NO)} = 1,82 \cdot 10^{-4};$
 $O_2: l_{O_2} = 1,207A^0; \theta/T_{(O_2)} = 1,51 \cdot 10^{-4};$
 $N_2: l_{N_2} = 1,093A^0; \theta/T_{(N_2)} = 2,26 \cdot 10^{-4};$
 $\Delta H^0 = 90,37 \text{ кДж/ моль.}$
19. Для вещества NO определить при температуре 300К и давлении 101,3 кПа: составляющие суммы по состояниям (поступательную, вращательную, колебательную); общую сумму по состояниям; составляющие внутренней энергии ($U - U^0$) (поступательную, вращательную, колебательную); составляющие теплоемкости (поступательную, вращательную, колебательную); составляющие энтропии (поступательную, вращательную, колебательную); энтропию при данной температуре; функцию $(G - H^0)/T$. Данные о геометрических параметрах молекулы, о частотах колебаний и степенях вырождения колебаний: $l_{N-O} = 1,15A^0; \omega_{NO} = 19,6 \text{ м}^{-1}$.
20. *Для вещества H_2S определить при температуре 500К и давлении 101,3 кПа: составляющие суммы по состояниям (поступательную, вращательную, колебательную); общую сумму по состояниям; составляющие внутренней энергии ($U - U^0$) (поступательную, вращательную, колебательную); составляющие теплоемкости (поступательную, вращательную, колебательную); составляющие энтропии (поступательную, вращательную, колебательную); энтропию при данной температуре; функцию $(G - H^0)/T$. Межъядерные расстояния и характеристические функции соответственно равны:
 $l_{H-S} = 1,35A^0; \angle HSH = 92^{\circ}20'; \theta_1 = 3920; \theta_2 = 3940, \theta_3 = 1748.$
21. *Для вещества NO_2 определить при температуре 500К и давлении 101,3 кПа: составляющие суммы по состояниям (поступательную, вращательную, колебательную); общую сумму по состояниям; составляющие внутренней энергии ($U - U^0$) (поступательную, вращательную, колебательную); составляющие теплоемкости (поступательную, вращательную, колебательную); составляющие энтропии (поступательную, вращательную, колебательную); энтропию при данной температуре; функцию $(G - H^0)/T$. Межъядерные расстояния и характеристические функции соответственно равны:
 $l_{N-O} = 1,197A^0; \angle ONO = 134^{\circ}15'; \theta_1 = 1899; \theta_2 = 2327,9, \theta_3 = 1079.$

3. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №5: «Элементы статистической термодинамики»

1. Внутреннюю энергию идеального газа ($U-U_0$) с суммой состояний Z связывает формула:

а) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_P$;

б) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_T$;

в) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_V$.

2. При нагревании теплоемкость растет быстрее, т. е. достигает классического предела равного величине R . при более низкой температуре для:

а) C_1D_2 ;

б) O_2 ;

в) F_2 .

3. Теплоемкость газа в идеальном состоянии при постоянном объеме C_V с суммой состояний Z связывает формула:

а) $C_V = 2RT (\delta \ln Z / \delta T)_V + RT^2 (\delta^2 \ln Z / \delta T^2)_V$;

б) $C_V = 2RT (\delta \ln Z / \delta T)_P + RT^2 (\delta^2 \ln Z / \delta T^2)_P$;

в) $C_V = 2RT (\delta \ln Z / \delta T)_T + RT^2 (\delta^2 \ln Z / \delta T^2)_T$.

4. Для вычисления колебательной составляющей энергии Гельмгольца ($F-F_0$) двухатомного газа при данной температуре и давлении статистическим методом необходимо знать:

а) характеристическую температуру;

б) частоту внутримолекулярных колебаний;

в) область поглощения.

5. Теплоемкости при постоянном давлении D_2 , HD , H_2 и HC_1 при 1000 К соответственно равны 31,66; 30,71; 30,59 и 31,24 Дж/моль·град. Последовательность возрастания характеристической температуры θ :

а) HD ;

б) D_2 ;

в) H_2 .

г) HC_1 ;

6. Энтальпию идеального газа ($H-H_0$) с суммой состояний Z связывает формула:

а) $H - H^0 = RT [1 + T (\delta \ln Z / \delta T)_P]$;

б) $H - H^0 = RT [1 + T (\delta \ln Z / \delta T)_V]$;

в) $H - H^0 = RT [1 + T (\delta \ln Z / \delta T)_T]$.

7. Вращательную составляющую суммы состояний с параметрами состояния и молекулярными константами двухатомных молекул связывает формула:

а) $Z_{\text{вр}} = \pi^2 I T / h^2 \sigma$;

б) $U-U^0 = RT^2(\delta \ln Z / \delta T)_P$;

в) $Z_{\text{вр}} = 8\pi^2 I k T / h^2 \sigma$.

8. Волновые числа внутримолекулярных колебаний сероводорода равны 2722, 2739 и 1214 см^{-1} . Последовательность волновых чисел в порядке убывания вклада:

а) 2739 см^{-1} .

б) 1214 см^{-1} ;

в) 2722 см^{-1} ;

9. Главный недостаток классической теории теплоемкости в том, что:

а) не дает объяснения экспериментальной зависимости теплоемкости от давления;

б) не дает объяснения экспериментальной зависимости теплоемкости от объема;

в) не дает объяснения экспериментальной зависимости теплоемкости от температуры.

10. Сумма состояний от температуры:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

11. Энергию Гиббса ($G - G_0$) с суммой состояний связывает формула:

- а) $G - G^0 = -RT(1 - \ln Z)$;
- б) $G - G^0 = RT \ln Z$;
- в) $G - G^0 = RT(1 - \ln Z)$.

12. Характеристическая колебательная температура от температуры газа:

- а) зависит;
- б) не зависит;
- в) уменьшается;
- г) увеличивается.

13. Характеристическая колебательная температура определяется:

- а) теплоемкостью;
- б) газовой постоянной;
- в) частотой внутримолекулярных колебаний
- г) постоянной Планка.

14. Если известна только величина суммы состояний для данных условий, но отсутствует уравнение зависимости суммы состояний от температуры, то можно рассчитать:

- а) $U - U_0$;
- б) $H - H_0$;
- в) S ;
- г) $F - F_0$;
- д) $G - G_0$.

15. При повышении температуры число молекул на нулевом колебательном уровне:

- а) не изменится;
- б) уменьшится;
- в) увеличится.

16. Согласно классической теории одна степень свободы молекулярного движения дает вклад (Дж/моль·К) в общую изохорную теплоемкость газа:

- а) R ;
- б) $1/2R$;
- в) R^2 .

17. Поступательная составляющая суммы состояний для газа в идеальном состоянии определяется:

- а) атомной массой;
- б) молекулярной массой;
- в) давлением;
- г) температурой;
- д) объемом.

18. Электронная составляющая суммы состояний, если электроны не возбуждены равна:
- $Z_{эл} = g_{1,эл};$
 - $Z_{эл} = g_{0,эл};$
 - $Z_{эл} = g_{2,эл}.$
19. Колебательная составляющая суммы состояний от частоты колебаний атомов в молекуле при данной температуре:
- зависит;
 - не зависит;
 - чем больше частота колебаний, тем больше сумма состояний;
 - чем больше частота колебаний, тем меньше сумма состояний.
20. Убывающая последовательность количественного соотношения величин электронной, поступательной, вращательной и колебательной составляющих сумм состояний для двухатомной молекулы при комнатной температуре, если основной электронный уровень не вырожден:
- $Z_{колеб};$
 - $Z_{вращ};$
 - $Z_{пост};$
 - $Z_{элект}.$
21. Энтропию газа с суммой состояний связывает формула:
- $S = R \ln Z + RT(\delta \ln Z / \delta T)_V;$
 - $S = RT(\delta \ln Z / \delta T)_V;$
 - $S = R \ln Z + RT(\delta \ln Z / \delta T)_P.$

Раздел VI. Химическая кинетика

Тема 6.1. Скорость химической реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры

1. Вопросы к устному опросу

- Что понимают под термином химическая кинетика? Что она изучает?
- В чем заключается кинетический критерий реакционной способности химической системы?
- Что называют скоростью химической реакции (средней и мгновенной), от чего она зависит? Как изменяются скорость химической реакции и концентрации реагирующих веществ во времени? Приведите графические зависимости.
- Задачи и методы исследования скоростей химических реакций.
- Что такое молекулярность и порядок химической реакции? По какому признаку реакции разделяются на порядки? В чем отличие молекулярности от порядка?
- Какими способами можно определить порядок реакции? Приведите уравнения и графики.
- Что называют периодом полупревращения вещества?
- Что понимают под механизмом химической реакции? Дайте характеристику простых и сложных реакций. Приведите примеры.
- Приведите вывод кинетических уравнений и графические зависимости уравнений реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков? Возможны ли реакции других порядков?
- Какая из односторонних реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: реакция 1-го, 2-го или 3-го порядка?
- Принято считать, что порядок реакции является отражением механизма ее протекания. Поясните это положение.

12. Как влияет температура на скорость химической реакции. Математическая и графическая зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Как по потенциальному барьеру оценить величину энергии активации?

2. Лабораторная работа №6 «Изучение скорости реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода»

Цель работы: определение констант скоростей реакции при двух температурах; графическое нахождение энергии активации, расчет изменения энтропии активации и изменения изобарно – изотермического потенциала.

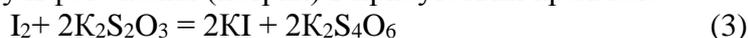
Принцип метода. Реакция окисления йодоводородной кислоты является примером гомогенного катализа. Она ускоряется в присутствии нескольких капель раствора молибдата аммония. Йодоводородная кислота образуется при взаимодействии йодида калия (натрия) с серной кислотой:



В кислой среде йодоводородная кислота окисляется пероксидом водорода по схеме:



Расход пероксида водорода, определяют по количеству выделившегося йода, который титруют раствором тиосульфата калия (натрия) в присутствии крахмала:



Реакции (1) и (3) протекают практически мгновенно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью лимитирующей реакции (2).

За скоростью реакции удобно следить титриметрическим методом. Через определенные промежутки времени образующийся йод оттитровывают раствором тиосульфата калия с использованием в качестве индикатора крахмал. В процессе титрования йода тиосульфатом калия йодид калия регенерируется, следовательно, концентрации HI и KI практически постоянны, и скорость реакции (2) определяется только концентрацией H_2O_2 .

Аппаратура и реактивы: бюретка емк. 50 см^3 ; конические колбы емк. 250 см^3 – 2 шт.; лед или холодильник; мерная колба емк. 100 см^3 или цилиндр емк. 100 см^3 - 1 шт.; две пипетки вместимостью 5 и 10 емк. см^3 ; мерная пробирка емк. 10 см^3 ; пробирка емк. 20 см^3 ; секундомер; термометр для измерения температуры от 0 до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ с ценой деления $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; KI, сухая соль; H_2SO_4 , 1 М раствор; H_2O_2 , 30% раствор; молибдат аммония, 1% водный раствор, 100 см^3 ; пипетка для внесения крахмала.

Приготовить растворы: 200 см^3 0,05 М раствора тиосульфата калия; 100 см^3 0,05 М раствора KI; 100 см^3 0,05 М раствора H_2O_2 ; 250 см^3 раствора 1% крахмала, 0,1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Порядок выполнения работы

В коническую колбу (250 см^3) внести 50 см^3 0,05 М раствора KI, 5 см^3 1 М раствора H_2SO_4 . Отдельно в пробирку емк. 20 см^3 прилить 5 см^3 0,05 н. раствора H_2O_2 . Приготовленные растворы термостатировать. Измерить температуру растворов с точностью $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Бюретку заполнить 0,05 М раствором тиосульфата калия. Установить коническую колбу с раствором KI под бюреткой, внести 2 см^3 раствора тиосульфата калия из бюретки, 2 – 3 капли раствора крахмала, быстро прилить в колбу 5 см^3 раствора пероксида водорода, эквивалентные $A \text{ см}^3$ 0,05 М раствора тиосульфата (см. ниже) и одновременно включить секундомер (в дальнейшем его не выключать). Содержимое колбы тщательно перемешать. Как только раствор в колбе окрасится в синий цвет, отметить время первого окрашивания (τ_1) и прилить в колбу 2 см^3 раствора тиосульфата калия из бюретки. Всякий раз, когда вновь возникает окраска раствора, отмечают время ее появления (от начала реакции) и быстро приливают 2 см^3 раствора тиосульфата. После того, как будет прилито 8 – 10 порций тиосульфата, в реакционную смесь приливают 1 см^3 раствора молибдата аммония (молибдат – ион является катализатором, реакция почти мгновенно проходит до конца). Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата из бюретки до полного обес-

цвечивания и отмечают общее количество (см^3) тиосульфата, пошедшего на титрование, считая и те порции по 2 см^3 , которые были внесены по ходу реакции. Таким образом устанавливают, какому общему числу $A \text{ см}^3$ $0,05 \text{ М}$ раствора тиосульфата эквивалентны взятые для работы 5 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора H_2O_2 . Аналогично проводят 8 – 10 опытов при другой температуре, отличной от первой на $10 - 15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Обработка экспериментальных данных

Константа скорости этой псевдомолекулярной реакции: окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C^0}{C^0 - x} \quad (1)$$

где C^0 – концентрация H_2O_2 в начальный момент времени (τ_0);

x – концентрация прореагировавшего H_2O_2 к моменту времени τ от начала реакции.

Таким образом, в начальный момент опыта (τ_0) содержится $(A-2) \text{ см}^3$ $0,05 \text{ М}$ раствора H_2O_2 и, следовательно $C^0 = (A-2)$. К моменту появления второго окрашивания прореагирует еще 2 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора H_2O_2 и следовательно, $x = 2$; к моменту появления третьего окрашивания $x = 4$ и т.д. Для вычисления констант скорости данной реакции уравнение (1) удобнее представить в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{A}{A-x-2} \quad (2)$$

где A – общее количество (см^3) тиосульфата калия, пошедшее в реакцию, x – количество (см^3) тиосульфата калия, вносимое в реакционную смесь при появлении окрашивания ($x = 2, 4, 6, 8$, и т. д.), τ – время возникновения окраски в ходе реакции от ее начала. Рассчитывается серия констант скорости реакции, находится среднее значение, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал. По результатам опытов рассчитывают константы скорости реакции для температур T_1 и T_2 . Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы:

Таблица

№ опыта	Объем добавленного $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3	Время появления окраски τ , мин	Константы скорости, k мин^{-1}
температура T_1 , К			
1			
...			
температура T_2 , К			
1			
...			

1. Рассчитывают энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса графическим методом.

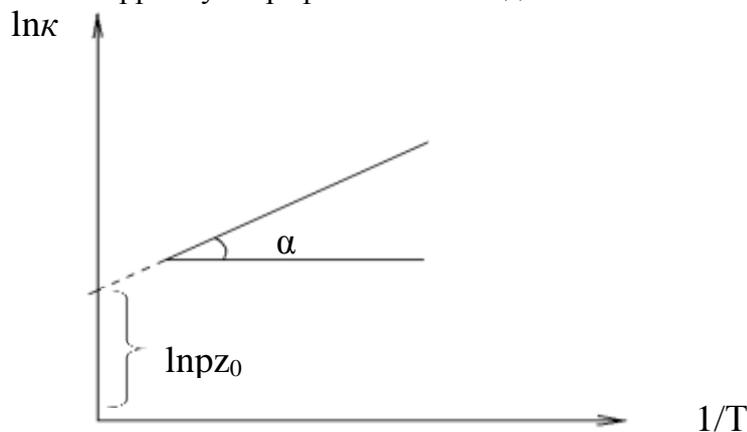


Рис. 1. Графический метод расчета энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса

$E = 8,313 \cdot m \cdot tga$, где m – отношение масштабов.

2. Рассчитать изменения энтропии активации реакции по формуле:

$$\lg p z_0 = 10,36 + \lg T + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,3R}$$

3. Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала по формуле: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при изучаемых температурах.

Отчет о работе (см. общие требования).

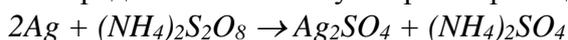
2.Комплект задач к теме 6.1.

1. Разложение оксида азота (I) на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $N_2O \rightarrow N_2 + O$. Константа скорости данной реакции 0,0005 при 900°C. Начальная концентрация оксида азота (I) 3,2 моль/дм³. Определите скорость реакции при указанной температуре в начальный момент времени и когда произойдет разложение 78% оксида азота (I).

2. Найдено, что средняя скорость расщепления озона в реакции $2O_3(г.) \rightarrow 3O_2(г.)$ за некоторый промежуток времени равна $9,0 \cdot 10^{-3}$ атм/с. Какова скорость образования O_2 за этот промежуток времени?

3. Определите время в течении которого прореагирует 90% муравьиного альдегида, если смешать при 60°C 1 дм³ 1М раствора пероксида водорода с 1 дм³ 0,5 М раствора муравьиного альдегида. Константа скорости реакции равна $0,7544 \text{ ч}^{-1}$.

4. Определите константу скорости реакции



если известны следующие опытные данные:

время, мин	5	15	25	35
C (Ag_2SO_4), моль/дм ³	0,00030	0,00041	0,00056	0,00076

5. Реакция оксида азота (II) с кислородом $2NO + O_2 = 2NO_2$ является реакцией третьего порядка. Как изменится скорость этой реакции, если молярную концентрацию NO увеличить в 2 раза, а молярную концентрацию кислорода – в 3 раза?

6. Сколько времени потребуется для омыления гидроксидом натрия 99% уксуснометилового эфира, если начальные молярные концентрации раствора эфира 0,015, а гидроксида натрия 0,03 моль/дм³? Константа скорости реакции равна $2,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

7. Установлено, что вещество разлагается по реакции первого порядка. Если известна константа скорости $k = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, то какой период полупревращения имеет эта реакция?

8. Имеется 5 мг радия С, период полураспада которого равен 19,7 мин. Какое количество радия С останется через 2,5 ч?

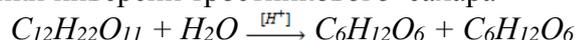
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций

1. Вопросы к устному опросу

1. Что понимают под механизмом химической реакции? Дайте характеристику простых и сложных реакций. Приведите примеры. Классификация сложных реакций по механизму, по фазовому составу реагентов. Условие независимости протекания.
2. Параллельные реакции первого и второго порядков. Покажите вывод кинетического уравнения, представьте графическую зависимость, приведите примеры.
3. Кинетика двусторонних (обратимых) реакций. Обратимые реакции первого и второго (два случая) порядков: покажите вывод кинетических уравнений, представьте графические зависимости определения констант скоростей, приведите примеры.
4. Кинетический анализ последовательных реакций (три случая): покажите вывод кинетических уравнений, представьте графические зависимости определения констант скоростей, приведите примеры.
5. Сопряженные реакции. Скорость и сродство химической реакции.
6. Туннелирование. Кинетический изотопный эффект.

3. Комплект задач к теме 6.2.

1.*. При изучении кинетики инверсии тростникового сахара



при помощи поляриметра были получены такие опытные данные:

время от начала реакции, мин	0	30	40	∞
угол, α , град	37,2	31,5	29,8	-11,7

Рассчитать среднее значение константы скорости реакции инверсии сахара при указанной температуре и время за которое прореагирует 50 % введенного в реакцию сахара.

2. При инверсии тростникового сахара средняя значение константы скорости $K = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определить процентное содержание сахара, оставшегося в реакционной смеси через 4,5 часа от начала реакции.

3*. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает при 1129 К по уравнению $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ за скоростью реакции следили по повышению общего давления $\Delta P = P_t - P_0$. С течением времени давление в системе при постоянных объеме и температуре повышалось следующим образом

Время, τ , с.	100	200	400	600	800
ΔP , $\text{Па} \cdot 10^{-2}$	14,66	29,33	59,70	89,60	117,21

Начальное давление в системе равнялось $266,6 \cdot 10^2 \text{ Па}$. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости (вместо концентраций можно брать давление).

4*. При 583 К AsH_3 (газ) разлагается с образованием $As(t)$ и H_2 . Во время реакции при постоянных объеме и температуре общее давление в системе изменялось следующим образом:

Время, ч	0	5,6	6,5	8,0
P_t , $\text{Па} \cdot 10^{-3}$	97,75	107,41	109,05	111,35

Определите порядок реакции и вычислите константу скорости этой реакции.

5. При взаимодействии газов NO_2 и CO , взятых в равных концентрациях ($0,5 \text{ моль/дм}^3$), при 435 К через 1 час было обнаружено $0,05 \text{ моль/дм}^3 CO_2$. При какой температуре количество CO_2 будет в двое больше, если энергия активации равна $123,42 \text{ кДж/моль}$?

6. Равное число молей А и В добавили к 1 дм^3 подходящего растворителя. За 500 с половина А прореагировала в соответствии с уравнением реакции $A + B = C$. Какое количество А прореагирует за 800 с, если реакция имеет: а) нулевой порядок по А и В; б) первый порядок по А и нулевой по В; в) первый порядок по А и по В?

7. Реакция, имеющая второй порядок по реагенту А, за 350 мин проходит на 50%. Если $[A]_0 = 1,35 \text{ моль/л}$, то каково значение константы скорости этой реакции?

8. Определите температурный коэффициент реакции дециклизации циклопропана, если известно, что при повышении температуры от 750 до 800 К скорость реакции увеличивается в 14,5 раз.

9. Константа скорости реакции дегидрирования метиламина равна $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 913 К. За какое время концентрация метиламина уменьшается в 2 раза? Чему равно среднее время жизни молекулы метиламина?

10. Для реакции разложения паров уксусного альдегида константа скорости при $460^\circ\text{C} = 0,035$, а при $518^\circ\text{C} = 0,343$ (концентрация выражена в моль/л, а время – в сек). Определить энергию активации данной реакции и константу скорости ее при 486°C .

11. В обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ константы скорости прямой K_1 и обратной K_{-1} реакции равны 300 с^{-1} и 100 с^{-1} . В исходном состоянии система содержит только вещество А. За какое время его концентрация уменьшится в 2 раза?

12. Константа равновесия обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ равна 10, а константа скорости прямой реакции равна $0,2 \text{ с}^{-1}$. Определите время, за которое концентрации обоих веществ достигнет равенства, если вначале в системе содержалось только вещество А.

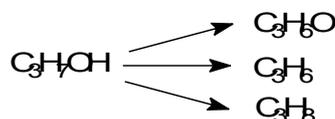
13. Обратимая реакция первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ характеризуется следующими данными: исходная концентрация вещества А равна $0,05 \text{ кмоль/м}^3$, исходная концентрация вещества В равна 0, концентрация вещества А при достижении равновесия равна $0,01 \text{ кмоль/м}^3$. Определите отношение констант скорости K_1 и K_2 .

14. Показать, что при наличии двух параллельных реакций $A \xrightarrow{k_1} B$ и $A \xrightarrow{k_2} C$ энергия активации E' суммарной реакции исчезновения компонента А выражается через энергии активации E_1 и E_2 двух параллельных реакций следующим образом: $E' = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$

15*. Параллельные реакции $A \xrightarrow{k_1} B$ и $A \xrightarrow{k_2} C$ характеризуется следующими данными: выход

вещества В равен 63%, а время полного превращения вещества А по приведенной схеме составляет 19 м. Найдите констант скоростей K_1 и K_2 .

16*. Реакция разложения изопропилового спирта в присутствии катализатора триоксида ванадия идет по следующей схеме:



По какому уравнению можно рассчитать сумму констант скоростей этих реакций $K_1 + K_2 + K_3$, если каждая из реакций кинетически – первого порядка? Чему равна концентрация $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, если через 4,3 с при температуре опыта 588 К концентрации веществ в реакционной смеси следующие (ммоль/дм³): $C(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 27,4$; $C(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 7,5$; $C(\text{C}_3\text{H}_8) = 1,7$; $C(\text{C}_3\text{H}_6) = 8,1$?

17. Реакция протекает по схеме $A \xrightarrow{k_1} B$ и $A \xrightarrow{k_2} C$

Определите константы скоростей K_1 и K_2 , если известно, что в смеси продуктов реакции содержится 35% вещества В, а концентрация вещества А уменьшается вдвое за 410 с.

18. Схема радиоактивного распада изотопа ^{210}Bi :
 ^{210}Bi (0,5 суток) \rightarrow ^{210}Po (138 суток) \rightarrow ^{208}Pb .

Определите, через сколько дней содержание изотопа ^{210}Po достигнет максимума.

19. Последовательные реакции типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ характеризуются следующими данными: при достижении максимума концентрации вещества В отношение концентрации C_A/C_B становится равным 4 : 5, а время превращения вещества А на 25% составляет 85 с. Каковы значения констант скоростей K_1 и K_2 ?

20. Параллельные реакции $A \rightarrow B$ и $2A \rightarrow B$ характеризуются следующими данными: скорости обеих реакций равны при концентрации вещества А, равной $0,2 \text{ кмоль/м}^3$, а при концентрации вещества $0,4 \text{ кмоль/м}^3$ скорость превращения А составляет $0,24 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$. Найдите значения констант скоростей K_1 и K_2 .

Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики

1. Вопросы к устному опросу

7. Математическая и графическая зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Термодинамический вывод выражения, описывающего зависимость константы скорости от температуры. Закон Вант-Гоффа, эмпирическое уравнение Аррениуса для элементарных и многостадийных реакций. Зависимость

предэкспоненциального множителя от температуры. Границы применения уравнения Аррениуса.

8. Энергия активации простых и сложных реакций. Как по потенциальному барьеру оценить величину энергии активации? Зависимость энергии активации от вида реагирующих частиц и их энергетического состояния. Кажущаяся, наблюдаемая и эффективная энергия активации. Существуют ли и какие химические реакции, экспериментальная энергия активации которых отрицательна? За счет чего происходит активация молекул в мономолекулярных реакциях? В чем заключается основной недостаток теории бинарных столкновений?
9. Теория активных столкновений химических реакций (ТАСХР). Вывод основного уравнения для бимолекулярных реакций. Уравнение Трауца-Льюиса. Энергия активации ТАС. Основные предположения, используемые при выводе уравнения Трауца-Льюиса. Сравнение результатов ТАСХР с экспериментом. Возможные поправки в ТАСХР. Гарпунные реакции, примеры.
10. Теория активированного комплекса (ТАК). Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для молекулярной системы. Основные определения: ППЭ, долины реагентов и продуктов, переходное состояние, седловая точка, путь и координата реакции, энергия активации. Правило Вудворда-Гофмана (запрет по симметрии). Методы определения ППЭ: теоретические и экспериментальные.
11. Теория активированного комплекса (ТАК) Эйринга и Поляни. Приведите математический аппарат вывода основного уравнения ТАК – уравнения Эйринга с точки зрения статистической термодинамики. Основные допущения. Трансмиссионный коэффициент. Предэкспоненциальный множитель.
12. Энергия активации ТАК и опытная энергия активации. Связь между энергиями активации ТАС и ТАК, сравнение соответствующих коэффициентов и объяснение физического смысла Аррениусовских параметров. Оценка стерического фактора с помощью ТАК.
13. Термодинамический подход для описания константы скорости по уравнению ТАК.
14. Энтропия активации химической реакции: определение, физический смысл, вероятностный характер.

2. Комплект задач к теме 6.3.

1. В таблице даны константы скорости K_1 и K_2 реакций при двух различных температурах t_1 и t_2 . Вычислите энергию активации и найдите константы скорости при температуре t_3 .

Реакция	$t_1, ^\circ\text{C}$	K_1	$t_2, ^\circ\text{C}$	K_2	$t_3, ^\circ\text{C}$
1. $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	410	0,066	433	0,375	420
2. $2\text{НСОН} + \text{NaOH} = \text{НСOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$	50	0,005	85	0,294	65
3. $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$	382	0,005	472	0,68	425
4. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$	20	4,32	30	8,38	25

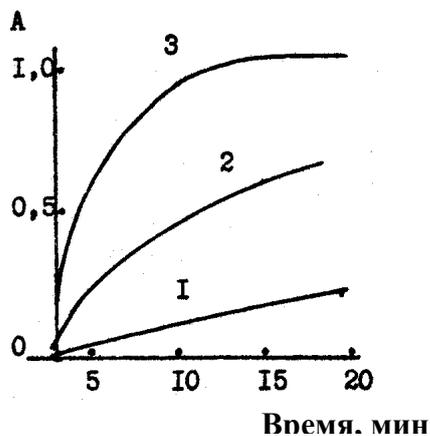
2. Определите графическим способом энергию активации реакции по данным представленным в таблице.

Реакция	Параметры			
	$t, ^\circ\text{C}$			
1. $\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$t, ^\circ\text{C}$	20	40	60
	$K \cdot 10^3$	9,6	18,6	82,9
2. $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	$t, ^\circ\text{C}$	150	200	250
	$K \cdot 10^3$	3,65	76,3	104,5
3. $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$t, ^\circ\text{C}$	0	45	65
	$K \cdot 10^5$	0,077	49,8	487

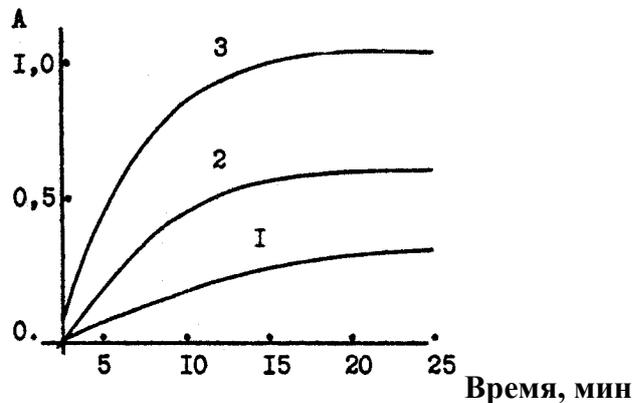
4. $2NO + O_2 = 2NO_2$	$t, ^\circ C$	0	50	80
	$K \cdot 10^3$	3,63	2,55	1,20

3. Для реакции $O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$ $K_{1000K} = 6 \cdot 10^9 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ и $K_{300K} = 3 \cdot 10^{10} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Рассчитать параметры уравнения Аррениуса.

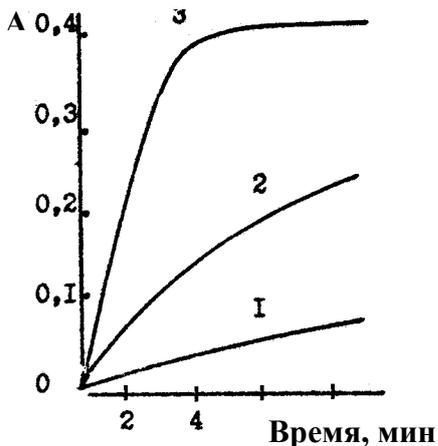
4–7*. Приведены изотермы реакции (необходимые данные представлены на рисунках). Определить порядок реакции, константы скорости, энергии и энтропию активации.



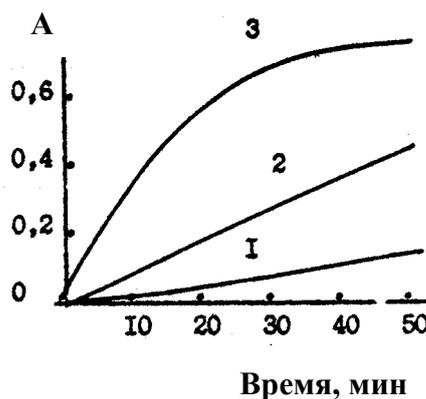
19. Рис. 1. 1 – 278, 2 – 295, 3 – 330 К.
Исходные концентрации реагирующих компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



20. Рис. 2. 1 – 278, 2 – 295, 3 – 330 К.
Исходные концентрации реагирующих компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



21. Рис. 3. 1 – 280, 2 – 290, 3 – 300 К.



22. Рис. 4. 1 – 278, 2 – 288, 3 – 295 К.

8. Реакция термического разложения газообразной окиси этилена при $378,5^\circ C$ протекает по первому порядку. Период полураспада при этой температуре равен 364 мин. Энергия активации равна 217 кДж/моль. Определить константу скорости реакции при $450^\circ C$.

9. Изобразите энергетические профили для одностадийных реакций, характеризующихся следующими значениями E_a и ΔE :

а) $E_a = 100 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E = -50 \text{ кДж/моль}$;

б) $E_a = 50 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E = -120 \text{ кДж/моль}$;

в) $E_a = 120 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E = 50 \text{ кДж/моль}$.

10. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются: $E_2 - E_1 = 83,196 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте отношение их констант скоростей k_1/k_2 при 434 К.

11*. Две реакции одинакового порядка имеют равные энергии активации, но при 573 К энтропия активации первой реакции на 41,8 Дж/моль·град больше энтропии активации второй реакции. Рассчитайте отношение констант скоростей этих реакций K_1/K_2 при данной температуре.

12. Константа скорости реакции при 300 К = 0,02, а при 350 К – 0,6. Какова энергия активации этой реакции? Чему равен предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса?

4. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №6: «Химическая кинетика. Катализ»

1. Уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

а) $d \ln k/dT = E/RT^2$;

б) $d \ln k/dT = \Delta H/RT^2$;

в) $d \lg k/dT = -E/RT^2$;

г) $d \ln k/d\tau = E/RT^2$.

2. Изменение концентрации продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок, имеет зависимость:

а) уменьшается по параболе;

б) увеличивается по параболе;

в) уменьшается по линейной зависимости;

г) увеличивается по линейной зависимости.

3. Время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$ зависит:

а) от суммы констант скоростей последовательных стадий реакции;

б) от разности констант скоростей последовательных стадий реакции;

в) от отношения констант скоростей последовательных стадий реакции и от их разности;

г) от отношения констант скоростей последовательных стадий реакции и от их суммы.

4. График зависимости логарифма константы скорости реакции от T^{-1} имеет вид:

а) гиперболы;

б) параболы;

в) прямой.

5. Константы скоростей двух реакций второго порядка, если исходные концентрации обоих реагирующих веществ одинаковы имеют соотношение. Значения исходных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций: 1-я реакция—1,5 моль/л; 200 мин; 2-я реакция —2,0 моль/л; 300 мин:

а) $k_2 = 2k_1$;

б) $k_1 = 4k_2$;

в) $k_2 = 4k_1$;

г) $k_1 = 2k_2$.

6. Максимальное количество промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$ определяется:

а) отношением констант скоростей и начальной концентрацией исходного веще-

г) 0-го порядка.

14. О влиянии промежуточных веществ и конечных продуктов на скорость реакции свидетельствуют:

- а) эквивалентность между временным и концентрационным порядками реакций;
- б) различие между временным и концентрационным порядками реакций;
- величины констант скоростей.

15. Порядком химической реакции называется:

- а) применимость кинетического уравнения к данной реакции;
- б) сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции;
- в) сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении данной реакции;
- г) число молекул, участвующих в реакции.

16. Размерность константы скорости реакции определяется:

- а) молекулярностью реакции;
- б) порядком реакции;
- в) физико-химическими параметрами реакции.

17. Энергия активации реакции (1) больше энергии активации реакции (2). При температуре T_1 константы скорости этих реакций равны. Соотношение между константами скорости этих реакций при $T_2 > T_1$:

- а) $k_1 = k_2$;
- б) $k_1 = k_2 = 0$;
- в) $k_1 > k_2$;
- г) $k_2 > k_1$.

18. Специфическим условием, которое необходимо соблюдать при использовании химических методов анализа для изучения скорости реакции по сравнению с физико-химическими методами анализа, является:

- а) ускорение реакции в пробеге;
- б) торможение реакции в пробеге;
- в) достижение равновесия.

19. Значение константы скорости реакции 2-го порядка при равных исходных концентрациях реагирующих веществ графически определяется:

- а) константа скорости численно равна отрезку, отсекаемому по оси ординат;
- б) константа скорости численно равна отрезку, отсекаемому по оси абсцисс;
- в) константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси ординат;
- г) константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

20. Сущность метода стационарных концентраций в:

- а) принятии концентраций активных промежуточных частиц постоянной;
- б) принятии концентраций активных промежуточных частиц равными нулю;
- в) принятии концентраций активных промежуточных частиц равными между собой.

21. Лимитирующей стадией сложной химической реакции называется:

- а) наиболее быстрая стадия;
- б) наиболее медленная стадия;
- в) момент равновесия.

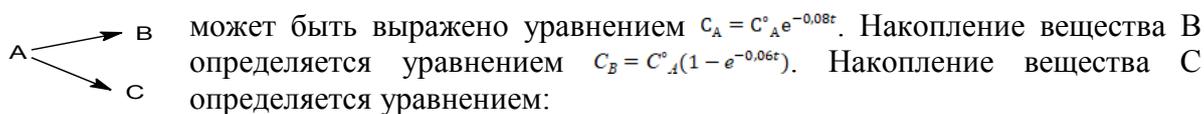
22. Выражение для периода полупревращения исходных веществ по реакции 3-го порядка, если исходные концентрации реагирующих веществ одинаковы имеет вид:

- а) $\tau_{1/2} = 3/2kC_0^2$;
- б) $\tau_{1/2} = 6/2kC_0^2$;
- в) $\tau_{1/2} = \ln k/2$;
- г) $\tau_{1/2} = 1/kC_0$.

23. Скорость реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени, если:

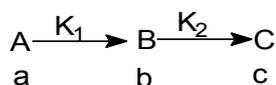
- а) постоянна температура;
- б) стандартные условия;
- в) объем системы постоянен;
- г) давление в системе постоянно.

24. Зависимость концентрации вещества А от времени при протекании параллельных реакций



- а) $C_C = C_A^0 (e^{-0,08t} - e^{-0,06t})$;
- б) $C_C = C_A^0 (1 - e^{-0,02t})$;
- в) $C_C = C_A^0 (1 - e^{-0,04t})$.

25. В последовательных реакциях



при достижении максимума концентрации вещества В, концентрации веществ А, В и С становятся равными а, b и с. При этом условии выполняется соотношение:

- а) $\frac{a}{b} = \frac{K_1}{K_2}$;
- б) $\frac{a}{b} = \frac{K_2}{K_1}$;
- в) $\frac{b}{c} = \frac{K_2}{K_1}$.

26. Раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций, называется:

- а) химическая термодинамика;
- б) термохимия;
- в) химическая кинетика;
- г) калориметрия.

27. Скорость химической реакции — это:

- а) время, за которое полностью расходуется одно из исходных веществ;
- б) время, за которое заканчивается реакция;
- в) изменение количества вещества реагентов (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема;
- г) количество вещества продуктов реакции к моменту окончания реакции.

28. Скорость химической реакции выражается:

- а) моль·л/с²;
- б) молекула·см./с;
- в) моль;
- г) безразмерная величина.

29. Соответствие между зависимостью скорости химических реакций в растворе и факторами:

- а) скорость химической реакции зависит от;
- б) скорость химической реакции не зависит от;
- в) природы реагирующих веществ, концентрации, температуры;
- г) объема реакционного сосуда.

30. Константа скорости k в законе действующих масс – это:

- а) скорость реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ;
- б) безразмерный коэффициент пропорциональности между скоростью и концентрациями;
- в) коэффициент в уравнении Вант-Гоффа;
- г) изменение концентрации вещества к моменту окончания реакции.

Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы

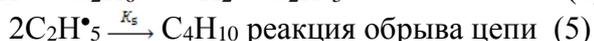
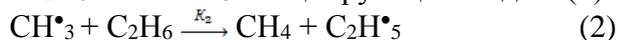
1. Вопросы к устному опросу

1. Принцип стационарного состояния (детального равновесия) – метод Боденштейна. На примере покажите применение метода стационарного состояния для рассмотрения кинетики химической реакции.
2. Основные положения теории кинетики цепных разветвленных и неразветвленных реакций. Приведите кинетические уравнения для данных реакций на примерах. Можно ли и как уменьшить нижний предел давления, начиная с которого разветвленная цепная реакция развивается со скоростью взрыва? Напишите уравнение для расчета скорости разветвленной цепной реакции, если вероятность разветвления больше вероятности обрыва цепи. При записи уравнения пользуйтесь обозначениями: v — скорость реакции; f — вероятность разветвления цепи; g — вероятность обрыва цепи; τ — время от начала реакции; φ — константа нарастания ($\varphi = f - g$); A — постоянная величина.
3. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии. Какие параметры влияют на скорость фотохимических реакций? На примерах покажите два основных механизма фотохимических реакций. Энергия фотохимически возбужденных продуктов. Может ли и в каком случае фотохимическая реакция иметь 1-й порядок, если первичная фотохимическая активация является лимитирующей стадией? Может ли и в каком случае квантовый выход фотохимической реакции быть больше единицы?
4. Радиационно-химические реакции. Биоломинесценция и хемолуминесценция. Покажите в общем виде стадии механизма хемолуминесценции.

2. Комплект задач к теме 6.4.

1*. Реакция разложения озона $2O_3 = 3O_2$ описаны кинетическим уравнением: $\frac{-d[O_3]}{dt} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$. Написать механизм, который приводил бы к этому кинетическому уравнению. (Можно предположить, что первой стадией является реакция образования атома кислорода).

2*. Реакция термического разложения этана протекает по радикальному механизму в соответствии со следующей схемой:

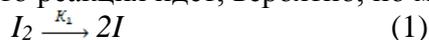


Реакции (2)–(4) – реакции продолжения цепи. Используя метод стационарных концентраций, выведите кинетическое уравнение реакции разложения C_2H_6 , если реакция

(1) является мономолекулярной и при обычных условиях, т.е. при невысоких давлениях, протекает по 2-му порядку.

3*. Для реакции в газовой фазе $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ до 1967 года являлся общепринятым следующий механизм (I): $H_2 + I_2 \xrightarrow{k_1} 2HI$.

В 1967 году было показано, что реакция идет, вероятно, по механизму (II):

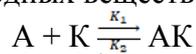


Используя метод стационарных концентраций, выведите уравнения для скорости образования $\left(\frac{d[HI]}{dt}\right)$, соответствующие механизму (I) и (II).

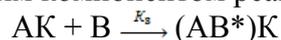
4*. Используя метод стационарной концентрации, вывести уравнение, определяющее скорость гомогенно-каталитической реакции

$A + B + K \rightarrow C + K$. Гомогенно-каталитическая реакция протекает по следующему механизму:

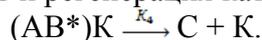
1. Образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ:



2. Образование активного комплекса в результате взаимодействия образовавшегося промежуточного продукта со вторым компонентом реакции:



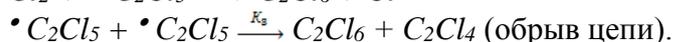
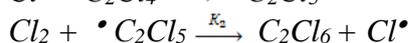
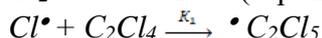
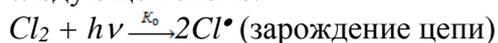
3. Образование конечных продуктов и регенерация катализатора:



5*. Кинетика фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4 описывается дифференциальным уравнением:

$$-\frac{d[Cl_2H_6]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2}$$

Реакция – цепная, на что указывает высокий квантовый выход, а также дробный порядок реакции. Получить вышеприведенное дифференциальное уравнение, если реакция идет по следующей схеме:



} (продолжение цепи)

6*. При освещении газовой смеси $CO + Cl_2$ источником с длиной волны 400 нм было получено по уравнению реакции $CO + Cl_2 = COCl_2$ 0,1 кг фосгена. Количество поглощенной газом лучистой энергии 300 Дж. Рассчитайте квантовый выход этой реакции.

7*. При фотобромировании коричной кислоты до дибромкоричной кислоты реакционная смесь облучалась синим светом с длиной волны 435,8 нм и интенсивностью $14 \cdot 10^{-4}$ Дж/с. За время экспозиции 1105 с количество Br_2 уменьшилось на 0,075 ммоль. Раствор поглощал 80,1% света, проходящего через него. Вычислите квантовый выход.

Раздел VII. Катализ

Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций

1. Вопросы к устному опросу

1. Кинетика гетерогенных химических реакций.
2. Каталитические процессы. Основные понятия: катализ, катализатор (по Борескову), ингибитор. Специфичность и селективность катализаторов (примеры). Основ-

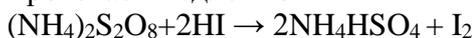
ные положения теории катализа. Промежуточные вещества в катализе. Принцип энергетического соответствия

3. Общие представления о механизмах каталитического действия, связанном с образованием активных комплексов. Классификация каталитических процессов.
4. Гомогенный катализ в газовой фазе. Теория промежуточных продуктов. Кислотно-основной катализ: специфический кислотный катализ, специфический основной катализ, общий кислотный катализ, общий основной катализ, корреляционные соотношения. Гетерогенный кислотный катализ. Автокатализ.

2. Лабораторная работа №7 «Каталитическое влияние ионов меди (II) и железа (II) на скорость окисления йодоводородной кислоты персульфатом аммония»

Цель работы: изучить влияние катализаторов на скорость химической реакции.

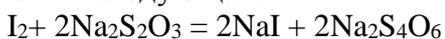
Принцип метода. Реакция окисления йодоводородной кислоты персульфатом аммония протекает медленно.



Скорость этой реакции измеряют по количеству иода, выделяющегося в единицу времени, или по промежутку времени от момента смешения растворов до начала выделения иода. Вследствие того, что иод слабо окрашивает разбавленные растворы, к реагирующей смеси предварительно прибавляют раствор крахмала, который с иодом дает синее окрашивание.

Окисление йодоводородной кислоты персульфатом аммония можно значительно ускорить введением в реагирующую смесь ионов меди и железа.

В аналитической химии основной реакцией иодометрического метода титрования может быть следующая:



Окончание реакции устанавливают в присутствии раствора крахмала по исчезновению синей окраски, вызванной взаимодействием иода с крахмалом.

Аппаратура и реактивы: термостат на 25°C, десять плоскодонных колб на 300 см³, семь конических колб на 250 см³, пипетки на 20 см³, часы с секундомером; KI, сухая соль; медный купорос, железный купорос, 1 М раствор H₂SO₄.

Приготовить растворы: 0,1 М (NH₄)₂S₂O₈; 0,12 М KI; 0,025 М H₂SO₄; 5·10⁻⁴ М медного купороса; 6,7·10⁻⁴ М железного купороса; 0,01 М тиосульфата натрия; крахмала (свежеприготовленного).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. В термостат с температурой 25°C ставят шесть плоскодонных колб (на 300 см³), в которые налито: в первую — 250 см³ воды, во вторую — 250 см³ раствора персульфата аммония, в третью — 250 см³ раствора иодида калия, в четвертую — 250 см³ раствора серной кислоты, в пятую — 250 см³ раствора медного купороса и в шестую — 250 см³ раствора железного купороса указанных выше концентраций. Одновременно ставят в снег или в толченый лед семь конических колб на 250 см³, в которые наливают по 100 см³ воды.

После того как растворы в колбах примут температуру термостата (через 40—50 мин), из них берут пипетками (не вынимая колбы из термостата) и переносят в сухую чистую колбу на 300 см³ последовательно 100 см³ воды, 50 см³ раствора персульфата аммония, 50 см³ раствора серной кислоты и 50 см³ раствора иодида калия. Момент вливания раствора иодида калия считают началом опыта, по часам отмечают время $t_0 = 0$. Смесь в колбе размешивают и ставят ее в термостат. Все эти операции надо выполнять быстро.

Через 5, 10, 20, 30, 50 и 60 мин после начала опыта отбирают по 20 см³ смеси, не вынимая колбы из термостата, вливают каждую пробу в коническую колбу с охлажденной водой, затем титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала. В момент отбора пробы пипеткой отмечают время по часам.

Титровать надо быстро. Записывают количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на каждое титрование.

Опыт 2. Для получения реакционной смеси в сухую чистую колбу на 300 см³ вводят по 50 см³ воды и растворов медного купороса, серной кислоты, персульфата аммония и иодида калия. Затем проделывают то же самое, что и в первом опыте. Титруют через 3, 5, 10, 20, 40, 60 мин, считая от момента прибавления раствора иодида калия.

Опыт 3. Эксперимент выполняется, как и во втором опыте, но вместо 50 см³ раствора медного купороса в смесь вводят 50 см³ раствора железного купороса.

Опыт 4. Эксперимент выполняется, как и в первом опыте, но в смесь вместо воды вводится по 50 см³ растворов медного и железного купороса. Титруют через 1, 2, 3, 5, 15, 30 мин, считая от момента прибавления раствора иодида калия.

Обработка экспериментальных данных

1. Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы:

№ опыта	Количество раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , израсходованного на титрование, см ³										
	Время, мин										
	1	2	3	5	10	15	20	30	40	50	60
1											
2											
3											
4											

2. Построить графики зависимости «V (Na₂S₂O₃) — τ» и сделать вывод о влиянии катализаторов на скорость химической реакции.

Отчет о работе (см. общие требования).

3. Комплект задач к теме 7.1

1. Катализатор снижает энергию активации с 60 кДж/моль до 20 кДж/моль. Определите, как влияет на температурный коэффициент реакции при 300 К введение катализатора.

2. Катализатор снижает энергию активации на 40 кДж/моль. Реакция проводилась при температуре 300 К. Во сколько раз возрастет скорость реакции при введении катализатора?

3. Разность энергий активации реакций равна 8 кДж/моль. При 400 К выход вещества В составляет 25%. Каким окажется выход вещества при 500 К.

Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов

1. Вопросы к устному опросу

1. Гетерогенный катализ. Катализаторы и их основные типы. Условия высокой активности катализатора (дисперсность твердых катализаторов, спекание катализаторов, промотирование, отравление катализаторов). Роль адсорбции в гетерогенно-каталитических реакциях – вывод кинетических уравнений. Уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда. Кинетическая и диффузионная области гетерогенного каталитического процесса.

2. Теории катализа. Представление об активных центрах. Роль дефектов реального твердого тела в катализе (Г. Тэйлор). Роль неоднородности поверхности и ее учет в адсорбции и катализе, теория активных каталитических ансамблей Н.И. Кобозева. Лигандно-полевая теория Б.В. Ерофеева. Теория мультиплетов А.А. Баландина. Поясните на примерах основной смысл и значение принципа структурного (геометрического) соответствия мультиплетной теории гетерогенного катализа А.А. Баландина. Электронная теория катализа.

3. Особенности ферментативного катализа. Схема и уравнение Михаэлиса-Ментен. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное торможение. Причины больших скоростей ферментативных реакций.
4. Влияние растворителя на скорость химических реакций. Сказывается ли и как ионная сила раствора на скорости реакции между ионами в растворе?

3. Комплект задач к теме 7.2.

1. Рассчитайте значение константы Михаэлиса и значение максимальной скорости (K_M и v_{max}) всеми возможными методами для реакции гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-аминоасляной, катализируемого α -химотрипсином. Известны данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$cs^0 \cdot 10^3, M$	2,24	2,24	1,49	1,49	1,12	1,12	0,90	0,90	0,75	0,75
$v_0 \cdot 10^7, \text{моль/с}$	4,25	4,31	3,52	3,60	3,10	3,12	2,71	2,77	2,45	2,40

2. Определите значения кинетических параметров: v_{max} , K_M , и $k_{кат}$ гидролиза метилового эфира K-ацетил-1-валина, катализируемого α -химотрипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

$cs^0, \text{моль/дм}^3$	0,200	0,124	0,091	0,071	0,060
$v^0 \cdot 10^6, \text{моль/(дм}^3 \cdot \text{с)}$	4,57	3,83	3,31	2,93	2,74

3. При добавлении ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса-Ментен, максимальная скорость реакции уменьшилась в 5 раз, а K_M не изменилась. Предложите схему ингибирования и рассчитайте K_i , если концентрация ингибитора равнялась $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

4. Гидролиз ацетинхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой. Число оборотов составляет 25000 с^{-1} . Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

5. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна $0,035 \text{ моль/дм}^3$. Скорость реакции при концентрации субстрата $0,110 \text{ моль/дм}^3$ равна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$. Рассчитайте максимальную скорость этой реакции.

6. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса-Ментен ($K_M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), скорость реакции уменьшилась на 60 %. Концентрация субстрата равна $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, концентрация ингибитора — $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30 % от исходной, при той же концентрации ингибитора?

7. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса-Ментен ($K_M = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), скорость реакции уменьшилась на 70 %. Концентрация субстрата равна $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, концентрация ингибитора — $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 35 % от исходной, при той же концентрации ингибитора?

Перечень вопросов и заданий выносимых на зачет

Таблица 9 – Примеры оценочных средств с ключами правильных ответов

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
ОПК-8 – Способен осуществлять педагогическую деятельность на основе специальных научных знаний				
1.	Задание закрытого типа	Выберите правильный ответ. Изменение концентрации продукта реакции со временем, если реакция име-	г	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
		<p>ет нулевой порядок, имеет зависимость:</p> <p>а) уменьшается по параболе;</p> <p>б) увеличивается по параболе;</p> <p>в) уменьшается по линейной зависимости;</p> <p>г) увеличивается по линейной зависимости.</p>		
2.		<p>Выберите правильный ответ.</p> <p>Константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре для реакции:</p> <p>а) гомогенная реакция, в которой образуются газообразные продукты;</p> <p>б) гетерогенная реакция, в которой образуется один газообразный продукт;</p> <p>в) гомогенная реакция, в которой образуется один газообразный продукт.</p>	б	1
3.		<p>Укажите соответствие. Процессы могут быть экзотермическими и эндотермическими, а энтропия может увеличиваться или уменьшаться. Найдите соотношение величин, которые будут способствовать полноте протекания самопроизвольного процесса при постоянных температуре и давлении:</p> <p>1: $\Delta S < 0$;</p> <p>2: $\Delta S > 0$;</p> <p>3: $\Delta H > 0$;</p> <p>4: $\Delta H < 0$.</p>	<p>1 - 3</p> <p>2 - 4</p>	1
4.		<p>Выберите правильный ответ. Каково соотношение Э.Д.С. для двух элементов $\text{Cu} \text{CuSO}_4(a_{\pm}=0, 1) \text{CuSO}_4(a_{\pm}=1, 0) \text{Cu} (E_1)$ и $\text{Zn} \text{ZnSO}_4 (a_{\pm}=0, 01) \text{ZnSO}_4 (a_{\pm}=0, 1) \text{Zn} (E_2)$, взятых при $T=\text{const}$:</p> <p>а) $E_1=E_2$;</p>	а	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
5.		б) $E_1 < E_2$; в) $E_1 > E_2$. Решите задачу. Для полного разложения некоторого количества $MgCO_3$ потребовалось 5,1 кДж теплоты. Полученный CO_2 был поглощен 5,7%-ным раствором $Ba(OH)_2$ массой 75 г. Тепловой эффект реакции разложения $MgCO_3$ составляет — 102 кДж/моль. Какова массовая доля образовавшейся соли: а) образовался осадок $BaCO_3$; б) 10% $(BaOH)_2CO_3$; в) 8,4% $Ba(HCO_3)_2$; г) 10% $Ba(HCO_3)_2$.	в	5
6.	Задание открытого типа	Ситуационная задача. Почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический иод возгоняется?	Изменение агрегатного состояния (испарение, плавление или возгонка) происходит в земных условиях при сравнении давления насыщенного пара над рассматриваемым раствором относительно атмосферного давления (101325 Па). При нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический иод возгоняется, так как, при построении диаграммы состояния, величина давления насыщенного пара в тройной точке для воды меньше, а для иода больше атмосферного давления.	8-10 мин

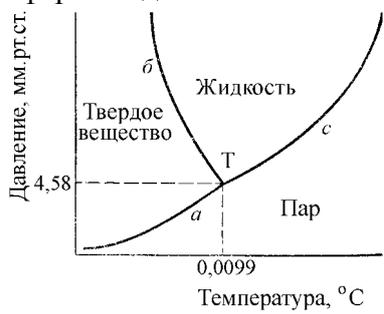
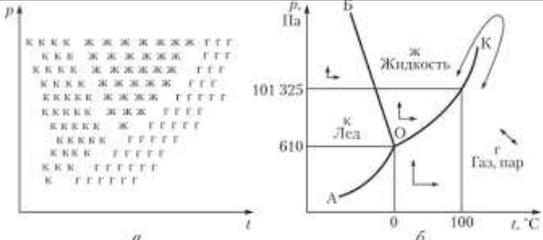
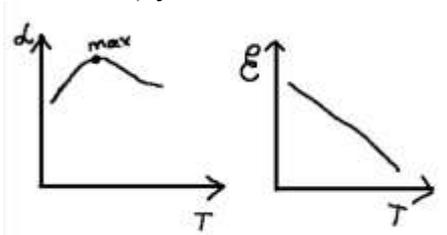


Диаграмма состояния йода

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
			 <p style="text-align: center;">Диаграмма состояния воды</p>	
7.		<p>Ситуационная задача. В чем сходство и различие понятий истинная и экспериментальная энергия активации?</p>	<p>Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих частиц при данной температуре, необходимый для преодоления энергетического барьера, чтобы столкновения частиц были эффективными и произошла химическая реакция. Величины $E_{акт}$. Зависит от вида реагирующих частиц и их энергетического состояния. Для реакций между валентно-насыщенными молекулами $E_{акт}$. Близка к энергии диссоциации и составляет 25-50 ккал/моль. Реакция между атомами или радикалами происходит с энергией активации близкой к нулю, реакция атомов (или радикалов) с молекулами протекают в интервале 10-25 ккал/моль.</p> <p>Истинной энергией активации или энергия активации элементарного акта химического превращения называется минимальная энергия, отсчитываемая от нулевого уровня в расчете на 1 моль взаимодействующих частиц, которой должна обладать исходная система, чтобы в ней могло произойти рассматриваемое химическое превращение.</p> <p>Экспериментальной энергией активации сложной химической реакции называется параметр $E_{акт}$. В уравнении Аррениуса, который определяется на основании экспериментальных данных и является некоторой функцией истинной энергии активации отдельных стадий реакции или экспериментальной величиной.</p> <p>$E_{эксп.} = E_{ист.} + \frac{1}{2} RT$</p>	5

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
8.		Ситуационная задача. Каково влияние растворителя на энергию активации в газовой фазе, если данную реакцию можно провести и в газовой фазе, и в растворе?	Энергия активации в растворе по сравнению с энергией активации в газовой фазе может уменьшаться, увеличиваться или не меняться в зависимости от соотношения между теплотами сольватации при образовании промежуточного активированного комплекса и исходными веществами	3-5
9.		Ситуационная задача. Меняется ли и как степень диссоциации слабого электролита в водном растворе с ростом температуры?	<p>В водном растворе слабого электролита степень диссоциации меняется не равномерно.</p> <p>Так при повышении температурах степень диссоциации растёт (диссоциация - процесс эндотермический). Также это можно объяснить увеличением скорости движения частиц. Но со временем достигается определенный максимум. Затем, при более высоких температурах значение степени диссоциации уменьшается. Так как с ростом температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость воды. А она нам показывает во сколько раз взаимодействие между зарядами в однородной среде меньше, чем в вакууме. Таким образом значение электростатических сил притяжения (соответственно ассоциации) увеличивается.</p> 	5-8
10.		Ситуационная задача. Почему ошибочно применение уравнения Клапейрона-Клаузиуса к фазовому превращению алмаз – графит?	В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Такие переходы называют фазовыми переходами. Фазовые переходы характеризуются зависимостью температуры фазового превращения от внешнего давления или давления насыщенного пара от температуры системы. Уравнение, характеризующее такие зависимости, предложено Клапейроном, а позже	5-8

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
			<p>модифицировано Клаузиусом. $L = T \cdot dp/dT \cdot (V_2 - V_1)$ Уравнением Клапейрона–Клаузиуса называется связь между изменением температуры фазового перехода с изменением внешнего давления или изменением давления насыщенного пара с изменением температуры, с одной стороны, и теплотой фазового перехода и изменением объёма вещества при фазовом переходе, с другой стороны.</p> <p>Алмаз и графит являются формами одного и того же вещества, однако имеют разное строение и характеристики.</p> <p>Алмаз имеет кристаллическую решетку в форме тетраэдра, где каждый атом окружен 4 другими атомами, являясь вершиной соседнего тетраэдра. Они похожи на соты. Такое строение дает прочные связи между молекулами вещества.</p> <p>Графит тоже представлен шестиугольниками, но они расположены горизонтальными пластинами, между которыми нет прочной связи. Это делает его мягким, податливым.</p> <p>Графит термодинамически устойчив в широком интервале температур и давлений, в частности при обычных условиях. В связи с этим при расчетах термодинамических величин в качестве стандартного состояния углерода принимается графит. Алмаз термодинамически устойчив лишь при высоких давлениях (выше 10 Па). Однако скорость превращения алмаза в графит становится заметной лишь при температурах выше 1000 °С; при 1750 °С превращение алмаза в графит происходит быстро.</p> <p>Алмаз и графит имеют твердое состояние, вследствие чего не происходит фазового превращения, о котором говорится в уравнении Клапейрона–Клаузиуса, которое подразумевает фазовое превращение содержанием одной из фаз идеального</p>	

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнения (в минутах)
			газа и различных мольных объемов этих фаз.	

Полный комплект оценочных материалов по дисциплине (модулю) (фонд оценочных средств) хранится в электронном виде на кафедре, утверждающей рабочую программу дисциплины (модуля), и в Центре мониторинга и аудита качества обучения.

7.4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания результатов обучения по дисциплине

Текущий и внутрисеместровый контроль, промежуточная аттестация учебных достижений студентов проводится путем балльно-рейтинговой системы. Общая оценка учебных достижений студента в семестре по учебному курсу определяется как сумма баллов, полученных студентом по различным формам текущего и промежуточного контроля в течение данного семестра. Итоговой формой отчетности является зачет, поэтому балльная оценка распределяется на две составляющие: семестровую (текущий контроль по учебной дисциплине в течение семестра) – 100 баллов. 100 баллов семестрового контроля состоят из 90 баллов полученных на различных формах текущего контроля и 10 баллов, включающих различного рода бонусы (отсутствие пропусков занятий, активная работа в течение семестра).

Таблица 10 - Технологическая карта рейтинговых баллов по дисциплине

№ п/п	Контролируемые мероприятия	Количество мероприятий/баллы	Максимальное количество баллов	Срок предоставления
Основной блок (90 баллов)				
Выступления на лабораторных занятиях:				
1	Полный ответ по вопросу	1 балла	15 баллов	По расписанию
2	Решение задач на лабораторных занятиях	1 балл	15 баллов	По расписанию
3	Выполнение и отчет по лабораторной работе (7 ЛР)	2 балл	14 баллов	По расписанию
4	Тестирование по разделам (6 разделов)	5 балл	30 баллов	По расписанию
5	Итоговая контрольная работа:	2 балла	16 баллов	По расписанию
Промежуточный контроль			90 баллов	
Блок бонусов (10 баллов)				
6.1	Дополнение к ответам на семинарских занятиях	0,2-0,5 балла	5 баллов	В конце семестра

6.2	Активная работа студентов на занятиях	0,2 балла	2балла	В конце семестра
6.3	Отсутствие пропусков практическо-семинарских и лабораторных занятий	0,3 балла	3балла	В конце семестра
Итого			100 баллов	

Таблица 11 - Система штрафов (для одного занятия)

Показатель	Балл
Опоздание (два и более)	Минус 2 балла
Не готов к практическо-семинарским и лабораторным занятиям	Минус 3 балла
Пропуск занятий без уважительной причины (за одно занятие)	Минус 2 балла
Нарушение учебной дисциплины	Минус 2 балла
Нарушение правил техники безопасности	Минус 1 балл

Таблица 12 – Шкала перевода рейтинговых баллов в итоговую оценку за семестр по дисциплине (модулю)

Сумма баллов	Оценка по 4-балльной шкале	
90–100	5 (отлично)	Зачтено
85–89	4 (хорошо)	
75–84		
70–74		
65–69	3 (удовлетворительно)	
60–64	2 (неудовлетворительно)	Не зачтено
Ниже 60		

При реализации дисциплины (модуля) в зависимости от уровня подготовленности обучающихся могут быть использованы иные формы, методы контроля и оценочные средства, исходя из конкретной ситуации.

8. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

8.1. Основная литература

1. Артемов А.В. Физическая химия: Учеб.для студю учреждений высш.проф. образования / А.В. Артемов. М.: Издательский центр «Академия», 2013. 288 с. (20 экз.)
2. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга – 6-е изд., стереотип. М.: Высш. шк., 2006. 527 с.: ил. (30 экз.)
3. Эткинс П. Физическая химия. В 3-х ч. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, де Паула, Дж.; Пер. с англ. И.А. Успенской и В.А. Иванова; под ред. В.В. Лунина и О.М. Полторака. – М.: Мир, 2007. – 494 с. (2 экз.)
4. Ипполитов Е.Г. Физическая химия: Доп. УМО по спец. пед. образования в качестве учеб. для студ. вузов, по спец. 032300 "Химия" / Е. Г. Ипполитов, Артемов, А.В., Батраков, В.В. ; Под ред. Е.Г. Ипполитова. М.: Академия, 2005. 448 с. (27 экз.)
5. Савиткин Н.И. Физическая химия: сборник вопросов и задач / Н.И. Савиткин, Я.Г. Авдеев, В.В. Батраков, И.Г. Горичев. Ростов н/Д: Феникс, 2014. 319 с.: ил. – (Высшее образование) (10 экз.)
6. Джигола Л.А. Химическая кинетика: учебно-методическое пособие для изучения раздела. - Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2007. 64 с. (24 экз.)

7. Харитонов Ю.Я. Физическая химия [Электронный ресурс]: учебник /Харитонов Ю.Я. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 608 с. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970423905.html> (ЭБС «Консультант студента»)

8.2. Дополнительная литература

1. Физическая химия. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов [Текст] / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. -. М.: Высшая шк., 2001. 2 т. 319 с. (12 экз.)
2. Гельфман М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Изд. «Лань», 2004. 256 с.:ил. (35 экз.)
3. Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] / А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина, В. В. Гришин; под ред. А. П. Беляева. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. 288 с. URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970428443.html> (ЭБС «Консультант студента»)
4. Практикум по физической химии. Физические методы исследования: учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / [Е.П. Агеев и др.]; под пер. М.Я. Мельникова, Е.П. Агеева, В.В. Лунина. М.: Издательский центр «Академия», 2014. 528 с. (15 экз.)

8.3. Интернет-ресурсы, необходимые для освоения дисциплины:

Перечень ЭБС и электронных ресурсов, предоставляемых Научной библиотекой АГУ на 2020/2021 учебный год, которые могут быть использованы для информационного обеспечения дисциплины:

1. Электронный каталог Научной библиотеки АГУ на базе MARK SQL НПО «Информ-систем».
2. Электронная библиотека «Астраханский государственный университет» собственной генерации на электронной платформе ЭБС «Электронный читальный зал - БиблиоТех».

<https://library.asu.edu.ru>

<https://biblio.asu.edu.ru>

*Учетная запись образовательного портала АГУ
(Регистрация в 905 аудитории. Пристрой)*

3. Электронная библиотечная система (ЭБС) ООО «Политехресурс» «Консультант студента». Многопрофильный образовательный ресурс "Консультант студента" является электронной библиотечной системой, предоставляющей доступ через сеть Интернет к учебной литературе и дополнительным материалам, приобретенным на основании прямых договоров с правообладателями. Каталог в настоящее время содержит около 15000 наименований.

www.studentlibrary.ru

Регистрация с компьютеров АГУ

9. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Материально-техническое обеспечение учебной дисциплины включает в себя лекционную аудиторию, лаборатории для проведения лабораторных занятий. Лабораторный практикум обеспечен химическими реактивами, лабораторной посудой и учебно-научным оборудованием: весы электронные, спектрофотометры ПЭ 5400, ПЭ2300; анализаторы жидкостей рН-метры «Эксперт-001», ионоселективные электроды, центрифуга ОПН-3 с ротором, магнитные мешалки, рефрактометр, термостат "ТС-80"М2 хроматограф «Цвет 500 М», Электролизная установка ЛЭМ-11043, микросмеситель ПЭ-0137 1.75.45.0032, Аквадистиллятор ДЭ-4(с ЗИПом), шкаф вытяжной ШВ-202 ПАОТ, малая раковина, КО1-

04. Проведение семинарских занятий сопряжено с применением компьютеров для выполнения поисковой работы, вычислений и работе в информационных системах.

Рабочая программа дисциплины при необходимости может быть адаптирована для обучения (в том числе с применением дистанционных образовательных технологий) лиц с ограниченными возможностями здоровья, инвалидов. Для этого требуется заявление обучающихся, являющихся лицами с ограниченными возможностями здоровья, инвалидами, или их законных представителей и рекомендации психолого-медико-педагогической комиссии. Для инвалидов содержание рабочей программы дисциплины (модуля) может определяться также в соответствии с индивидуальной программой реабилитации инвалида (при наличии).