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
_____ А.Г. Тырков
04 апреля 2024 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой ХМ
_____ Л.А. Джигола
04 апреля 2024 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Составитель	**Джигола Л.А., доцент, к.х.н., заведующая кафедрой фундаментальной и прикладной химии;**
Согласовано с работодателями:	**Ежова И.Н., генеральный директор, ООО НПП «Вулкан»;** **Орлова О.В., главный технолог, ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Астраханской области»;**
Направление подготовки	**04.03.01 ХИМИЯ**
Направленность (профиль) ОПОП	**Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность**
Квалификация (степень)	**бакалавр**
Форма обучения	**очная**
Год приема	**2024**
Курс	**3-4**
Семестры	**6-7**

Астрахань – 2024

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.11. и осваивается в 6-7 семестрах.

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 представлений 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 статистической 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. Последующие учебные дисциплины и практики, для которых необходимы знания, умения и навыки, формируемые данной учебной дисциплиной:

- коллоидная химия
- химические основы биологических процессов;

- биоорганическая химия;
- техническая термодинамика и теплотехника;
- кристаллохимия;
- компьютерная химия;
- сорбционные процессы в технологиях переработки углеводородного сырья;
-история и методология химии;
- производственная практика (НИР);
- производственная практика (технологическая).
- производственная практика (преддипломная).

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) ОПК-1- Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений;

ОПК-2 - Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием.

Таблица 1 - Декомпозиция результатов обучения

Код компетенции	Код и наименование индикатора достижения компетенции	Планируемые результаты обучения по дисциплине		
		Знать (1)	Уметь (2)	Владеть (3)
ОПК-1 Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений	ОПК-1.1 Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов;	- физико-методы исследований; - методы анализа результатов химических экспериментов, наблюдений, измерений; - статистические методы обработки данных.	- интерпретировать результаты собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов физической химии	- формулировкой заключения и выводов по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ физико-химической направленности.

	ОПК-1.2 Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии;	- способы, методы и методики анализа, систематизации и обработки результатов расчетов свойств веществ и материалов.	осуществлять самостоятельно исследование физико-химических процессов.	- системой фундаментальных физико-химических понятий и практическими навыками при решении профессиональных задач в области физической химии.
	ОПК-1.3 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности.	- принципы и основы химической термодинамики, химического и фазового равновесия, теории растворов, электрохимических превращений, кинетические и каталитические параметры процессов, элементов статистической термодинамики.	- анализировать конкретные физико-химические задачи, делать выводы о характере и механизме процессов, определять термодинамические функции процессов, равновесные состояния систем, компоненты и их взаимодействие в растворах, электрохимические характеристики химических процессов, кинетические и каталитические параметры, рассматривать химические системы с позиций элементов статистической термодинамики.	- навыками определения физико-химических величин аналитическими и графическими методами по экспериментальным данным, методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов, навыками термодинамических, аналитических расчётов в данных разделах.

ОПК-2 Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием	ОПК-2.1 Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности;	- основы синтеза, анализа, изучения структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием.	- проводить синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик.	-техникой, алгоритмом работы на аппаратуре, предназначенной для физического и/или физико-химического анализа: спектрофотометрах, иономерах, pH-метрах, хроматографов, рефрактометрах.
	ОПК-2.2 Проводит синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик.	- теоретические аспекты и иметь представление о организации и проведении стадий химического эксперимента: условия проведения эксперимента, термодинамики и кинетики процессов.	- проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.	- навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.
	ОПК-2.3 Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.	- стандартные операции и методики для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.	- проводить стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.	- навыками проведения стандартных операций для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.
	ОПК-2.4 Проводит исследования.	-нормы техники безопасности и пожарной безопасности при работе с химическими веществами в физико-химической лаборатории	- подготовить оборудование и реактивы для проведения химического эксперимента; -выбрать методы получения и исследования химических веществ и реакций.	- правилами и нормами техники безопасности и пожарной безопасности при работе с химическими веществами в физико-химической лаборатории.

4. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Общая трудоемкость дисциплины в соответствии с учебным планом составляет 22 зачетные единицы (792 часа).

Трудоемкость отдельных видов учебной работы студентов очной формы обучения приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Трудоемкость отдельных видов учебной работы по формам обучения

Вид учебной и внеучебной работы	для очной формы обучения
Объем дисциплины в зачетных единицах	22
Объем дисциплины в академических часах	792
Контактная работа обучающихся с преподавателем (всего), в том числе (час.):	509
- занятия лекционного типа, в том числе:	136
- практическая подготовка (если предусмотрена)	-
- занятия семинарского типа (семинары, практические, лабораторные), в том числе:	368
- практическая подготовка (если предусмотрена)	-
- в ходе подготовки и защиты курсовой работы	2
- консультация (предэкзаменационная)	3
- промежуточная аттестация по дисциплине	-
Самостоятельная работа обучающихся (час.)	283
Форма промежуточной аттестации обучающегося (зачет/экзамен), семестр (ы)	экзамен – 6 семестр; экзамен – 7 семестр

Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий и самостоятельной работы, для каждой формы обучения представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Структура и содержание дисциплины (модуля)

для очной формы обучения

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации *[по семестрам]*
	Л		ПЗ		ЛР		КР / КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
Семестр 6.										
Раздел I. Основы химической термодинамики										
Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к хи-	6		6		10			12	34	Устный опрос

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации *[по семестрам]*
	Л		ПЗ		ЛР		КР / КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
мическим процессам. Теплоемкость. Термохимия.										Отчет по Л.Р.1,2 Решение аналитических задач
Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	6		6		10			12	34	Устный опрос Отчет по Л.Р.3 Решение аналитических задач Тест №1
Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	6		6		10			12	34	Устный опрос Отчет по Л.Р.4 Решение аналитических задач Рейтинговая К.Р. №1
Раздел II. Химическое равновесие										
Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.	6		6		10			12	34	Устный опрос Отчет по Л.Р.5 Решение аналитических задач
Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	6		6		8			12	32	Устный опрос Отчет по Л.Р.6 Решение аналитических задач Тест №2
Тема 2.3. Зависимость константы химического равно-	6		6		8			12	32	Устный опрос

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации *[по семестрам]*
	Л		ПЗ		ЛР		КР / КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
весия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.										Отчет по Л.Р.7 Решение аналитических задач Рейтинговая К.Р. №2
Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы										
Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	6		6		8			12	32	Устный опрос Отчет по Л.Р.8 Решение аналитических задач
Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	6		6		8			12	32	Устный опрос Отчет по Л.Р.9 Решение аналитических задач
Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	6		6		8			12	32	Устный опрос Отчет по Л.Р.10 Решение аналитических задач Тест №3
Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	6		6		10			12	34	Устный опрос Отчет по Л.Р.11,12 Рейтинговая К.Р. №3
Раздел IV. Электрохимия										

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации *[по семестрам]*
	Л		ПЗ		ЛР		КР / КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
Тема 4.1. Растворы электролитов.	6		6		10			12	34	Устный опрос Отчет по Л.Р.13,14 Решение аналитических задач
Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	8		8		10			14	40	Устный опрос Отчет по Л.Р.15 Решение аналитических задач Тест №4
Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	6		6		10			14	36	Устный опрос Отчет по Л.Р.16 Решение аналитических задач Рейтинговая К.Р. №4
Консультации									**1**	
Контроль промежуточной аттестации										**Экзамен**
ИТОГО за семестр:	**80**		**80**		**120**			**160**	**441**	
Семестр 7.										
Раздел V. Элементы статистической термодинамики										
Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	8		10		10			16	44	Устный опрос Отчет по Л.Р.17 Решение аналитических задач
Тема 5.2. Вычисления тер-	8		10		10			16	44	Устный

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации *[по семестрам]*
	Л		ПЗ		ЛР		КР / КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
модинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.										опрос Решение аналитических задач Тест №5 Рейтинговая К.Р. №5
Раздел VI. Химическая кинетика										
Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	6		10		10			14	40	Устный опрос Отчет по Л.Р.18 Решение аналитических задач
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	6		10		10			16	42	Устный опрос Отчет по Л.Р.19 Решение аналитических задач
Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	6		10		10			16	42	Устный опрос Отчет по Л.Р.20,21 Решение аналитических задач Тест №6
Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	8		10		10			15	43	Устный опрос Отчет по Л.Р.22,23 Решение аналитических задач Рейтинговая К.Р. №6
Раздел VII. Катализ										
Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	6		12		12			16	46	Устный опрос Отчет по Л.Р.24 Решение аналитических задач
Тема 7.2. Кинетика катали-	8		12		12			14	46	Устный

Раздел, тема дисциплины (модуля)	Контактная работа, час.							СР, час.	Итого часов	Форма текущего контроля успеваемости, форма промежуточной аттестации *[по семестрам]*
	Л		ПЗ		ЛР		КР / КП			
	Л	в т.ч. ПП	ПЗ	в т.ч. ПП	ЛР	в т.ч. ПП				
тических процессов.										опрос Отчет по Л.Р.25 Решение аналитических задач Рейтинговая К.Р. №7
Консультации									**2**	
Контроль промежуточной аттестации										**Экзамен**
ИТОГО за семестр:	**56**		**84**		**84**		**2**	**123**	**351**	
Итого за весь период	**136**		**164**		**204**		**3**	**283**	**792**	

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

Раздел, тема дисциплины	Кол-во часов	Код компетенции		Общее количество компетенций
		ОПК-1	ОПК-2	
Раздел I. Основы химической термодинамики				
Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия.	34	+	+	2
Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	34	+	+	2
Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	34	+	+	2
Раздел II. Химическое равновесие				

Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.	34	+	+	2
Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	32	+	+	2
Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	32	+	+	2
Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы				
Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	32	+	+	2
Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	32	+	+	2
Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	32	+	+	2
Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	34	+	+	2
Раздел IV. Электрохимия				
Тема 4.1. Растворы электролитов.	34	+	+	2
Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	40	+	+	2
Тема 4.3.Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	36	+	+	2
Раздел V. Элементы статистической термодинамики				
Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	44	+	+	2
Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	44	+	+	2
Раздел VI. Химическая кинетика				
Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	40	+	+	2
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	42	+	+	2
Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	42	+	+	2
Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	43	+	+	2
Раздел VII. Катализ				

Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	46	+	+	2
Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	46	+	+	2
Курсовая работа	2	+	+	2
Итого	**789**			
Консультации	**3**			
Всего	**792**			

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, нейтрализаии.

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. Уравнение 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 Бертло и область его приме-

нимости. 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 исследования. 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. Потоки 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 энтропии, 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 каталитических реакций. Катализ комплексными соединениями переходных металлов. Гомогенные реакции гидрирования, их кинетика и механизмы.

5. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗВНИЯ 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 оста-

вить 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.

Во время практических и семинарских занятий используются словесные методы обучения, как беседа и дискуссия, что позволяет вовлекать в учебный процесс всех слушателей и стимулирует творческий потенциал обучающихся. Преподавателю необходимо иметь, для проведения практических и семинарских занятий, наглядные пособия – наборы таблиц по теме занятия, схемы и др. При подготовке к практическим и семинарским занятиям преподавателю необходимо знать план его проведения, продумать формулировки и содержание учебных вопросов, выносимых на обсуждение, познакомиться с новыми публикациями по теме. В начале занятия преподаватель должен раскрыть теоретическую и практическую значимость темы занятия, определить порядок его проведения, время на обсуждение каждого учебного вопроса. В ходе занятия следует дать возможность выступить всем желающим и предложить выступить тем слушателям, которые проявляют пассивность. Целесообразно, в ходе обсуждения учебных вопросов, задавать выступающим и аудитории дополнительные и уточняющие вопросы с целью выяснения их позиций по существу обсуждаемых проблем, а также поощрять выступление с места в виде кратких дополнений. В заключительной части практического занятия следует подвести итог: дать объективную оценку выступления слушателя и учебной группы в целом, раскрыть положительные стороны и недостатки проведения занятия, ответить на вопросы, назвать тему очередного занятия и дать необходимые задания. После подведения итогов устранить недостатки, отмеченные преподавателем.

При подготовке к экзаменам (в конце семестров) 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. Обратить 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

для очной формы обучения

Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение **Раздел I. Основы химической термодинамики**	Кол-во часов	Формы работы
Тема 1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Теплоемкость. Термохимия. Предмет химической термодинамики. Основные определения: система (гомогенная и гетерогенная, изолированная, отрытая 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, Бертло? 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).	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.1,2 Решение аналитических задач
Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия. 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? В каком соотношении находятся молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества: газа, жидкости, твердого тела? Что больше?	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.3 Решение аналитических задач, Подготовка к Тесту №1
Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал.	12	Вопросы к уст-

Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста. Характеристические функции. Уравнение Гиббса - Гельмгольца. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность и коэффициент фугитивности. Активность и коэффициент активности.		ному опросу Оформление Л.Р.4 Решение аналитических задач Подготовка к рейтинговой К.Р. №1
Раздел II. Химическое равновесие		
Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия. 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?	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.5 Решение аналитических задач
Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции. 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?	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.6 Решение аналитических задач, Подготовка к Тесту №2
Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия. Эмпирические методы расчета констант равновесия: метод Темкина-Шварцмана, расчет, основанный на использовании спектроскопических и калориметрических данных.	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.7 Решение аналитических задач Подготовка к рейтинговой К.Р. №2
Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы		

Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона. 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?	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.8 Решение аналитических задач
Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов. Коллигативные свойства разбавленных растворов: понижение давления насыщенного пара над раствором, криоскопия и эбуллиоскопия как методы определения молекулярных масс веществ	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.9 Решение аналитических задач
Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости. 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	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.10 Решение аналитических задач, Подготовка к Тесту №3
Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция. Графическое выражение состава трехкомпонентных систем. Треугольник Гиббса. Общие представления о трехкомпонентных и многокомпонентных комплексных соединениях и ионных ассоциатах и методах их исследования. Экстрагирование в химии.	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.11,12 Решение аналитических задач Подготовка к рейтинговой К.Р. №3
Раздел IV. Электрохимия		
Тема 4.1. Растворы электролитов. Основные допущения теории Дебая-Гюккеля. Уравнение для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая-Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.	12	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.13,14 Решение аналитических задач
Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов. Физические основы теории Дебая-Гюккеля-Онзагера; электрофоретический и релаксационный эффекты; эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена.	14	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.15 Решение аналитических задач, Подготовка к Тесту №4
Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов. Понятие поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; раз-	14	Вопросы к устному опросу

ности 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.		Оформление Л.Р.16 Решение аналитических задач Подготовка к рейтинговой К.Р. №4
Раздел V. Элементы статистической термодинамики		
Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям. 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.	16	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.17 Решение аналитических задач
Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества. Формула Закура-Тетроде. Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. «Замороженные» колебательные степени свободы и их свойства.	16	Вопросы к устному опросу Решение аналитических задач, Подготовка к Тесту №5 Подготовка к рейтинговой К.Р. №5
Раздел VI. Химическая кинетика		

Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Задачи химической кинетики. Методы исследования скоростей химических реакций. Порядок химической реакции как отражение механизма ее протекания.	14	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.18 Решение аналитических задач
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций. Методы составления кинетических уравнений для последовательных, параллельных и обратимых реакций.	16	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.19 Решение аналитических задач
Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики. Формула Траутца-Льюиса. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям, бимолекулярным реакциям и тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории активированного комплекса и теории соударений.	16	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.20,21 Решение аналитических задач Подготовка к Тесту №6
Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы. Работы Н.Н. Семенова по теории цепных реакций. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций.	15	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.22,23 Решение аналитических задач Подготовка к рейтинговой К.Р. №6
Раздел VII. Катализ		
Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Удельная и атомная активность.	16	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.24 Решение аналитических задач
Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Катализ комплексными соединениями переходных металлов.	14	Вопросы к устному опросу Оформление Л.Р.25 Решение аналитических задач Подготовка к рейтинговой К.Р. №7

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

Тематика курсовых проектов (курсовых работ) по учебной дисциплине

Реферативная часть курсовой работы

1. Идеальные и неидеальные газы. Молекулярно-кинетическая теория газов.
2. Теплоемкость веществ.
3. Первый закон термодинамики в разных процессах.
4. Термохимия. Закон Гесса.
5. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа.
6. Второй закон термодинамики. Энтропия.
7. Химический и термодинамические потенциалы. Тепловая теорема Нернста.
8. Химическое равновесие.
9. Смещение химического равновесия. Максимальная работа и химическое сродство.
10. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.
11. Фазовые равновесия.
12. Общая характеристика растворов. Растворимость газов в жидкостях.
13. Физико-химические свойства разбавленных растворов неэлектролитов.
14. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
15. Бинарные растворы жидких летучих веществ.
16. Перегонка жидких смесей.
17. Закон распределения. Экстракция.
18. Электропроводность растворов. Закон разбавления. Кондуктометрия.
19. Равновесные электродные потенциалы и Э.Д.С. гальванического элемента.
20. Классификация электродов.
21. Электрохимические цепи.
22. Термодинамика электрохимических процессов.
23. Сумма по состояниям системы. Расчет суммы по состояниям.
24. Определение термодинамических функций.
25. Скорость реакции. Кинетическая классификация реакций в статических условиях.
26. Методы определения порядка реакций. Порядок реакции как отражение механизма ее протекания.
27. Зависимость скорости реакции от температуры.
28. Обратимые, параллельные и последовательные реакции.
29. Теоретические основы химической кинетики.
30. Цепные реакции.
31. Фотохимические и радиационно-химические реакции.
32. Кинетика гетерогенных реакций.
33. Кинетика электрохимических реакций.
34. Гомогенный катализ.
35. Гетерогенный катализ.

Задания для расчетно-графической части курсовой работы

1.Выразить зависимость теплового эффекта реакции $2H_2 + CO = CH_3OH(г)$ от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при Т=298К, и уравнение зависимости *Ср=f(T)*. Вычислить тепловой эффект реакции при Т=500К и определить, насколько при этой температуре отличается ΔH^o_T от

ΔU^o_T(тепловой эффект реакции при постоянном давлении от теплового эффекта при постоянном объеме). Вычислить изменения энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца при стандартных условиях. Сделать вывод о направлении процесса.

2. Выразить уравнением зависимости теплового эффекта в Дж/кмоль реакции:
$2N_2 + 6H_2O(г) = 4NH_3 + 3O_2$ от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости *Ср=f(T)* взять из справочника. Вычислить тепловой эффект реакции при температуре 1300 К. Построить графики зависимости ${}^{i}_{1}\Sigma\ n_i Cp\text{-}прод=f(T)$, ${}^{i}_{1}\Sigma\ n_i Cрисх.вещ=f(T)$ 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 ΔCp при температуре 1000К.

3. Найти изменение энтропии при охлаждении при постоянном давлении в интервале температур от423 до 223 К 8 кг уксусной кислоты, если известны значения его температур плавления и кипения (испарения) и зависимость истинной теплоёмкости, значения которых представлены в справочнике.
4. Имеются два сосуда, изолированные от внешней среды. В одном находится 0,7 кмоль, твёрдой и 0,3 кмоль жидкой воды при температуре плавления, в другом 0,7 кмоль, твёрдой и 0,3 кмоль жидкой уксусной кислоты при температуре плавления. Оба сосуда приводятся в соприкосновение. Определите в каком направлении будет происходить процесс в системе, что будет плавиться и что будет затвердевать – вода или уксусная кислота? При каких условиях (температура, количество моль воды и уксусной кислоты) в система достигнет равновесия? Чему будет равно изменение энтропии системы при переходе из исходного состояния в равновесное? Обратим или необратим данный процесс? Для расчётов пользуйтесь справочными данными.

5. При переходе сероводорода, пары которого подчиняются законам идеального газа, из жидкого состояния в газообразное при 202 К и давлении $1{,}01\cdot10^5$ н/м^2 расходуется скрытая теплота парообразования. Принять, что теплота испарения не зависит от температуры и вычислить, чему равны изменения энтропии, изобарно-изотермического потенциала, изохорно-изотермического потенциала, внутренней энергии, энтальпии и работы расширения 1 кмоль сероводорода в этом процессе. Определить изменение перечисленных выше функций, если пары сероводорода в количестве 1 кмоль нагреваются на 25 градусов изохорически, изобарически. На сколько градусов поднялась бы температура сероводорода, если бы изменение внутренней энергии при переходе из жидкого состояния в газообразное выражалось в повышении температуры? Необходимые данные взять из справочника.
6. 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.

7.Зависимость константы равновесия реакции: $4NO + 6H_2O = 4NH_3 + 5O_2$, от температуры выражается уравнением типа: $\lg K = -\ 47500/T - 1{,}75\lg T - 13{,}706$. Определить константу равновесия при температуре 1000 К. построить график зависимости в координатах $\lg K = f(1/T)$ в пределах температуры от 900 до 1100 К. указать как изменяется константа равновесия с изменением температуры. определить тепловой эффект реакции ΔH при 1000 К. Полученную величину сопоставить с величиной теплового эффекта, вычисленную по закону Кирхгофа. Определить стандартное сродство реагирующих веществ ΔG^0, а также ΔS при 1000К.
8. На основании табличных данных функций $[(-\ G^0 - H^0)/T]$ и ΔH_0^0, определить константу равновесия реакции: $NO_2 = NO + ½O_2$ при температуре 800 К.

9. Вычислить коэффициенты А и В уравнения $\lg P = A - B/T$, выражающего зависимость давления насыщенного пара жидкого алюминия от температуры. Проверить найденные величины, вычислив температуру кипения алюминия в нормальных условиях (2600 К). Данные зависимости давления пара от температуры представлены в таблице:

T, K	1734	1974	2093	2237
P, н/м^2	89,3	1333	3972	13410

10. По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества, с молекулярной массой 81 г/моль, в твёрдом ($1{,}626\cdot10^{-6}$ кг/м^3) и жидком ($1{,}610\cdot10^{-3}$ кг/м^3) состояниях в тройной точке построить график зависимости lgP = f (1/T), определить по графику координаты тройной точки, рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки, определить приближёно температуру кипения вещества при нормальном давлении и проверить применимость уравнения Трутона, определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки, вычислить dT/dP для процесса плавления при температуре тройной точки, вычислить температуру плавления вещества при давлении $300\cdot10^5$ н/м^2, вычислить изменение энтропии, изобарно-изотермического потенциала, свободной энергии, внутренней энергии, энтальпии для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке.

	Твёрдое состояние						Жидкое состояние						
T, K	174	175,7	180	182	184	185,5	180	185,5	188	191	194	196,8	199
P, н/м^2	11997	15996	19995	23994	28659	31992	26660	31992	37057	43456	51987	59985	67449

11.При температуре 288,2К давление пара раствора с массовой долей 0,5% неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно 1598Па, плотность этого раствора 1г/см^3. Молекулярная масса растворителя 18 г/моль. По зависимости давления насыщенного пара над жидким (T:269,2;272,2; 273,2; 275,2; 278,2; 283,2; 288,2К; и P: 505; 533,2; 73; 656; 760; 982; 1600Па) и твердым (T: 268,2; 269,2; 270,2; 271,2; 272,2К; и P: 401,2; 437,2; 475,9; 517,2; 533,2Па) чистым растворителем от температуры построить кривую *p=f(T)* для данного раствора и растворителя. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества; определить молярную и моляльную концентрации раствора; определить графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно 1598Па; определить графически повышение температуры кипения при давлении 1598Па раствора данной молярной концентрации; определить понижение температуры замерзания раствора; вычислить эбуллиоскопическую и криоскопическую постоянную.

12.Дана зависимость состава жидкой (0; 8,4; 12,3; 22,1; 30,8; 38,3; 40,2; 46,5; 53; 61,5; 100 % мол.) и газообразной (0; 0,6; 1,8; 6,6; 16,6; 38,3; 60,2; 75,9; 89,1; 92,1; 100 % мол.) фаз от температуры (373; 379,5; 385; 391,5; 394,6; 394,9; 394; 391; 385; 372; 357 К) для бинарной жидкой системы HNO_3-H_2O при постоянном давлении 103.3 кПа. Составы жидкой и газообразной фаз выражены в молярных процентах вещества HNO_3. Построить график зависимости состава пара от состава жидкой фазы при постоянном давлении. Построить график зависимости «состав- температура кипения». Определить температуру кипения системы, содержащей 55моль (%) компонента HNO_3; каков состав первого пузырька пара; при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав. Определить состав пара, находящегося в равновесии с жидкой бинарной системой, кипящей при температуре 388К. Какой компонент и в каком количестве (по массе) может быть выделен из системы, состоящей из 81кг HNO_3 и 19кг H_2O. Сколько HNO_3 (кг) будет в парах и в жидкой фазе, если 2кг смеси, содержащей 55 молярных процентов вещества HNO_3, нагреть до температуры 388К. Определить вариантность системы в азеотропной точке.

13. Дана зависимость состава жидкой (0; 2; 4; 6; 8; 10; 20; 30; 50; 90,8; 96; 98; 99; 100) и газообразной (0; 10; 19; 36; 68; 81,1; 89; 90,5; 90,8; 90,8; 91,8; 92; 94,5; 100) фаз от температуры (435; 431,8; 427,8; 419; 395.5; 382,5; 373,6; 371,7; 370,9; 370,9; 370,9; 371,1; 371,6; 373К) для бинарной жидкой системы H_2O-$C_6H_4O_2$ при постоянном давлении 103,3 кПа. Составы жидкой и газообразной фаз выражены в молярных процентах вещества H_2O. Построить график зависимости состава пара от состава жидкой фазы при постоянном давлении. Построить график зависимости «состав- температура кипения». Определить темпера-

туру кипения системы, содержащей 50моль (%) компонента H_2O; каков состав первого пузырька пара; при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав. Определить состав пара, находящегося в равновесии с жидкой бинарной системой, кипящей при температуре 372К. Какой компонент, и в каком количестве (по массе) может быть выделен из системы, состоящей из 15,8кг H_2O и 84,2кг $C_6H_4O_2$. Сколько H_2O (кг) будет в парах и в жидкой фазе, если 2кг смеси, содержащей 50 молярных процентов вещества H_2O, нагреть до температуры 372К. Определить вариантность системы в азеотропной точке.

14. При температуре 306,7К давление пара раствора с массовой долей 5% неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно 16108Па, плотность этого раствора 1,59г/см^3. Молекулярная масса растворителя 32 г/моль. По зависимости давления насыщенного пара над жидким (Т: 273,2; 282,5; 298,2; 306,7; 312,5; 316,5 К; и Р: 4786; 6665; 12697; 16396; 18929; 21328 Па) и твердым (Т: 229,2; 248; 257; 267,2; 273,2 К; и Р: 133,3; 694,5; 1333; 2966; 4786 Па) чистым растворителем от температуры построить кривую *p=f(T)* для данного раствора и растворителя. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества; определить молярную и моляльную концентрации раствора; определить графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно 16108Па; определить графически повышение температуры кипения при давлении 16108Па раствора данной молярной концентрации; определить понижение температуры замерзания раствора; вычислить эбуллиоскопическую и криоскопическую постоянную.

15. Нафталин практически нерастворим в воде. Определить, какое количество водяного пара потребуется для перегонки 0,1 кг нафталина с водяным паром при нормальном давлении. При какой температуре будет происходить перегонка? Для расчёта воспользоваться зависимостью P = f (T).

	Вода						Нафталин					
Т, К	368	369	370	371	372	373	368	369	370	371	372	373
$P\cdot10^{-4}$, н/м^2	8,451	8,767	9,094	9,43	9,775	10,132	0,203	0,211	0,221	0,233	0,245	0,260

16. Построить диаграмму фазового состояния системы фено-вода по данным о составах равновесных фаз:

1. Вода насыщена фенолом до концентрации C_1, фенол насыщен водой до концентрации C_2 (концентрации в вес.%)

Т, К	280	300	320	330	335	338	341,8
C_1	7,9	8,8	11,4	15,5	18,5	22,0	35,9
C_2	75,1	70,5	64,0	58,3	54,0	49,5	35,9

2. Твёрдый фенол в равновесии с раствором

Т, К	280	290	300	314
С	84,0	91,5	95,3	100

3. Твёрдая вода в равновесии с раствором

Т, К	272,99	272,38
С	1,2	5,82

4. Первая инвариантная точка около 272,1 К: лёд, фенол, раствор. Вторая инвариантная точка 274,5 К: фенол, два раствора.

Пояснить полученную диаграмму. Определить фазовые состояния систем в каждой области диаграммы. Определить состав и количество фаз в смеси, содержащей 0,03 кг фенола и 0,07 кг воды при температуре 300 К. Обозначить точками а – гомогенный раствор, содержащий 80% фенола при 320 К; б – систему, содержащую 50% фенола, разделяющуюся не два несмешивающихся раствора, содержащих один 9,5, другой 63,0 % фенола; в – гомогенный раствор, содержащий 5% фенола при 320К. Что будет происходить с каждой из указанных систем, если к ним постепенно добавлять фенол? Растворы, содержащие один

20, а другой 605 фенола, имеют температуру 340К. До каокй температуры надо охладить каждый из них, чтобы вызвать расслоение?

17. На рис. 1 представлена зависимость теплоты образования растворов Au—Sn от состава при 873 К. Рассчитайте теплоту растворения Au в данном растворе.

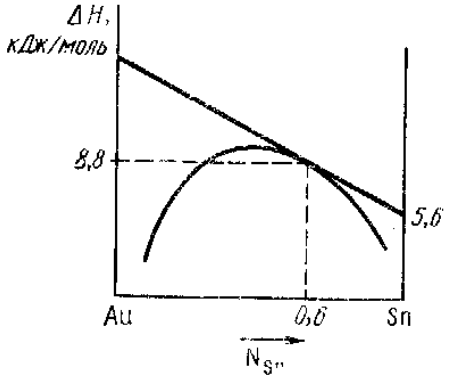


Рис.1

18. Зависимость константы равновесия реакции: $S2 + 4H_2O = 2SO_2 + 4H_2$, от температуры выражается уравнением типа: lgK = - 13810/T – 10.877lgT – 0.00267T + 8,386. Определить константу равновесия при температуре 1000 К. построить график зависимости в координатах lgK = f (1/T) в пределах температуры от 900 до 1100 К. указать как изменяется константа равновесия с изменением температуры. определить тепловой эффект реакции ΔH при 1000 К. Полученную величину сопоставить с величиной теплового эффекта, вычисленную по закону Кирхгофа. Определить стандартное сродство реагирующих веществ ΔG^0, а также ΔS при 1000К.

19. Растворимость газообразного бромистого водорода в бензоле при 303 К характеризуется следующими данными:

Мольная доля	0,000612	0,005459	0,01149	0,2535	0,02913	0,04713
P, н/м^2	1016,29	8460,64	25771,00	40053,77	46832,41	75537,79

Изобразить графически зависимость растворимости бромоводорода от давления и найти среднее значение константы в уравнении Генри.

20. На основании плотности водных растворов метилового спирта при 293,2 КК вычислить с помощью метода пересечений $\bar{V}_{H2O}$ и $\bar{V}_{CH3OH}$ для указанных концентраций:

Спирт, вес.%	0	20	40	60	80	90	100
Плотность, г/см^3	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

21. Определить графически парциальный мольный объём хлорида трёхвалентного железа в растворе, моляльность которого 0,4, на основании следующих данных:

Число моль хлорида железа в 100 г воды	0	0,0126	0,0257	0,0394	0,0536
Объём раствора, содержащего 100 г воды, см^3	100,13	100,58	100,98	101,38	101,73

Требования к оформлению курсовой работы по физической химии

На проверку сдается:

1) аккуратно выполненный, распечатанный сброшюрованный (папка с файлами или папка конверт на кнопке) вариант курсовой работы, объёмом не более 30 страниц;

2) электронный вариант в формате Word 2007 или 97-2003 (так чтобы формулы и графики открывались) и презентация доклада на диске, вложенном в конверт и приклеенным к обложке папки (или выслать на почту преподавателю djegola@mail.ru);

3) распечатанная справка антиплагиат с оригинальностью не менее 40%

Ориентация страницы – книжная, формат бумаги А4, текст на одной стороне листа. Поля: верхнее и нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое -1,5 см. Отступы в тексте (слева, права, перед и после текста) – 0 см (пт). Отступ красной строки – 1,25 см. Выравнивание текста по ширине, заголовки по центру. Расстановка переносов в тексте. Не допускаются переносы в заголовках и названиях таблиц. Нумерация страниц – внизу справа, шрифт номера страницы - Times New Roman, 12 pt. Шрифт основного текста и заголовков по тексту Times New Roman 14 pt, одинарный интервал. Использование других шрифтов не допускается. Названия глав – прописными, Times New Roman 14 pt, полужирным. Заголовки в тексте допускается выделять полужирным шрифтом и/или курсивом. Ссылки на литературу расставляются по тексту в порядке цитирования в квадратных скобках [7]. Библиографический список оформляется в конце работы в порядке цитирования согласно ГОСТ 7.1 -2003. Математические уравнения набираются во встроенным в Word редакторе формул, не допускается сканированный вариант. Уравнения реакций (набираются) и формулы записываются на отдельной строке, нумеруются (сквозная нумерация). Рисунки с подрисуночными надписями располагаются по центру, нумеруются. Шрифт Times New Roman, 12 pt поллужирный (Например, **Рис.1**).

Таблицы в тексте оформлять следующим образом: шрифт Times New Roman, 12 pt.

Таблица 1

Название таблицы (по центру полужирным, TNR12 pt)

№	Показатель вредности	Допустимая концентрация, г/кг почвы
1	Транслокационный	1,5
2	Миграционный водный	13,1

Справочные данные приводятся в виде таблиц (можно в конце работы как приложение) с указанием размерности и условий их определения и ссылки на источник, откуда они взяты.

Рекомендации для выполнения задания курсовой расчетной работы по физической химии

1. Изложить теоретические сведения по теме работы (ограничить до минимума использование учебной литературы, приветствуется обзор научных публикаций, а не пересказ учебников).

2. Согласно варианту задания, пользуясь справочными, на миллиметровой бумаге изобразить графически зависимости. График для каждой системы оформляется на отдельном листе, масштаба А4 с подробной подрисуночной подписью. Если для системы приводятся данные при нескольких температурах, они наносятся все на один график. В подрисуночной подписи указываются, какой температуре соответствуют нанесенные линии. Компьютерный вариант решения графических задач 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 курсовой, 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.

3. Проанализировать данные зависимости, оформить результаты расчётов.

4. Подготовить презентацию доклада, в которой отразить ключевые положения в виде визуализации материала (схемы, таблицы, графики, диаграммы, рисунки, фотографии и т.п.)

Образец титульного листа курсовой работы

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

Курсовая работа по физической химии

«НАЗВАНИЕ РАБОТЫ»

Выполнил(ла): студент (ка) группы ДХМ__
ФИО (полностью)

Проверила: доцент, к.х.н.,
завкафедрой ХМ
Л.А. Джигола

Астрахань 20__

Образец структуры курсовой работы

Содержание (не Оглавление!!!)

Ведение (1-2 страницы обосновывается цель работы, актуальность, задачи)

Глава 1. Литературный обзор (Назовите главу, например, *Физико-химические методы определения СПАВ в объектах окружающей среды*)
1.1.
1.2.
и т.д.

Глава 2. Решение расчётно-графической задачи по теме: «….»
2.1.
2.2.
и т.д.

Выводы (Заключение)

Библиографический список

Приложения (если есть)

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 $м^3$;
б) 1 кмоль H_2 расширяется изотермически при 1000К от 10 до 100 $м^3$;
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} $м^3$. 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 ^{0}C. 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 $CH_4+2H_2S = CS_2+4H_2$, 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 $COC1_2 = CO + C1_2$ 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 S_2(тв) + $4H_2O$(газ) =$2SO_2$(газ) + $4H_2$(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 С 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;

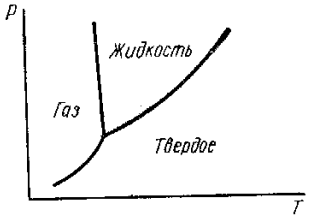
в) это точка на градуировочном графике, параметры которой соответствуют одновременному существованию трех фаз, находящихся в равновесии.

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.

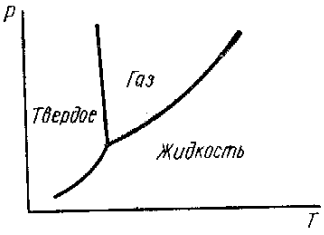
5. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия:
а) первый закон термодинамики;
б) равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах;
в) энергия Гиббса =0.

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.

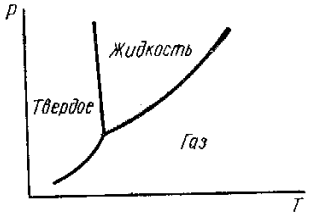
7. Компонентом системы называется:
а) твердая фаза;
б) жидкая фаза;
в) не зависимая составляющая системы.
8. Укажите диаграмму состояния воды (диаграмму равновесия фаз) в координатах $P = f(T)$:
а)



б)



в)



9. Число термодинамических степеней свободы С 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 моляльной 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) $\kappa = \varphi \circledcirc R_x$;
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.

Тест №5: «Элементы статистической термодинамики»

1. Внутреннюю энергию идеального газа $(U—U_0)$ с суммой состояний Z связывает формула:
а) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_P$;
б) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_T$;
в) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_V$.

2. При нагревании теплоемкость растет быстрее, т. е. достигает классического предела равного величине R. при более низкой температуре для:
а) $C1_2$;
б) O_2;
в) F_2.
3. Теплоемкость газа в идеальном состоянии при постоянном объеме C_v с суммой состояний Z связывает формула:
а) $C_v = 2RT\ (\delta lnZ/\delta T)_V + RT^2(\delta^2 lnZ/\delta T^2)_V$;

б) $C_v = 2RT\ (\delta lnZ/\delta T)_P + RT^2(\delta^2 lnZ/\delta T^2)_P$;
в) $C_v = 2RT\ (\delta lnZ/\delta T)_T + RT^2(\delta^2 lnZ/\delta T^2)_T$.

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 HC1 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) HC1;

6. Энтальпию идеального газа (H—H_0) с суммой состояний *Z* связывает формула:
а) $H - H^0 = RT\ [\ 1 + T\ (\delta lnZ/\delta T)_P]$;
б) $H - H^0 = RT\ [\ 1 + T\ (\delta lnZ/\delta T)_V]$;
в) $H - H^0 = RT\ [\ 1 + T\ (\delta lnZ/\delta T)_T]$.

7. Вращательную составляющую суммы состояний с параметрами состояния и молекулярными константами двухатомных молекул связывает формула:
а) $Z_{вр} = \pi^2 IT/h^2\sigma$;
б) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_P$;
в) $Z_{вр} = 8\pi^2 IkT/h^2\sigma$.

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—Go) с суммой состояний связывает формула:
а) $G - G^0 = -\ RT(1 - lnZ)$;
б) $G - G^0 = RTlnZ$;
в) $G - G^0 = RT(1 - lnZ)$.

Тест №6:«Химическая кинетика. Катализ»

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

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

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) $k_1 = 2k_2$.

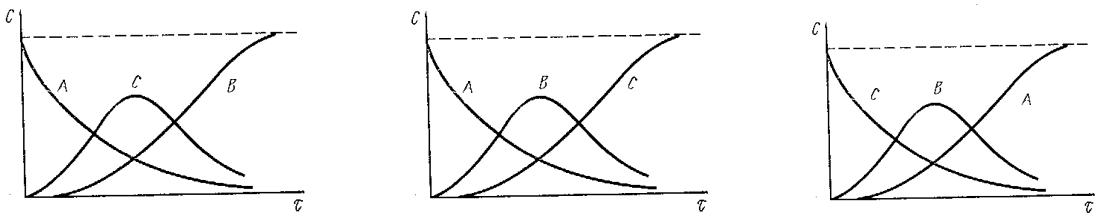
6. Максимальное количество промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$ определяется:
а) отношением констант скоростей и начальной концентрацией исходного вещества;
б) отношением концентраций веществ;
в) отношением констант скоростей и равновесной 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 Е в уравнении Аррениуса;
б) параметр Е в уравнении Вант-Гоффа;
в) параметр Е в уравнении теории абсолютных скоростей;
г) параметр Е в уравнении Эйринга.

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



а) б) в)

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	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	Интерактивная лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Раздел II. Химическое равновесие			
Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического рав-	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах

новесия.		раздела	
Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы			
Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 3.3. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Раздел IV. Электрохимия			
Тема 4.1. Растворы электролитов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 4.3. Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах

Раздел V. Элементы статистической термодинамики			
Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Раздел VI. Химическая кинетика			
Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Раздел VII. Катализ			
Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах
Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	Проблемная (интерактивная) лекция-презентация	Фронтальный опрос, выполнение практических занятий, дискуссии по вопросам к теме раздела	Учебный проект - выполнение Л.Р. в микрогруппах

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

Информационные технологии, используемые при реализации различных видов учебной и внеучебной работы:

– использование возможностей интернета в учебном процессе (использование сайта преподавателя (рассылка заданий, предоставление выполненных работ, ответы на вопросы, ознакомление обучающихся с оценками и т. д.));

– использование электронных учебников и различных сайтов (например, электронных библиотек, журналов 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 (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

Наименование современных профессиональных баз данных, информационных справочных систем
Универсальная справочно-информационная полнотекстовая база данных периодических изданий ООО «ИВИС» http://dlib.eastview.com *Имя пользователя: AstrGU* *Пароль: AstrGU*
Электронные версии периодических изданий, размещённые на сайте информационных ресурсов www.polpred.com
Электронный каталог Научной библиотеки АГУ на базе MARK SQL НПО «Информсистем» https://library.asu.edu.ru/catalog/
Электронный каталог «Научные журналы АГУ» https://journal.asu.edu.ru/
Корпоративный проект Ассоциации региональных библиотечных консорциумов (АРБИКОН) «Межрегиональная аналитическая роспись статей» (МАРС) – сводная база данных, содержащая полную аналитическую роспись 1800 названий журналов по разным отраслям знаний. Участники проекта предоставляют друг другу электронные копии отсканированных статей из книг, сборников, журналов, содержащихся в фондах их библиотек. http://mars.arbicon.ru
Справочная правовая система КонсультантПлюс. Содержится огромный массив справочной правовой информации, российское и региональное законодательство, судебную практику, финансовые и кадровые консультации, консультации для бюджетных организаций, комментарии законодательства, формы документов, проекты нормативных правовых актов, международные правовые акты, правовые акты, технические нормы и правила. http://www.consultant.ru

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-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму, перечень аналитических задач
2	Тема 1.2. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам. Энтропия.	ОПК-1 ОПК-2	Тест №1
3	Тема 1.3. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал. Предел протекания реакции. Тепловая теорема Нернста.	ОПК-1 ОПК-2	Рейтинговая К.Р. №1
4	Тема 2.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и состав системы. Химические и адсорбционные равновесия. Смещение химического равновесия.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
5	Тема 2.2. Максимальная работа и химическое сродство. Уравнения изотермы химической реакции.	ОПК-1 ОПК-2	Тест №2
6	Тема 2.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Эмпирические методы расчета констант равновесия.	ОПК-1 ОПК-2	Рейтинговая К.Р. №2
7	Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
8	Тема 3.2. Молекулярные растворы. Физико-химические свойства разбавленных растворов.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
9	Тема 3.3.Бинарные растворы жидких летучих веществ. Идеальные и неидеальные системы. Частично смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости.	ОПК-1 ОПК-2	Тест №3
10	Тема 3.4. Растворимость газов в жидкостях. Закон распределения. Экстракция.	ОПК-1 ОПК-2	Рейтинговая К.Р. №3
11	Тема 4.1. Растворы электролитов.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач

12	Тема 4.2. Неравновесные явления в растворах электролитов.	ОПК-1 ОПК-2	Тест №4
13	Тема 4.3.Электродные процессы. Термодинамика и кинетика электрохимических процессов.	ОПК-1 ОПК-2	Рейтинговая К.Р. №4
14	Тема 5.1. Механическое описание молекулярной системы. Постулаты статистической термодинамики. Сумма по состояниям.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
15	Тема 5.2. Вычисления термодинамических функций. Статистическая термодинамика реального газа и конденсированного состояния вещества.	ОПК-1 ОПК-2	Тест №5 Рейтинговая К.Р. №5
16	Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
17	Тема 6.2. Кинетика сложных реакций.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
18	Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
19	Тема 6.4. Цепные, фотохимические и радиационно-химические процессы.	ОПК-1 ОПК-2	Тест №6 Рейтинговая К.Р. №6
20	Тема 7.1. Катализ. Общие принципы протекания каталитических реакций.	ОПК-1 ОПК-2	Вопросы к семинару, круглому столу, коллоквиуму коллоквиуму, перечень аналитических задач
21	Тема 7.2. Кинетика каталитических процессов.	ОПК-1 ОПК-2	Рейтинговая К.Р. №7

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).

Таблица 9 - Критерии выставления оценок, при защите курсовой работы (проекта) по дисциплине физическая химия

Решение практической задачи	**Итоговая оценка (от 1 до 30 баллов):**	
Постановка задачи	Анализ условия задачи, указание на принципиальные для решения пункты. Введение дополнительных условий и ограничений, в рамках которых будет решаться задача.	до 5 баллов
Обзор информации по теме задачи	Анализ оригинальных источников (книги, статьи, патенты, диссертации…), полнота и достоверность использованной информации, степень заимствования (антиплагиат)	до 10 баллов
Проработка предложенного решения	*Оценивается по возможности*: - Схемы предлагаемого процесса, установки, синтеза и т.д. - Расчеты, обосновывающие работоспособность решения - Экспериментальное подтверждение решения - Оценка рентабельности предложенной идеи	до 10 баллов
Анализ и оценка своего решения	Рассмотрение преимуществ и недостатков решения, а также сравнительная характеристика известных подходов с предложенным решением	до 5 балл-
Штрафы	- Фактические ошибки и неверные утверждения в решении (1-3) - Логические ошибки в построении решения (1-2) - Задача решена не до конца, дан ответ не на все вопросы (1-4) - Решение не работает или не применимо в условиях задачи (1-2)	
Бонусы	- Оригинальность решения: наличие и качество собственных идей или улучшений известных решений (1-2) - Рассмотрение неочевидных, но важных фактов, влияющих на решение(1-2)	
Презентация проекта	**Итоговая оценка (от 1 до 30 баллов):**	
Отображение научной идеи	Доступность доклада для слушателя, уместное применение схем, рисунков, таблиц и других иллюстративных элементов в докладе, пояснения специфических терминов.	до 10 баллов
Оформление презентации	Дизайн презентации и визуальное наполнение. Наличие и функциональность заголовков, подписей, рисунков, расшифровок сокращений, ссылок на литературу, номеров слайдов и т.д.	до 10 баллов
Последовательность и логика изложения	Взаимосвязь различных частей доклада, убедительность и понятность хода решения. Наличие и доступность информации, необходимой для понимания сути задачи и предложенного решения.	до 10 баллов
Штрафы	- Чтение текста с листа/со слайдов (1-3) - Проблемы со временем выступления (1-2)	
Бонусы	- Доп. демонстрационный материал, помогающий восприятию решения (1)	
Личные оценки Докладчику (от 1 до 40 баллов):		
Ответы на вопросы, эрудированность, владение материалом	Научная обоснованность высказываний, умение мыслить и владение научной терминологией, знание предмета доклада, ответы на вопросы	до 20 баллов
Умение вести полемику	Умение грамотно дискутировать и задавать вопросы, находить слабые места в чужой аргументации, слушать и слышать чужие вопросы и оптимально на них отвечать	до 10 баллов
Ораторское мастерство	Эмоциональность, красноречие и общая убедительность выступления. Правильность построения фраз и формулировок.	до 10 баллов
Штрафы	- Фактические ошибки и неверные утверждения во время полемики и ответов на вопросы (1-3) - Логические ошибки (1-2) - Некорректное поведение (1-2)	
Бонусы	Находчивость и умение держать удар (1-2)	

7.3. Контрольные задания и 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

- Предмет химической термодинамики. Основные определения: система (гомогенная и гетерогенная, изолированная, отрытая и закрытая, состояние системы); термодинамический процесс (изотермический, изобарный, изохорный, адиабатический, круговой процесс, обратимый и необратимый).
- 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.
- Функции состояния системы. Доказательство.
- Работа расширения идеального газа в разных процессах. Вывод формул. За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянных давлении и температуре?
- 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?
- Теплоемкость. Классификация теплоемкостей. Связь теплоемкости с термодинамическими функциями. Каково соотношение между C_p и C_v для идеального газа?
- Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах. Закон Гесса и следствия из закона.
- 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?
- 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°С или 0,05°С, секундомер, весы. Раствор щелочи с концентрацией 0.2 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=const) или в открытом сосуде (при постоянном давлении

P=const).
Тепловой эффект при постоянном объеме равен убыли внутренней энергии:
$Q_{VT} = -\Delta U_T$, 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:
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$; $\Delta H^0_{НЕЙТР}$.

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 Т=298К $\Delta H^0_{НЕЙТР,\ 298}$ 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»).

$$\Delta H^0_{НЕЙТР,\ 298} = \Delta H^0_{f,\ 298}(H_2O_{(ж)}) - \Delta H^0_{f,\ 298}(H^+) - \Delta H^0_{f,\ 298}(OH^-). \qquad (1)$$

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 изотермическую 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.

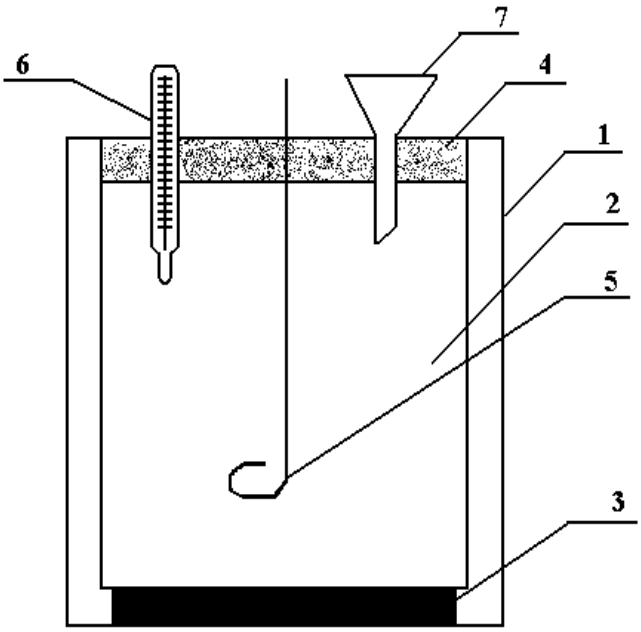


Рис. 1 Схема калориметрической установки: 1 – наружный стакан; 2 – реакционный стакан; 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – термометр; 7 – воронка.

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:

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

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 $см^3$ (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 (τ)** для определения действительного изменения температуры при растворении соли (рис.2). Затем определяют Δt_1.

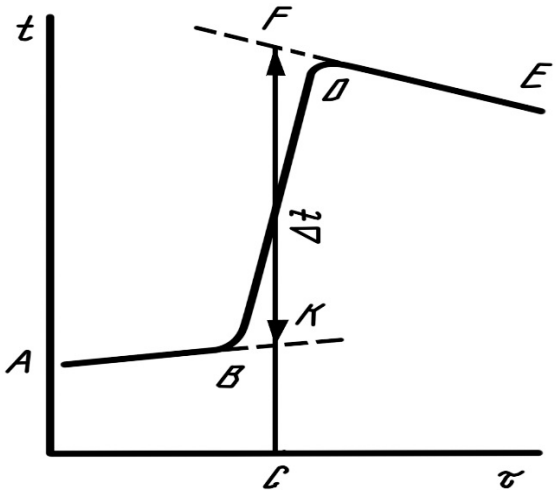


Рис. 2 График для определения действительного изменения температуры в ходе опыта

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

Чтобы определить изменение температуры, не искаженное тепловым обменом, происходящим в течение главного периода, линии АВ и DE экстраполируют. Время главного периода делят пополам (точка С). Из точки С восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими продолженными прямыми. Отрезок между точками К 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:

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

Затем вычисляют К:

$$K = q_{РАСТВ}/\Delta t_1$$

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

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

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

$m_{СОЛИ}$ – навеска соли, г.

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

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

$$C_m = \frac{\nu_{р.в.}}{m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{р.в.}}{M_{р.в.} \cdot m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{соли}}{M_{соли} \cdot m(H_2O),кг}.$$

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):

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

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

$$Q_{НЕЙТР} = q_{НЕЙТР} / \nu_{ЩЕЛ};$$
$$\nu_{ЩЕЛ} = C_{ЩЕЛ} \cdot V_{ЩЕЛ};$$
$$-\Delta H^0_{НЕЙТР,\,298} = Q_{НЕЙТР}.$$

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

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

$$\Delta = |\Delta H^0_{НЕЙТР,\,298\ \ ЭКСП} - \Delta H^0_{НЕЙТР,\,298\ ТАБЛ}|; \qquad (5)$$

$$\delta = (\Delta \cdot 100\ \%) / \Delta H^0_{НЕЙТР,\,298\ ТАБЛ,} \qquad (6)$$

где Δ – абсолютная погрешность определения $\Delta H_{НЕЙТР,}$ 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 $\Delta H^0_{\text{НЕЙТР, 298 ЭКСП}}$ с погрешностью.

ПРИЛОЖЕНИЕ К Л.Р.№1

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

Вещество, ион	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль
$H_2O_{(ж)}$	–285,83	69,95	–237,23
H^+	0	0	0
OH^-	–230,02	–10,71	–157,35

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

C_m, моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m, кДж·моль$^{-1}$			
	NH_4Cl	NH_4NO_3	KCl	K_2SO_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. Лабораторная работа №2 «Определение тепловых эффектов процессов. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей»

Цель работы. Определить константу калориметра. Определить теплоту растворения неизвестной соли. Установить неизвестную соль.

Аппаратура и реактивы. Калориметрическая установка, мерный цилиндр, термометр с ценой деления 0,1°С или 0,05°С, секундомер, весы. Точные навески неизвестных солей, массой 5 грамм.

Основные теоретические положения

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при P=const сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 \cdot H^0_1 + n_2 \cdot H^0_2) \qquad (1)$$

где H – полная энтальпия образовавшегося раствора;
H^0_1 и H^0_2 – энтальпии одного моль растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;
n_1 и n_2 – количество моль растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 моль вещества в n_1 моль растворителя, отнесенное к одному моль растворенного вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m.

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H-(n_1 \cdot H_1 + n_2 \cdot H_2)}{n_2} \qquad (2)$$

Индекс m – это численное значение концентрации раствора по моляльной шкале.

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Потому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора. Для твердых тел

интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения. На разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, поэтому знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным. величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и сольватации.

Теплота растворения – теплота выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Определяется расчётным методом.

Интегральные теплоты растворения определяются экспериментально. Исследование зависимости теплот от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

Расчет эмпирической теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса:

$$-\Delta H = \Delta T \Sigma (m_i \cdot c_i) \qquad (3)$$

где m_i и c_i – масса и теплоёмкость составных частей калориметра.

или

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2) \cdot c + \sum_{i\geq 3}^{n} m_i c_i]\Delta T \qquad (4)$$

где m_1 и m_2 – массы воды и соли, соответственно, г;

c – удельная теплоёмкость образующегося раствора, Дж/(г·К).

Теплоёмкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды (4,18 Дж/(г·К)). Поэтому теплота растворения будет мало завесить от температуры и теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкости составных частей калориметра не представляется возможным, поэтому $\sum_{i=3}^{n} m \;\; c_i = K$.

K – постоянная калориметра, значение которой определяют по изменению температуры растворения определенного количества соли с известной теплотой растворения (хлорид калия или хлорид аммония).

Уравнение теплового баланса будет иметь следующий вид:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2) \cdot c + K]\Delta T \qquad (5)$$

Отсюда

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2) \cdot c \qquad (6)$$

где $\Delta H = \Delta H_m \cdot n_2$, ΔH_m – интегральная теплота растворения соли, Дж/моль.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора, поэтому необходимо рассчитывать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра. Зная которую, рассчитывают теплоту растворения неизвестной соли. Для этого эмпирически определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают ΔH по формуле 5, а также рассчитывают удельную теплоту растворения q по формуле:

$$q = \frac{\Delta H}{m_2}.$$

Значение удельной теплоты растворения наряду с другими данными можно использовать для определения соли. Для этого сравнивают, полученное значение со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей.

Требования техники безопасности

При выполнении данной лабораторной работы необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории. Необходимо аккуратно работать с ртутным термометром.

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 изотермическую 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.

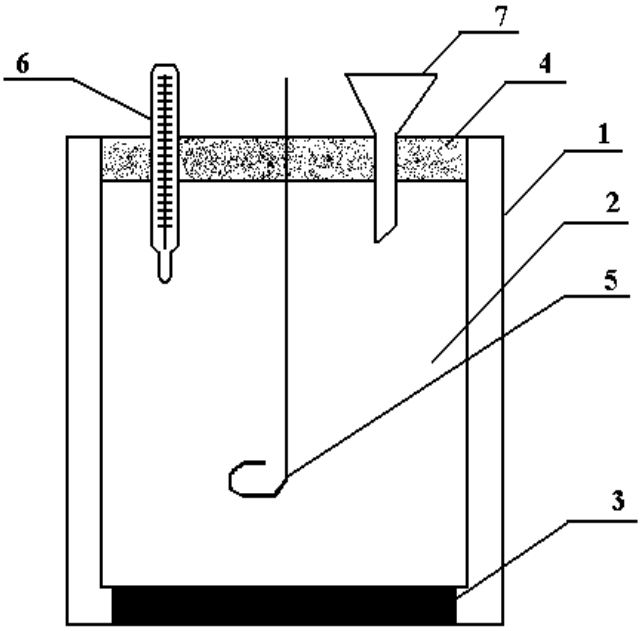


Рис. 1 Схема калориметрической установки: 1 – наружный стакан; 2 – реакционный стакан; 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – термометр; 7 – воронка.

Калориметрический опыт

Калориметрический опыт делится на три периода:

1. предварительный период, продолжающийся 5 мин.
2. главный период – время протекания изучаемого процесса (растворение соли).
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:

$$q_{кал} = K \cdot \Delta t_1 \qquad (7)$$

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 $см^3$ (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.

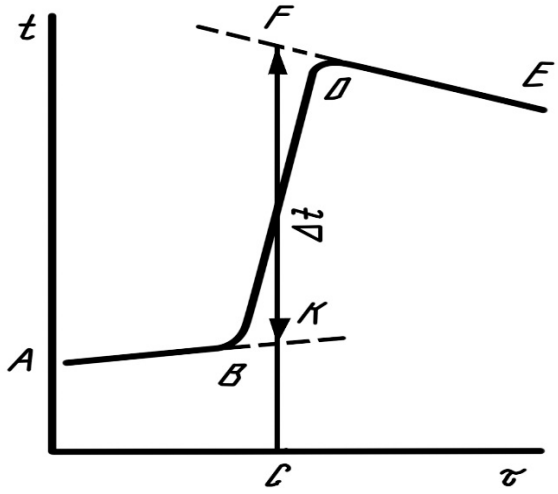


Рис. 2 График для определения действительного изменения температуры в ходе опыта

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 $\Delta t_1 < 1°C$, то 1°С соответствует 1 см; если $\Delta t_1 > 1°C$, то 1°С 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 С). Из точки С восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими продолженными прямыми. Отрезок между точками К и F, выражен-

ный 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:

$$q_{КАЛ} = К \cdot \Delta t_1 = q_{РАСТВ.}$$

Затем вычисляют К:

$$К = q_{РАСТВ}/\Delta t_1$$

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

$$К = (Q_{РАСТВ.СОЛИ} \cdot m_{СОЛИ}) / (\Delta t_1 \cdot M_{СОЛИ}), \quad (8)$$

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

$m_{СОЛИ}$ – навеска соли, г.

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

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

$$C_m = \frac{\nu_{р.в.}}{m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{р.в.}}{M_{р.в.} \cdot m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{сол}}{M_{сол} \cdot m(H_2O),кг} \quad (9)$$

Этап 2. Определение теплоты растворения хорошо растворимой соли

Внутренний стакан калориметра вымыть, ополоснуть дистиллированной водой, налить 200 $см^3$ дистиллированной воды. Закрывают калориметр крышкой и проводят предварительный период, как описано выше. По окончании предварительного периода на 6-ой минуте в калориметр осторожно через воронку вносят 5 г неизвестной соли, 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 растворения неизвестной соли в кДж $\cdot кг^{-1}$ или Дж$\cdot г^{-1}$.

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

$$q_{РАСТВ}(соли) = К \cdot \Delta t_2 \quad (10)$$

и пересчитывают в Дж /г. Для этого $q_{РАСТВ}$(соли) делят на точную массу навески соли, выраженную в граммах.

$$Q_{РАСТВ} = q_{РАСТВ}(соли) \cdot 1000/m \quad (11)$$

где $q_{РАСТВ}$(соли) – количество теплоты, выделяющееся при растворении навески соли;

m – масса образца (соли);

1000 – коэффициент для пересчета кДж в Дж;

$Q_{РАСТВ}$ – теплота растворения исследуемого образца, Дж /г (кДж/кг).

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

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

$$\Delta = |\Delta H^0_{раств,\ 298\ ЭКСП} - \Delta H^0_{раств,\ 298\ ТАБЛ}| \quad (12)$$

$$\delta = (\Delta \cdot 100\ \%) / \Delta H^0_{раств,\ 298\ ТАБЛ,} \quad (13)$$

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

δ – относительная погрешность определения, %.

4. Требования к содержанию отчета

Отчет должен содержать:

Цель работы;

1. расчет энтальпии растворения по термодинамическим данным;
2. схему калориметра (рис.1);
3. ход работы;
4. таблицу 1 и таблицу 2, в которых фиксируется изменение температуры при определении константы калориметра и при определении энтальпии растворения.
5. рис.2 и рис.3, на которых изображены зависимости $\mathbf{t = f(\tau)}$ и определены $\mathbf{\Delta t_1}$ и $\mathbf{\Delta t_2}$ соответственно.
6. расчеты, приведенные полностью:

– константы калориметра,

– теплоты (энтальпии растворения),

– абсолютной и относительной погрешности определения энтальпии растворения,

7. выводы: опеденить неизвестную соль по полученным экспериментальным данным, также в выводах указывают определенное экспериментально значение $\Delta H^0_{\text{раств, 298 ЭКСП}}$ с погрешностью.

ПРИЛОЖЕНИЕ К Л.Р.№ 2

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

Вещество, ион	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль
$H_2O_{(ж)}$	–285,83	69,95	–237,23
H^+	0	0	0
OH^-	–230,02	–10,71	–157,35

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

C_m, моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m, кДж·моль$^{-1}$			
	NH_4Cl	NH_4NO_3	KCl	K_2SO_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	–

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

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

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

а) истинную мольную 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. Мольная 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 мольной 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 мольной теплоемкости кристаболита $\beta(SiO_2)$ 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 кристаболита от 16 до 1538° С.

6. Зависимость мольной 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 мольной 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, мольные 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 мольные 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 м^3 метана от 100 до 200°С при нормальном давлении, если температурная зависимость истинной объемной теплоемкости (кДж/м^3·град) выражается формулой: $C_{об} = 1,62 + 3,56 \cdot 10^{-3} t$.

11.Зависимость мольной 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 мольную 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 мольную, 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 кДж/кг·град, а воды 4,2 кДж/кг·град.

16. При 20°С 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 кДж/кг·град. Плотность воды при 20°С равна 998,2 кг/ м^3.

17. Пользуясь правилом аддитивности, рассчитать при 25°С по атомным теплоемкостям элементов мольную теплоемкость пирита FeS_2. Средняя удельная теплоемкость ромбиче-

ской серы в интервале температур 0-95,6°С равна 0,735 кДж/кг·град, а температурная зависимость средней удельной теплоемкости железа (кДж/кг·град) в интервале 0-777°С выражается формулой

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

$C = (0{,}611 + 7{,}88 \cdot 10^{-4} t) \cdot M\ FeS_2$.

18. Определить изменение внутренней энергии при изобарическом ($1{,}013 \cdot 10^5$ Па) испарении 1 кг воды при 150°С (объемом жидкости воды пренебречь), если теплота парообразования воды при 150°С равна 2112,8 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 °С, если теплота испарения спирта равна 922,77 Дж/г. Объемом жидкости пренебречь.

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

21. Одноатомный газ при нормальных условиях нагревают до 600°С 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°С, если $C_v = 40{,}2$ Дж/моль·К.

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

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

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

26. При $2{,}142 \cdot 10^5$ Па и 25°С 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°С) расширения углекислого газа количеством вещества 0,5 моль от 1 до 25 л.

28. Рассчитайте работу изотермического (0°С) расширения хлора количеством вещества 0,5 моль от 1 до 25 л.

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

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

31. Один моль гелия, взятый при 100°С и давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, адиабатически расширяется. При этом температура понизилась до 25°С. Определите работу, совершенную гелием.

32. В резервуаре емкостью $5 \cdot 10^{-2}$ м^3 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 $5 \cdot 10^{-3}$ м^3. 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 $1{,}5\cdot10^{-3}$ до $10\cdot10^{-3}$ м^3, 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°С: 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 $1{,}1013\cdot10^6$ Па. Найдите работу изотермического расширения смеси при 298К до давления $1{,}1013\cdot10^5$ 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°С.

43. Используя табличные данные энтальпий газов при различных температурах и нормальном давлении, рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 100 до 700°С 100 кмоль смеси газов, содержащей 20% окиси углерода и 80% двуокиси углерода.

44. Горение сероводорода протекает согласно уравнению $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O(\text{пар}) + 2SO_2$. Вычислить тепловой эффект реакции горения сероводорода при 500°С, воспользовавшись табличными значениями теплот образования и энтальпиями газов, участвующих в реакции. Теплоты образования сероводорода, H_2O(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.

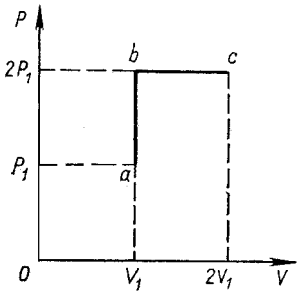


Рис.1

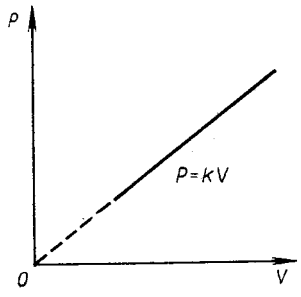


Рис.2

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): $\left(P+\frac{a}{V^{\frac{5}{3}}}\right)\cdot(V-b)=RT$

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°С объем 448 л. Использовать для расчетов уравнения состояния идеального и реального газов. Сравнить полученные в том и другом случаях результаты с опытной величиной $52{,}28 \cdot 10^5$ н/м^2.

50. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить давление 1 кмоль аммиака при 200 ^{0}С, 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 $6{,}66 \cdot 10^6$ н/м^2.

52.Определить объем 1 кмоль азота при 100 ^{0}С и $6{,}79 \cdot 10^7$ 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
$2{,}216 \cdot 10^8$ н/м^2 и 300 ^{0}С, с учетом коэффициента сжимаемости газа. Критические параметры найти по справочнику.

54. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции $C_2H_5OH(г) \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O(г)$
при 25°С 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:
$C_p^{C2H5OH} = 9{,}05 + 0{,}208T - 0{,}0651 \cdot 10^{-3}T^2$ Дж/моль; $C_p^{C2H4} = 27{,}9 + 0{,}067T$ Дж/моль
$C_p^{H2O} = 28{,}8 + 0{,}01375T - 1{,}435 \cdot 10^{-6}T^2$ 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°С 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:
$C_{р(графит)} = 934 + 1{,}487T - 40{,}75 \cdot 10^6 T^{-2}$ Дж/кг·град; $C_{р(алмаз)} = 737 + 0{,}913T - 45{,}47 \cdot 10^6 T^{-2}$ Дж/кг·град.
Найдите функциональную зависимость (ΔH^0) от температуры для реакции $C_{графит} = C_{алмаз}$

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	Ср, 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_2SiO_3	тв	-1519,9	$131,47 \cdot 10^3 + 40,2T$	298-1361
H_2O	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 $1/2S_2$(г) + $2CO_2$ = SO_2 + 2CO от температуры,

если известен тепловой эффект этой реакции при Т=298К, и уравнение зависимости *Ср=f(Т)*. Вычислить тепловой эффект реакции при Т=800К и определить, насколько при этой температуре отличается ΔH^o_T от ΔU^o_T (тепловой эффект реакции при постоянном давлении от теплового эффекта при постоянном объеме).

59*. Выразить уравнением зависимости теплового эффекта в Дж/кмоль реакции $2N_2$ + $6H_2O$(г) = $4NH_3$ + $3O_2$ от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости *Ср=f(Т)* взять из справочника. Вычислить тепловой эффект реакции при температуре 1300 К. Построить графики зависимости ${}^{i}_{1}\Sigma\ n_i Cпрод=f(T)$, ${}^{i}_{1}\Sigma\ n_i Cисх.вещ=f(T)$ 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 ΔCp при температуре 1000К.

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

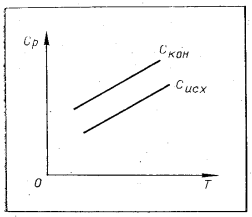


Рис.3

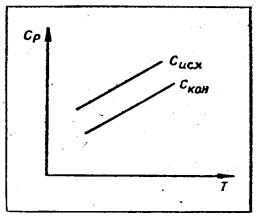


Рис.4

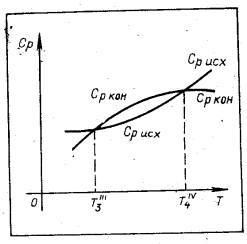


Рис.9

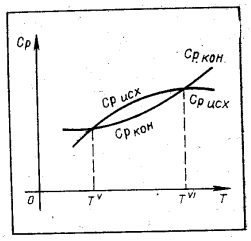


Рис.10

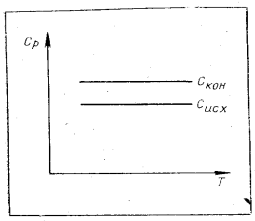


Рис.5

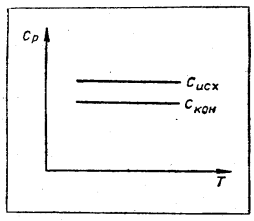


Рис.6

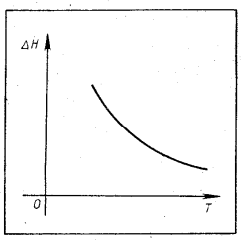


Рис.11

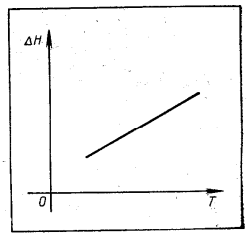


Рис.12

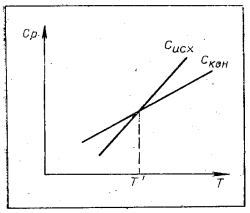


Рис.7

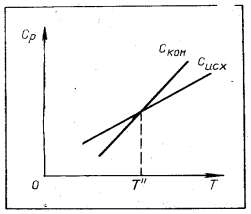


Рис.8

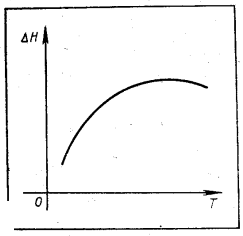


Рис.13

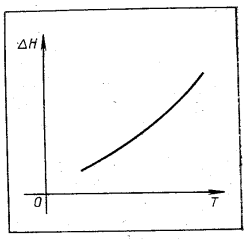


Рис.14

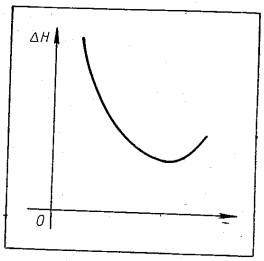


Рис.15

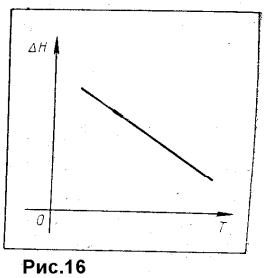


Рис.16

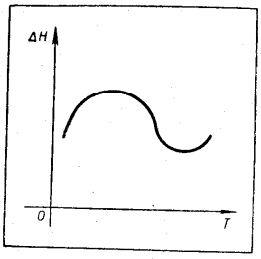


Рис.17

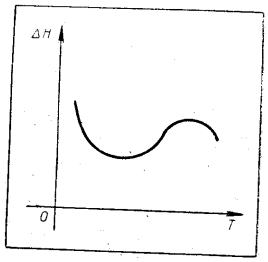


Рис.18

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: $Q_{обр}$ и $Q_{необр}$, причем

$Q_{обр} > Q_{необр}$. 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. Лабораторная работа №3 «Определение тепловых эффектов процессов. Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей»

Цель работы. Определить: константу калориметра; теплоты - образования воды из ионов (Л.Р. №2 или справочные данные), диссоциации слабых кислот или оснований, разведения кислоты основанием, разведения основания кислотой. Вычислить теплоту диссоциации слабой кислоты сильным основанием.

Аппаратура и реактивы. Калориметрическая установка, мерный цилиндр, термометр с ценой деления 0,1°С или 0,05°С, секундомер, весы. Раствор щелочи с концентрацией 0,1 н., слабая кислота (уксусная) 5 М, хлорид аммония.

Основные теоретические положения

Слабые электролиты, в частности слабые кислоты и основания в растворе диссоциируют на ионы не полностью. Поэтому, при смешивании слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой кроме образования воды из ионов H^+ и OH^-, идет процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания. Причем диссоциация проходит полностью. Так как при смешении необходимо учитывать разведение кислот и оснований, то тепловой эффект смешения в этом случае будет равен сумме следующих тепловых эффектов: $Q_{СМЕШ.} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$ (1)

где Q_1 – теплота образования воды из ионов, Дж/моль;

Q_2 – *теплота диссоциации слабых кислот или оснований*, Дж/моль; (необходимо найти)

Q_3 – теплоты разведения кислоты основанием, Дж/моль;

Q_4 – теплоты разведения основания кислотой, Дж/моль.

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 5 М раствором уксусной кислоты.

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 изотермическую 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.

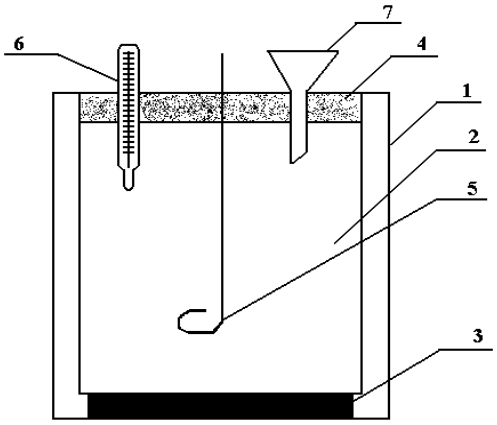


Рис. 1 Схема калориметрической установки: 1 – наружный стакан; 2 – реакционный стакан; 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – термометр; 7 – воронка.

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:

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

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 (хлорида аммония или хлорида калия).

Ход работы

Для определения «К» собирают калориметр. Во внутренний стакан наливают мерным цилиндром 200 $см^3$ (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 (τ)** для определения действительного изменения температуры при растворении соли (рис.2). Затем определяют Δt_1.

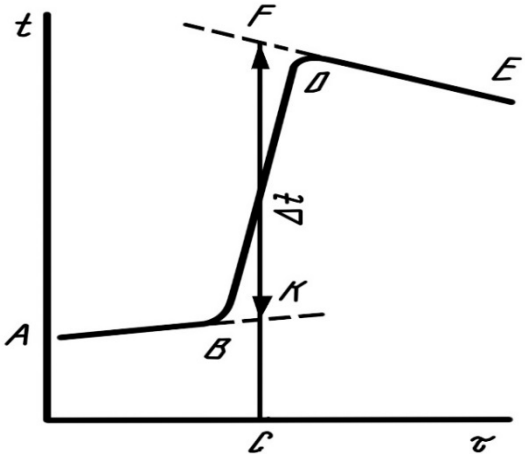


Рис. 2 График для определения действительного изменения температуры в ходе опыта

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 $\Delta t_1 < 1°C$, то 1°C соответствует 1 см; если $\Delta t_1 > 1°C$, 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:

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

Затем вычисляют K:

$$K = q_{РАСТВ}/\Delta t_1$$

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

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

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

$m_{СОЛИ}$ – навеска соли, г.

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

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

$$C_m = \frac{\nu_{р.в.}}{m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{р.в.}}{M_{р.в.} \cdot m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{соли}}{M_{соли} \cdot m(H_2O),кг}.$$

Этап 2. Определение теплоты смешения раствора уксусной кислоты раствором щелочи ($Q_{СМЕШ.}$)

В чистый внутренний стакан калориметра наливают 100 см^3 0.1 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 слабую кислоту (3 см^3 5 М CH_3COOH), 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 $\Delta t_{смеш}$. Исходя из полученных значений $\Delta t_{смеш}$ и постоянной калориметра, определяют тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты в расчете на 1 моль-эквивалент вещества ($Q_{СМЕШ.}$). 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):

$$q_{смеш} = K \cdot \Delta t_{смеш}.$$

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

$$Q_{СМЕШ.} = q_{смеш} / \nu_{ЩЕЛ} \qquad (4)$$

$$\nu_{ЩЕЛ} = C_{ЩЕЛ} \cdot V_{ЩЕЛ};$$

$$-\Delta H^0_{СМЕШ.,\,298} = Q_{СМЕШ.}$$

Этап 3.Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием (Q_1)

Определяют теплоту образования воды/теплоту нейтрализации (см. лабораторную работу №2 или по справочным данным).

Этап 4. Определение теплоты разведения слабой кислоты сильным основанием (Q_3)

Определяют теплоту разведения слабой кислоты (уксусной) щелочью. Для этого в чистый внутренний стакан калориметра наливают 100 см^3 дистиллированной воды. Закрывают калориметр крышкой и проводят предварительный период, как описано выше. По окончании предварительного периода на 6-ой минуте в калориметр осторожно выливают слабую кислоту (3 см^3 5 М CH_3COOH), проводят главный период, а затем заключительный, как описано выше. Результаты опыта заносят в таблицу 3, аналогичную таблице 1, а затем наносят на рис. 4, аналогичный рис.2 для нахождения Δt_3. Исходя из полученных значений Δt_3 и постоянной калориметра, определяют тепловой эффект разведения слабой кислоты в расчете на 1 моль-эквивалент вещества ($Q_{3.}$). Расчет ведется по количеству кислоты.

Тепловой эффект, связанный с изменением температуры вследствие процесса, протекающего в калориметре, рассчитывается по уравнению (5):

$$q_{3,равед} = K \cdot \Delta t_3.$$

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

$$Q_{3,РАЗВЕД.} = q_{3,равед} / \nu_{к\text{-}ты} \qquad (5)$$

$$\nu_{к\text{-}ты} = C_{к\text{-}ты} \cdot V_{к\text{-}ты};$$

$$-\Delta H^0_{равед.,\,298} = Q_{3,РАЗВЕД.}$$

Этап 5. Определение теплоты разведения щелочи слабой кислотой (Q_4)

Теплотой разведения щелочи кислотой (Q_4) можно пренебречь, так как объем щелочи значительно больше объема кислоты.

Обработка экспериментальных данных

Из формулы: $\mathbf{Q_{СМЕШ.} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}$, выражают Q_2 – теплоту диссоциации слабой (уксусной) кислоты. $\mathbf{Q_{2,\,ДИСС.} = Q_{СМЕШ} - Q_1 - Q_3}$

(6)

Оценивают полученные результаты, согласно теоретическим представлениям термодинамики и термохимии.

6. Требования к содержанию отчета

Отчет должен содержать:

2. цель работы;
3. уравнение реакции нейтрализации;
4. схему калориметра (рис.1);
5. ход работы;
6. таблицу 1,2 и 3, в которых фиксируется изменение температуры при определении константы калориметра и при определении теплот взаимодействия.
7. рис.2, рис.3, рис.4, на которых изображены зависимости $t = f(\tau)$ и определены Δt_1, Δt_2 Δt_3 соответственно.
8. расчеты, приведенные полностью:
   – константы калориметра,
   – теплоты (энтальпии нейтрализации) на 1 моль щелочи (Л.Р. №2 или справочные данные),
   - теплот диссоциации слабых кислот или оснований, разведения кислоты основанием, разведения основания кислотой;
   - теплоты диссоциации слабой кислоты сильным основанием.
9. выводы: в выводах указывают определенное экспериментально $Q_{ДИСС.}$ Оценивают полученные результаты, согласно теоретическим представлениям термодинамики и термохимии.

ПРИЛОЖЕНИЕ К Л.Р.3

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

Вещество, ион	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж/моль
$H_2O_{(ж)}$	–285,83	69,95	–237,23
H^+	0	0	0
OH^-	–230,02	–10,71	–157,35

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

C_m, моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m, кДж·моль$^{-1}$			
	NH_4Cl	NH_4NO_3	KCl	K_2SO_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 «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:

$$2NH_4Cl(т) + H_2SO_4(ж) = (NH_4)_2SO_4(кр) + 2HCl(г).$$

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

$$2P + 3H_2 = 2PH_3 - 48{,}62 \text{ кДж на 2 моль}$$

$$2P + 5/2O_2 = P_2O_5 + 1508{,}4 \text{ кДж/моль}$$

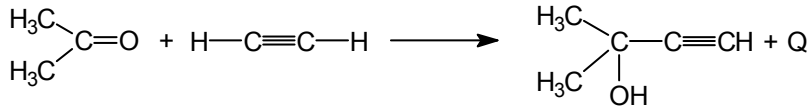
$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O \text{ (ж)} + 285 \text{ кДж/моль}$$

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:

$C_{граф} + O_2 = CO_{2(г)} + 393{,}795$ кДж/моль

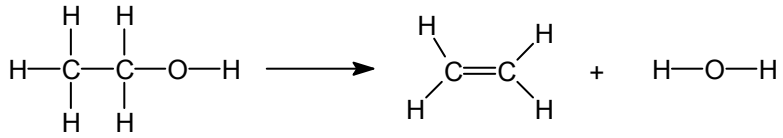
$H_2 + 1/2O_2 = H_2O_{(ж)} + 286{,}043$ кДж/моль

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

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O(ж) \leftrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH(ж)$$

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

$CH{\equiv}CH$ $\quad\quad \Delta H^0_{298} = 226{,}90$ кДж/моль

CO $\quad\quad \Delta H^0_{298} = -110{,}60$ кДж/моль

H_2O ΔH^0_{298} = -286,03 кДж/моль

$CH_2=CH–COOH$ ΔH^0_{298} = -382,66 кДж/моль

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

$CH \equiv CH$ ΔH^0_{298} = -1300,50 кДж/моль

CO ΔH^0_{298} = -283,18 кДж/моль

H_2O ΔH^0_{298} = 0 кДж/моль

$CH_2=CH–COOH$ ΔH^0_{298} = -1371,18 кДж/моль

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 см^3 воды?

18. Сколько выделится теплоты при растворении 200 г 38%-ной соляной кислоты в 400 см^3 воды?

19. Сколько выделится теплоты при растворении 100 г 67%-ной азотной кислоты в 150 см^3 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 ^{0}. 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 метилацетилена Qv , теплоту сгорания метилацетилена Qp, и сравнить полученный результат с табличной величиной Qp= 1946 кДж/моль.

23. Вычислить по формуле Д.П. Коновалова теплоту сгорания жидкого этилового спирта и сравнить с табличными значением Qp= 1366,91 кДж/моль. Теплота испарения спирта 41,68 кДж/моль.

24. Вычислить термическую характеристику коричного альдегида C_6H_5-CH=CH-COH и рассчитать по формуле Д.П. Коновалова теплоту сгорания газообразного коричного альдегида. Необходимые данные взять из справочника.

25. Определите разность между Q_p и Q_v при 25^{0}С для следующих реакций:

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3(г)$

$2C(графит) + O2 = 2CO$

$NH_4Cl(кр) = NH_3 + HCl(г)$

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 $CO(г) + ½\ O_2(газ) = CO_2(газ)$

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 ΔH^0_{298} = -393,78 кДж/моль

$H_2O(ж)$ ΔH^0_{298} = -286,03 кДж/моль

CH_4 $\Delta H^0_{298сгоран}$ = -890,91 кДж/моль

28. Вычистите изменение энтропии при стандартных условий 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 1083^0С.
30. Рассчитать изменение энтропии для следующих процессов:
а) плавление 1 моль алюминия в его точке плавления при 660^0С (теплота плавления 8 кДж/моль);
б) испарение 2 моль кислорода в его точке кипения при $-182{,}97^0$С (теплота испарения 6,82 кДж/моль);
в) нагревание 10 г сероводорода от 50 до 100^0С 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 70^0С если объем при этом изменился от 24 до 28,1л?
36. 37. Найти изменение энтропии при переходе 3 моль кислорода от объема 0,0336 м^3 под давлением $2{,}026 \cdot 10^5$ Па к объему 0,0672 м^3 под давлением $1{,}013 \cdot 10^5$ Па. Молярная теплоемкость кислорода C_p равна 29,37 Дж/моль·К, температура постоянна.
37. Найти изменение энтропии при нагревании 58,82 кг B_2O_3 от 298 до 700К, теплоемкость
$C_p\,(B_2O_3) = 36{,}5525 \cdot 10^3 + 106{,}345T$ Дж/кмоль·К.
38. Теплота реакции нейтрализации $H^+_{вода} + OH^-_{вода} = H_2O$ при температуре 298 К составляет 57,3 Дж/моль. Можно ли рассчитать энтропию как отношение теплоты процесса к температуре?
39. Определить разность энтропий 1 г воды при 0 и 100 ^{0}С (давление нормальное), считая теплоемкость воды постоянной и равной 4,19 Дж/г·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 0^0С и 10 кг воды взятой при 100^0С. 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).

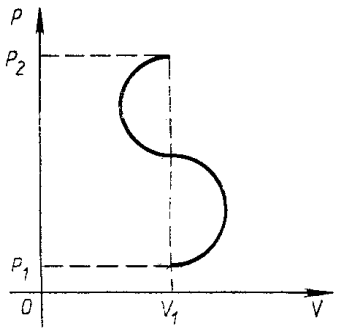


Рис. 1

45. Докажите равенство: $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$.

46. Вода массой 100 г при 25^0С превращена в пар с температурой 150[0] $1{,}013\cdot10^5$ Па. Вычислите изменение энтропии этого перехода, если уд[е] рения воды при 100^0С равна 2257 Дж/г, удельная теплоемкость воды [4] удельная теплоемкость водяного пара при давлении $1{,}013\cdot10^5$ Па равн

47. Найти суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моль воды от температуры плавления до полного испарения при температуре кипения. Теплота плавления льда 335,2 Дж/г, теплота парообразования воды 2260 Дж/г, удельная теплоемкость воды 4,188 Дж/г·К.

48. Один моль водяного пара конденсируется при 100^0С, вода охлаждается до 0^0С и превращается в лед. Чему равно изменение энтропии воды? Средняя теплоемкость жидкой воды равна
1,0 кал/К·г. Теплота испарения в точке кипения и теплота плавления в точке замерзания равны соответственно 539,7 и 79,7 кал/г.

49. Вычислить изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденного бензола при 268,2К, если при 278,2К $\Delta H_{пл,C6H6} = 9956\cdot10^3$ Дж/кмоль, $C_{p,C6H6(ж)} = 127{,}3\cdot10^3$ Дж/кмоль·К,
$C_{p,C6H6(т)} = 123{,}6\cdot10^3$ Дж/кмоль·К. Определить направление этого процесса.

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

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

4. 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) δH = dU + dV;
б) δQ = dU + dV;
в) δQ = 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 м^3;
б) 1 кмоль H_2 расширяется изотермически при 1000К от 10 до 100 м^3;

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} $м^3$. 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 ^0C. 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_2будет 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(тв)>S(ж)>S(г);
б) S(г)>S(тв)>S(ж);
в) S(г)>S(ж)>S(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 $Q_{обр} > Q_{необр}$, имеет вид:
а) ΔS(обрат) < ΔS(необрат);
б) ΔS(обрат) = ΔS(необрат);
в) ΔS(обрат) > ΔS(необрат).

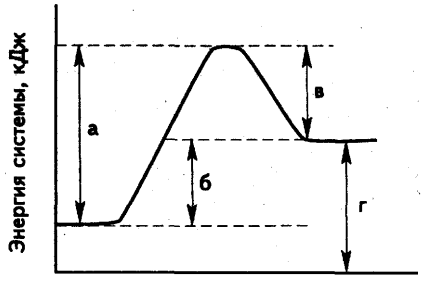
21. Энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю стремится к:
а) + ∞;
б) - ∞;
в) 0.

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.

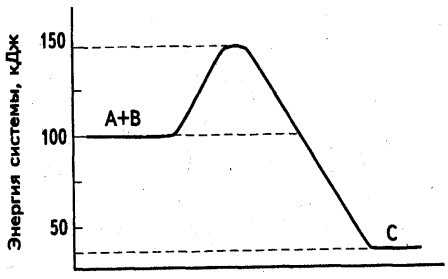
23. Понятие о термодинамических потенциалах вводится:
а) для определения направления процессов, протекающих в изолированных системах;
б) для определения направления процессов, протекающих в неизолированных системах;
в) для определения направления химической реакции.

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 А + В→С равно (для ответа используйте энергетическую диаграмму рис.2):
а) ΔH= -150 кДж (теплота выделилась);
б) ΔH =100 кДж (теплота поглотилась);
в) ΔH = -75 кДж (теплота выделилась);
г) ΔH = 25 кДж (теплота поглотилась).

28. Какие из нижеприведенных реакций являются эндотермическими и экзотермическими?
а) $1/2H_2 + 1/2I_2 = HI$, ΔH = 26 кДж/моль;
б) $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$, ΔH = -242 кДж/моль;
в) $1/2N_2 + 1/2O_2 = O_2$, ΔH = 90 кДж/моль;
г) $1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3$, ΔH^0_{298}= -46 кДж/моль.
д) эндотермическая
е) экзотермическая

29. Энергии диссоциации H_2 и $C1_2$ и энтальпия образования HC1 составляют соответственно 436, 243 и -92 кДж/моль. Энергия связи H-C1 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% $Ba(HCO_3)_2$;
б) образовался осадок $BaCO_3$;
в) 10% $(BaOH)_2CO_3$;
г) 10% $Ba(HCO_3)_2$.

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. Лабораторная работа № 4 «Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате»

Цель работы. Определить константу калориметра. Определить теплоту растворения определенного количества кристаллогидрата. Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате $CuSO_4 \cdot \nu H_2O$.

Аппаратура и реактивы. Калориметрическая установка, мерный цилиндр, термометр с ценой деления 0,1°С или 0,05°С, секундомер, весы. Точные навески кристаллогидратов, массой 4 грамма.

Основные теоретические положения

Безводный сульфат меди гигроскопичен. При соприкосновении с водой образует три формы кристаллогидратов и в зависимости от давления паров устанавливается равновесие1,2 или 3:

$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O \quad (1)$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O = CuSO_4 \cdot 3H_2O \quad (2)$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O \quad (3)$$

Количество воды в твердом $CuSO_4 \cdot nH_2O$ или соотношение количеств кристаллогидратов различных форм можно установить калориметрическим способом. Для этого необходимо определить экспериментально теплоту растворения кристаллогидрата и сопоставить ее с табличными данными теплот растворения безводного $CuSO_4$ и всех форм кристаллогидратов (табл. 1)

Таблица 1. Энтальпии растворения $CuSO_4 \cdot \nu H_2O$

Кристаллогидрат	Теплота растворения 1 г соли в 50 $см^3$ воды, кДж / кг ($Q_{РАСТВ}$)
$CuSO_4$	417
$CuSO_4 \cdot H_2O$	219
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	70,9
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	- 46,9

На основании табличных данных и экспериментально определенной теплоты растворения соли $CuSO_4 \cdot \nu H_2O$ ($Q_{РАСТВ}$) можно установить, какой тип равновесия имеет место в данном случае, т.е. в каком соотношении смешаны кристаллогидраты сульфата меди в исследуемом образце. Например, если $Q_{РАСТВ}$ составляет от 219 кДж/кг до 417 кДж/кг, то в системе имеет равновесие (1), т.е. содержатся $CuSO_4$ и $CuSO_4 \cdot H_2O$. Если $Q_{РАСТВ}$ находится в интервале от 70,9 кДж/кг до 219 кДж/кг, то в системе имеет равновесие (2), т.е. содержатся $CuSO_4 \cdot H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 3H_2O$. Если $Q_{РАСТВ}$ находится в интервале от -46,9 кДж/кг до 70,9 кДж/кг, то в системе имеет равновесие (3), т.е. содержатся $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Для определения соотношения количества гидратов разных форм и содержания кристаллизационной воды в исследуемом образце $CuSO_4 \cdot \nu H_2O$ нужно составить соответствующие пропорции.

Требования техники безопасности

При выполнении данной лабораторной работы необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории. Необходимо аккуратно работать с ртутным термометром.

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.

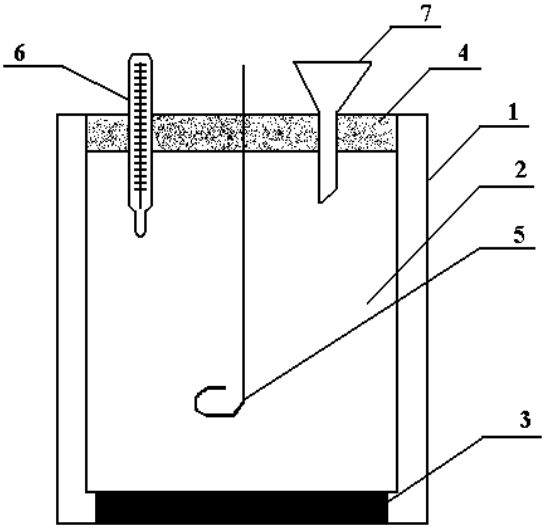


Рис. 1 Схема калориметрической установки: 1 – наружный стакан; 2 – реакционный стакан; 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – термометр; 7 – воронка.

Калориметрический опыт

Калориметрический опыт делится на три периода:

1. предварительный период, продолжающийся 5 мин.
2. главный период – время протекания изучаемого процесса (растворение соли).
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:

$$q_{кал} = K \cdot \Delta t_1 \qquad (1)$$

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 $см^3$ (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 2.

Таблица 2. 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.

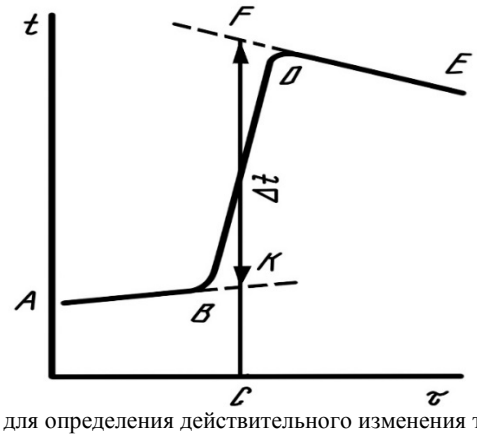


Рис. 2 График для определения действительного изменения температуры в ходе опыта

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 $\Delta t_1 < 1°C$, то 1°C соответствует 1 см; если $\Delta t_1 > 1°C$, 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:

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

Затем вычисляют K:

$$K = q_{РАСТВ}/\Delta t_1$$

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

$$K = (Q_{РАСТВ.СОЛИ} \cdot m_{СОЛИ}) / (\Delta t_1 \cdot M_{СОЛИ}), \qquad (2)$$

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

$m_{СОЛИ}$ – навеска соли, г.

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

$Q_{РАСТВ.СОЛИ}$ ($\Delta H_{РАСТВ.СОЛИ}$) определяют по справочным данным (Приложение, табл. 2 «Интегральная теплота растворения солей в воде при 25°C»). $Q_{РАСТВ.СОЛИ}$ зависит от моляльной концентрации C_m раствора соли. Чтобы найти в таблице нужное значение

$\Delta H_{РАСТВ.СОЛИ}$, необходимо рассчитать моляльность получаемого раствора. C_m показывает, сколько моль растворенного вещества $\nu_{р.в.}$ приходится на 1 кг растворителя $m_{р\text{-}ля}$:

$$C_m = \frac{\nu_{р.в.}}{m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{р.в.}}{M_{р.в.} \cdot m_{р-ля,кг}} = \frac{m_{сол}}{M_{сол} \cdot m(H_2O),кг} \qquad (3)$$

Этап 2. Определение теплоты растворения кристаллогидрата

Внутренний стакан калориметра вымыть, ополоснуть дистиллированной водой, налить 200 $см^3$ дистиллированной воды. Закрывают калориметр крышкой и проводят предварительный период, как описано выше. По окончании предварительного периода на 6-ой минуте в калориметр осторожно через воронку вносят 4 г навеску кристаллогидрата, проводят главный период, а затем заключительный, как описано выше. Результаты опыта заносят в таблицу 3, 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 растворения неизвестной соли в кДж $\cdot кг^{-1}$ или Дж$\cdot г^{-1}$.

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

$$q_{РАСТВ}(CuSO_4 \cdot \mathbf{\nu}H_2O) = K \cdot \Delta t_2 \qquad (4)$$

и пересчитывают в Дж /г. Для этого $q_{РАСТВ}(CuSO_4 \cdot \mathbf{\nu}H_2O)$ делят на точную массу навески соли, выраженную в граммах.

$$Q_{РАСТВ} = q_{РАСТВ}(соли) \cdot 1000/m \qquad (5)$$

где $q_{РАСТВ}(CuSO_4 \cdot \mathbf{\nu}H_2O)$ – количество теплоты, выделяющееся при растворении навески кристаллогидрата;
m – масса образца (смеси кристаллогидратов);
1000 – коэффициент для пересчета кДж в Дж;
$Q_{РАСТВ}$ – теплота растворения исследуемого образца, Дж /г (кДж/кг).

Этап 3. Обработка экспериментальных данных. расчет содержания воды в кристаллогидрате

В соответствии с правилом фаз Гиббса, в исследуемом образце может быть только две формы гидратов.

Тогда 1 грамм образца состоит из n граммов $CuSO_4 \cdot aH_2O$ и k граммов $CuSO_4 \cdot bH_2O$, т.о. $0 \le a,b \le 5$. Количество форм кристаллогидрата вычисляют, решая систему уравнений:

$$n + k = 1$$
$$Q_{РАСТВ\ 1} \cdot n + Q_{РАСТВ\ 2} \cdot k = Q_{РАСТВ}, \qquad (6)$$

где, n и k – массы кристаллогидратов (г) в 1 грамме образца;
m – масса навески смеси кристаллогидратов, г;
$Q_{РАСТВ\ 1}$ и $Q_{РАСТВ\ 2}$ – теплоты растворения кристаллогидратов, Дж/г (из таблицы 1,);
$Q_{РАСТВ}$ – теплота растворения исследуемого кристаллогидрата, Дж/г (найдено экспериментально по ур.5).

Полученные, решением системы уравнений, значения n и k пересчитать на m, массу навески кристаллогидрата, получим значения x и y, т.е. массы кристаллогидратов в данной массе навески.

Далее необходимо вычислить содержание воды в смеси кристаллогидратов:

$$m(H_2O) = (x/M_1) \cdot a \cdot M_{H2O} + (y/M_2) \cdot b \cdot M_{H2O}, \qquad (7)$$

где $m(H_2O)$ – содержание воды в смеси кристаллогидратов, г;
M_1 и M_2 – молярные массы различных форм кристаллогидратов, определенные по таблице 1.
$(x/M_1) \cdot a \cdot M_{H2O}$ и $(y/M_2) \cdot b \cdot M_{H2O}$ – количества воды в различных формах (a и b количество моль воды в кристаллогидратах с M_1 и M_2, определенные по табл.1);
$M(H_2O)$ – молярная масса воды, г/моль.

Массовую долю воды в образце $\omega(H_2O)$ вычисляют по формуле:

$$\omega\ (H_2O) = [m(H_2O) \cdot 100\ \%]/\ m_{нав.} \qquad (8)$$

4. Требования к содержанию отчета

Отчет должен содержать:

Цель работы;

1. цель работы;
2. схему калориметра (рис.1);
3. ход работы.
4. таблицу 1, таблицы 2 и 3, в которых фиксируется изменение температуры при определении константы калориметра и при определении энтальпии растворения кристаллогидрата;
5. рис.2 и рис.3, на которых изображены зависимости $t = f(\tau)$ и определены Δt_1 и Δt_2 соответственно.
6. расчеты, приведенные полностью:
   – константы калориметра,
   – качественного и количественного состава смеси кристаллогидратов;
   – массовой доли воды в смеси кристаллогидратов;
7. выводы: в выводах указывают качественный и количественный состав смеси кристаллогидратов и массовую долю воды в смеси кристаллогидратов.

ПРИЛОЖЕНИЕ К Л.Р.4

Таблица 1. Интегральная теплота растворения солей в воде при 25°С [3]

C_m, моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m, кДж·моль$^{-1}$			
	NH_4Cl	NH_4NO_3	KCl	K_2SO_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	–

4. 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 на200 Дж. Каково 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 $\Delta G°$ 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 $H_2 + C1_2 = 2HC1$ (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 $\Delta G = -483000 - 54{,}6T\ln T + 6{,}36 \cdot 10^{-3}T^2 - 21400\ 1/T + 494T$ (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.

4. Контрольная работа №1 по теме: «Первый закон термодинамики. Второй закон термодинамики. Термохимия»

Вариант 1

Задание 1. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 10 кг паров изопрена от 127 до 227°С при нормальном давлении, если температурная зависимость истинной мольной теплоемкости (Дж/моль·град) выражается формулой:

$C_p = 3{,}98 + 0{,}337\ t - 0{,}1243 \cdot 10^{-3}\ t^2$.

Задание 2. Вычислить давление 1 кмоль двуокиси серы, находящийся при 100°С в емкости 10 м^3. Использовать для расчетов уравнения состояния идеального и реального газов. Сопоставить полученные в том и другом случаях результаты и сделать заключение о возможности применения в расчетах при заданных условиях уравнения Менделеева-Клапейрона.

Задание 3. Найдите изменение энтропии при смешении 200 г воды, взятой при температуре 320 К, и 150 г льда, взятого при температуре 263 К. Теплоемкость воды равна 4,187 Дж/г·град, льда – 1,88 Дж/г·град. Для определения конечного состояния системы необходимо учесть теплообмен при охлаждении воды и при нагревании льда.

Вариант 2

Задание 1. 6 г водорода, взятого при давлении $1{,}1013 \cdot 10^5$ Па, нагревают при постоянном объеме, равном

$67{,}2 \cdot 10^{-3}$ м^3, с таким расчетом, чтобы внутренняя энергия его возросла на 8650 Дж. Теплоемкость водорода при постоянном давлении равна 28,83 Дж/моль·град. Каким окажется конечное давление водорода?

Задание 2. Найти тепловой эффект реакции $ZnS(т) + 3/2O_2(газ) = ZnO(т) + SO_2(газ)$

при температуре 900°С, если зависимости теплоемкостей реагентов от температуры таковы:

$C_{p,\ ZnS(т)} = 54 \cdot 10^3 + 4{,}96T - 8{,}12 \cdot 10^8 T^{-2}$ Дж/кмоль·К;

$C_{p,\ ZnO(т)} = 47{,}6 \cdot 10^3 + 4{,}8T - 8{,}25 \cdot 10^8 T^{-2}$ Дж/кмоль·К;

$C_{p,\ O2(г)} = 31{,}5 \cdot 10^3 + 3{,}39T - 3{,}77 \cdot 10^8 T^{-2}$ Дж/кмоль·К;

$C_{p,\ SO2(г)} = 71{,}5 \cdot 10^3 + 10{,}73T - 12{,}72 \cdot 10^8 T^{-2}$ Дж/кмоль·К.

Стандартные теплоты образования веществ из элементов следующие:

$\Delta H^0_{298,\ ZnS} = -203 \cdot 10^6$Дж/кмоль, $\Delta H^0_{298,\ ZnO} = -348 \cdot 10^6$Дж/кмоль,

$\Delta H^0_{298,\ SO2} = -297 \cdot 10^6$Дж/кмоль.

Задание 3. Тепловой эффект сгорания нафталина до двуокиси углерода и воды (в жидком состоянии) при постоянном объеме и 18°С равен 5162 кДж/моль. Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

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_v, 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 №5 «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 $см^3$, пипетка на 10 $см^3$;буферные растворы с pH от 1,0 до 14,0; раствор индикатора с концентрацией 10^{-4}М (конго красный, крезоловый красный, тимоловый синий, ксилиноловый оранжевый, бромфеноловый синий и др.).

Порядок выполнения работы

1. В 14 пробирок с помощью пипетки на 1 $см^3$ вносят по 1 $см^3$ раствора индикатора, затем с помощью пипетки на 10 $см^3$ вносят буферне растворы с pH от 1 до 14 по 10 $см^3$. (т.е. добавляют 10 $см^3$ буферного раствора, следующим образом: в 1 пробирку раствор с pH = 1, во вторую – с pH = 2, в третью – с pH = 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

pH	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 pH (A – pH) (см.рис.1).

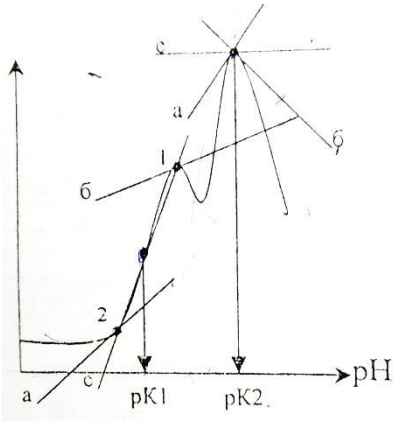


Рис.1 Зависимость оптической плотности А от pH раствора.

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 а, 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. Аргументиованно обосновать равенство pK=pH.

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: $C_{CO} = C_{H2O} = 30{,}1\%$; $C_{CO2} = C_{H2} = 19{,}9\%$. Вычислить константу равновесия реакции и исходные концентрации (%) двуокиси углерода и водорода.
6. При 986^0C 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 А+Б ↔ С+Д. 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, $C_Д = 0{,}1$ моль/л.
10. Константа равновесия реакции равна 4. $CH_3COOH + C_2H_5OH$ □ $CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ 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 $930{,}5^0$C 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 102^0C равна 13,33. Определить значение K_p при данной температуре.
14. Константа равновесия K_p реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при 600^0C 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 2675К. Рассчитать выход (%) NO, если азот и кислород взяты в эквимолекулярных количествах.
16. Для реакции $SO_2 + ½\ O_2 \leftrightarrow SO_3$ Константа равновесия K_p при 900 К 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 1000^0C $K_p = 0{,}4$.

18. При достижении равновесии реакции $3Fe + 4H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ при 200^0С 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 К парциальное давление водорода равно 9571 Н/м^2, воды 6571,7 Н/м^2.
20. Рассчитать K_p и K_c для реакции $PCl_5 \leftrightarrow PCl_3 + Cl_2$ при 500 К, 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. Лабораторная работа №6 «Изучение влияние ионной силы раствора на константы ионизации кислотно-основных индикаторов»

Цель данной работы: установить зависимость влияния ионной силы раствора на константы ионизации кислотно-основных индикаторов спектрофотометрически.

Приборы и реактивы: спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет; пробирки, пипетка на 1 см^3, пипетка на 10 см^3; буферные растворы с pH от 1,0 до 14,0; раствор индикатора с концентрацией 10^{-4}М (конго красный, крезоловый красный, тимоловый синий, ксилиноловый оранжевый, бромфеноловый синий и др.), 4М раствор KCl (NaCl).

Ход работы

I. Этап. Приготовить 4 серии растворов с разным значением ионной силы растворов.
1. Первая серия: в 14 пробирок внести по $1\ см^3$ раствора индикатора (С=10^{-4} моль/$дм^3$), по $1\ см^3$ 4М KCl и довести общий объем до $10\ см^3$ буферными растворами с pH=1−14.
2. Вторая серия: в 14 пробирок внести по $1\ см^3$ раствора индикатора (С=10^{-4} моль/$дм^3$), по $2\ см^3$ 4М KCl и довести общий объем до $10\ см^3$ буферными растворами с pH=1−14.
3. Третья серия: в 14 пробирок внести по $1\ см^3$ раствора индикатора (С=10^{-4} моль/$дм^3$), по $4\ см^3$ 4М KCl и довести общий объем до $10\ см^3$ буферными растворами с pH=1−14.
4. Четвертая серия: в 14 пробирок внести по $1\ см^3$ раствора индикатора (С=10^{-4} моль/$дм^3$), по $6\ см^3$ 4М KCl и довести общий объем до $10\ см^3$ буферными растворами с pH=1−14.
5. Рассчитать ионную силу растворов каждой серии с учетом разбавления.

II. Этап. 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.

Таблица 1

Эмпирические данные для графического нахождения констант ионизации индикатора при разной ионной силе растворов

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

III. Этап – обработка экспериментальных данных.

1. Строят график зависимости «оптическая плотность − pH» для каждой серии растворов, в которые добавлялись одинаковые количества NaCl (KCl).
2. Далее графически находят pK индикаторов для каждой серии.
3. Строят график зависимости «pK − $\sqrt{\mu}$», где μ − ионная сила раствора (рис.). Прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный pK^0, т.е. обратный логарифм константы ионизации индикатора при ионной силе равной нулю.

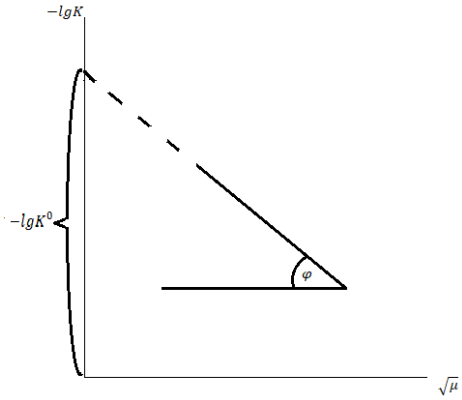


Рис. Зависимость pK индикатора от μ раствора

Тогда для любой ионной силы pK рассчитывается по формуле: $pK = pK^0 \pm B\sqrt{\mu}$. Величина «B» определяется как $tg\varphi$ − угловой коэффициент прямой. ***Только после нахождения pK по приведенной формуле работа считается законченной.***

$tg\varphi$=B

$B = T^{3}/_{2} \cdot D^{3}/_{2}$,

D − диэлектрическая проницаемость среды.

Структура и содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Экспериментальные данные и результаты расчетов (таблица).
2. Графическое определение pK индикатора при разной ионной силе раствора.
3. Формулу индикатора и уравнение его диссоциации, в зависимости от среды раствора

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. Аргументированно обосновать полученные закономерности $pK = pK^0 \pm B\sqrt{\mu}$.

3. Комплект задач к теме 2.2.

1. Вывести уравнение для константы равновесия реакции

$2FeO \leftrightarrow 2Fe + O_2 + Q$
комбинированием следующих реакций:
$FeO + H_2 \leftrightarrow Fe + H_2O + Q_1$
$2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2 + Q_2$
2. Вывести уравнение для константы равновесия реакции
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + Q$
комбинированием двух реакций:
$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + Q_1$
$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + Q_2$
3. Водяной пар (1 моль) диссоциирует по уравнению $H_2O = H_2 + 1/2O_2$. 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 четырехокиси азота протекает по уравнению $N_2O_4=2NO_2$. При 298 К и $P = 1{,}0\cdot10^5$ Па N_2O_4 диссоциирована на 18,5%. Определите степень диссоциации при той же температуре, если $P=0{,}5\cdot10^5$ 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 К было введено 44 кг CO_2 и 2 кг H_2.
6. Kp_1 есть константа равновесия реакции $3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3$, а Kp_2 — константа равновесия реакции $3H_2+N_2 = 2NH_3$. Будет ли различие в величинах Kp_1 и Kp_2 при одинаковой температуре? Напишите математическое соотношение между Kp_1 и Kp_2.
7. В какую сторону сместятся равновесия реакций:
$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 566{,}9$ кДж
$H_2S \leftrightarrow H_2 + S_2 - 41{,}9$ кДж
$2CO + H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2 + Q$
$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH + 113{,}13$кДж
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:
$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3 + 176{,}8$ кДж
$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO - 160{,}5$ кДж.
9. Равновесие реакции $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ установилось при концентрациях реагирующих веществ $c_{SO2} = 0{,}2$ моль/л, $c_{O2} = 0{,}1$ моль/л, $c_{SO3} = 1{,}8$ 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: $C_{Cl2} = 0{,}2$ моль/л; $C_{CO} = 0{,}1$ моль/л; $C_{COCl2} = 2$ 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 $SO_2 + ½O_2 \leftrightarrow SO_3$ 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:
$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH(г) + H_2O(г)$, если при 298 К константа K_p равна $1{,}5\cdot10^{-11}$.
13. Найти соотношение констант равновесия при 500 и 600К для реакции
$HgCl_2 + 2KBr \leftrightarrow HgBr_2 + 2KCl$, если тепловой эффект реакции составляет 16,8 кДж.

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 ΔН, и определите его значение при 1000 К.

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

$2SO_2 + 4H_2 \leftrightarrow S_2(г) + 4H_2O(г)$

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 $lg\,K_p = -9490{,}7/T - 0.02lgT + 1{,}43$.

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры.

18. Определить константу равновесия Кр реакции $SO_2 + ½O_2 \leftrightarrow SO_3$ при температуре 700К, если известно, что при 500К Кр= 588,9 н/м^2, а тепловой эффект реакции в этом температурном интервале равен $-99{,}48 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

19. Для реакции $CO + H_2O(г) = CO_2 + H_2$ определить Кр 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 $lgKp=f(1/T)$; определить графически тепловой эффект реакции в изученном диапазоне температур. Составить уравнение зависимости $lgKp=f(1/T)$ в температурном интервале от 950 до 1250К:

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

4. Комплект тестовых заданий для промежуточного контроля знаний

Тест №2: « Химическое равновесие»

1. Если реагирующую систему рассматривать как идеальную, то на константы равновесия $К_р$ и $К_с$ влияют следующие факторы:

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

2. Влияние температуры на константу равновесия $К_р$ 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 $К_Р$ при ΔH^0:
а) $\Delta H^0 < 0$;
б) $\Delta H^0 = 0$;
в) $\Delta H^0 > 0$;
г) $К_Р$ падает;
д) $К_Р$ не зависит от температуры;

е) K_P растет.

4. Равновесный выход водорода по уравнению реакции $CH_4+2H_2S = CS_2+4H_2$, 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 $COC1_2 = CO + C1_2$ 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 S_2(тв) + $4H_2O$(газ) =$2SO_2$(газ) + $4H_2$(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 NH_4C1(тв) = NH_3(газ) +HC1(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) $\Delta G = - \Delta nRT(1{,}0133\cdot10^5)$;
б) $\Delta G = -RT\ln K_P + \Delta nRT(1{,}0133\cdot10^5)$;
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 ½ A + B = ⅓ C + 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 $2C1_2 + 2H_2O$(газ) $= 4HC1 + O_2$ 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) $H_2 + C1_2=2HC1$;
г) $CO + C1_2 = COC1_2$.

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
$CO_2 = CO + ½O_2$:
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 Т и Р:
а) $\Delta H^0 << T\Delta S^0$;
б) таких случаев нет;
в) $\Delta H^0 >> T\Delta S^0$

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

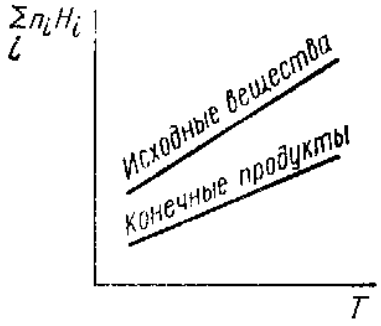


Рис.1

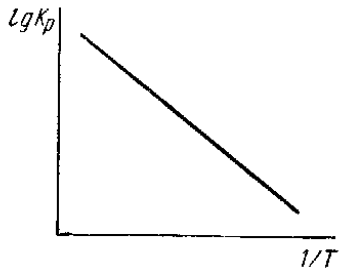


Рис.2

28. Зависимость lgK_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 $lgK_p = f(1/T)$ 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.

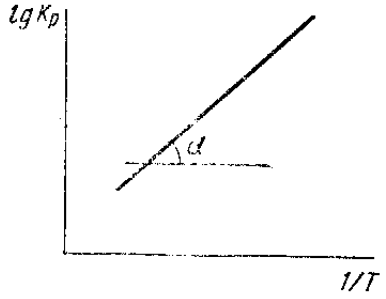


Рис.3

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.

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. Лабораторная работа № 7 «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 $см^3$, мерный цилиндр ёмк. 50 $см^3$, градуированная коническая пробирка ёмк. 10 $см^3$ 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 $см^3$ 0,1н. раствора хлорида железа (III), перенесите раствор в колбу ёмк. 50 $см^3$ и прилейте к нему 10 $см^3$ 0,1н. раствора роданида аммония/калия.

Окрашенный раствор из колбы разлейте по 5 $см^3$ в четыре пронумерованные пробирки. Если окраска растворов интенсивная, добавьте во все четыре пробирки по 10 $см^3$ 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_4CNS (конц.)	NH_4Cl (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 стакн ёмк. 50 $см^3$, пипетки, спиртовка, держатель для пробирок; свежеприготовленный 10%-ый раствор крахмала, раствор йода.

Выполнение работы

В две пробирки внести по 2-3 $см^3$ 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 $см^3$ – 3 шт., градуированная коническая пробирка; 10% раствор бихромата калия, концентрированные растворы серной кислоты и щелочи.

Выполнение работы

В химический стакан внести 5 $см^3$ 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 уранения реакций и схемы, сделаны выводы.

3. Комплект задач к теме 2.3.

1. Для реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при 600^0С $K_c = 6{,}386$.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 8моль $COCl_2$; в) 1 моль *CO,* 1,565моль 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 600^0С. Для реакции $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ $K_p = 1{,}678 \cdot 10^{-6}$ при 600^0С.
3. Найти изменение изохорного термодинамического потенциала (Дж) для реакции $SO_2 + Cl_2 \leftrightarrow SO_2Cl_2$, если при 191 ^{0}С $K_p = 7{,}5 \cdot 10^{-7}$, а концентрации исходных веществ и продукта равны единице.
4. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, стандартное сродство ΔG^0_{298} для реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ и определите направление ее самопроизвольного протекания в стандартных условиях.
5. Определить химическое сродство меди к кислороду при температуре 500^0С, если константа равновесия реакции при этой температуре равна $1{,}013 \cdot 10^{10}$ $Па^{-1}$.
6. Определить температуру, при которой давление диссоциации $CaCO_3$ на CaO и CO_2 (P_{CO2} = 101,3 кПа) равно $0{,}56 \cdot 10^5$ 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 227^0С, если максимальная работа ее при этой температуре равна 19,29 кДж.
8. Упругость диссоциации карбоната магния при727^0С равна 42189 $н/м^2$, а при 747^0С – 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_{O2} = 20265 $н/м^2$) при 1000К, если константа равновесия реакции при этой температуре равна $2{,}42 \cdot 10^{15}$.
10. Вычислить сродство олова к кислороду воздуха (P_{O2} = 20265 Па) при образовании окиси олова (II) при 25^0С, если упругость диссоциации *SnO* при указанной температуре равна $9{,}026 \cdot 10^{-12}$ Па.
11. Константа равновесия Кр для реакции $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ при 1300К равна $10^{15{,}62}$. Определить стандартное химическое сродство углерода к кислороду.
12. Константа равновесия Кр реакции гидрирования формальдегида $CH_2O + H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ при 400К 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 Кр при 500К.

13.Константа равновесия реакции дегидрирования этилового спирта $C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$, все вещества в газообразном состоянии, при температуре 473К равна $1{,}374 \cdot 10^3$, а при 498К равна $4{,}58 \cdot 10^3$. Пар спирта, взятый при температуре 473К, выдерживается при постоянном давлении $1 \cdot 10^5$ Па до образования равновесной смеси. Сохраняя состав этой смеси неизменным, ее нагревают до 498К. Каким должно быть конечное давлении 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 900К.

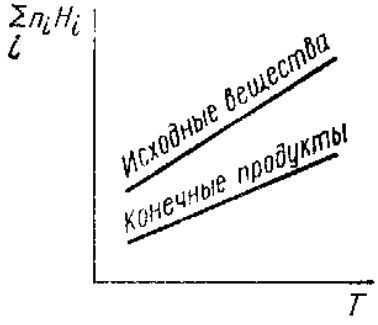
15. Найти константу равновесия K_p и равновесный выход по методу Темкина-Шварцмана (указать при каких условиях используется данный метод), если исходные вещества взяты в стехиометрических соотношениях. В момент равновесия температура 300К и давление $4 \cdot 10^5$ Па

$Cl_2 + CO \leftrightarrow COCl_{2\,(г)}$

16*. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, по методу Темкина —Шварцмана значение стандартного сродства $\Delta G°$ реакции $H_2 = 2H$ при 1000 К. В какую сторону пойдет эта реакция в стандартных условиях при данной температуре?

17*. Пользуясь справочными данными о приведенном изобарно-изотермическом потенциале $(G^0 - H^0_0)/ T$ и значении ΔH^0_0, рассчитайте константу равновесия реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ 1000 К.

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.



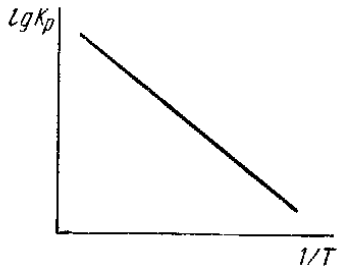


Рис.1 Рис.2

19. Зависимость lgK_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.

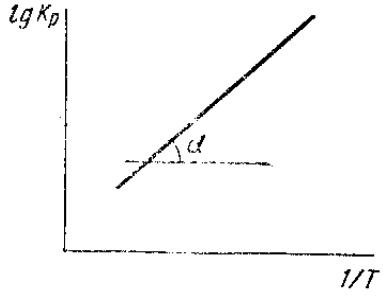


Рис.3

4. Контрольная работа №2 по теме: «Химическое равновесие. Смещение химического равновесия»

Вариант 1

Задание 1. 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 400К и давление $0{,}5 \cdot 10^5$ Па.

$$2C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COCH_{(г)} + 3H_2 + CO$$

Задание 2. В сосуде при 386°С протекает реакция

$$4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$$

при смешении 1 кмоль HCl с 0,48 кмоль O_2 образовалось 0,402 кмоль хлора. Давление в системе $1{,}013 \cdot 10^5$ Па. Вычислить K_p реакции окисления хлористого водорода при данной температуре.

Задание 3. Для реакции $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ $\Delta G_{600К} = 82{,}1$ кДж. Определите степень диссоциации SO_3 при 600 К, если общее давление равновесной смеси $0{,}5 \cdot 10^5$ Па (0,5 атм). (При расчете принять, что α«1.)

Вариант 2

Задание 1. Теплота образования $PC1_5$(тв) в стандартных условиях при 298 К равна -463,5 кДж/моль. Как нужно изменить давление и температуру, чтобы увеличить равновесный выход пентахлорида фосфора в реакции его образования?

Задание 2. Для реакции $N_2O_4 = 2NO_2$ при 328 К $K_P = -1{,}38 \cdot 10^5$ Па. Сколько молей N_2O_4 следует поместить в сосуд емкостью 1 $м^3$, чтобы при наступлении равновесия концентрация NO_2 в нем была 0,1 моль/$м^3$?

Задание 3. Константа равновесия K_p для реакции дегидрирования этанола

$$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO_{(г)} + H_{2\ (г)}$$

при 378К равна $6{,}4 \cdot 10^{-9}$. Теплоты сгорания этанола и уксусного альдегида соответственно равны (в кДж/моль): -1412 и -1196. Теплота образования воды равна –287 кДж/моль. Пользуясь этими данными расчитайте K_p при 403К.

Раздел III. Фазовые равновесия. Растворы

Тема 3.1. Правило фаз Гиббса. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса-Клайперона

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. Лабораторная работа № 8 «Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе»

Цель работы. Изучение влияния скорости прямой и обратной реакции на смещение химического равновесия. Расчет констант равновесия при исследуемых температурах и термодинамических величин: нормального химического сродства, энтропии.

Аппаратура и реактивы. Колбы с притертыми пробками (сухие) ёмк. 100 $см^3$ – 4 шт, мерный цилиндр ёмк. 25 и 50 $см^3$, конические колбы ёмк. 100 $см^3$ – 8 шт, бюретки, пипетки, химический стакан ёмк. 50 $см^3$, термостат, секундомер, 0,015М раствор тиосульфата с известным титром, 0,03М раствор хлорида железа (III), 0,03М раствор иодида калия, свежеприготовленный 10 % раствор крахмала.

Теоретическая часть

Химические реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные. **Гомогенными** называются реакции, протекающие в одной фазе: в смеси газов, в жидком или иногда в твердом растворе.

Например:

$$CO_{(г.)} + H_2O_{(г.)} = CO_{2\,(г.)} + H_{2\,(г.)}$$

$$CH_3COOH_{(ж.)} + C_2H_5OH_{(ж.)} = CH_3COOC_2H_{5\,(ж.)} + H_2O_{(ж.)}$$

Гетерогенными называются реакции, протекающие на границе раздела двух фаз: твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, твердое тело – твердое тело, жидкость – жидкость.

Например:

$$CaO_{(тв.)} + CO_{2\,(г.)} = CaCO_{3\,(тв.)}$$

$$C_{(тв.)} + O_{2\,(г.)} = CO_{2\,(г.)}$$

Многие химические реакции, в зависимости от условий могут термодинамически протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении. Пределом самопроизвольного протекания реакции при определенных условиях является достижение химического равновесия.

Равновесное состояние характеризуется неизменность состава, подвижность (динамичностью) и нулевыми значениями термодинамических функций ΔG, ΔF.

Состав равновесной реакционной смеси характеризуется тем, что концентрации исходных веществ и конечных продуктов находятся по отношению друг к другу в определённом динамическом равновесии.

Рассмотрим обратимую гомогенную реакцию:

$$aA + bB \Leftrightarrow dD + eE \qquad (1)$$

протекающую между веществами в изобарно-изотермических условиях (P = const и T = const).

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций одинаковы:

$$v_1 = v_2$$

и согласно закону действия масс – основному закону химической кинетики, соответственно равны:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \qquad v_2 = k_2 \cdot C_D^d \cdot C_E^e \qquad (2)$$

$$k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_D^d \cdot C_E^e \qquad (3)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций; C_A, C_B, C_D, C_E – равновесные концентрации участников реакции; a, b, e, d – стехиометрические коэффициенты реакции (1); A, B, E, D – участники реакции.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая **константой химического равновесия**. Константа химического равновесия (K_C), выраженная через равновесные концентрации, равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{или} \quad K_C = \frac{C_D^d \cdot C_E^g}{C_A^a \cdot C_B^b} \tag{4}$$

При постоянной температуре (T = const) константа равновесия обратимой реакции является величиной постоянно (K_C = const), показывающей соотношение равновесных концентраций продуктов реакций и исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Уравнение константы равновесия (4) показывает, что в условиях равновесия концентрации всех участников реакции связаны между собой. Изменение концентрации любого из них вызывает изменение концентраций всех остальных; в результате устанавливаются другие концентрации. Но соотношение между ними неизменно будут отвечать константе равновесия.

Если реакция (1) протекает в гомогенной газовой фазе, то константу равновесия можно выразить через равновесные парциальные давления участников реакции:

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_E^g}{P_A^a \cdot P_B^b} \tag{5}$$

Уравнения (4) и (5) выражают **закон действия масс**.

Константа равновесия как постоянная величина указывает на постоянство соотношения равновесных концентраций или равновесных парциальных давлений участников реакции при определенных условиях. При изучении химической реакции следует определить, будет ли она протекать самопроизвольно, и если будет, то в каком направлении. При P,T = const реакция протекает самопроизвольно в направлении уменьшения изобарно-изотермического потенциала ΔG, а при V,T = const в направлении уменьшения изохорно-изотермического потенциала ΔF.

Если все участники реакции находятся в газообразном состоянии и подчиняются законам идеальных газов, то уменьшение изобарного потенциала (которое будет наблюдаться при обратном протекании реакции до состояния равновесия при P,T = const) может быть представлено уравнением, которое называется изобарой Вант-Гоффа:

$$A_p = -\Delta G = RT\left(\ln K_p - \ln \frac{P'^d_D \cdot P'^g_E}{P'^a_A \cdot P'^b_B}\right) \tag{6}$$

Это уравнение показывает, какую работу совершает система при переходе из начального неравновесного состояния в конечное равновесное.

Если реакция осуществляется в идеальном растворе при V,T = const, то изохора Вант-Гоффа имеет вид:

$$A_V = -\Delta F = RT\left(\ln K_C - \ln \frac{C'^d_D \cdot C'^g_E}{C'^a_A \cdot C'^b_B}\right) \tag{7}$$

где T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная;

P'_A, P'_B, P'_E, P'_D – не равновесные давления участников реакции;

C'_A, C'_B, C'_D, C'_E – не равновесные концентрации участников реакции;

a, в, d, e – стехиометрические коэффициенты;

ΔG, ΔF – изменение термодинамического потенциала системы в процессе реакции – количественная мера химического сродства, характеризующаяся при P = const убылью свободной энергии Гиббса ($A_P = -\Delta G$), а при V = const убылью свободной энергии Гельмгольца ($A_V = -\Delta F$).

Уравнения (6) и (7) указывают на возможность изменения направления процесса путём изменения исходного неравновесного состава реакционной смеси. Поэтому расчёт ве-

личин ΔG и ΔF позволяет термодинамически оценить возможность протекания реакции в прямом направлении:
если A > 0 (ΔG и ΔF < 0) – реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении;
если A < 0 (ΔG и ΔF > 0) – реакция самопроизвольно идти не может (для её прохождения необходим подвод энергии);
если A = 0 (ΔG и ΔF = 0) – система находится в состоянии равновесия:

$$K_C = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (8)$$

Химическим сродством называется способность различных веществ вступать в химическое взаимодействие между собой.

В стандартных условиях, когда исходные парциальные давления и концентрация каждого участника реакции равны соответственно 1атм (760 мм.рт.ст. или 101,3 кПа) или 1 моль/л, уравнения изотермы (6) и (7) упростятся и убыль нормальной свободной энергии примет вид:

$$A_p = -\Delta G^0 = RT \ln K_p \quad (9)$$

$$A_V = -\Delta F^0 = RT \ln K_C \quad (10)$$

где ΔG° и ΔF° – нормальное (стандартное) химическое сродство или мера химического сродства, которая показывает изменение свободной энергии системы пи обратном проведении процесса, равное максимальной работе процесса. Символ «°» указывает, что изменение изобарно-изотермического потенциала относиться к реакции, в которой парциальные давления или концентрации участников реакции равны 1.

Зависимость константы химического равновесия от температуры выводиться, во-первых, из уравнения нормального химического сродства – изотермы Вант-Гоффа (см. вывод уравнения 9):

$$-\Delta G^\circ = A_p = RT \ln K_p \quad (11)$$

и, во-вторых, из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T \cdot \left(\frac{d\Delta G^0}{dT}\right)_p \quad (13)$$

удобно сочетающих первый и второй законы термодинамики применительно к обратимым изотермическим процессам,
где ΔH^0_T – тепловой эффект реакции,
ΔS^0– изменение энтропии.

Для нахождения зависимости константы химического равновесия от температуры возьмём производную по температуре из уравнения изотермы (11)

$$-\left(\frac{d\Delta G^0}{dT}\right) = R \ln K_p + RT \cdot \left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right) \quad (14)$$

Подставив значение ΔG (11) и её производной по температуре (14) в уравнение (13), получим:

$$-RT \ln K_p = \Delta H^0 - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (15)$$

или после преобразования:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (16)$$

где $\frac{d \ln K_p}{dT}$ – температурный коэффициент константы химического равновесия.

Выражение (16) называется уравнением **изобары Вант-Гоффа**.

Если процесс протекает при постоянном объёме, то зависимость константы равновесия от температуры определяется уравнением **изохоры Вант-Гоффа**, которое выводится аналогично:

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (17)$$

где ΔU° – стандартное изменение внутренней энергии системы.

Для реакций, протекающих в неидеальных растворах, в уравнении изохоры K_C заменяется на K_a (с – концентрация заменяется на активность а):

$$\frac{d\ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (18)$$

Уравнения (16), (17) и (18) показывают, если реакция протекает с выделением теплоты (ΔH° < 0, °ΔU < 0), то

$$\frac{d\ln K_p}{dT}, \frac{d\ln K_c}{dT} и \frac{d\ln K_a}{dT} < 0.$$

Следовательно, с повышением температуры константа равновесия уменьшается и равновесие смещается в сторону обратной реакции. Поэтому экзотермические реакции необходимо проводить при пониженной, а эндотермические – при повышенной температуре.

Уравнения изобары (16) и изохоры (17 и 18) определят зависимость констант равновесия от температуры в дифференциальном виде.

Для практических расчетов характеристик равновесий следует проинтегрировать эти уравнения в пределах двух температур с учетом, что тепловой эффект реакции ΔH в небольшом температурном интервале изменяется незначительно и его можно считать постоянным. При таком допуске интегрирование уравнения (16) приводит к выражению:

$$ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^0}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{ или } \quad \Delta H^0 = \frac{R\cdot T_1\cdot T_2}{(T_2 - T_1)} ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \quad (19)$$

Это уравнение позволяет:

– вычислить стандартный тепловой эффект ΔH° по экспериментально найденным при двух температурах константам равновесия;

– вычислить константу равновесия при заданной температуре, если известен стандартный тепловой эффект реакции и константа равновесия при другой температуре.

Точное значение теплового эффекта реакции, учитывающее его зависимость от температуры Т, рассчитывается по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \quad (20)$$

где ΔH^0_{298} – определяют по стандартным теплотам образования;

ΔCp – изменение теплоёмкости веществ в процессе реакции.

Неопределённый интеграл уравнения изобары Вант-Гоффа (16) даёт:

$$ln\,K_p = -\frac{\Delta H}{R}\cdot\frac{1}{T} + const \quad (21)$$

При переходе к десятичному логарифму получим:

$$lg\,K_p = -\frac{\Delta H}{2{,}3R}\cdot\frac{1}{T} + \frac{const}{2{,}3} \quad (22)$$

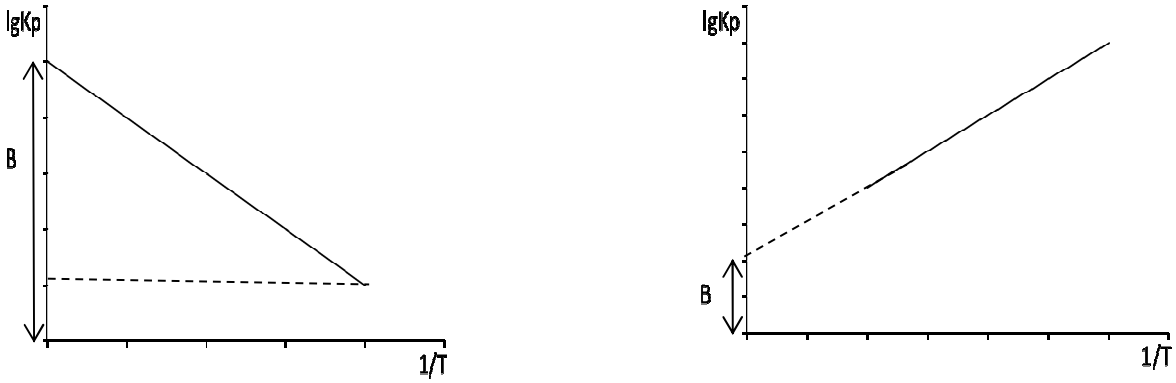
Обозначим постоянные слагаемые буквами А и В, тогда уравнение примет вид:

$$lg\,K_p = \frac{A}{T} + B \quad (23)$$

Выражения (22) и (23) удобны для графического анализа процессов, так как зависимость в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ представляет собой прямую линию, где

$A = -\frac{\Delta H}{2{,}3R}$ – угловой коэффициент прямой,

$B = \frac{const}{2{,}3}$ – отрезок абсциссы, отсекаемой этой прямой и равный $\ln K_p$ при 1/T = 0.



ΔH > 0 ΔH < 0

Рис.1. Зависимость логарифма константы равновесия от величины обратной температуры

Экспериментальная часть

Рассмотрим равновесие гомогенных реакций на примере протекающих в водном растворе окислительно-восстановительных реакций:

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

$$Fe_2(SO_4)_2 + 2KI = 2FeSO_4 + I_2 + 2K_2SO_4$$

Ионный вид этих реакций одинаков:

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2.$$

Константа равновесия согласно закону действия масс выразиться уравнением:

$$K_C = \frac{C^2_{Fe^{+2}} \cdot C_{J_2}}{C^2_{Fe^{+2}} \cdot C^2_{J^-}} \qquad (24)$$

Выполнение работы

В сухие пронумерованные колбы ёмк. 100 см^3 с притертыми пробками внести заданное количество растворов хлорида железа (III) и иодида калия известной концентрации (табл.1). Колбы термостатировать при температуре 298±2 К. По указанию преподавателя провести эксперимент при второй температуре 313±2 К.

Таблица 1. Растворы исходных реагентов

0,03М раствор, см^3	Номер колбы			
	1	2	3	4
$FeCl_3$	50	-	55	-
KI	-	55	-	45

Приготовьте для титрования 8 конических колб ёмк. 100 см^3. В каждую колбу налейте 35-50 см^3 дистиллированной воды и охладите их во льду не менее 15 минут. Ледяная вода должна приостановить реакцию и фиксировать момент, к которому относится измерение концентрации. Смешайте содержимое колб №1 и №2, а через 10 мин отдельно смешайте содержимое колб №3 и №4. Отметьте время сливания растворов. Колбы закрыть пробками и термостатировать. Протекание реакции контролируйте по увеличению концентрации йода. Постоянная концентрация I_2 свидетельствует о достижении равновесия. Контролируют изменение концентрации йода следующим образом. Через 20 мин от момента смешивания из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отберите пипеткой 15 см^3 раствора и слейте в охлажденные колбы для титрования. За время отбора пробы считать момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования. Время отмечать с точность до 1 мин.

Сразу после отбора пробы выделившийся йод оттитруйте 0,015 М раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с известным титром. При титровании протекает реакция:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Титрант добавляйте до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель суспензии крахмала и продолжайте титрование до исчезновения синей окраски раствора. Светло-синяя окраска, появляющаяся через некоторое время, не учитывается.

Через 20 мин после первого отбора проб из каждой колбы отберите еще по 15 $см^3$ растворов, внесите в колбы с охлажденной водой и также их оттитруйте. Затем с интервалом в 20 мин отберите третью и четвертую пробы и т.д.

Отбор проб и их титрование проводите до тех пор, пока объем титранта, израсходованный на титрование двух последовательно взятых проб из каждой колбы не станет равным. Это свидетельствует о достижении равновесного состояния в системе. Экспериментальные и расчетные данные занесите в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты титрования

Время, мин	20	40	60	80	100	120
Номер пробы	1	2	3	4	5	6
	Объем $Na_2S_2O_3$, $см^3$					
Колба	**Температура T_1**					
1+2						
3+4						
	Температура T_2					
Колба						
1+2						
3+4						

Обработка экспериментальных данных

***<u>Этап 1.</u>* Расчет констант равновесия смесей при исследуемых температурах.**

Константы равновесия изучаемой химической реакции при исследуемых температурах определяются по уравнению (24).

Равновесная концентрация йода будет равна:

$$C_{J_2} = 0{,}5 \cdot C_T \cdot \frac{V_T}{V_N} \qquad (25)$$

где C_T – молярная концентрация титранта, тиосульфата, моль/$дм^3$;

V_T – объем титранта, израсходованный на титрование йода в момент равновесия, мл;

V_N – объем взятой пробы, $см^3$.

Равновесная концентрация ионов железа (II), согласно уравнению реакции, будет равна удвоенной концентрации йода:

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{J_2} \qquad (26)$$

Тогда равновесная концентрация ионов железа (III), равна разности начальной концентрации ионов железа (III) и равновесной концентрации ионов железа (II) и будет определяться уравнением:

$$C_{Fe^{2+}} = C^0_{Fe^{3+}} - C^0_{Fe^{2+}} = C^0_{Fe^{3+}} - 2C_{J_2} \qquad (27)$$

Начальная концентрация ионов железа (III) вычисляется из молярной концентрации исходного раствора $FeCl_3$ и степени его разбавления при смешении с раствором KJ.

$$C^0_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} \cdot \frac{V_{FeCl_3}}{V_{FeCl_3}+V_{KJ}} \quad (28)$$

где $V(FeCl_3)$ и V(KJ) – объемы соответствующих растворов, взятые для проведения реакции, в $см^3$.

Равновесная концентрация ионов йода вычисляется аналогично:

$$C_{J^-} = C^0_{J^-} - 2C_{J_2}$$
$$C^0_{J^-} = C_{KJ} \cdot \frac{V_{KJ}}{V_{FeCl_3}+V_{KJ}} \quad (29)$$

где C(KJ) – молярная концентрация исходного раствора, в $моль/дм^3$.

На основании экспериментальных данных рассчитайте константы равновесия исследуемой реакции по уравнению (24) при указанных температурах. Эмпирические и расчетные данные занести в таблицу 3. Объем тиосульфата натрия эквивалентно соответствующему равновесному количеству йода.

Таблица 3. Результаты аналитических расчетов при исследуемых температурах

Колба	Объем $Na_2S_2O_3$, $см^3$	Равновесная концентрация, $моль/дм^3$				K_C
		$C(J_2)$	$C(Fe^{2+})$	$C(Fe^{3+})$	$C(J^-)$	
	Температура T_1					
1+2						
3+4						
Температура T_2						
1+2						
3+4						

Расчёт констант равновесия K_C производят отдельно для двух взятых исходных смесей.

Этап 2. **Расчет термодинамических функций.**

Рассчитайте изобарно-изотермический потенциал ΔG по уравнению (11) нормального химического сродства при двух температурах.

Рассчитайте тепловой эффект реакции ΔH по уравнению изобары Вант-Гоффа (19).

Рассчитайте изменение энтропии ΔS по уравнению (12) при двух температурах.

На миллиметровой бумаге постройте график зависимости $\ln K_C = f(1/T)$.

Определите тепловой эффект реакции ΔH графически и аналитически (уравнение 23).

Все полученные результаты расчетов внесите в таблицу 4.

Таблица 4. Результаты расчетов при исследуемых температурах

Температура, К	Константа равновесия	1/T	tgα	ΔH, Дж/моль		ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К
				теоретич.	графич.		
T_1							
T_2							

Проанализируйте все полученные результаты и сформулируйте вывод.

Вопросы для допуска к работе

5.Каковы цели работы?

6.Каков порядок выполнения работы?

7.Какая закономерность проверяется в работе?

8. По каким признакам судят о достижении равновесия?

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

3. 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□С 3 кг жидкого сплава с содержанием 40% свинца.

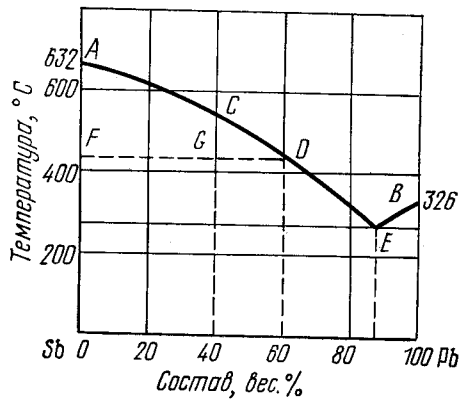


Рис. 1. Диаграмма состояния Sb – Pb

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 *о*-ксилол–*м*-ксилол (рис. 2) определить, какая твердая фаза и в каком количестве будет выкристаллизовываться при охлаждении до -50^0С 1 кг смеси *о*-ксилола и *м*-ксилола с содержанием 30 вес. % *м*-ксилола.

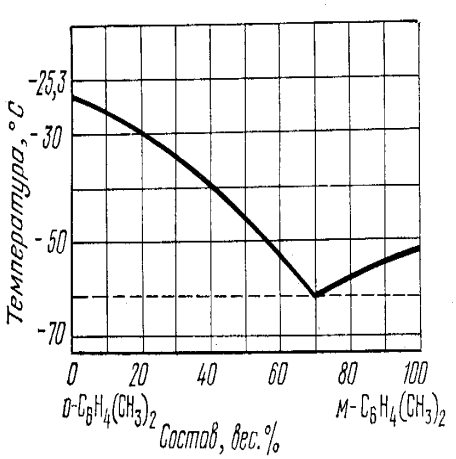


Рис. 2. Диаграмма состояния системы *о*-ксилол–*м*-ксилол

12*. Построить диаграмму состояния конденсированной системы *LiCl – KCl*, если температура плавления *KCl* 800^{0}С, *LiCl* 600^{0}С, эвтектического сплава 300^{0}С. Состав эвтектики 60% *LiCl* и 40% *KCl*. Определить, сколько степеней свободы имеют следующие составы при соответствующих температурах:

LiCl, вес. %	40	60	80	100
t, ^{0}С	700	300	200	500

13*. 1) Указать на рис. 3 фазы, находящиеся в равновесии в точке О. 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^{0}С равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии при температуре плавления (ΔV) 0,146 см^3/г. Определить изменение температуры плавления нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (101325 Н/м^2).

15. Температура кипения ртути под нормальным атмосферным давлением 357^{0}С. Теплота парообразования 283,2 Дж/г. Определить изменение упругости пара ртути при изменении температуры на 1^{0}С вблизи температуры кипения ртути под нормальным атмосферным давлением.

16. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением
t (°C) = 79,8 + $3{,}7\cdot10^{-7}$P + $1{,}88\cdot10^{-11}$P^2 (давление выражено в паскалях). Разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна 0,146 см^3/г. Рассчитайте теплоту (Дж/г) плавления нафталина при давлении $5{,}07\cdot10^6$ 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 твердей и жидкой фаз соответственно равны 14,14 и 14,65 см^3/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 №9 «Физико-химическое исследование образования комплексных соединений в растворах»

Целью данной работы является приобретение навыков изучения реакций образования окрашенный и флуоресцирующих соединений в растворах.

Образование соединений в растворах можно охарактеризовать изучением:

1. pH, при котором существует данное соединение (содержащие металл и лиганды);
2. соотношение компонентов в соединении;
3. молярного коэффициента светопоглощения или квантового выхода люминесценции;
4. констант диссоциации лигандов (органических реагентов);
5. констант равновесия, изученных при нескольких температурах и различных значениях ионной силы растворов;
6. основных термодинамических характеристик образования соединений изменения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала.

Приборы и реактивы: растворы органических реагентов с концентрацией 10^{-4} М (по заданию преподавателя: ***ксиленоловый оранжевый***, пирокатехиновый фиолетовый, бромпирогаловый красный, пиридиназорезорцин, 3-амино-5-сульфосалициловая кислота и др.), растворы солей свинца, кадмия, цинка, ртути (II), хрома (II), железа (II), железа (III), ***алюминия (с концентрацией 10^{-4} М)***, хлорид калия (натрия), уксусная кислота (конц.), аммиак водный, 25%-ный, вода дистиллированная. Пробирки емк. 20 см^3, пипетки градуированные емк. 1,2,5 и 10 см^3, спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, флуориметр любой системы, иономер или pH-метр любой системы, холодильник бытовой. Буферные растворы с pH от 1 до 10 с ионной силой 0,1.

Ход работы

I.Этап- изучение влияния pH на образование комплексного соединения.

1. В 10 пробирок внести пипеткой по 2 см^3 10^{-4} М раствора органического реагента (по заданию преподавателя), по 4 см^3 10^{-4} М раствора соли металла и буферные растворы pH от 1 до 10, с интервалом в 1 единицу, по 10 см^3.
2. Параллельно приготовить серию растворов, содержащих по 2 см^3 раствора органического реагента и буферные растворы с pH от 1 до 10 (прилить по 14 см^3).
3. Перемешать полученные растворы и дать отстояться 10-15 минут.

4. Измерить оптические плотности растворов в интервале от 400 до 700 нм в кювете толщиной 5 см относительно воды.
5. В точности такие же серии растворов приготовить при температурах 1-3^{o} С и 35 ^{o} С, измерить оптические плотности, как и для комнатной температуры при оптимальном значении длины волны (необходимо поддержание постоянства температур с точностью до ± 1^{o} С).

II.Этап - обработка эмпирических данных.

1. По результатам измерений оптических плотностей растворов построить графики в координатах «pH – оптическая плотность» при исследуемых температурах, вид которых представлен на рис. 1.

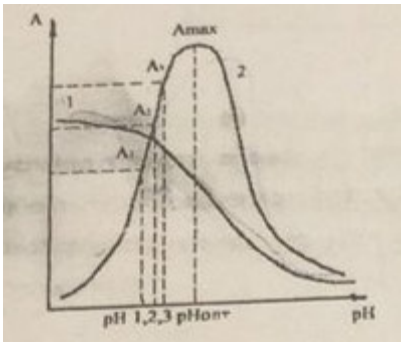


Рис. 1. Влияние pH на оптические плотности растворов:
1 – реагент; 2 – комплексное соединение.
Температура раствора 295К.

На рис. 1 представлены кривые, данные для построения которых получены для жесткофиксированной длины волны (обычно это максимум поглощения комплексного соединения). Кривая 2 служит для расчета константы равновесия образования комплексного соединения.

2. Расчеты константы равновесия образования комплексного соединения в самом простом варианте проводится следующим образом. На возрастающем участке кривой комплексообразования выбрать равноудаленные друг от друга четыре точки. Определить значения (A_x; pH_x) для каждой точки. Данные представить в виде таблицы.

3. Для выбранных значений оптических плотностей (на рис. 1 – A_x) при соответствующих им pH (на рис. 1 – pH_x) рассчитывается функция «*B*»:

$$B = \frac{A_x}{(A_{пр} - A_x)^2}$$

Получаются величины B_1, B_2 … B_k. Расчеты проводят для каждой температуры.

4.Строят графики в координатах «-lgB – pH» для каждого значения температуры. Прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный lgK_p Зная можно найти K_p.

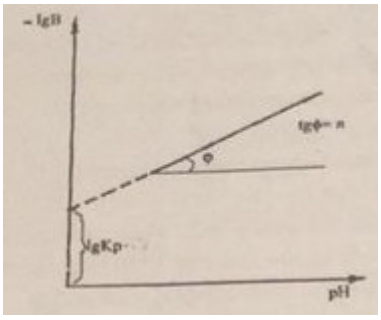


Рис. 2. Графический метод расчета логарифма константы равновесия реакция из фотометрических измерений
n – число протонов отщепляемых от реагента при комплесообразовании

5. Константы равновесий, рассчитанные для нескольких значений температур, используют для оценки основных термодинамических характеристик реакций образования комплексных соединений: изменения энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и изобарно – изотермического потенциала (ΔG). Величина ΔH рассчитывается по формуле:

$$\Delta H = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1}$$

Расчет ΔG проводят по уравнению: $-\Delta G = -2{,}3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p$.

Из величин ΔH и ΔG можно рассчитать изменения энтропии реакции комплексообразования ΔS: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Величины ΔS и ΔG рассчитывают для всех исследуемых температур

Структура и содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Экспериментальные данные и результаты расчетов (таблица).
2. Графические зависимости влияние pH на оптические плотности растворов при исследуемых температурах. Сделать вывод об образовании комплекса и о влиянии температуры на образование комплексного соединения. Предположить характер процесса комплексообразования.
3. График зависимости оптических плотностей растворов от pH в координатах «-lgB – pH»; рассчитать число протонов «n», отщепляемых от реагента при комплексообразовании, определить величину $lgK_{н}$. Найти значения констант образования комплекса при исследуемых температурах.
4. Рассчитать значения термодинамических функций ΔH, ΔS и ΔG. Проанализировать полученные значения и охарактеризовать процесс комплексообразования.

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 г/см^3. Выразите состав раствора: а) в массовых долях; б) в молярных долях; в) в моляльности; г) в молярности; д) в нормальности.
4. Плотность раствора H_3PO_4 равна 1,1805 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 г/см^3. Вычислите мольные доли каждого компонента. Считать, что при растворении веществ объемы их суммируются.
6. Коэффициент абсорбции ацетилена водой при 20^{0}C равен 1,03. Вычислить коэффициент растворимости данного газа при указанной температуре.
7. При 17^{0}C осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл воды, равно $2{,}006 \cdot 10^5$ Н/м^2. Вычислите молекулярную массу мочевины.
8. Осмотическое давление 0,1 н раствора $ZnSO_4$ при 0^{0}C равно $1{,}59 \cdot 10^5$ Н/м^2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.
9. Подсчитайте осмотическое давление 0,05 *M* раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия α—0,8.
10. Вычислить давление пара 20%-ного раствора глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) при 25^{0}C. Давление паров воды при данной температуре 3167,73 Н/м^2.
11. Давление насыщенного пара воды при 40^{0}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 $CO(NH_2)_2$ при 50^{0}C. Давление паров воды при 50^{0}C равно P^0_A = 12320 Н/м^2.

15. Давление пара чистого ацетона при 20^0С 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 $80,27^0$С. Температура кипения чистого бензола равна $80,1^0$С. Определите молярную теплоту испарения бензола.
18. Температура отвердевания чистого бензола – $5,5^0$С, а раствора 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола – $5,15^0$С. 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 18^0С осмотическое давление раствора – $2,1077\cdot10^6$ Н/м^2. Плотность раствора принять равной 1.
20. Выразить концентрацию водного раствора глицерина $C_3H_8O_3$ в весовых процентах, если он замерзает при – $0,52^0$С.
21. При какой примерной температуре должен замерзать 40%-ный водный раствор этилового спирта.
22. Температура кипения чистого бензола $80,1^0$С, а раствора, содержащего 0,3020 г дифениламина в 30,14 г бензола, $80,255^0$С. 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° 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 $0,2242\cdot10^{-3}$ кг камфоры и $30,55\cdot10^{-3}$ кг бензола, на 0,246°. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна 9,8 кДж/моль. Определите молекулярную 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. Лабораторная работа №10«Влияние ионной силы раствора на образование и устойчивость комплексного соединения»

Цель данной работы: установить зависимость влияния ионной силы раствора на константу образования комплексного соединения спектрофотометрически.

Приборы и реактивы: спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет; пробирки, пипетка на 1 см^3, пипетка на 10 см^3; буферные растворы с pH от 1,0 до 10,0; раствор алюмокалиевых квасцов с концентрацией 10^{-4}М, раствор органического реагента – ксилинолового оранжевого с концентрацией 10^{-4}М, 4М раствор KCl (NaCl).

Ход работы

I. Этап. Приготовить серии растворов при комнатной температуре T_1 = 298 К:

Серия 1. В 10 пробирок прилить по 3 см^3 органического реагента, по 6 см^3 раствора алюмокалиевых квасцов и довести общий объем до 20 см^3 буферными растворами с pH от

1 до 10. Перемешать, дать отстояться 10-15 минут. Измерить оптическую плотность растворов.

Серия 2. В 10 пробирок прилить по 1 см^3 KCl, по 3 см^3 органического реагента, по 6 см^3 раствора алюмокалиевых квасцов и довести общий объем до 20 мл буф. растворами pH от 1 до 10. Перемешать, дать отстояться 10-15 минут. Измерить оптическую плотность растворов.

Серия 3. В 10 пробирок прилить по 2 см^3 KCl, по 3 см^3 органического реагента, по 6 см^3 раствора алюмокалиевых квасцов и довести общий объем до 20 мл буф. растворами pH от 1 до 10. Перемешать, дать отстояться 10-15 минут. Измерить оптическую плотность растворов.

Серия 4. В 10 пробирок прилить по 3 см^3 KCl, по 3 см^3 органического реагента, по 6 см^3 раствора алюмокалиевых квасцов и довести общий объем до 20 мл буф. растворами pH от 1 до 10. Перемешать, дать отстояться 10-15 минут. Измерить оптическую плотность растворов.

Серия 5. В 10 пробирок прилить по 6 см^3 KCl, по 3 см^3 органического реагента, по 6 см^3 раствора алюмокалиевых квасцов и довести общий объем до 20 мл буф. растворами pH от 1 до 10. Перемешать, дать отстояться 10-15 минут. Измерить оптическую плотность растворов.

Провести аналогичные исследования для T_2 = 308-310К.

II. Этап. Через 10-15 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.

Таблица 1

Эмпирические данные при разной ионной силе растворов

pH	Оптическая плотность, А									
	1 серия		2 серия		3 серия		4 серия		5 серия	
	Температура, К									
	298	308	298	308	298	308	298	308	298	308
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										

III. Этап – обработка экспериментальных данных.

1. Построить графики зависимости «A−pH» при разной ионной силе (для наглядности на одном рисунке). На каждой кривой выбрать точку A_{max} и на участке подъема выбрать четыре точки и рассчитать функцию B:

$$B_{1-4} = \frac{A_i}{(A_{max} - A_i)^2}$$, т.е. 5 раз (для 5 кривых).

Аналогично провести расчет функций B_{1-4} при второй температуре.

2. Рассчитывают lgB и строят зависимость «lgB−pH» для каждой серии. По графика находят $K_{обр}$ К.С.: к полученной кривой проводят касательную до пересечения с осями. На оси

ординат отсекается отрезок, численно равный $lg\text{К}_{\text{обр}}$ К.С. (5 значений для каждой температуры).
Аналогично провести расчет функций В при второй температуре.
3. Далее построить зависимость «$lgK_{1-5} - \sqrt{\mu}$». Прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный рК_0, т.е. обратный логарифм константы образования при ионной силе, равной нулю. Тогда для любой ионной силы $\text{рК}_{\text{обр}}$ К.С. рассчитывается по формуле:

$$\text{рК} = \text{рК}^0 \pm \text{B}\sqrt{\mu},$$

где μ - ионная сила раствора: $\mu = \frac{1}{2}(z_{kat}^2 \cdot C_{kat} + z_{an}^2 \cdot C_{an})$,
$z_{kat} - \text{заряд катиона } (\text{К}^+); z_{an} - \text{ заряд аниона } (Cl^-);$
С – концентрация растворов с учетом разбавления.

$$\text{С} = \frac{C_m \cdot V_{KCl}}{V_{\text{общ}}};\ V_{KCl} \text{ составлял } 1, 2, 3, 4 \text{ см}^3$$

Аналогично провести расчеты при второй температуре.
3. Величина «В» определяется как tgφ – угловой коэффициент прямой. Только после нахождения рК, по приведенной формуле, работа считается законченной.
4. Используя найденные значения констант при разной ионной силе при двух температурах рассчитать термодинамические функции:
а) по уравнению изобары - энтальпию в исследуемом температурном интервале (5 значений), построить зависимость «$\Delta\text{H}_{1-5} - \sqrt{\mu}$» (два графика, т.к. две температуры). Прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный ΔH_0, т.е. энтальпии химической реакции при ионной силе, равной нулю. Тогда для любой ионной силы ΔH образования комплексного соединения рассчитывается по формуле:

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}^0 \pm \text{B}\sqrt{\mu},$$

б) величину энергии Гиббса по формуле $\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$ в исследуемом температурном интервале (по 5 значений для каждой температуры), построить зависимость «$\Delta G_{1-5} - \sqrt{\mu}$» (два графика, т.к. две температуры). Прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный ΔG_0, т.е. энтальпии химической реакции при ионной силе, равной нулю. Тогда для любой ионной силы ΔG образования комплексного соединения рассчитывается по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^0 \pm \text{B}\sqrt{\mu},$$

в) величину энтропии по формуле $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ в исследуемом температурном интервале (по 5 значений для каждой температуры), построить зависимость «$\Delta S_{1-5} - \sqrt{\mu}$» (два графика, т.к. две температуры). Прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный ΔS_0, т.е. энтальпии химической реакции при ионной силе, равной нулю. Тогда для любой ионной силы ΔS образования комплексного соединения рассчитывается по формуле:

$$\Delta S = \Delta S^0 \pm \text{B}\sqrt{\mu},$$

Структура и содержание отчета

Отчет должен содержать:
1. Экспериментальные данные и результаты расчетов (таблица).
2. Графическое определение констант и термодинамических функций при разной ионной силе раствора и при двух температурах.

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. Аргументированно обосновать полученные закономерности влияния ионной силы раствора на образование комплексного соединения.

3. Комплект задач к теме 3.3.

1. Определить общее и парциальное давление насыщенных паров при 70^0С 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/м^2.
2. Толуол и этилбензол неограниченно растворимы друг в друге. Давление пара этилбензола при 90^0С равно 29741 Н/м^2. 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 90^0С равно 53942,1 Н/м^2.
3*. Вода и нафталин практически нерастворимы друг в друге. Давление паров этих веществ при 90^0С соответственно равны 97740,9 и 2386 Н/м^2, а при 100^0С – 101325 и 2466 Н/м^2. В интервале температур между 99 и 100^0С давление пара каждого компонента растет пропорционально температуре. Определить температуру кипения смеси при давлении 100640 Н/м^2 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 61^0С; б) состав и температуру кипения азеотропной смеси; в) температуру кипения и состав пара над смесью, состоящей из 10 моль хлороформа и 40 моль ацетона.

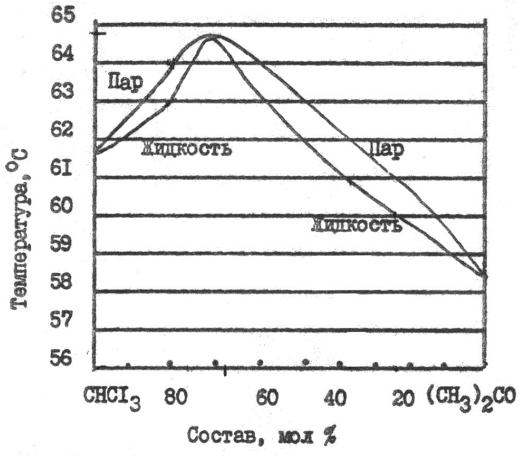


Рис. 4. Диаграмма перегонки
системы хлороформ–ацетон

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*).

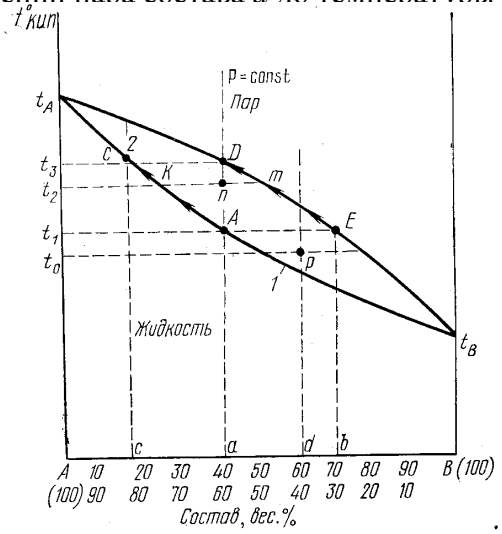


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной жидкой си-

4. 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 С 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.

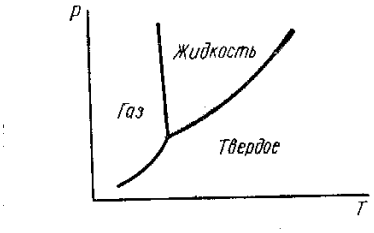
4. «Составляющей» системы называется:
а) степень свободы;
б) вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее;
в) самое летучее вещество в системе.

5. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия:
а) первый закон термодинамики;
б) равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах;
в) энергия Гиббса =0.

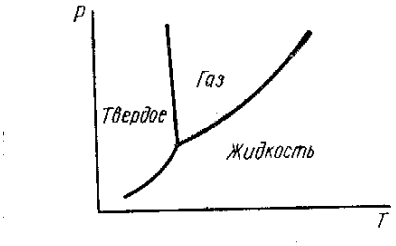
6. Зависимость давления насыщенного пара над твердым телом от температуры:
а) увеличивается с ростом температуры;
б) уменьшается с ростом температуры;
в) не зависит от температуры.

7. Компонентом системы называется:
а) твердая фаза;
б) жидкая фаза;
в) не зависимая составляющая системы.
8. Укажите диаграмму состояния воды (диаграмму равновесия фаз) в координатах $P = f(T)$:

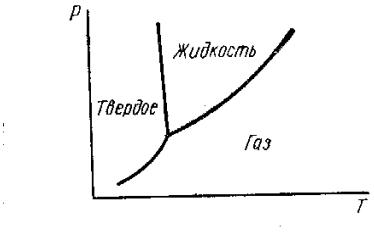
а)



б)



в)



9. Число термодинамических степеней свободы С 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 $\Delta S_{исп}$ при нормальной температуре кипения для этих веществ находятся в соотношении:
а) $\Delta S_{исп}$(бензола)>$\Delta S_{исп}$(нафталина)>$\Delta S_{исп}$(четыреххл.);
б) примерно равны;
в) $\Delta S_{исп}$(бензола)<$\Delta S_{исп}$(нафталина)<$\Delta S_{исп}$(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: $Pi=P_i^0 N_i$;
б) $\Delta V_{смеш} = 0$;

в) $\Delta S_{смеш} = 0$;
г) $\Delta G_{смеш} = 0$;
д) $\Delta H_{смеш} = 0$.

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) уменьшиться;
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. Молем 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 Р и Т для преодоления сил взаимодействия;
б) мера дополнительной работы, которую следовало бы затратить при постоянных Р и Т для преодоления сил взаимодействия.

27. Активностью компонента раствора называется:
а) мера дополнительной работы, которую следовало бы затратить при постоянных Р и Т 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 по-

вышает 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 22^0C в зависимости от давления (P) изменяется следующим образом:

P, Н/м^2	13590	51990	116200	154600
$C_ж$, г/л	2,74	10,6	24,0	31,6

Показать, что растворение сероводорода в анилине подчиняется закону Генри.

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

3. При 0^0C и давлении $1{,}013\cdot10^5$ 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 0^0C. 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 0^0C равен 1,713. Какое количество двуокиси углерода (г) растворится в 5 л воды при 0^0C и давлении $20{,}26\cdot10^5$ Н/м^2.

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

C в воде	0,0316	0,123	0,327	0,750
C 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):

C в CCl_4	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
C 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 25^0С. 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 25^0С равен 0,084.
11. Раствор, содержащий 50 г уксусноэтилового эфира в 1 л бензола, взбалтывали при 25^0С 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 12^0С равен 10,7.
12. При 15^0С 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.

3. ***Лабораторная работа №11 «Определение соотношения компонентов в составе комплексных соединений в растворах»***

Цель работы: спектрофотометрически, используя три метода, определить соотношение компонентов в комплексном соединении.

Приборы и реактивы: Органические реагенты (ксиленоловый оранжевый, пиридиназорезорцин, пирокатехиновый фиолетовый, 3-амино-5-сульфосалициловая кислота, ализарин-с и др.), соли свинца(II), ртути(II), кадмия(II), цинка, хрома(III), железа(III), железа(II), алюминия, хлорид калия, пробирки емк. 20 $см^3$, пипетки градуированные емк. 1, 2, 5, 10 $см^3$ фотоэлектрокалориметры, спектрофотометры или флуориметры любых систем, холодильник бытовой.

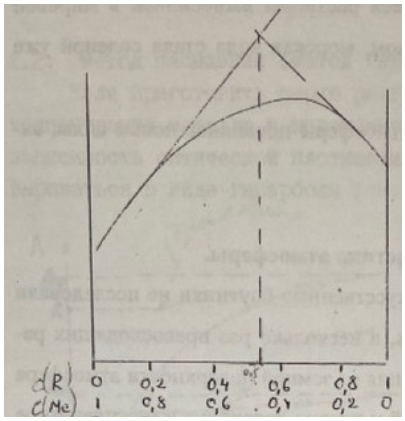
1. МЕТОД НЕПРЕРЫВНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ (МЕТОД ИЗОМОЛЯРНЫХ СЕРИЙ)

Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения $M_m R_n$,образующегося по реакции $mM + nR \rightarrow M_m R_n$, а ее положение (абсцисса) однозначно связана со стехиометрическими коэффициентами m и n

$$X_{макс} = C_R / (C_M + C_R) = n / (m+ n)$$

Здесь C_M и C_R - начальные концентрации реагирующих компонентов M и R.

Для выполнения работы приготавливают растворы обоих компонентов одинаковой молярной концентрации (0,0001 М) и смешивают их в антибатных соотношениях (чаще всего от 0,5:9,5 до 9,5:0,5), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_M + V_R$, = V = const). При этом суммарное число молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным ($C_M + C_R = C$ = const).



Измерение оптической плотности проводят при постоянных значениях ионной силы и pH растворов. Буферный раствор для поддержания постоянного значения pH среды подбирают так, чтобы между компонентами изомолярной среды и буферной смеси комплексообразование отсутствовало.

Рис.1. Зависимость A (ΔA) или концентрации комплекса от состава изомолярного раствора.

Измерив оптические плотности приготовленных растворов изомолярной серии, строят график зависимости А от соотношения концентраций или объемов компонентов изомолярной серии:

$$A = f (C_R / C_M); \qquad A = f (V_R / V_M)$$

или

$$A = f [C_R / (C_M + C_R)]$$

и определяют положение максимума поглощения на изомолярной кривой. Максимальным светопоглощением обладает такой раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения является наибольшим (рис.1).

Ход работы

В 11 пробирок вносят 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 9,5 см^3 10^{-4} М раствора реагента (по заданию преподавателя), далее 9,5; 9; ... 0,5 см^3 раствора соли металла с концентрацией 10^{-4} М и по 5 см^3 буферного раствора с $pH_{опт}$ (определить в Л.Р.№9), перемешать. Через 10 мин| измеряют оптические плотности растворов и строят график в координатах "оптическая плотность - состав" (рис.1). К максимуму светопоглощения строят касательные и точку пересечения касательных экстраполируют на ось концентраций. Делают заключение о соотношении компонентов в соединении.

2. МЕТОД НАСЫЩЕНИЯ (МЕТОД ГАРВЕЯ И МЕННИНГА)

Если приготовить серию растворов, в которой будет постоянной концентрация металла и переменной – концентрация реагента, то зависимость оптической плотности от концентрации реагента будет выражаться в виде гиперболы. (см. рис. 2).

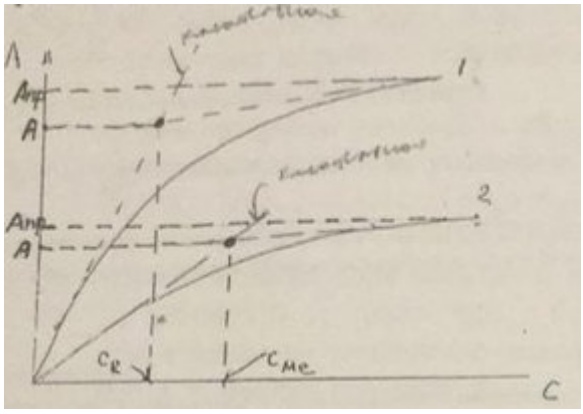


Рис.2. Кривые насыщения:
1) при постоянной концентрации металла и переменной концентрации реагента;
2) при постоянной концентрации реагента и переменной концентрации металла

Если измерить оптические плотности серий растворов с постоянной концентрацией реагента и переменной концентрацией металла, то зависимость оптической плотности растворов от концентрации металла также будет выражена через гиперболическую зависимость (рис.2.). Если опустить перпендикуляр на горизонтальную ось из точки пересечения касательных к ветвям гипербол, то точка пересечения перпендикуляра с горизонтальной осью координат укажет на количество реагента (металла), приходящегося на количество металла (реагента), т.е. появляется возможность определить стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Ход работы

1. Необходимо приготовить две серии растворов. Количество компонентов для приготовления растворов представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Объемы реагентов для приготовления растворов при определении соотношения компонентов методом насыщения

		Номер пробирки										
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
Серия 1	V_R, см^3	0	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	12
	V_{Me},см^3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	pH, см^3	15	14,5	14	13	12	11	10	9	7	5	3
	A											
Серия 2	V_R, см^3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

	V_{Me},см^3	0	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	12
	pH, см^3	15	14,5	14	13	12	11	10	9	7	5	3
	A											

Полученные растворы перемешать, дать отстояться 10-15 минут.

2. Измерение оптических плотностей растворов проводят при максимуме поглощения комплексного соединения в кювете с толщиной 5 см. Данные вносят в таблицу 1.

3.Далее строят кривые насыщения для 2-х серий растворов и находят стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (рис.2).

2.3. МЕТОД ОТНОШЕНИЯ НАКЛОНОВ

Начальные ветви кривых насыщения (рис.2) можно использовать для определения стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Для этого необходимо построить графические зависимости в координатах "логарифм оптической плотности - концентрация" для первых четырех значений оптический плотностей серии растворов (серия 1 и 2). Обычно - это прямые линии, наклоненные к горизонтальной оси под углом f_1 и f_2. Угловые коэффициенты прямых tgf_1 и tgf_2 численно равны стехиометрическим коэффициентам m и n.

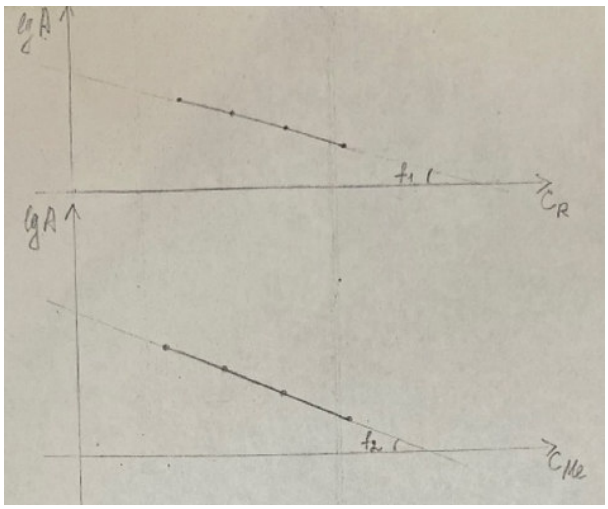


Рис.3. Графическое определение стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции методом отношения наклонов

Ход работы

Рассчитать величины логарифмов для 4-х значений оптических плотностей, полученных методом насыщения (табл.1) и построить, графики в координатах "логарифм оптической плотности - концентрация". Определить значение tgf_1 и tgf_2 (рис.3) и записать простейшее уравнение реакции комплексообразования.

Структура и содержание отчета

Отчет должен содержать:

1. Экспериментальные данные и результаты расчетов (таблица).
2. Графические зависимости по методам изомолярных серий, кривые насыщения, отношения наклонов.
3. Представить расчеты соотношения компонентов по трем методам.
4.Проанализировать полученные значения и охарактеризовать процесс комплексообразования, записать простейшее уравнение реакции комплексообразования.

4. Лабораторная работа № 12 «Экстракционное определение фотосинтетических пигментов (ФСП)»

Цель работы. Ознакомление с методикой и экспериментальное определение содержания ФСП в растениях экстракцией органическими растворителями.

Аппаратура и реактивы. Весы, фарфоровая ступка с пестиком, мерная коническая пробирка, центрифужные пробирки 12 штук, химические стаканы ёмк. 50 см^3, стеклянная палочка, вата, спектрофотометр любой системы с поглощением света от 400 до 800 нм, и

две кюветы с толщиной слоя 1 см. Посуда стеклянная мерная, ГОСТ 1770-20292-74. Фильтровальная бумага. Речной песок, гексан (петролейный эфир), этанол.

Выполнение работы

Для выполнения определения содержания фотосинтетических пигментов навеску листьев исследуемого растения массой 1 г поместить в фарфоровую ступку, туда же добавить 1 г хорошо промытого речного песка. Полученную смесь перетереть, после чего в фарфоровую ступку прилить 5 см^3 гексана (петролейного эфира), при этом в органическую часть перейдет *β-к*. Экстракт перенести в центрифужную пробирку и довести объем содержимого пробирки до 10 см^3 гексаном (петролейным эфиром). Смесь центрифугировать и течение 4-5 мин при 1500 об./мин, далее измерить оптическую плотность экстракта при длине волны 450 нм в кювете толщиной 1 см относительно гексана (петролейного эфира). Центрифугат вылить из пробирки, а в нее внести 10 см^3 смеси гексана (петролейного эфира) и этанола, в соотношении 1:1, смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой, при этом в органический слой перейдут хлорофиллы. Через 4-5 мин смесь центрифугировать, отобрать 1 см^3 центрифугата и довести до 10 см^3 смесью гексана и этанола, в соотношении 1:1, и снова измерить оптические плотности растворов при длинах волн 645 и 663 нм в кювете толщиной 1 см относительно смеси растворителей. Из фильтровальной бумаги сделать хроматограммы.

Результаты измерений представить в виде таблицы 1:

Таблица 1. Значения оптической плотности экстрактов

Номер опыта	Оптическая плотность, А		
	λ = 450 нм	λ = 645 нм	λ = 663 нм
1			
2			
3			
4			
5			
6			

На основании экспериментальных данных рассчитать концентрации Chl_a, Chl_b и *β-к* по формулам:

$Chl_a = 12{,}7 \cdot A_{663} - 2{,}69 \cdot A_{645}$ (мг/100 г);

$Chl_b = 22{,}9 \cdot A_{645} - 4{,}68 \cdot A_{663}$ (мг/100 г);

$m_{\beta\text{-к}} = 2057 \cdot A_{450}$ (мг/100 г).

Провести статистическую обработку данных и физико-химические характеристики опытных образцов представить в таблице 2.

Таблица 2. Содержание ФСП, $t_p = 2{,}57$, P = 0,95, n=6

Содержание ФСП, мг в 100 г исходного образца		
Chl_a	Chl_b	*β-k*

Работа считается выполненной, если представлены экспериментальные результаты, проведены соответствующие расчеты, статистическая обработка данных, приведены все структурные формулы изучаемых веществ, хроматограммы.

5. Контрольная работа №3 по теме «Фазовые равновесия. Физико-химические свойства растворов»

Вариант 1

Задание 1. Вычислить максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной и двухкомпонентной системах.

Задание 2. При нормальном атмосферном давлении и 0^0С 1 л этилена взболтали в закрытом сосуде с 5 л воды. Вычислить конечное давление нерастворившегося остатка этилена, массу и объем поглощенного водой этилена при 0^0С и $p_{атм}$=101325 н/м^2. Коэффициент растворимости этилена в воде при 0^0С равен 0,226.

Задание 3. Вычислить давление пара раствора 6,4 г нафталина в 90 г бензола при 20^0С. Давление паров бензола при данной температуре 9953,82 н/м^2.

Задание 4. Жидкое органическое вещество, практически не растворимое в воде, перегонялось с водяным паром под нормальным атмосферным давлением при 98,4^{0}С. Содержание органической жидкости в конденсате 23,1 вес.%. Определить молекулярный вес вещества и давление его паров при указанной температуре, если давление насыщенного пара воды в этих условиях равно 95665 н/м^2.

Вариант 2

Задание 1. В 1 л водного раствора содержится 0,15 г йода. Какова будет степень извлечения (вес.%) йода из данного раствора 40 см^3 четыреххлористого углерода: а) при однократном извлечении всем количеством растворителя; б) при четырехкратном извлечении порциями по 10 см^3? Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117.

Задание 2. Какое количество глицерина нужно добавить к 1000 г воды, чтобы раствор не замерзал до -5^{0}С.

Задание 3. Сколько граммов этилового спирта должен содержать литр раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как молярного раствора азотной кислоты, кажущаяся степень диссоциации которой в этом растворе 80%.

Задание 4. Газовая смесь, содержащая 35 об.% N_2O и 65 об.% NO, растворяется в воде при 17^0С и постоянном давлении до полного насыщения. Определить процентный состав растворенной в воде смеси газов, если растворимость N_2O при 17^0С составляет 0,69, а NO при той же температуре 0,05?

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 сильных и слабых электролитов.

7. Сформулируйте правило ионной силы (предельный 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 $K_{дисс} = f(T)$ и $\Delta H_{дисс} = f(T)$ 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°С 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 $Ba(OH)_2$ в 64 л воды, равна -0,083°С. Вычислить pH и pOH 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 $см^2$, а расстояние между ними 0,82 см.

5. Сосуд для измерения электропроводности, наполненный 0,02 н. раствором KCl при 20^0C, 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 18^0C равна $11{,}4\cdot10^{-2}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Плотность раствора 1,08 г/$см^3$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации $CaCl_2$ в растворе.

7. Удельная электропроводность 4,2% раствора KOH при 18^0C равна 0,1464 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Плотность раствора 1,038 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 См·$м^2$/кг-экв. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении 39,06 См·$м^2$/кг-экв. Рассчитайте степень диссоциации, константу диссоциации уксусной кислоты и pH данного раствора.

9. При 25^0C удельная электропроводность раствора этиламина ($C_2H_5NH_3OH$) при разведении в 16 л равна $1{,}312\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Вычислить степень электролитической диссоциации, концентрацию ионов гидроксила и константу электролитической диссоциации. Подвижность иона $C_2H_5NH_3^+$ равна 58,6.

10. При 18°C эквивалентная электропроводность йодистоводородной кислоты при бесконечном разбавлении λ_∞ = 38,4 См·$м^2$/ кмоль, а удельная электропроводность HI (C = 0,406 моль/л) равна 13,32 См·$м^{-1}$. Каково значение активности ионов водорода в этом растворе?

11. При 25^0C удельная электропроводность 9,55% раствора муравьиной кислоты равна $7{,}56\cdot10^{-3}$
$Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Плотность раствора 1,024 г/$см^3$, а константа диссоциации муравьиной кислоты $1{,}77\cdot10^{-4}$. 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^-; $\lambda_{\infty\ NH4Cl}$ = 15,0 См·$м^2$/кмоль.

13. При 18^0C эквивалентная электропроводность пропиламина ($C_3H_7NH_3OH$) при разведении в 64 л равна 35,4 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Константа диссоциации пропиламина $4{,}7\cdot10^{-4}$. Вычислите подвижность катиона пропиламина (l $C_3H_7NH_3^+$).

14. Определить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении для *LiBr*, если при 298 К λ_∞ для *KBr*, K_2SO_4, Li_2SO_4соответственно равны 151,9; 153,3; 118,5 $Ом^{-1}\cdot см^2$.

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 См·$м^2$/кмоль.

16. Абсолютные скорости ионов серебра и хлора соответственно равны $5{,}7\cdot10^{-4}$ и $6{,}9\cdot10^{-4}$$см^2$/сек·в. Вычислить эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора хлорида серебра.

17. Температура замерзания 0,1М раствора $CaCl_2$ -$0{,}482^0$C. Эквивалентная электропроводность этого раствора 82,79 $Ом^{-1}\cdot см^2$, а при бесконечно большом разбавлении 115,8 $Ом^{-1}\cdot см^2$. Плотность раствора 1,008 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 $Ом^{-1}\cdot см^2$, а при бесконечно большом разбавлении 129,2 $Ом^{-1}\cdot см^2$. 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 $78{,}308^0$C. Температура кипения чистого спирта $78{,}000^0$C.

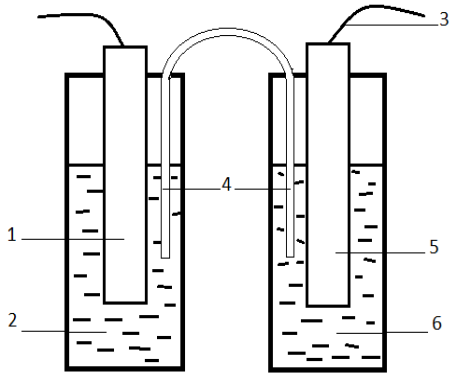
20. При 25°C насыщенный раствор $Co_2[Fe(CN)_6]$ имеет удельную электропроводность $2{,}06\cdot10^{-4}$ См·м$^{-1}$, в то время как удельная электропроводность воды $4\cdot10^{-5}$ См·м$^{-1}$. Подвижность иона $l_{½}(Co^{2+})$ равна 4,3 См·м^2/кмоль и иона ¼ $Fe(CN)_6^{4+}$ 11,1 См·м^2/кмоль. Определите растворимость $Co_2[Fe(CN)_6]$ в воде при 25°C.

21. При 18°C удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра равна $1{,}374\cdot10^{-6}$ См·см$^{-1}$. Удельная электропроводность воды, взятой для растворения, равна $4\cdot10^{-8}$ См·см$^{-1}$. Определите при указанной температуре концентрацию хлорида серебра в насыщенном растворе (моль/л).

3. Лабораторная работа №13 «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^o до +60 C^o. 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.

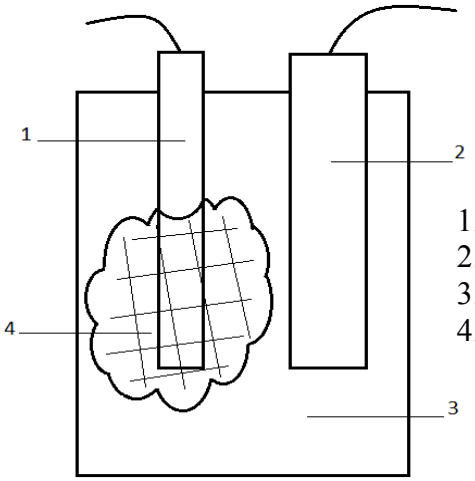


Рисунок 2. Общий вид марганцево-цинкового элемента:
1. Угольный электрод;
2. Цинковый электрод;
3. Стаканчик;
4. Мешочек с диоксидом марганца в крахмальном клейстере.

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 У-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.

4. Лабораторная работа № 14 «Градуировка ионоселективных электродов»

Цель работы: согласно инструкциям к ИСЭ провести их градуировку. Определить диапазон измеряемых концентраций ионов, крутизну градуировочной характеристики в линейной части. Провести анализ контрольной пробы

Аппаратура:

1. Анализатор жидкости «ЭКСПЕРТ-001-3» в режиме работы – вольтметр для измерения потенциала ИСЭ (мВ), предел основной абсолютной погрешности данной модификации измерительного преобразователя составляет ±1,5, диапазон измерения в данном режиме ─ -3200…+3200 мВ.
2. Ионоселективный электрод (ИСЭ) на ионы металлов (Cd^{2+}, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.).
3. Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ-1М3.1 или электрод сравнения ЭСр-10101 (двухключевой лабораторный) предназначены для создания опорного потенциала при работе в паре с индикаторным электродом при потенциометрических измерениях в водных растворах. Выбор электрода сравнения зависит от определяемых компонентов и ионоселективного электрода (в инструкции к ионоселективному электроду указываются необходимые электроды сравнения). Перед началом работы ионоселективный электрод и электрод сравнения, согласно инструкции, необходимо подготовить к работе.
4. Штатив для электродов.
5. Химические стаканы емк. 50 $см^3$ и 250 $см^3$.
6. Мерная колба емк. 50 $см^3$
7. Градуированные пипетки емк. 5 $см^3$.
8. Градуированная мерная пробирка емк. 10 $см^3$.
9. Пипетка для заполнения электрода сравнения.
10. Фильтровальная бумага.

Реактивы:

1. Исходный раствор соли металла (Cd^{2+}, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.) концентрацией 0,1 моль/дм^3.

2. Буферный раствор для регулирования общей ионной силы (БРОИС). В качестве БРОИС для ионоселективного электрода «Элит – 241» на ионы Cd^{2+}рекомендуется раствор нитрата натрия концентрацией 0,3 моль/дм^3.

3. Буферный раствор с оптимальным значением pH. Для Cd^{2+} ацетатно-аммонийный буферный раствор pH7.

4. Дистиллированная вода

Приготовить растворы:

1. 50 см^3 рабочего раствора соли кадмия концентрацией 10^{-3} моль/дм^3.

2. 100 см^3 БРОИС.

Порядок выполнения работы

1. Этап - построение градуировочного графика.

При работе с ионоселективным электродом (ИСЭ) необходима его предварительная калибровка – установление зависимости между потенциалом электрода и концентрацией или активностью определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах «E – pC_i» используют стандартные растворы определяемых соединений. Методика предварительной калибровки, условий работы электрода, способа хранения ИСЭ между измерениями указывается в **ИНСТРУКЦИИ** к ионоселективному электроду.

2. Этап - методика анализа.

Отобрать мерной колбой 50 см^3 анализируемого раствора соли металла и поместить в стакан емк. 50 см^3, добавить 5 см^3 БРОИС. Измерить потенциал ИСЭ, и пользуясь уравнением по МНК найти концентрацию иона металла в анализируемой пробе.

Обработка экспериментальных данных

1. Этап - построение градуировочного графика.

По результатам измерений строится экспериментальная зависимость в координатах «E – $-lgC$» (рис.1): по оси абсцисс откладывают значения отрицательного логарифма концентрации ионов в стандартных растворах, а по оси ординат – соответствующие рассчитанные значения потенциала (мВ).

При обработке экспериментальных данных приходится часто встречаться с задачей с определением параметров функциональной зависимости от двух или нескольких переменных. Поэтому необходимо рассчитать коэффициенты уравнения прямой: $E = m \cdot pC + b$, по методу наименьших квадратов (МНК).

Его суть состоит в следующем: требуется найти такие значения, входящих в искомую функциональную зависимость, при которых сумма квадратов отклонений значений функции от экспериментальных данных будет минимальной.

Пусть искомая функция является линейной, т.е. $E = m \cdot pC + b$ (1), где m и b неизвестные, а pC и E заданы значениями (pC_1; E_1), (pC_2; E_2),…, (pC_n; E_n), полученные в результате эксперимента. При подстановке значений $pC = pC_i$ (i = 1,2,3,4,5,6) в уравнение (1), получаем ($m \cdot pC_i + b$), а в результате эксперимента имеем E_i.

Разность E_i - ($m \cdot pC_i + b$) называется невязкой и возникает в результате ошибок эксперимента, ошибок вычислений, неточной линейной зависимости и т.п. Требуется подобрать m и b так, чтобы сумма квадратов невязок, т.е.

$S = \sum_{i=1}^{n=6} (E_i - m \cdot pC_i - b)^2$ была минимальной.

Необходимо составить и решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{n=6} pC_i^{\,2}\cdot m + \sum_{i=1}^{n=6} pC_i\cdot b = \sum_{i=1}^{n=6} pC_i\cdot E_i.; \\ \sum_{i=1}^{n=6} pC_i\cdot m + n\cdot b = \sum_{i=1}^{n=6} E_i; \end{cases}$$

В данной задаче количество измерений равно шести (n=6). Найденные величины m, b и известные значения аргумента (pC:1,2,3,4,5) подставить в уравнение прямой $E = m\cdot pC+b$, и рассчитать значения потенциала ИСЭ (E), т.е. функции. Полученные новые данные с учетом метода наименьших квадратов внести в таблицу 2 и построить графическую зависимость.

Таблица.2

pC	1	2	3	4	5
E,мВ					

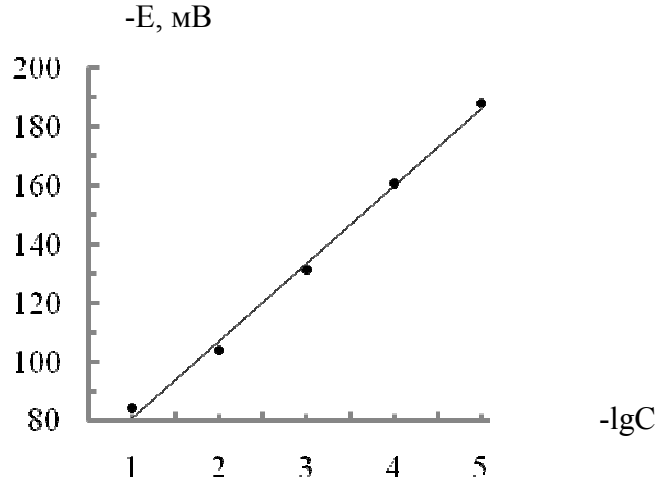


Рис.1 Градуировочный график по МНК

Используя полученный градуировочный график по МНК определить концентрацию исследуемого иона в анализируемой пробе по заданию преподавателя.

Отчёт по работе

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 с точно-

стью 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. На листе, где выполнен график, должны быть указаны наименование графика (под графиком), условия, сноски. Экспериментальные данные для построения градуировочного графика обрабатываются по методу наименьших квадратов.

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.

Обнаружение ошибок

Колебания температуры влияют на наклон калибровочного графика и стандартный потенциал ИСЭ. Температуры стандартного и анализируемого растворов не должны отличаться более чем на 1^0C.

Влияние сопутствующих ионов определяется селективностью и чувствительностью выбранного электрода (см. **ИНСТРУКЦИЮ** к ИСЭ).

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:
Ag | $AgNO_3$ (C_x) | KNO_3 | KCl (0,1 н.) | Hg_2Cl_2 | Hg

Объем прибавленного раствора NaCl, $см^3$	$E Ag/Ag^+$ 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 $см^3$ раствора перманганата калия электролитически генерируемым железом (II) на восстановление ионов MnO_4^- понадобилось 28 мин при силе тока 100 мА. Определить титр раствора $KMnO_4$.

7.Вычислить при 25^0С потенциал цинкового электрода, погруженного в 150 $см^3$ раствора, содержащего 0,2 г сульфата цинка. Степень диссоциации принять равной 1.

8. Напишите уравнение реакций и вычислите потенциалы следующих электродов:
Ni | Ni^{2+} (a = 0,1);
Pb | $Pb(NO_3)_2$ (C = 0,1M, γ = 0,405);
Ag | $AgNO_3$ (C = 0,1M, γ = 0,743);
Pt, H_2 (P = 101300 $Н/м^2$) || H^+ (pH = 7);
Pt,Cl_2 (P = 101300 $Н/м^2$) || Cl^- (a = 0,02);
Pt,O_2 (P = 101300 $Н/м^2$) || OH^- (a = 0,04);
Pt | Cu^+ (α = 0,01), || Cu^{2+} (a = 0,005);
Pt | Sn^{2+}, Sn^{4+} || Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, H^+| Pt;
Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+} || Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+| Pt;

9. Вычислить при 25^0С 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 25^0С равна 40%, а для разбавленного раствора 64%.

10. Какова должна быть молярная концентрация ионов меди (II) в растворе, чтобы электродный потенциал меди при 25°С 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 25°С

Cd | $CdSO_4$ (0,1М) || $ZnSO_4$ (С = 0,2 М) | Zn

Кажущаяся степень диссоциации раствора сульфата цинка при 25^0С равна 40%, а раствора сульфата кадмия 60%.

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

Ni | $Ni(NO_3)_2$ (?М) || $Co(NO_3)_2$ (С = 0,1 М) | Co

Степень диссоциации для каждой из солей принять равной 1. Температура 25°С.

14. При 25°С ЭДС гальванического элемента Zn | $ZnSO_4$ (0,5М)|| $ZnSO_4$ (0,05 М) | 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 25°С. Степень диссоциации азотной кислоты в растворах принять равной 1.

16. Вычислить ЭДС концентрационной цепи Cu | $CuSO_4$ (c_1 = 2,807 г/л)|| $CuSO_4$ (c_2 = 1,069 г/л) | Cu

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

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

18*. Для окислительно-восстановительного элемента Pt| Cu^{+2}, Cu^{+} || UO_2^{+2},U^{+4} | 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 (Cu^{+2}) = 0,007; a (Cu^{+}) = 0,016; a (UO_2^{+2}) = 0,002; a (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°С 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°С отсчет на потенциометрическом мостике, соответствующий элементу Вестона, равен 32,6 см, а для гальванического элемента Ag | $AgNO_3$ (С = 0,1 н.)|| $Ni(NO_3)_2$ (?М) | Ni – 34,3 см. Вычислить концентрацию ионов никеля в растворе. Степень диссоциации $AgNO_3$ принять равной 1.

3. Лабораторная работа № 15 «Определение концентрации хелатных агентов потенциометрическим титрованием»

Цель работы: рассчитать концентрацию хелатного агента (ЭДТА или др.), основываясь на графически найденное значение эквивалентного объёма, пошедшего на потенциометрическое титрование с использованием ионоселективного индикаторного электрода (ИСЭ) на ионы металлов (Cu^{2+},Zn^{2+},Cd^{2+}, Ca^{2+} и др.), образующие с данным хелатным агентом прочные комплексные соединения. Или обратная задача: рассчитать концентрацию ионы металлов в пробе.

Принцип метода. Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений (*E*, мВ). Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала индикаторного ИСЭ. Титрант

или титруемое вещество должно участвовать в электродном процессе. Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного ИСЭ в исследуемом растворе и электрода сравнения (хлорсеребряный или каломельный).

К основным *преимуществам метода относятся*:

- ✓ экспрессность и селективность;
- ✓ возможность анализа мутных и окрашенных растворов;
- ✓ автоматизация процесса;
- ✓ дифференцированное титрование компонентов смеси;
- ✓ нет влияния диффузионного потенциала, т.к. диффузионный потенциал возникает на границе между растворами двух разных электролитов вследствие неравномерного распределения катионов и анионов вдоль границы раздела из-за различия в скоростях диффузии ионов через поверхность раздела.

Виды потенциометрического титрования:

- ✓ Кислотно-основное титрование. В качестве индикатора используют стеклянный электрод. Позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот при различии констант диссоциации не менее трёх порядков.
- ✓ Комплексонометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) проводят с индикаторным ионоселективным электродом на ионы металла или универсального ртутного электрода.
- ✓ Титрование по методу осаждения. В качестве индикаторного электрода используют – металлические или мембранные ИСЭ.
- ✓ Окислительно-восстановительное титрование проводят с использованием платинового индикаторного электрода.

Аппаратура:

11. Анализатор жидкости «ЭКСПЕРТ-001-3» в режиме работы – вольтметр для измерения потенциала ИСЭ (мВ), предел основной абсолютной погрешности данной модификации измерительного преобразователя составляет ±1,5, диапазон измерения в данном режиме ─ -3200…+3200 мВ.

12. Ионоселективный электрод (ИСЭ) на ионы металлов (Cd^{2+}, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.), образующие с данным хелатным агентом прочные комплексные соединения.

13. Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ-1М3.1 или электрод сравнения ЭСр-10101 (двухключевой лабораторный) предназначены для создания опорного потенциала при работе в паре с индикаторным электродом при потенциометрических измерениях в водных растворах. Выбор электрода сравнения зависит от определяемых компонентов и ионоселективного электрода (в инструкции к ионоселективному электроду указываются необходимые электроды сравнения). Перед началом работы ионоселективный электрод и электрод сравнения, согласно инструкции, необходимо подготовить к работе.

14. Штатив для электродов.

15. Бюретки емк. 50 $см^3$.

16. Химические стаканы емк. 50 $см^3$ и 250 $см^3$.

17. Мерная колба емк. 50 $см^3$

18. Градуированные пипетки емк. 5 $см^3$.

19. Градуированная мерная пробирка емк. 10 $см^3$.

20. Пипетка для заполнения электрода сравнения.

21. Фильтровальная бумага.

Реактивы:

5. Исходный раствор соли металла (Cd^{2+}, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.) концентрацией 0,1 моль/$дм^3$.

6. Буферный раствор для регулирования общей ионной силы (БРОИС). В качестве БРОИС для ионоселективного электрода «Элит – 241» на ионы Cd^{2+}рекомендуется раствор нитрата натрия концентрацией 0,3 моль/$дм^3$.

7. Буферный раствор с оптимальным значением pH. Для Cd^{2+} ацетатно-аммонийный буферный раствор pH7.
8. Раствор ЭДТА с определяемой в ходе титрования концентрацией (по заданию преподавателя).
9. Дистиллированная вода

Приготовить растворы:

3. 50 см^3 рабочего раствора соли кадмия концентрацией 10^{-3} моль/дм^3.
4. 100 см^3 БРОИС.
5. 100 см^3 анализируемого раствора ЭДТА.

Порядок выполнения работы

1. Этап - построение градуировочного графика.

При работе с ионоселективным электродом (ИСЭ) необходима его предварительная калибровка – установление зависимости между потенциалом электрода и концентрацией или активностью определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах «E – pC_i» используют стандартные растворы определяемых соединений. Методика предварительной калибровки, условий работы электрода, способа хранения ИСЭ между измерениями указывается в **ИНСТРУКЦИИ** к ионоселективному электроду.

2. Этап - методика анализа.

2.1. Отобрать мерной колбой 50 см^3 рабочего раствора соли кадмия концентрацией 10^{-3} моль/дм^3 (V_{Cd2+}) и поместить в стакан емк. 50 см^3, добавить 5 см^3 БРОИС. Измерить потенциал ИСЭ, сравнить его с градуировочным графиком.
2.2. Добавить в химический стакан 5 см^3 буферного раствора (V_{pH}) градуированной пипеткой. V_{pH} должен составлять $0{,}1 \cdot V_{Cd2+}$, т.е объёмное соотношение пробы и буферного раствора 10:1.
2.3. Ополоснуть электроды дистиллированной водой, посушить фильтровальной бумагой и погрузить их в раствор. Раствор постоянно перемешивать. Измерить потенциал ИСЭ (E^0, мВ).
2.4. Добавить из бюретки порцию титранта, анализируемый раствор ЭДТА, объёмом 5 см^3 ($V_{ЭДТА}$), перемешать. Когда на иономере установиться постоянное показание потенциала, внести величину E (мВ) и объём добавленного титранта в таблицу 1.

Таблица.1

Номер опыта	Объём добавленного титранта, $V_{ЭДТА}$ см^3	Показание потенциала, ИСЭ, E_i мВ
1	5	
2	10	
-	-	-
20	100	

2.5. Повторить пункт **2.4.**столько раз, сколько это необходимо для получения достоверной кривой титрования (16-20 раз). В области конечной точки, на которую указывают большие изменения потенциала ИСЭ после каждой добавки титранта, добавляемая порция титранта не должна превышать 1% от ожидаемого эквивалентного объёма (предварительно рассчитанного теоретически). Добавление титранта порциями большей величины (5-10% от эквивалентного объёма) легко приводит к перетитровыванию.

Обработка экспериментальных данных

1. Этап - построение градуировочного графика. По результатам измерений строится экспериментальная зависимость в координатах «E – $-lgC$» (рис.1): по оси абсцисс откладывают значения отрицательного логарифма концентрации ионов в стандартных растворах, а по оси ординат – соответствующие рассчитанные значения потенциала (мВ). При обработке экспериментальных данных приходится часто встречаться с задачей с определением параметров функциональной зависимости от двух или нескольких переменных. Поэтому необходимо рассчитать коэффициенты уравнения прямой: $E = m \cdot pC$

+ b, по методу наименьших квадратов (МНК). Его суть состоит в следующем: требуется найти такие значения, входящих в искомую функциональную зависимость, при которых сумма квадратов отклонений значений функции от экспериментальных данных будет минимальной. Пусть искомая функция является линейной, т.е. $E = m \cdot pC + b$ (1), где m и b неизвестные, а pC и E заданы значениями (pC_1; E_1), (pC_2; E_2),…, (pC_n; E_n), полученные в результате эксперимента. При подстановке значений $pC = pC_i$ (i = 1,2,3,4,5,6) в уравнение (1), получаем (m$\cdot pC_i + b$), а в результате эксперимента имеем E_i.

Разность E_i - ($m \cdot pC_i + b$) называется невязкой и возникает в результате ошибок эксперимента, ошибок вычислений, неточной линейной зависимости и т.п. Требуется подобрать m и b так, чтобы сумма квадратов невязок, т.е.

$S = \sum_{i=1}^{n=6} (E_i - m \cdot pC_i - b)^2$ была минимальной. Необходимо составить и решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{n=6} pC_i^{\,2} \cdot m + \sum_{i=1}^{n=6} pC_i \cdot b = \sum_{i=1}^{n=6} pC_i \cdot E_i; \\ \sum_{i=1}^{n=6} pC_i \cdot m + n \cdot b = \sum_{i=1}^{n=6} E_i; \end{cases}$$

В данной задаче количество измерений равно шести (n=6). Найденные величины m, b и известные значения аргумента (pC:1,2,3,4,5) подставить в уравнение прямой $E = m \cdot pC + b$, и рассчитать значения потенциала ИСЭ (E), т.е. функции. Полученные новые данные с учетом метода наименьших квадратов внести в таблицу 2 и построить графическую зависимость.

Таблица.2

pC	1	2	3	4	5
E,мВ					

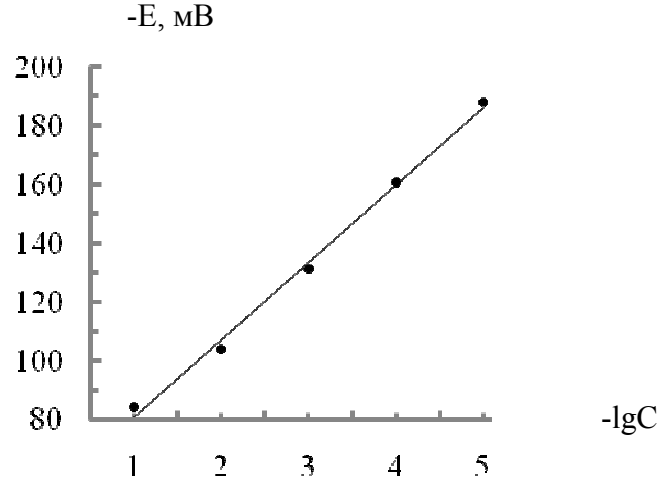


Рис.1 Градуировочный график по МНК

Используя полученный градуировочный график по МНК определить концентрацию исследуемого иона в анализируемой пробе по заданию преподавателя.

2. Этап - методика анализа.

2.1. Построить график зависимости, полученных значений E_i от объёма добавленного титранта $V_{ЭДТА}$ и определить графически эквивалентный объём $V_Э$ как объём,

соответствующий точке перегиба на кривой титрования (рис.2).

2.2.Рассчитать концентрацию хелатного агента (или ионов металла при обратной задаче) по выражению: $C_{ЭДТА} = \frac{C_{Cd2+} \cdot V_э}{V_{Cd2+}}$, при допущении, что хелатный агент и ионы металла образуют комплекс состава 1:1. Если же комплекс имеет формулу Me_xL_y, то концентрация хелатного агента рассчитывается по формуле: $C_{ЭДТА} = \frac{y \cdot C_{Cd2+} \cdot V_э}{x \cdot V_{Cd2+}}$.

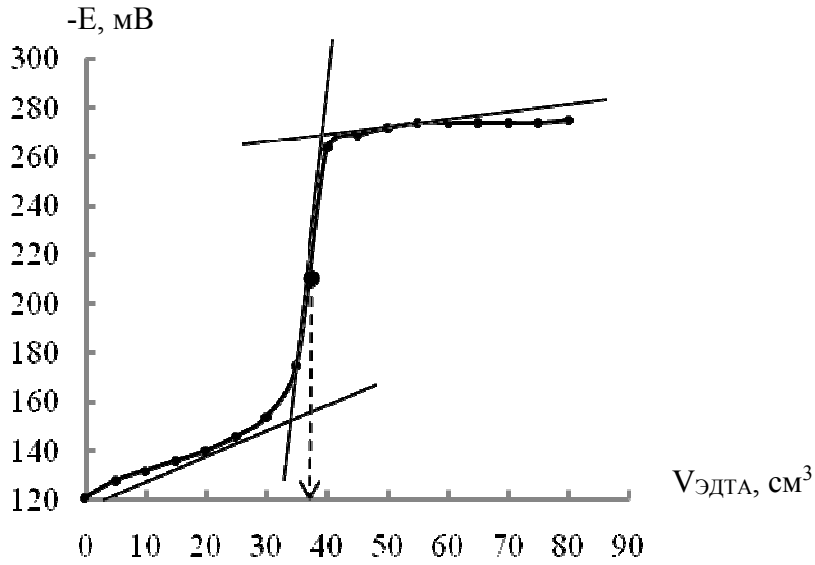


Рис.2 Кривая потенциометрического титрования ионов Cd^{2+} ЭДТА

Отчёт по работе

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 с точностью 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. На листе, где выполнен график, должны быть указаны наименование графика (под графиком), условия, сноски. Экспериментальные данные для построения градуировочного графика обрабатываются по методу наименьших квадратов.

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.

Обнаружение ошибок

Большое время установления потенциала ИСЭ может быть обусловлено медленным образованием хелатного комплекса, а не свойствами электрода. Это может привести к потере чёткости проявления конечной точки.

Если хелатный агент присутствует в значительном избытке, а концентрация иона металла приближается к пределу обнаружения данным ИСЭ, тогда нельзя получить симметричную кривую титрования.

Колебания температуры влияют на наклон калибровочного графика и стандартный потенциал ИСЭ. Температуры стандартного и анализируемого растворов не должны отличаться более чем на 1^0C.

Влияние сопутствующих ионов определяется селективностью и чувствительностью выбранного электрода (см. **ИНСТРУКЦИЮ** к ИСЭ).

4. 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 моляльной 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) $\kappa = \varphi \circledcirc R_x$;
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) $\Delta S_{гидр} = \sum S_{ионов\ в\ растворе} - \sum S_{ионов\ в\ газообр\ сост}$;
б) $\Delta S_{гидр} = \sum S_{ионов\ в\ газообр\ сост} - \sum S_{ионов\ в\ растворе}$;
в) $\Delta S_{гидр} = \sum S_{ионов\ в\ растворе}$.

15. ΔS гидратации имеет знак:
а) положительный;
б) отрицательный.

16. Удельная (в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) и эквивалентная (в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$) электропроводности раствора электролита взаимосвязаны:
а) $\lambda = к/C$;
б) $\lambda = 1000к/C$;
в) $\lambda = C/к$.

17. Укажите два закона, выведенные Кольраушем для электропроводности растворов электролитов:
а) $\lambda = 1000к/C$;
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 C_6H_5OH;
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

1. 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.
2. Какой из членов правой части уравнения Нернста $\varphi = \varphi^0 + RT/nF \cdot lna$ 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).
3. Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода первого рода в растворе малой и умеренной концентрации?
4. По какому закону изменяется равновесный потенциал электрода первого рода с увеличением расстояния от поверхности электрода в глубь раствора, когда толщина диффузной части двойного электрического слоя равна нулю?
5. Составьте электрод второго рода, если имеются Ag (металл), $AgNO_3$, K_2Cr0_4, $AgNO_2$, Pt (металл),HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, Ag_2CrO_4. Напишите уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого электрода.
6. В чем сущность электрометрического метода определения pH?
7. 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:

Pt, H_2 | HCl, р-р 0,01 m | AgCl (тв), Ag || Ag, AgCl (тв), HCl р-р 0,01 m | H_2, Pt
P_{H2} = 1 атм P_{H2} = 1 атм

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 $Ом^{-1} \cdot кг\text{-}экв^{-1} \cdot м^2$): 349,8; 7,635; 7,350, соответственно, отношения активностей равны 10.

5. Работу свинцового аккумулятора схематически можно представить так:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{разрядка}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

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

6. Рассчитайте ЭДС щелочного аккумулятора в котором проходят следующие процессы

$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$

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

Реакция	***t, ℃***	***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. $Zn + 2\ AgO = ZnO + Ag_2O$	25	1,83	0,000136
4. $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$	25	2,04	0,00136

8. ЭДС гальванического элемента, в котором при 298 К проводиться реакция $2Ag + Hg_2Cl_2 = 2AgCl + 2Hg$ равна -0,455 В, а изменение энтропии равно 75 Дж/(моль·К). Определите, чему равен тепловой эффект этой реакции, если она проводиться 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 $L_{AgCl} : L_{AgBr} : L_{AgJ}$ по значениям стандартных электродных потенциалов при 298 К.

11. Произведение растворимости сульфида ртути (диссоциация $Hg_2S \leftrightarrow Hg_2^{+2} + S^{-2}$) равно при 25°С $5\cdot10^{-45}$. Каков стандартный потенциал электрода $S^{-2}/ Hg_2S,S$?

12. Рассчитать изменение энтальпии и количество теплоты, выделяющееся в гальваническом элементе при обратимом протекании в водном растворе реакции

$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$,

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:

$E = 1{,}018 - 0{,}041\cdot10^{-8}(t - 20) - 9{,}5\cdot10^{-7}(t - 20)^2 + 10^{-8}(t - 20)^3$

и табличным значениям теплоемкости веществ, участвующих в реакции

$Cd + Hg_2SO_4$(т) + *$8/3H_2O = 2Hg$*(ж) + *$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$*(т)

Вычислить C_p^0 гидратированного сульфата кадмия для 298 К.

14. ЭДС элемента $Cd \mid CdCl_2$ (р-р), $AgCl$ (т) $\mid Ag \mid Cd$ при 298 К равна 0,675 В, а температурный коэффициент ЭДС этого элемента равен $-6{,}5\cdot10^{-4}$ 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:

$$5PbO_2 + I_2 + 8H^+ + 5SO_4^{2-} = 5PbSO_4 + 2IO_3^- + 4H_2O.$$

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:

$$Pt \mid Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+ \parallel Co^{3+}, Co^{2+} \mid Pt$$

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 *$CH_4 + 2CO = 3C$(графит)$ + 2H_2O$(ж),* если стандартные электродные потенциалы при 25°С реакции:

$CO + 6H^+ + 6e^- = CH_4 + H_2O$; $\varphi^0_1 = 0{,}497$ В

$CO + 2H^+ + 2e^- = C$(графит) $+ H_2O$; $\varphi^0_2 = 0{,}518$ В

19*. Определите, как изменится потенциал кадмиевого электрода при 25°С, 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: Cd^{+2} + $H_2NCSNH_2 \leftrightarrow [Cd\ (H_2NCSNH_2)]^{+2}$, причем константа нестойкости комплекса (величина, обратная константе устойчивости) равна $2{,}63 \cdot 10^{-2}$. При указанных в задаче концентрациях вместо активностей можно использовать молярность.

3. Лабораторная работа № 16 «Определение концентрации ионов цинка потенциометрическим титрованием хелатным агентом с использованием кадмийселективного электрода»

Цель работы: рассчитать концентрацию ионов цинка (или другого металла по заданию преподавателя) в анализируемой пробе, основываясь на графически найденные значения эквивалентных объёмов стандартного раствора соли кадмия и ЭДТА, пошедшего на потенциометрическое титрование с использованием ионоселективного индикаторного электрода (ИСЭ) на ионы металлов (***Cd^{2+}***, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.), образующие с данным хелатным агентом прочные комплексные соединения.

Принцип метода. Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений (*E*, мВ). Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала индикаторного ИСЭ. Титрант или титруемое вещество должно участвовать в электродном процессе. Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного ИСЭ в исследуемом растворе и электрода сравнения (хлорсеребряный или каломельный).

К основным *преимуществам метода относятся*:

- ✓ экспрессность и селективность;
- ✓ возможность анализа мутных и окрашенных растворов;
- ✓ автоматизация процесса;
- ✓ дифференцированное титрование компонентов смеси;
- ✓ нет влияния диффузионного потенциала, т.к. диффузионный потенциал возникает на границе между растворами двух разных электролитов вследствие неравномерного распределения катионов и анионов вдоль границы раздела из-за различия в скоростях диффузии ионов через поверхность раздела.

Виды потенциометрического титрования:

- ✓ Кислотно-основное титрование. В качестве индикатора используют стеклянный электрод. Позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот при различии констант диссоциации не менее трёх порядков.
- ✓ Комплексонометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) проводят с индикаторным ионоселективным электродом на ионы металла или универсального ртутного электрода.
- ✓ Титрование по методу осаждения. В качестве индикаторного электрода используют – металлические или мембранные ИСЭ.
- ✓ Окислительно-восстановительное титрование проводят с использованием платинового индикаторного электрода.

Аппаратура:

1. Анализатор жидкости «ЭКСПЕРТ-001-3» в режиме работы – вольтметр для измерения потенциала ИСЭ (мВ), предел основной абсолютной погрешности данной модификации измерительного преобразователя составляет ±1,5, диапазон измерения в данном режиме ― -3200…+3200 мВ.

2. Ионоселективный электрод (ИСЭ) на ионы металлов (***Cd^{2+}***, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.), образующие с данным хелатным агентом прочные комплексные соединения.

3. Электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный ЭВЛ-1М3.1 или электрод сравнения ЭСр-10101 (двухключевой лабораторный) предназначены для создания опорного потенциала при работе в паре с индикаторным электродом при потенциометрических

измерениях в водных растворах. Выбор электрода сравнения зависит от определяемых компонентов и ионоселективного электрода (в инструкции к ионоселективному электроду указываются необходимые электроды сравнения). Перед началом работы ионоселективный электрод и электрод сравнения, согласно инструкции, необходимо подготовить к работе.

4. Штатив для электродов.
5. Бюретки емк. 50 $см^3$.
6. Химические стаканы емк. 50 $см^3$ и 250 $см^3$.
7. Мерная колба емк. 50 $см^3$
8. Градуированные пипетки емк. 5 $см^3$.
9. Градуированная мерная пробирка емк. 10 $см^3$.
10. Пипетка для заполнения электрода сравнения.
11. Фильтровальная бумага.

Реактивы:

1. Раствор соли цинка с исходной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$.
2. Исходный титрующий раствор соли металла (***Cd^{2+}***, Cu^{2+},Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.) концентрацией 0,1 моль/$дм^3$.
3. Буферный раствор для регулирования общей ионной силы (БРОИС). В качестве БРОИС для ионоселективного электрода «Элит – 241» на ионы Cd^{2+}рекомендуется раствор нитрата натрия концентрацией 0,3 моль/$дм^3$.
4. Буферный раствор с оптимальным значением pH. Для Zn^{2+} ацетатно-аммонийный буферный раствор pH5,5.
5. Раствор ЭДТА с концентрацией 0,001 моль/$дм^3$.
6. .Дистиллированная вода

Приготовить растворы:

1. Анализируемый раствор соли цинка.
2. 50 $см^3$ рабочего раствора соли кадмия концентрацией 10^{-3} моль/$дм^3$.
3. 100 $см^3$ БРОИС.
4. 200 $см^3$ раствора ЭДТА с концентрацией 0,001 моль/$дм^3$.

Порядок выполнения работы

1. Этап - построение градуировочного графика.

При работе с ионоселективным электродом (ИСЭ) необходима его предварительная калибровка – установление зависимости между потенциалом электрода и концентрацией или активностью определяемых ионов. Для построения градуировочного графика в координатах «$E – pC_i$» используют стандартные растворы определяемых соединений. Методика предварительной калибровки, условий работы электрода, способа хранения ИСЭ между измерениями указывается в **ИНСТРУКЦИИ** к ионоселективному электроду.

2. Этап - методика анализа.

2.1. Отобрать мерной колбой 50 $см^3$ анализируемого раствора соли цинка (V_{Zn2+}) и поместить в стакан емк. 50 $см^3$.
2.2. Добавить в химический стакан 5 $см^3$ буферного раствора (V_{pH}) pH5,5 градуированной пипеткой. V_{pH} должен составлять 0,1· V_{Zn2+}, т.е объёмное соотношение пробы и буферного раствора 10:1.
2.3. Отобрать мерной колбой 50 $см^3$ рабочего раствора соли кадмия концентрацией 10^{-3} моль/$дм^3$, перенести в химический стакан емк. 50 $см^3$, добавить 5 $см^3$ БРОИС. Измерить потенциал ИСЭ (E^0, мВ), сравнить его с градуировочным графиком. Градуированной пипеткой отобрать 5 $см^3$ рабочего раствора соли кадмия с БРОИС и поместить в стакан с анализируемым раствором соли цинка. Величины объёма и концентрации ионов кадмия должны быть выбраны таким образом, чтобы грамм-ионное отношение определяемого вещества к ионам кадмия находилось в пределах от 100:1 до 10:1.

2.4. Ополоснуть электроды дистиллированной водой, посушить фильтровальной бумагой и погрузить их в анализируемый раствор. Раствор постоянно перемешивать.
2.5. Добавить из бюретки порцию титранта - раствор ЭДТА, объёмом 5 см^3 ($V_{ЭДТА}$) концентрацией 10^{-3} моль/дм^3, перемешать. Когда на иономере установиться постоянное показание потенциала, внести величину E (мВ) и объём добавленного титранта в таблицу 1.

Таблица.1

Номер опыта	Объём добавленного титранта, $V_{ЭДТА}$ см^3	Показание потенциала, ИСЭ, E_i мВ
1	0	
2	5	
3	10	
-	-	-
30	150	

2.6. Повторить пункт **2.5.**столько раз, сколько это необходимо для получения достоверной кривой титрования (30 раз). В области конечной точки, на которую указывают большие изменения потенциала ИСЭ после каждой добавки титранта, добавляемая порция титранта не должна превышать 1% от ожидаемого эквивалентного объёма (предварительно рассчитанного теоретически). Добавление титранта порциями большей величины (5-10% от эквивалентного объёма) легко приводит к перетитровыванию.

Обработка экспериментальных данных

1. Этап - построение градуировочного графика.

По результатам измерений строится экспериментальная зависимость в координатах «E – $-lgC$» (рис.1): по оси абсцисс откладывают значения отрицательного логарифма концентрации ионов в стандартных растворах, а по оси ординат – соответствующие рассчитанные значения потенциала (мВ). При обработке экспериментальных данных приходится часто встречаться с задачей с определением параметров функциональной зависимости от двух или нескольких переменных. Поэтому необходимо рассчитать коэффициенты уравнения прямой: $E = m \cdot pC + b$, по методу наименьших квадратов (МНК). Его суть состоит в следующем: требуется найти такие значения, входящих в искомую функциональную зависимость, при которых сумма квадратов отклонений значений функции от экспериментальных данных будет минимальной. Пусть искомая функция является линейной, т.е. $E = m \cdot pC + b$ (1), где m и b неизвестные, а pC и E заданы значениями (pC_1; E_1), (pC_2; E_2),…, (pC_n; E_n), полученные в результате эксперимента. При подстановке значений $pC = pC_i$ (i = 1,2,3,4,5,6) в уравнение (1), получаем (m$\cdot pC_i + b$), а в результате эксперимента имеем E_i.

Разность E_i - ($m \cdot pC_i + b$) называется невязкой и возникает в результате ошибок эксперимента, ошибок вычислений, неточной линейной зависимости и т.п. Требуется подобрать m и b так, чтобы сумма квадратов невязок, т.е.

$S = \sum_{i=1}^{n=6} (E_i - m \cdot pC_i - b)^2$ была минимальной.

Необходимо составить и решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{n=6} pC_i^{\,2} \cdot m + \sum_{i=1}^{n=6} pC_i \cdot b = \sum_{i=1}^{n=6} pC_i \cdot E_i.; \\ \sum_{i=1}^{n=6} pC_i \cdot m + n \cdot b = \sum_{i=1}^{n=6} E_i; \end{cases}$$

В данной задаче количество измерений равно шести (n=6). Найденные величины m, b (решением системы уравнений) и известные значения аргумента (pC:1,2,3,4,5) подставить в уравнение прямой $E = m \cdot pC + b$, и рассчитать значения потенциала ИСЭ (E), т.е. функции. Полученные новые данные с учетом метода наименьших квадратов внести в таблицу 2 и построить графическую зависимость.

Таблица.2

pC	1	2	3	4	5
E,мВ					

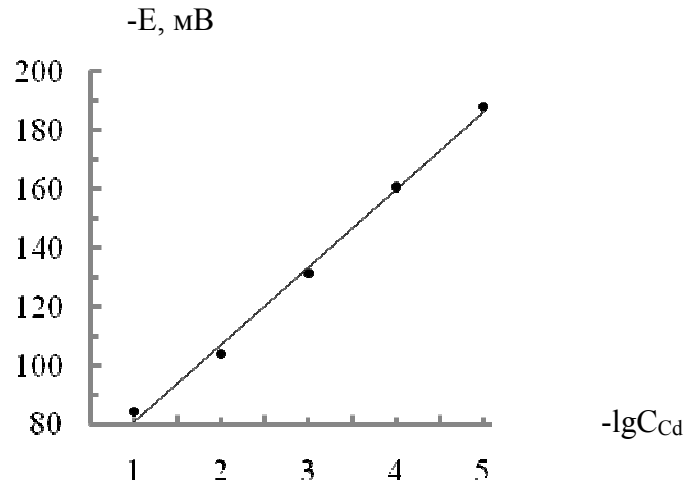


Рис.1 Калибровочный график по МНК для кадмийселективного электрода

2. Этап - методика анализа.

2.1. Построить график зависимости, полученных значений E_i от объёма добавленного титранта $V_{ЭДТА}$ и определить графически объём раствора соли кадмия (V_{Cd2+}) (рис.2. т.А).и эквивалентный объём $V_Э$ (рис.2. т.В) как объёмы, соответствующие первой и второй точкам перегиба на кривой титрования.

2.2.Рассчитать концентрацию или ионов цинка по выражению:

$C_{Zn2+} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot (V_Э - V_{Cd2+})}{V_{Zn2+}}$ г-ион/дм^3, при допущении, что хелатный агент и ионы металла образуют комплекс состава 1:1.

Примечание. Металлы, которые образуют близкие по прочности или более прочные комплексы, чем кадмий, можно определять, следуя практически идентичной методике анализа. Повторить этапы раздела «Порядок выполнения работы» 2.1 – 2.6. Построить график зависимости, полученных значений E_i от объёма добавленного титранта $V_{ЭДТА}$. На кривой титрования (рис.2. т.В) наблюдается только одна точка перегиба, соответствующая эквивалентному объёму $V_Э$. Концентрацию определяемого вещества рассчитать по выражению: $C_{вещества} = \frac{(C_{ЭДТА} \cdot V_Э - C_{Cd2+} \cdot V_{Cd2+})}{V_{пробы\ определяемого\ вещества}}$ г-ион/дм^3.

Возможен другой путь: провести ещё одно титрование с 50 см^3 дистиллированной воды в качестве пробы анализируемого раствора и определить объём (V_{Cd2+}), соответствующий точке перегиба. Определить концентрацию определяемого вещества по выражению $C_{вещества} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot (V_Э - V_{Cd2+})}{V_{пробы\ опр-ва}}$: г-ион/дм^3.

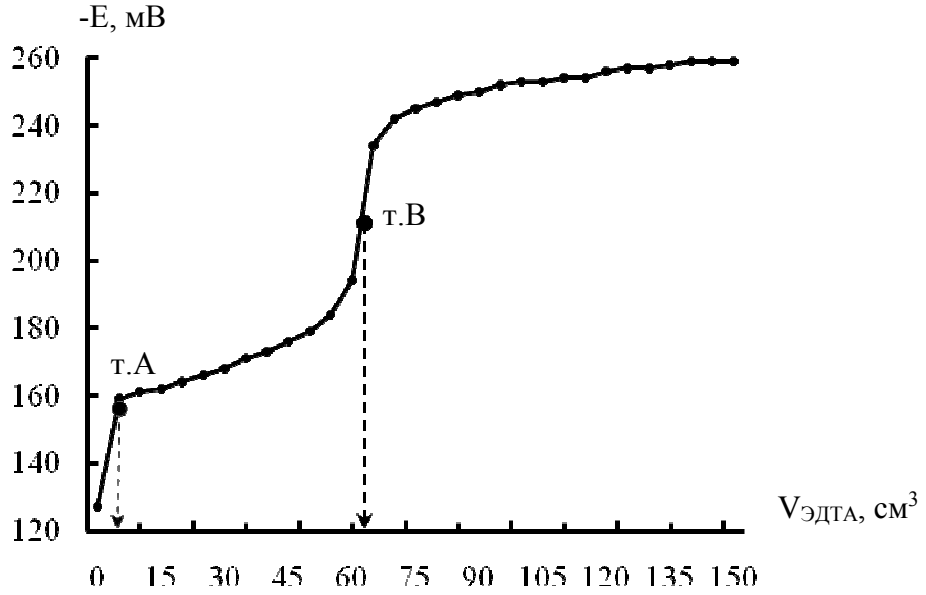


Рис.2 Кривая потенциометрического титрования

Отчёт по работе

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 с точностью 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. На листе, где выполнен график, должны быть указаны наименование графика (под графиком), условия, сноски. Экспериментальные данные для построения градуировочного графика обрабатываются по методу наименьших квадратов.

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.

Обнаружение ошибок

Большое время установления потенциала ИСЭ может быть обусловлено медленным образованием хелатного комплекса, а не свойствами электрода. Это может привести к потере чёткости проявления конечной точки. Если хелатный агент присутствует в значительном избытке, а концентрация иона металла приближается к пределу обнаружения данным ИСЭ, тогда нельзя получить симметричную кривую титрования. Колебания температуры влияют на наклон калибровочного графика и стандартный потенциал ИСЭ. Температуры стандартного и анализируемого растворов не должны отличаться более чем на 1^0C.

Влияние сопутствующих ионов определяется селективностью и чувствительностью выбранного электрода (см. **ИНСТРУКЦИЮ** к ИСЭ).

4. Контрольная работа №4 по теме «Электрохимия»

Вариант 1

Задание 1. Суммарно уравнение реакции окисления и восстановления в марганцево-цинковом элементе можно записать так:

$$2Zn + 4MnO_2 + 4NH_4^+ = Zn^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4MnOOH$$

Рассчитайте всеми возможными способами ЭДС такого элемента.

Задание 2. В сосуд, содержащий 250 $см^3$ воды, подкисленной азотной кислотой, опущен платиновый электрод (катод) и серебряный (анод). Определить время, необходимое для электролитического растворения анода при силе тока 1,4 А, чтобы получить раствор нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л.

Задание 3. При электролизе раствора нитрата серебра молярной концентрации 0,05 моль/л на катоде выделилось серебро массой 0,1853 г. Найти числа переноса для ионов Ag^+ и NO_3^-.

Задание 4.Эквивалентная электропроводность раствора монохлоруксусной кислоты с разведением 512 л/моль при 298 К равна 219,4 $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot г\text{-}экв^{-1}$. Определите степень диссоциации кислоты в этих условиях, если эквивалентная электропроводность монохлоруксуснокислого натрия при 298 К и бесконечном разведении равна 89,8 $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot г\text{-}экв^{-1}$. Предельные подвижности ионов натрия и водорода соответственно равны 50,1 и 349,8 $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot г\text{-}экв^{-1}$.

Задание 5. Температурный коэффициент э. д. с. обратимого гальванического элемента с одноэлектронным переходом равен —0,0004 В/град. Определите, выделяется или поглощается теплота при работе этого элемента и чему равна эта теплота при 300 К.

Задание 6. ЭДС элемента $Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl_{нас} \parallel CuSO_4\ (\alpha = 0{,}5) \mid Cu$ при 25°С равна 0,083В. Определите потенциал медного электрода и полученную величину, сравните с полученной по уравнению Нернста.

Вариант 2

Задание 1. Эквивалентная электропроводность цианоуксусной кислоты в воде при 298 К при разных концентрациях равна:

С моль/л	0,007335	0,001856	0,000466	0
λ, $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot г\text{-}экв^{-1}$	193,9	282,6	347,0	386,1

Рассчитайте среднее значение константы диссоциации.

Задание 2. Определите растворимость хлорида серебра в воде при 50°С, если при этой температуре ЭДС гальванического элемента

$$Ag \mid AgCl\ (насыщ.) \parallel AgNO_3\ (C = 0{,}05\ н) \mid Ag$$

равна 0,199 В, а коэффициент активности ионов серебра в растворе нитрата серебра при 50 °С равен 0,9.

Задание 3. Через раствор хлорида магния пропускали ток силой 3,2 А в течении 2 часов. Какие реакции протекали на электродах? Какие продукты и в каком количестве выделились при этом?

Задание 4. Удельная электропроводность 1%-ного (по массе) водного раствора пропионовой кислоты C_2H_5COOH при 298 К составляет $4{,}79\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Считая, что плотность раствора равна 10^{-3} $кг/см^3$, определите pH этого раствора. Данные о предельных подвижностях ионов возьмите из справочника.

Задание 5. Определите, пользуясь данными справочника, при 298 К стандартные изменения свободной энергии и энтропии реакции

$2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O = 2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+$

Задание 6. Рассчитайте при 298 К константу равновесия реакции

$MnO_2 + 4H^+ + 2Fe^{2+} = Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$

пользуясь данными справочника о стандартных электродных потенциалах.

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?

2. Лабораторная работа №17 «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 иодоводородной кислоты является примером гомогенного катализа. Она ускоряется в присутствии нескольких капель раствора молибдата аммония. Иодоводородная кислота образуется при взаимодействии иодида калия (натрия) с серной кислотой:

$$2KI + H_2SO_4 = 2HI + K_2SO_4 \qquad (1)$$

В кислой среде иодоводородная кислота окисляется пероксидом водорода по схеме:

$$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

Расход пероксида водород, определяют по количеству выделившегося иода, который титруют раствором тиосульфата калия (натрия) в присутствии крахмала:

$$I_2 + 2K_2S_2O_3 = 2KI + 2K_2S_4O_6 \qquad (3)$$

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 иод оттитровывают раствором тиосульфата калия с использованием в качестве индикатора крахмал. В процессе титрования иода тиосульфатом калия иодид 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 °С с ценой деления 0,1°С; 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 $(NH_4)_2MoO_4$.

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. Приготов-

ленные растворы термостатировать. Измерить температуру растворов с точностью ±1 °С. 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 А 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 иод оттитровывают раствором тиосульфата из бюретки до полного обесцвечивания 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 А см^3 0,05 М раствора тиосульфата эквивалентны взятые для работы 5 см^3 0,05 М раствора H_2O_2. Аналогично проводят 8 – 10 опытов при другой температуре, отличной от первой на 10 -15 °С.

Обработка экспериментальных данных

Константа скорости этой псевдомолекулярной реакции: окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{C^0}{C^0 - x} \qquad (1)$$

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 (А-2) см^3 0,05 М раствора H_2O_2 и, следовательно C^0 = (А-2). К моменту появления второго окрашивания прореагирует еще 2 см^3 0,05 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:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{A}{A - x - 2} \qquad (2)$$

где А – 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 $K_2S_2O_3$, см^3	Время появления окраски τ_i, мин	Константы скорости, κ 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.

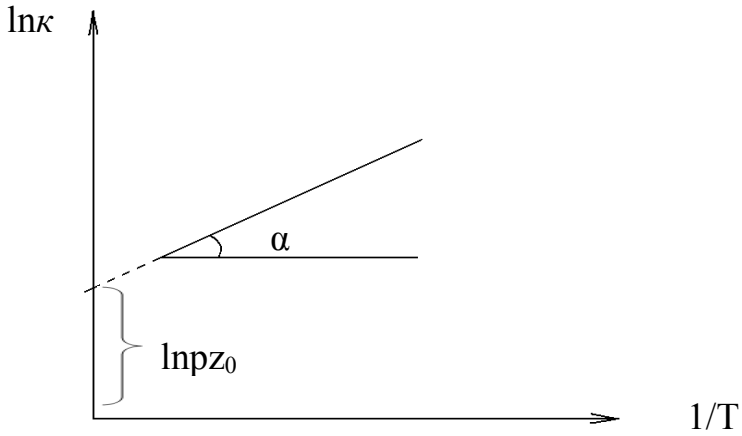


Рис. 1. Графический метод расчета энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса

$E = 8{,}313 \cdot m \cdot tg\alpha$, где m – отношение масштабов.

2. Рассчитать изменения энтропии активации реакции по формуле:

$$lg\, p\, z_0 = 10{,}36 + lg\, T + \frac{\Delta S^{\#}}{2{,}3R}$$

3. Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала по формуле: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при изучаемых температурах.

Отчет о работе (см. общие требования).

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 ^{0}C.

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 – троекратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см $^{-1}$) при температуре 1200 К. Значение постоянной $hc/k = 1{,}44$ см·К.

5. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 800 и 1700 см $^{-1}$. Нижний уровень невырожден, средний – троекратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см $^{-1}$) и заселенность нижнего уровня при температуре 1300 К. Значение постоянной $hc/k = 1{,}44$ см·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
$^3P_2$	0	5,
$^3P_1$	396,1	3
$^3P_0$	573,7	1
$^1D_2$	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^{0}C. 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 ^{0}C средняя скорость молекул некоторого газа равна 274 м/с. Чему равна средняя скорость этого газа при температуре 250 ^{0}C?

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 $1{,}0133\cdot10^5$ Па, если $Z_{пост} = 3{,}16\cdot10^7$, $Z_{кол}$=1,07, статистический вес основного электронного состояния $g_{о,эл} = 2$, а вращательная постоянная равна$1{,}75\cdot10^{-23}$ Дж.

18. Вращательная постоянная молекулы HBr равна $1{,}68\cdot10^{-22}$ 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 $Z_{вр}$ для F_2 при 300 К, если при 500 К $Z_{вр}$= 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 $l_{C\text{-}O} = 1{,}13\cdot10^{-10}$ 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 $1{,}38\cdot10^{-20}$ 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 298К 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 ($Z_{вр}$ — вращательная составляющая суммы состояний, B — 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 ($G—G_o$) с суммой состояний. Какие из термодинамических функций: ($U—U_0$), ($H—H_0$), S, ($F—F_0$), ($G—G_o$) — 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 XY_4 имеет 4 типа колебаний, характеристические температуры и степени, вырождения которых приведены ниже:

Колебание	v_1	v_2	v_3	v_4
θ, К	650	300	1150	400

Степень вырождения 1 2 3 3

Оцените, какое из этих колебаний, дает наибольший вклад в теплоемкость газа XY_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 $(U—U_0)_{кол}$ этого вещества в газообразном состоянии при 1180 К равна 3,075 кДж/моль.
5. Для некоторой двухатомной молекулы сумма состояний определяется уравнением: $lnZ = 20{,}94 - lnP + 3{,}51lnT$. Рассчитайте энтальпию $(H—H_a)$ 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 тоже 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 $(G—G_o)$ 1 моль данного двухатомного газа.
16. Вращательная постоянная молекулы HCl равна 10,6 $см^{-1}$, а та же величина для молекулы CO составляет 1,93 $см^{-1}$. 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 $(F—F_o)$ 1 моль двухатомного газа при 300 К, если собственное волновое число для молекул этого газа равно $2775 \cdot 10^2$ $м^{-1}$.

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: $l_{NO} = 1{,}15A^0$; $\theta/T_{(NO)} = 1{,}82\cdot10^{-4}$;
O_2: $l_{O2} = 1{,}207A^0$; $\theta/T_{(O2)} = 1{,}51\cdot10^{-4}$;
N_2: $l_{N2} = 1{,}093A^0$; $\theta/T_{(N2)} = 2{,}26\cdot10^{-4}$;
$\Delta H^0 = 90{,}37$ 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 ($U\text{-}U^0$) (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: $l_{N\text{-}O} = 1{,}15A^0$; $\omega_{NO} = 19{,}6$ 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 ($U\text{-}U^0$) (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:

$l_{H\text{-}S} = 1{,}35A^0$; $\angle HSH = 92^0 20'$, $\theta_1 = 3920$; $\theta_2 = 3940$, $\theta_3 = 1748$.

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 ($U\text{-}U^0$) (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:

$l_{N\text{-}O} = 1{,}197A^0$; $\angle ONO = 134^0 15'$, $\theta_1 = 1899$; $\theta_2 = 2327{,}9$, $\theta_3 = 1079$.

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) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_P$;
б) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_T$;
в) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_V$.

2. При нагревании теплоемкость растет быстрее, т. е. достигает классического предела равного величине R. при более низкой температуре для:
а) $C1_2$;
б) O_2;
в) F_2.

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

а) $C_v = 2RT\ (\delta lnZ/\delta T)_V + RT^2(\delta^2 lnZ/\delta T^2)_V$;
б) $C_v = 2RT\ (\delta lnZ/\delta T)_P + RT^2(\delta^2 lnZ/\delta T^2)_P$;
в) $C_v = 2RT\ (\delta lnZ/\delta T)_T + RT^2(\delta^2 lnZ/\delta T^2)_T$.

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 HC1 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) HC1;

6. Энтальпию идеального газа (H—H_0) с суммой состояний *Z* связывает формула:
а) $H - H^0 = RT\ [\ 1 + T\ (\delta lnZ/\delta T)_P]$;
б) $H - H^0 = RT\ [\ 1 + T\ (\delta lnZ/\delta T)_V]$;
в) $H - H^0 = RT\ [\ 1 + T\ (\delta lnZ/\delta T)_T]$.

7. Вращательную составляющую суммы состояний с параметрами состояния и молекулярными константами двухатомных молекул связывает формула:
а) $Zвр = \pi^2 IT/h^2\sigma$;
б) $U\text{-}U^0 = RT^2(\delta lnZ/\delta T)_P$;
в) $Zвр = 8\pi^2 IkT/h^2\sigma$.

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—Go) с суммой состояний связывает формула:
а) $G - G^0 = -\ RT(1 - lnZ)$;
б) $G - G^0 = RTlnZ$;
в) $G - G^0 = RT(1 - lnZ)$.

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:
а) $Z_{эл} = g_{1,эл},$;
б) $Z_{эл} = g_{0,эл},$;
в) $Z_{эл} = g_{2,эл}$.

19. Колебательная составляющая суммы состояний от частоты колебаний атомов в молекуле при данной температуре:
а) зависит;
б) не зависит;
в) чем больше частота колебаний, тем больше сумма состояний;
г) чем больше частота колебаний, тем меньше сумма состояний.

20. Убывающая последовательность количественного соотношения величин электронной, поступательной, вращательной и колебательной составляющих сумм состояний для двух-

атомной атомной молекулы при комнатной температуре, если основной электронный уровень не вырожден:
а) $Z_{колеб}$;
б) $Z_{вращ}$;
в) $Z_{пост}$;
г) $Z_{элект}$.

21. Энтропию газа с суммой состояний связывает формула:
а) $S = RlnZ + RT(\delta lnZ/\delta T)_V$;
б) $S = RT(\delta lnZ/\delta T)_V$;
в) $S = RlnZ + RT(\delta lnZ/\delta T)_P$.

4. Контрольная работа №5 по теме: «Элементы статистической термодинамики»

Вариант 1

Задание 1. Рассчитать константу равновесия реакции $CO + 1/2O_2 = CO_2$ при 1000К, если известно, что молекулы участвующие в реакции, линейны. Межъядерные расстояния и волновые числа соответственно равны: $l_{CO} = 1{,}128A^0$; $\omega_{CO} = 2170$ см$^{-1}$; $l_{O2} = 1{,}207A^0$; $\omega_{O2} = 1580$ см$^{-1}$; $l_{CO2} = 1{,}130A^0$; $\omega_{1CO2} = 1389$ см$^{-1}$; $\omega_{2CO2} = 2350$ см$^{-1}$; $\omega_{3CO2} = \omega_{4CO2} = 668$ см$^{-1}$; $\Delta H^0 = -66769$ кал/ моль.

Вариант 2

Задание 1.Для вещества HCN определить при температуре 298К и давлении 101,3 кПа: составляющие суммы по состояниям (поступательную, вращательную, колебательную); общую сумму по состояниям; составляющие внутренней энергии (поступательную, вращательную, колебательную); $(U-U^0)$; 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 взять из справочника. $l_{H-C} = 1{,}06A^0$; $\omega_{1H-C} = 2000$ см$^{-1}$; $l_{C-N} = 1{,}16A^0$; $\omega_2 = \omega_3 = 729$ см$^{-1}$; $\omega_4 = 3451$ см$^{-1}$. Молекула линейна.

Раздел VI. Химическая кинетика
Тема 6.1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры

1. Вопросы к устному опросу

1. Что понимают под термином химическая кинетика? Что она изучает?
2. В чем заключается кинетический критерий реакционной способности химической системы?
3. Что называют скоростью химической реакции (средней и мгновенной), отчего она зависит? Как изменяются скорость химической реакции и концентрации реагирующих веществ во времени? Приведите графические зависимости.
4. Задачи и методы исследования скоростей химических реакций.
5. Что такое молекулярность и порядок химической реакции? По какому признаку реакции разделяются на порядки? В чем отличие молекулярности от порядка?
6. Какими способами можно определить порядок реакции? Приведите уравнения и графики.
7. Что называют периодом полупревращения вещества?
8. Что понимают под механизмом химической реакции? Дайте характеристику простых и сложных реакций. Приведите примеры.
9. Приведите вывод кинетических уравнений и графические зависимости уравнений

реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков? Возможны ли реакции других порядков?

10. Какая из односторонних реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: реакция 1-го, 2-го или 3-го порядка?

11. 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 №18 «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 иодоводородной кислоты персульфатом аммония протекает медленно.

$$(NH_4)_2S_2O_8+2HI \rightarrow 2NH_4HSO_4 + I_2$$

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 иодоводородной 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:

$$I_2+ 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + 2Na_2S_4O_6$$

Окончание реакции устанавливают в присутствии раствора крахмала по исчезновению синей окраски, вызванной взаимодействием иода с крахмалом.

Аппаратура и реактивы: термостат на 25°С, десять плоскодонных колб на 300 см^3, семь конических колб на 250 см^3, пипетки на 20 см^3, часы с секундомером; KI, сухая соль; медный купорос, железный купорос, 1 М раствор H_2SO_4.

Приготовить растворы: 0,1 М $(NH_4)_2S_2O_8$; 0,12 М. KI; 0,025М H_2SO_4; $5\cdot10^{-4}$М медного купороса; $6{,}7\cdot10^{-4}$ М железного купороса; 0,01 М тиосульфата натрия; крахмала (свежеприготовленного).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. В термостат с температурой 25°С ставят шесть плоскодонных колб (на 300 см^3), в которые налито: в первую — 250 см^3 воды, во вторую — 250 см^3 раствора персульфата аммония, в третью — 250 см^3 раствора иодида калия, в четвертую — 250 см^3 раствора серной кислоты, в пятую — 250 см^3 раствора медного купороса и в шестую — 250 см^3 раствора железного купороса указанных выше концентраций. Одновременно ставят в снег или в толченый лед семь конических колб на 250 см^3, в которые наливают по 100 см^3 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 см^3 последовательно 100 см^3 воды, 50 см^3 раствора персульфата аммония, 50 см^3 раствора серной кислоты и 50 см^3 раствора иодида калия. Момент вливания раствора иодида калия считают началом опыта, по часам отмечают время τ_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 см^3 смеси, не вынимая колбы из термостата, вливают каждую пробу в коническую колбу с ох-

лажденной 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 см^3 вводят по 50 см^3 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 см^3 раствора медного купороса в смесь вводят 50 см^3 раствора железного купороса.

Опыт 4. Эксперимент выполняется, как и в первом опыте, но в смесь вместо воды вводится по 50 см^3 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 $Na_2S_2O_3$, 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 ($Na_2S_2O_3$) ─ τ» и сделать вывод о влияние катализаторов на скорость химической реакции.

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°С. Начальная концентрация оксида азота (I) 3,2 моль/дм^3. Определите скорость реакции при указанной температуре в начальный момент времени и когда произойдет разложение 78% оксида азота (I).

2. Найдено, что средняя скорость расходования озона в реакции

$2O_3$(г.) $\rightarrow 3O_2$(г.) за некоторый промежуток времени равна $9{,}0\cdot10^{-3}$ 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°С 1 дм^3 1М раствора пероксида водорода с 1 дм^3 0,5 М раствора муравьиного альдегида. Константа скорости реакции равна 0,7544 ч$^{-1}$.

4. Определите константу скорости реакции

$2Ag + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$

если известны следующие опытные данные:

время, мин	5	15	25	35
С (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% уксусно-метилового эфира, если начальные молярные концентрации раствора эфира 0,015, а гидроксида натрия 0,03 моль/дм^3? Константа скорости реакции равна 2,5 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$.
7. Установлено, что вещество разлагается по реакции первого порядка. Если известна константа скорости $k = 8{,}6\cdot10^{-3}$ 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.

2. Лабораторная работа №19 «Изучение скорости реакции йодирования ацетона»

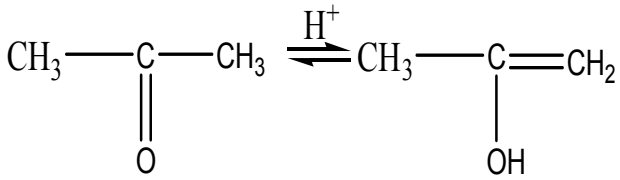
Цель работы: в данной работе следует ознакомиться с методом отбора проб при изучении кинетики реакции и определить среднюю константу скорости, энергию активации и температурный коэффициент скорости реакции.

Принцип метода. Реакция йодирования ацетона протекает по уравнению:

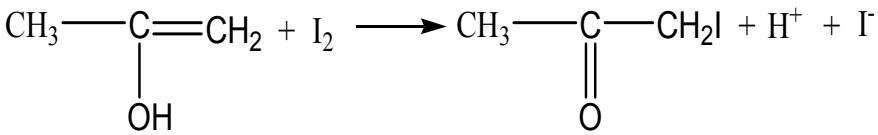
$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + H^+ + I^-$$

Процесс проходит автокаталитически, так как ускоряется одним из продуктов реакции (ионами водорода). В отсутствии ионов водорода (в нейтральном разбавленном водном растворе) он протекает очень медленно. Йодирование ацетона протекает в две стадии:

1) обратимая реакция энолизации ацетона



2) взаимодействие йода с энольной формой



Первая реакция протекает медленно, вторая — быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса определяется скоростью энолизации ацетона, она пропорциональна концентрации водородных ионов, но не зависит от концентрации йода, т. е. в соответствии с уравнениями (1) и (2):

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c^0 - c_x) \cdot (c^0_{H+} + c_x) \text{ и} \quad (1)$$

$$k = \frac{1}{\tau(c^0 + c^0_{H+})} ln \frac{c^0(c^0_{H+} + c_x)}{c^0_{H+}(c^0 - c_x)} \quad (2)$$

где C^0—начальная концентрация ацетона; $C^O{}_{н+}$—начальная концентрация ионов водорода; C_x— концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время τ (убыль концентрации); τ — время от начала реакции до данного измерения.

Аппаратура и реактивы: термостат на 25°С, конические колбы емк. 250 см^3 – 3 шт. (с пробкой 1 шт.); лед или холодильник; мерная колба емк. 100 см^3 или цилиндр емк. 100 см^3 - 1 шт.; пипетки емк. 10 и 20 см^3; часы с секундомером; термометр для измерения температуры от 0 до 70 °С с ценой деления 0,1°С; пипетка для внесения крахмала; навеска ацетона массой 1,5 г (или раствор)

Приготовить растворы: 200 см^3 0,1 н. раствора иода в 4% раствореKI; 200 см^3 1н. раствора HCl; 200 см^3 0,1 н. водного раствора ацетона; 200 см^3 0,1 н. раствор $NaHCO_3$; 250 см^3 раствора $Na_2S_2O_3$; 1% раствор крахмала,

Порядок выполнения работы

Ход реакции контролируется по анализу проб, периодически отбираемых в реакционной смеси. Установить термостат на заданную температуру. В мерную колбу емк. 250 см^3 налить 25 см^3 0,1 н. раствора иода в 4%-ном растворе KI, добавить 25 см^3 1 н. HC1 (содержание кислоты может быть увеличено или уменьшено по указанию преподавателя) и долить водой до объема ниже метки примерно на 30—85 см^3. Колбу с рабочим раствором и другую колбу с дистиллированной водой погрузить в термостат. Спустя 15—20 мин в колбу с реакционной смесью добавить примерно 1,5 г ацетона (навеску ацетона отвесить на аналитических весах в закрытом сосуде) или влить 25 см^3 1 н. водного раствора ацетона. Момент вливания ацетона отметить по часам. После вливания ацетона объем раствора в колбе быстро довести до метки дистиллированной водой, выдержанной в термостате, тщательно взболтать и тотчас отобрать сухой пипеткой 25 см^3 пробы, отмечая этот момент по часам.

За начало реакции (τ=0) принять время вливания ацетона в реакционную смесь. Колбу с реакционной смесью закрыть пробкой во избежание улетучивания ацетона. Отобранную пробу влить в колбу для титрования, содержащую 25 см^3 0,1 н. раствора $NaHCO_3$. Содержание иода определять титрованием 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. За ходом реакции наблюдать по результатам отбора и анализа проб через определенные промежутки времени. Во время отбора проб колбу из термостата не вынимать. В течение опыта рекомендуется взять не менее семи-восьми проб.

Вторую пробу отобрать через 10 мин после первой и по результатам титрований определить время, через которое следует брать следующие пробы. Расход гипосульфита на каждую последующую пробу должен изменяться на 1—3 см^3.

По ходу реакции время между последовательными титрованиями постепенно следует увеличивать (например, первые три титрования проводят через 10 мин, затем два титрования — через 15 мин, еще два титрования — через 20 мин, и, наконец, одно титрование — через 25 мин). Чем выше температура, при которой производятся исследования, и чем больше содержание кислоты в реакционной смеси, тем чаще следует отбирать пробы.

Обработка экспериментальных данных

1. По результатам опытов рассчитывают константы скорости реакции для температур T_1 и T_2. Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы:

Таблица

№ измерения	Время отбора проб	Время от начала реакции, τ_0, мин	Кол-во 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, см^3	C^0 $(CH_3)_2CO$, г-экв/дм^3	C^0 (H^+), г-экв/дм^3	C_x, г-экв/дм^3	k
Температура T_1							
Температура T_2							

2. Концентрация ацетона C_x определяется по уравнению:

$$C_x = \frac{n_0 - n_\tau}{25} \cdot \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot K}{2}$$

где n_τ — количество 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование данной пробы, см^3; n_0 — количество 0,01 н. $Na_2S_2O_3$, которое должно было бы пойти на титрование в момент начала реакции, см^3; N ($Na_2S_2O_3$) — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; K — поправка на нормальность.

3. Значение n_0 практически определить не удается, так как от момента вливания ацетона до момента взятия первой пробы протекает значительное время. Поэтому n_0 определяют по графику. Для этого на миллиметровой бумаге построить график в координатах «n— τ» и экстраполяцией полученной прямой до τ=0 найти n_0.

4. Используя расчетное уравнение и значения C^0, $C^O{}_{н+}$, C_x и τ, вычислить константу скорости k, определить величину $k_{ср}$, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал.

5. После этого определить вычислить температурный коэффициент и энергию активации.

В отчете о работе (см. общие требования) дать ответ на следующие вопросы:

1. Почему скорость реакции йодирования ацетона не зависит от концентрации йода?
2. Для чего при титровании применяется раствор бикарбоната натрия?
3. Почему реакцию йодирования ацетона можно назвать автокаталитической?
4. Почему навеску ацетона необходимо брать на аналитических весах?
5. Каким еще методом можно было бы контролировать скорость реакции йодирования ацетона?

4. Комплект задач к теме 6.2.

1.*. При изучении кинетики инверсии тростникового сахара

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{[H^+]} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

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 $K = 4{,}12 \cdot 10^{-3}$ 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 $\Delta P = P\tau - P0$. С течением времени давление в системе при постоянных объеме и температуре повышалось следующим образом

Время, τ, с.	100	200	400	600	800
ΔР, Па·10^{-2}	14,66	29,33	59,70	89,60	117,21

Начальное давление в системе равнялось $266{,}6 \cdot 10^2$ Па. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости (вместо концентраций можно брать давление).

4*. При 583 К AsH_3 (газ) разлагается с образованием As(т) 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_τ, Па·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 моль/дм^3), при 435 К через 1 час было обнаружено 0,05 моль/дм^3 CO_2. При какой температуре количество CO_2 будет в двое больше, если энергия активации равна 123,42 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 А+ В = С. 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 $[A]_o = 1{,}35$ моль/л, то каково значение константы скорости этой реакции?

8. Определите температурный коэффициент реакции дециклизации циклопропана, если известно, что при повышение температуры от 750 до 800 К скорость реакции увеличивается в 14,5 раз.

9. Константа скорости реакции дегидрирования метиламина равна $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ 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°С = 0,035, а при 518°С – 0,343 (концентрация выражена в моль/л, а время – в сек). Определить энергию активации данной реакции и константу скорости ее при 486°С.

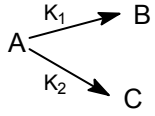
11. В обратимой реакции А↔Б константы скорости прямой K_1 и обратной K_{-1} реакции равны 300 с$^{-1}$ и 100 с$^{-1}$. В исходном состоянии система содержит только вещество А. За какое время его концентрация уменьшится в 2 раза?

12. Константа равновесия обратимой реакции $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$ равна 10, а константа скорости прямой реакции равна 0,2 с$^{-1}$. Определите время, за которое концентрации обоих веществ достигнет равенства, если вначале в системе содержалось только вещество А.

13. Обратимая реакция первого порядка $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$ характеризуется следующими данными: исходная концентрация вещества A равна 0,05 кмоль/м^3, исходная концентрация вещества B равна 0, концентрация вещества A при достижении равновесия равна 0,01 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: $E' = \frac{K_1E_1 + K_2E_2}{K_1 + K_2}$

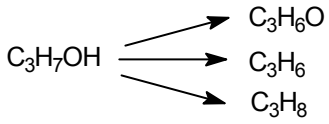
15*. Параллельные реакции



характеризуется следующими данными: выход

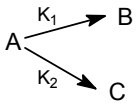
вещества В равен 63%, а время половинного превращения вещества А по приведенной схеме составляет 19 м. Найдите значения констант скоростей $К_1$ и $К_2$.

16*. Реакция разложения изопропилового спирта в присутствии катализатора триоксида ванадия идет по следующей схеме:



По какому уравнению можно рассчитать сумму констант скоростей этих реакций $К_1 + К_2 + К_3$, если каждая из реакций кинетически – первого порядка? Чему равна концентрация C_3H_7OH, если через 4,3 с при температуре опыта 588 К концентрации веществ в реакционной смеси следующие (ммоль/дм^3): $C(C_3H_7OH) = 27,4$; $C(C_3H_6O) = 7,5$; $C(C_3H_8) = 1,7$; $C(C_3H_6) = 8,1$?

17. Реакция протекает по схеме



Определите константы скоростей $К_1$ и $К_2$, 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)→ ^{210}Po (138 суток)→ ^{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 *B* отношение концентрации C_A/C_B становится равным 4 : 5, а время превращения вещества *A* 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 *A*, равной 0,2 кмоль/м^3, а при концентрации вещества 0,4 кмоль/м^3 скорость превращения А составляет 0,24 кмоль/м^3·с. Найдите значения констант скоростей K_1 и K_2.

Тема 6.3. Теоретические представления химической кинетики

1. Вопросы к устному опросу

1. 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.

2. 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?

3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Термодинамический подход для описания константы скорости по уравнению ТАК.
8. Энтропия активации химической реакции: определение, физический смысл, вероятностный характер.

2. Лабораторная работа №20 «Изучение кинетики реакции комплексообразования»

Целью работы является изучение кинетики реакции комплексообразования органического реагента с ионами металла (по заданию преподавателя) при различных температурах. Для достижения поставленной цели необходимо:
а) приготовить 0,001 М растворы органического реагента и соли металла;
б) на выбранной аналитической длине волны фотометра изучить изменение оптической плотности растворов во времени для температуры 295 и 278 К;
в) построить изотермы реакций в координатах «оптическая плотность – время»;
г) определить графическим путем порядок реакции;
д) для выбранного порядка рассчитать для двух значений температур константы скоростей реакций;
е) рассчитать графическим путем энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса;
ж) рассчитать изменение энтропии и величину изменения изобарно-изотермического потенциала реакции комплексообразования.

Принцип метода. При протекании реакций взаимодействия многих, металлохромных индикаторов (органических реагентов) с металлами внешнем проявлением образования комплексного соединения является изменение оптической плотности раствора. Часто скорости реакций удается проследить с использованием спектрофотомерии или флуориметрии.

Аппаратура и реактивы. Органические реагенты: ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый, сульфофенилазохромотроповая кислота (СПАНДС), алюминон, хромаэурол – С, галлион – ИРЕА, магнезон – П и др.; алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия, сухие соли; буферные растворы с pH 5, 6, 7 ацетатноаммонийные с ионной силой 0,1; секундомер, термометры для интервала температур 0-50°С; пробирки емк. 20 $см^3$ – 10 шт.; колбы конические емк. 250 $см^3$; колбы мерные емк. 100 $см^3$; бюретка емк. 50 $см^3$; кристаллизаторы емк. 1000 или 2000 $см^3$; фотометр или спектрофотометр любой системы с кюветами длиной 1 или 2 $см^3$; холодильник бытовой; лед.

Порядок выполнения работы

Приготовить 100 $см^3$ водного раствора органического реагента (по заданию преподавателя) и 100 $см^3$ соли алюминия с концентрациями 10^{-3} М. Довести температуру всех растворов до какого-то определенного значения, например до 22, 24 или 25°С. Смешать 1,0 $см^3$ раствора органического реагента и 9,0 $см^3$ буферного раствора с оптимальным значением pH комплексообразования (например, pH 6,0), тщательно перемешать и измерить оптическую плотность получившегося раствора при длине волны изучения реакции ком-

плексообразования (например, реакция ксиленолового оранжевого с алюминием изучается при 560 нм). Внести в 1,0 см^3 органического реагента 2 см^3 раствора соли алюминия и довести объем раствора до 10 см^3 буферным раствором с оптимальным значением pH комплексообразования. Через 15 мин измерить оптическую плотность раствора при длине волны изучения комплекса с алюминием обозначаются A_0 и $A_{пр}$ (нулевое и предельное значения).

В кювету фотометра внести 1,0 см^3 раствора органического реагента, а в пробирку емк. 20 см^3 – 2 см^3 раствора соли алюминия и 7,0 см^3 буферного раствора с оптимальным значением pH комплексообразования. Установить показания фотометра по воде на ноль, далее установить кювету с раствором реагента, быстро прилить из пробирки раствор соли металла в буферном растворе и одновременно включить секундомер. Через каждые 5 секунд записывать значения оптических плотностей раствора и измерения продолжать до тех пор, пока оптическая плотность изучаемого раствора не станет равной или близкой значению $A_{пр}$.

Вторая серия опытов аналогична первой, только все реагенты и кюветы необходимо охладить в холодильнике до температуры 4 – 5°С и проделать опыты, как описаны выше.

Обработка экспериментальных данных

1. По полученным экспериментальны данным построить изотермы в координатах «оптическая плотность – время», далее графически определить порядок реакции по изотерме для комнатной температуры.
2. Порядок реакции определяется следующим образом: строят графики в координатах «логарифм оптической плотности – время», для выяснения возможности протекания реакции первого порядка. «Обратная величина оптической плотности – время» (для второго порядка) и «обратная величина квадрата оптической плотности – время» (для третьего порядка).
3. По найденному порядку с использованием, соответствующего кинетического уравнения рассчитывают константы скоростей реакций. Для расчета константы скорости реакции первого порядка используют уравнение:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{a}{a-x}$$

Для расчета константы скорости реакции второго порядка используют уравнение, в котором концентрации взаимодействующих компонентов равны:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a \cdot (a-x)}$$

где a – концентрация исследуемого металла-комплексообразователя в начальный момент времени (τ_0);

x – концентрация прореагировавшего металла-комплексообразователя или концентрация образовавшегося комплексного соединения к моменту времени τ от начала реакции.

Во всех случаях вместо значений концентраций используют величины оптических плотностей:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} ln \frac{A_{пр}}{A_{пр}-A} \qquad\qquad \kappa = \frac{1}{\tau} \frac{A}{A_{пр}(A_{пр}-A)}$$

где $A_{пр}$ – предельное значение оптической плотности, соответствующее a; A – значения оптических плотностей на восходящей ветви изотерм, которые соответствуют значениям x; τ – время от начала реакции.

Для каждого значения температур T_1 и T_2 процесса рассчитать несколько величин константы скорости реакции, найти среднее значение, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал. Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы.

Таблица

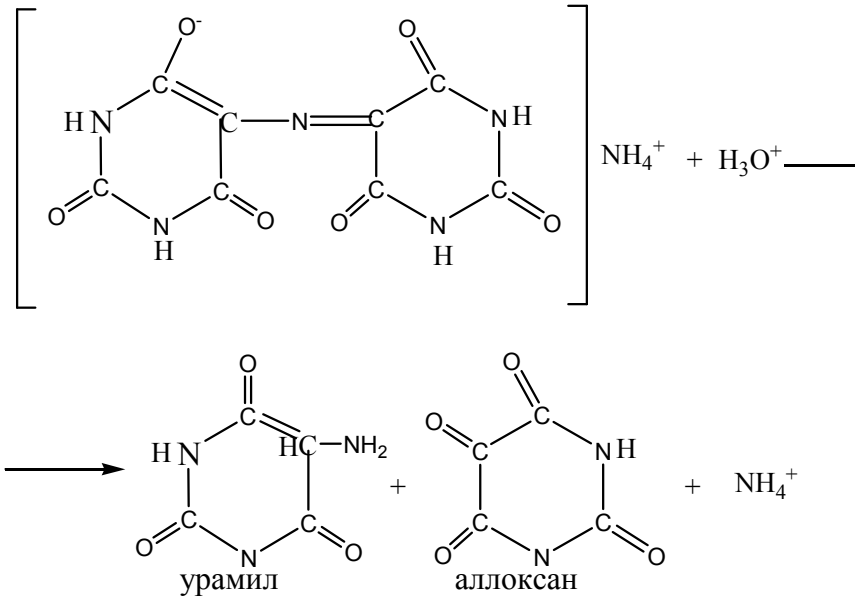
№ опыта	Значения оптических плотностей на восходящей ветви изотерм, А	Время от начала реакции комплексообразования, τ_i мин	Константы скорости, κ мин$^{-1}$
температура T_1, К			
температура T_2, К			

4. Рассчитывают энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса графическим методом, используя средние значения констант скорости при двух температурах T_1 и T_2.
5. Рассчитать изменения энтропии активации реакции.
6. Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала при изучаемых температурах. Отчет о работе (см. общие требования).

3. Лабораторная работа №21 «Изучение скорости реакции разложения мурексида в кислой среде»

Цель работы: определение константы скорости разложения мурексида в кислой среде при двух температурах. Расчет энергии и энтропии активации, величины изменения изобарно-изотермического потенциала реакции.

Принцип метода. В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан по уравнению:



Если концентрация ионов водорода CH^+ в кинетическом опыте значительно больше концентрации мурексида, то скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{C^0}{C}$$

где C^0, C — концентрация мурексида в начале реакции и через время τ от начала реакции.

Реакция разложения мурексида в кислой среде сопровождается постепенным ослаблением фиолетовой окраски раствора. Поэтому для изучения кинетики реакции используется спектрофотометрический метод. Интенсивность окраски, то есть оптическая плотность реакционной смеси в данный момент времени прямо пропорциональна концен-

трации мурексида. Следовательно, константа скорости исследуемого процесса может быть рассчитана по уравнению:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} ln \frac{A^0}{A}$$

где A^o и A — оптические плотности реакционной смеси при $\tau = 0$ и в момент времени τ.

Аппаратура и реактивы: фотоэлектроколориметр, кюветы длиной 1 или 2 см^3, термостат, термометр от 0°С до 50°С с ценой деления 0,1°, секундомер, две мерных пипетки емк. 5 см^3, химический стакан емк. 25 см^3; 100 см^3 раствора мурексида концентрацией $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, 100 см^3 раствора НС1 концентрацией 0,1 моль/дм^3.

Порядок выполнения работы

Методику измерения оптической плотности см. в инструкции к прибору. Растворы мурексида и кислоты заданной концентрации помещают в термостат и выдерживают при температуре опыта в течение 10 мин. Раствор мурексида разбавляют в два раза дистиллированной водой, наливают в кювету и измеряют оптическую плотность относительно дистиллированной воды — A^o. В стакан пипеткой отмеряют 10 см^3 термостатированного раствора мурексида и столько же кислоты. Реакционную смесь перемешивают и включают секундомер. Замеры оптической плотности A_x производят относительно дистиллированной воды через определенные промежутки времени (0,5-1 мин).

Аналогичный эксперимент проводят при другой температуре, отличной от первой на 10-15 град.

Обработка экспериментальных данных

1. Для каждого значения температур T_1 и T_2 процесса рассчитать несколько величин константы скорости реакции, найти среднее значение, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал. Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы:

Таблица

№ опыта	Оптическая плотность, A_τ	Константы скорости, κ мин$^{-1}$
температура T_1, К		
температура T_2, К		

1. Рассчитывают энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса графическим методом, используя средние значения констант скорости при двух температурах T_1 и T_2.
2. Рассчитать изменения энтропии активации реакции.
3. Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала при изучаемых температурах. Отчет о работе (см. общие требования).

4. 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, °С	K_1	t_2, °С	K_2	t_3, °С
1. $H_2 + I_2 = 2HI$	410	0,066	433	0,375	420
2. $2HCOH + NaOH = HCOONa + CH_3OH$	50	0,005	85	0,294	65
3. $COCl_2 = CO + Cl_2$	382	0,005	472	0,68	425

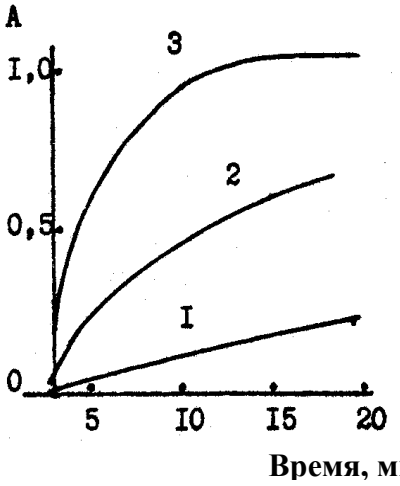
4. $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$	20	4,32	30	8,38	25

2. Определите графическим способом энергию активации реакции по данным представленным в таблице.

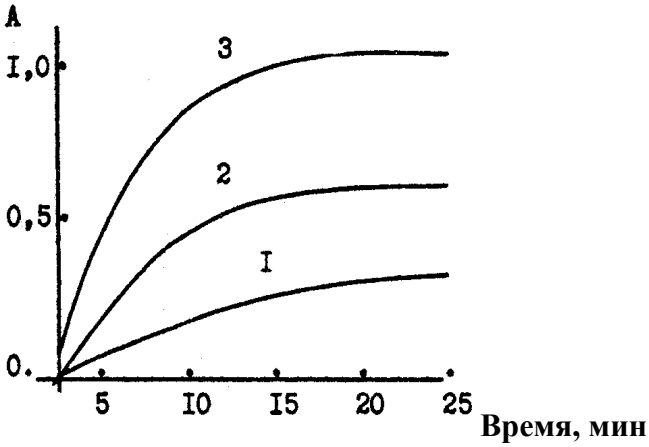
Реакция	Параметры			
1. $Cu + (NH_4)_2S_2O_8 = CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4$	t,°C	20	40	60
	$K \cdot 10^3$	9,6	18,6	82,9
2. $2NOCl = 2NO + Cl_2$	t,°C	150	200	250
	$K \cdot 10^3$	3,65	76,3	104,5
3. $N_2O_5 = N_2O_4 + ½O_2$	t,°C	0	45	65
	$K \cdot 10^5$	0,077	49,8	487
4. $2NO + O_2 = 2NO_2$	t,°C	0	50	80
	$K \cdot 10^3$	3,63	2,55	1,20

3. Для реакции $O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$ $K_{1000K} = 6 \cdot 10^9$ л^2/(моль^2·с) и $K_{300K} = 3 \cdot 10^{10}$ л^2/(моль^2·с). Рассчитать параметры уравнения Аррениуса.

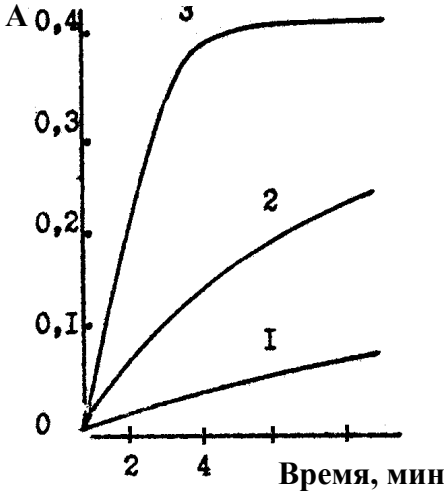
4–7*. Приведены изотермы реакции (необходимые данные представлены на рисунках). Определить порядок реакции, константы скорости, энергии и энтропию активации.



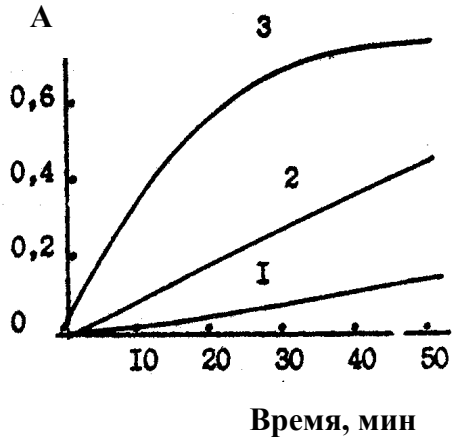
19. Рис. 1. I – 278, 2 – 295, 3 – 330 К. Исходные концентрации реагирую-щих компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Протекает реакция A+B=C+Д



20. Рис. 2. I – 278, 2 – 295, 3 – 330 К. Исходные концентрации реагирую-щих компонентов равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Протекает реакция A+B=C+Д



21. Рис. 3. I – 280, 2 – 290, 3 – 300 К. Концентрации A и B равны $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



22. Рис.4. I – 278, 2 – 288, 3 – 295 К. Концентрации A и B равны $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

8. Реакция термического разложения газообразной окиси этилена при 378,5°С протекает по первому порядку. Период полураспада при этой температуре равен 364 мин. Энергия активации равна 217 кДж/моль. Определить константу скорости реакции при 450°С.
9. Изобразите энергетические профили для одностадийных реакций, характеризующихся следующими значениями E_a и ΔE:
а) E_a = 100 кДж/моль, ΔE = – 50 кДж/моль;
б) E_a = 50 кДж/моль, ΔE = – 120 кДж/моль;
в) E_a = 120 кДж/моль, ΔE = 50 кДж/моль.
10. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспонециальные множители, но их энергии активации различаются: E_2—E_1 = 83,196 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.

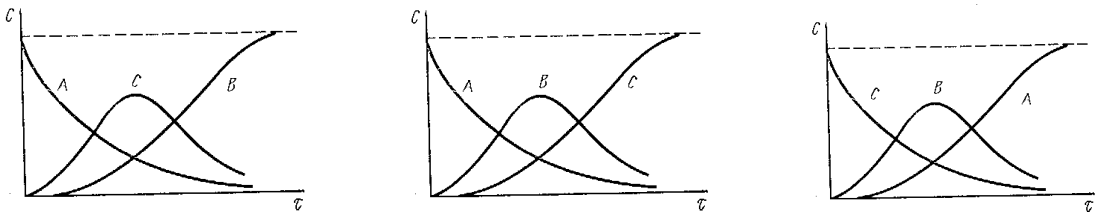
5. Константы скоростей двух реакций второго порядка, если исходные концентрации обоих реагирующих веществ одинаковы имеют соотношение. Значения исходных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций: 1-я реакция—1,5 моль/л; 200 мин; 2-я реакция —2,0 моль/л; 300 мин:
а) $k_2 = 2k_1$;
б) $k_1 = 4k_2$;
в) $k_2 = 4k_1$;
г) $k_1 = 2k_2$.

6. Максимальное количество промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка А→В→С 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 Е в уравнении Аррениуса;
б) параметр Е в уравнении Вант-Гоффа;
в) параметр Е в уравнении теории абсолютных скоростей;
г) параметр Е в уравнении Эйринга.

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



а) б) в)

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.

11. Молекулярностью химической реакции называется:
а) общее число молекул;
б) сумма стехиометрических коэффициентов в кинетическом уравнении;
в) число молекул, участвующее в элементарном акте химического превращения;

г) сумма коэффициентов в уравнении реакции.

12. От исходной концентрации реагирующего вещества период полупревращения для реакции 1-го порядка:
а) не зависит;
б) зависит.

13. При одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости заканчивается быстрее односторонняя реакция:
а) 1-го порядка;
б) 2-го порядка;
в) 3-го порядка;
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.

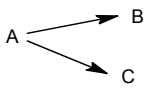
20. Сущность метода стационарных концентраций в:
а) принятии концентраций активных промежуточных частиц постоянной;
б) принятии концентраций активных промежуточных частиц равными нулю;
в) принятии концентраций активных промежуточных частиц равными между собой.

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) $\tau_{1/2} = 1/kC_0$.

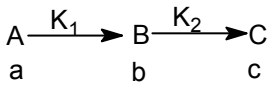
23. Скорость реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени, если:
а) постоянна температура;
б) стандартные условия;
в) объем системы постоянен;
г) давление в системе постоянно.

24. Зависимость концентрации вещества А от времени при протекании параллельных реакций



может быть выражено уравнением $C_A = C^*_A e^{-0,08\tau}$. Накопление вещества В определяется уравнением $C_B = C^*_A(1 - e^{-0,06\tau})$. Накопление вещества С определяется уравнением:
а) $C_C = C^*_A(e^{-0,08\tau} - e^{-0,06\tau})$;
б) $C_C = C^*_A(1 - e^{-0,02\tau})$;
в) $C_C = C^*_A(1 - e^{-0,04\tau})$.

25. В последовательных реакциях



при достижении максимума концентрации вещества В, концентрации веществ А, В и С становятся равными a, b и c. 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/с^2;
б) молекула·см./с;
в) моль;
г) безразмерная величина.

29. Соответсвие 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. Биолюминесценция и хемолюминесценция. Покажите в общем виде стадии механизма хемолюминесценции.

2. Лабораторная работа №22 «Изучение кинетики разложения комплексного иона триоксалата марганца фотометрическим методом»

Цель работы: определить среднее значение константы скорости реакции аналитическим и графическим способами.

Принцип метода

Фотометрический метод изучения кинетики химических реакций удобен тем, что вещество анализируется непосредственно в растворе без отбора и анализа проб. Данный метод исследования применим в тех случаях, когда окраска исходного вещества отличается от окраски смеси продуктов реакции.

Определения основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартным и исследуемым окрашенным растворами. В основе метода лежит закон Бугера - Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

где A – оптическая плотность раствора; ε – молярный коэффициент поглощения;
c – концентрация раствора, моль/л;
l – толщина поглощающего слоя, см.

Исследуется реакция разложения комплексного иона триоксалата марганца, протекающая по уравнению:

$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} = Mn^{2+} + 2{,}5 \cdot C_2O_4^{2-} + CO_2.$$

Реакция сопровождается изменением окраски от коричневой до бесцветной.

Несмотря на то, что механизм реакции сложен, зависимость её скорости от времени подчиняется уравнению первого порядка. Константу скорости при данной температуре рассчитывают следующим образом:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{C^0}{C^0 - x}$$

где C^0 – начальная концентрация исходного вещества, моль/дм^3; *x* – количество исходного вещества, израсходованного к моменту времени τ; (C^0-*x*) – текущая или равновесная концентрация реагирующего вещества.

Если вместо концентрации реагента измерять оптическую плотность системы, тогда константа скорости будет рассчитываться по уравнению:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{A^0}{A_\tau}$$

где A^0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени,
A_τ –оптическая плотность раствора в момент времени τ.

Аппаратура и реактивы. Фотометр или спектрофотометр любой системы с кюветами длиной 1 см. Подготовить прибор к работе: включить, установить длину волны (синий с областью спектра 440 – 495 нм). Приготовить следующие растворы:0,01М KMnO4, свежеприготовленный 0,1М $MnSO_4$, 0,1М $H_2C_2O_4$. секундомер, термометры для интервала температур 0-50°С; пробирки емк. 20 см^3 – 10 шт.;. холодильник бытовой; лед.

Порядок выполнения работы

Смешать растворы $MnSO_4$ и $H_2C_2O_4$ в соотношении 1:7. Считать 1 часть равной 1 см3. К четырем частям бесцветной смеси прибавить одну часть раствора $KMnO_4$. Быстро образуется коричневая комплексная соль. Быстро поместить полученный раствор в 10-миллиметровую кювету и начать измерения. За начало опыта принять первое измерение; в этот момент включить секундомер. Измерять через 1, 2 и 4 минуты и далее шагом 2 минуты. Закончить измерение, когда оптическая плотность снизится до 0,1.

Результаты наблюдений и расчетов свести в таблицу.

Для каждого значения температур процесса рассчитать несколько величин констант скорости реакции, найти среднее значение, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал. Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы

Таблица

№ опыта	**Время от начала реакции, τ мин.**	**Значения оптических плотностей, A_τ**	**ln A_τ**	**Константы скорости, κ мин$^{-1}$**
температура T_1 = 273-275, К				

температура T_2 = 292-295, К				
температура T_2 = 306-308, К				

Обработка экспериментальных данных

1. По полученным экспериментальны данным построить изотермы в координатах «оптическая плотность – время».
2. Рассчитывают энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса графическим методом и аналитическим, используя средние значения констант скорости при двух температурах T_1 и T_3.
3. Рассчитать изменения энтропии активации реакции.
4. Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала при изучаемых температурах. Отчет о работе (см. общие требования).

3. Лабораторная работа №23 «Изучение скорости инверсии тростникового сахара»

Цель работы: ознакомиться с одним из оптических методов изучения кинетики реакции, определить аналитически и графически среднюю константу скорости, энергию и энтропию активации.

Принцип метода. Процесс инверсии сахара является гидролитическим расщеплением сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ на две монозы глюкозу и фруктозу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Эта реакция практически необратима и по своему механизму является бимолекулярной. Следовательно, скорость ее может быть рассчитана по уравнению:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot C_{H_2O}$$

Поскольку инверсия протекает в водном растворе, где молярная концентрация воды значительно больше молярной концентрации сахарозы, то убыль H_2O за счет реакции мала по сравнению с общим количеством воды в системе и концентрацию ее, даже в сравнительно концентрированных растворах, можно считать постоянной и объединить с константой в величину *k′:*

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'C_{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

Таким образом, скорость инверсии зависит только от концентрации сахара, т. е. эта реакция протекает, как реакция первого порядка и константа скорости инверсии сахара может быть рассчитана по уравнению:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln\frac{C^0}{C^0 - C_x}$$

где C^0— концентрация сахара в исходном растворе; C_x — концентрация сахара, прореагировавшего за время τ; τ — время от начала реакции до момента данного измерения; (C^0 - C_x) — концентрация сахара в данный момент τ.

Скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода, как катализатора, ускоряет реакцию и делает ее доступной для наблюдения, причем скорость инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Растворы сахарозы обладают оптическими свойствами, т.к. тростниковый сахар и продукты его разложения принадлежат к числу оптически активных веществ, т. е. веществ, способных изменять положение плоскости поляризации проходящего через них поляризованного света (света, в котором колебания происходят в определенной плоско-

сти). Оптическая активность связана с наличием в молекуле асимметричных атомов углерода. Оптические изомеры отличаются по своему строению друг от друга, как несимметричный предмет отличается от своего зеркального изображения. По своим физическим и химическим свойствам такие молекулы одинаковы и отличаются только различным по направлению но одинаковым по величине смещением, плоскости поляризации света. Угол смещения плоскости колебаний поляризованного луча называется углом вращения плоскости поляризации.

Био (1831 г.) установил опытным путем для растворов оптических изомеров следующий количественный закон: угол вращения плоскости поляризации α прямо пропорционален толщине слоя *d* и концентрации активного вещества *c:*

$$\alpha = adc.$$

Коэффициент пропорциональности *a* называется постоянной поляризации или удельным вращением и зависит от природы вещества, длины волны, температуры и природы растворителя.

Влияние длины волны на вращательную способность (вращательная дисперсия) ориентировочно выражается правилом Био:

$$a \approx \frac{1}{\lambda^2}$$

Влияние температуры на величину *a* незначительно. Все вещества, активные в аморфном состоянии (расплавленном или растворенном), активны и в виде кристаллов, хотя постоянные вращения в этих двух случаях могут отличаться. Наоборот, существует ряд веществ, неактивных в аморфном виде и вращающих в кристаллическом состоянии.

Величина удельного вращения равна углу вращения (выраженному в градусах) 1 дм слоя раствора, содержащего 1 г вещества в 1 см^3 раствора при 20^e, при определенной длине волны (например, при 5896 Å — длине волны желтой линии спектра паров натрия). Зная угол вращения, удельное вращение и толщину слоя раствора, легко найти концентрацию раствора.

Удельное вращение плоскости поляризации в водных растворах тростникового сахара постоянно и может служить для определения концентрации раствора сахара. Скорость инверсии тростникового сахара можно изучать по изменению угла вращения плоскости поляризации, поскольку сам тростниковый сахар и продукты инверсии оптически активны. Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо *(a* = 66,55°), а смесь продуктов инверсии — влево, так как глюкоза вращает вправо ($a_г$=52,5°), а фруктоза — влево и больше, чем глюкоза ($a_ф$ = 91,9°). Поэтому по мере протекания инверсии угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным. Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся уже больше отрицательное значение угла вращения α_∞. Название реакции («инверсия») обусловлено изменением направления угла вращения плоскости поляризации.

Скорость инверсии тростникового сахара устанавливается по измерению меняющегося со временем угла вращения плоскости поляризации исследуемого раствора. Для этого используются специальные оптические приборы — поляриметры. Чаще всего применяются так называемые полутеневые поляриметры.

Аппаратура и реактивы: поляриметр, мерная колба емк. 100 см^3, пипетка или мерный цилиндр емк. 50 см^3; навеска сахара массой 20 г, 6 н. раствор HCl.

Приготовить растворы: 100 см^3 примерно 20% раствора сахара, 100 см^3 6 н. раствор HCl.

Порядок выполнения работы

Прежде чем начать работу, следует ознакомиться с поляриметром и поупражняться в отсчетах по шкале прибора. Приготовить примерно 20%-ный раствор тростникового сахара, для этого отвесить на технических весах 10 *г* сахара и, поместив его в мерную колбу емк. 50 см^3, довести объем водой до метки. Если раствор мутный, нужно отфильтровать. Затем пипеткой или мерным цилиндром отобрать в колбу 25 см^3 этого раствора и туда же

влить 25 см^3 6 н. HC1. Смесь перемешать и поместить в термостат при 40° на 3-3,5 *ч.* Оставшиеся 25 см^3 раствора сахара смешать таким же образом с 25 см^3 раствора кислоты заданной концентрации. Момент сливания кислоты с раствором сахара отметить по часам как момент начала реакции (τ_0). Смесь тотчас же тщательно перемешать и быстро влить в хорошо вымытую поляриметрическую трубку, предварительно сполоснув ее дистиллированной водой и раза два — небольшим количеством исследуемого раствора. При наполнении трубки нужно следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Пузырьки воздуха вызывают в поле зрения появление темных пятен. Чтобы быстро заполнить трубку без пузырьков воздуха, предварительно нужно научиться заполнять ее водой. Трубку наполнить до краев, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск, затем осторожно сбоку надвинуть покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. При этом проверить также, не подтекает ли трубка (не образуется ли пузырьков воздуха через некоторое время после заполнения). Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой, обратив особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих концы трубки, и поместить в желобок поляриметра в крайнее положение, ближайшее к окуляру.

Отсчеты следует проводить только после получения четкого изображения шкалы и поля зрения при вращении соответствующей муфты на зрительной трубке поляриметра. Все измерения проводить при комнатной температуре с обязательной записью ее до и после опыта. В случае измерений при температурах, отличающихся от комнатной, следует пользоваться поляриметрическими трубками с рубашками для обогрева, подключаемыми к термостату.

Определение угла вращения производится нахождением полутеневого положения поляриметра через различные промежутки времени от начала реакции. Чем больше концентрация катализатора (кислоты), тем чаще следует производить отсчеты углов вращения, постепенно увеличивая время между измерениями. Например, с 4 н. HC1 следует произвести два-три измерения через 3 *мин,* одно-два измерения — через 5 *мин,* одно-два измерения через 10 *мин* и т. д. Всего следует сделать 10—12 определений, при этом записывать показание шкалы прибора и соответствующее ему время по часам. Все определения следует проводить по возможности быстро.

По окончании всех измерений следует определить угол вращения, соответствующий концу реакции (α_∞). Для этого ту же трубку, в которой находился рабочий раствор, заполнить смесью сахара с 6 н. HC1, предварительно охлажденной до температуры опыта (сполоснуть этим раствором трубку перед заполнением). Отсчет повторить через 30 *мин* и, убедившись, что угол вращения не меняется, принять его за α_∞. По окончании работы рекомендуется проверить нулевое положение поляриметра, чтобы в случае необходимости ввести соответствующие поправки. Так как кислота разрушает металлическую оправу поляриметрической трубки, необходимо тотчас же после окончания опыта трубку промыть водой и высушить.

Обработка экспериментальных данных

1. По результатам опыта вычислить константу скорости реакции при данной температуре для каждого момента, кроме $\tau = 0$ и $\tau = \infty$ по формуле:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{C^0}{C^0 - C_x}$$

Вместо концентраций в это выражение можно подставить пропорциональные им разности соответствующих углов вращения:

а) угол вращения в начальный момент времени τ=0 — α_0;

б) угол вращения после окончания инверсии при τ=∞ — α_∞;

в) угол вращения в данный момент времени τ — α_τ;

г) от начального до конечного момента инверсии угол вращения изменится на (α_0 - α_∞), что пропорционально начальной концентрации сахара C^0;

д) концентрация сахара в данный момент ($C^0 - C_x$) пропорциональна изменению угла вращения от данного момента α_τ до α_∞, т.е. ($\alpha_\tau - \alpha_\infty$), тогда уравнение принимает следующий вид:

$$\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$$

Все значения углов вращения подставлять в уравнение с соответствующими знаками, α_∞ будет иметь отрицательный знак, следовательно, его величину нужно суммировать с величиной α_0.

2. Угол α_0, соответствующий моменту начала реакции, практически определить не удается, так как от начала реакции до первого измерения проходит значительное время, поэтому α_0 определяется экстраполяцией. На миллиметровой бумаге построить график в координатах «$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ — τ» (рис.) и экстраполяцией полученной линии до $\tau = 0$ найти $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$.

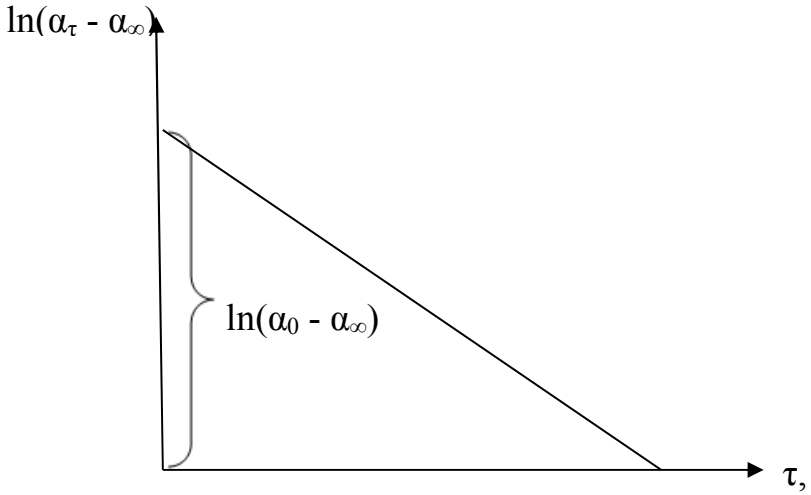


Рис. Графический метод определения α_0

Из величины $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ рассчитать α_0 и $k_{ср} = tg\alpha$ (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс) (рис.).

Для каждого значения температур T_1 и T_2 процесса рассчитать несколько величин константы скорости реакции, найти среднее значение, среднеквадратичное отклонение и доверительный интервал и сравнить с величиной $k_{ср}$, полученной графически. Результаты расчетов и опытные данные оформляются в виде таблицы:

Таблица

№ измерения	Время измерения	Промежуток времени от начала реакции, мин	α_τ	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	Константа скорости инверсии k, мин$^{-1}$	$k_{ср}$, мин$^{-1}$
Температура T_1, К							
Температура T_2, К							

3. Рассчитать энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса графическим методом, используя средние значения констант скорости при двух температурах T_1 и T_2.

4. Рассчитать изменения энтропии активации реакции.

5. Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала при изучаемых температурах.
Отчет о работе (см. общие требования).

4. 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:

$$C_2H_6 \xrightarrow{K_1} 2CH^{\bullet}_3 \text{ инициирующая стадия} \quad (1)$$
$$CH^{\bullet}_3 + C_2H_6 \xrightarrow{K_2} CH_4 + C_2H^{\bullet}_5 \quad (2)$$
$$C_2H^{\bullet}_5 \xrightarrow{K_3} C_2H_4 + H^{\bullet} \quad (3)$$
$$H^{\bullet} + C_2H_6 \xrightarrow{K_4} H_2 + C_2H^{\bullet}_5 \quad (4)$$
$$2C_2H^{\bullet}_5 \xrightarrow{K_5} C_4H_{10} \text{ реакция обрыва цепи} \quad (5)$$

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):

$$I_2 \xrightarrow{K_1} 2I \quad (1)$$
$$2I \xrightarrow{K_{-1}} I_2 \quad (2)$$
$$2I + H_2 \xrightarrow{K_2} 2HI \quad (3)$$

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:

$$A + K \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} AK$$

2. Образование активного комплекса в результате взаимодействия образовавшегося промежуточного продукта со вторым компонентом реакции:

$$AK + B \xrightarrow{K_3} (AB^*)K$$

3. Образование конечных продуктов и регенерация катализатора:

$$(AB^*)K \xrightarrow{K_4} C + K.$$

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:

$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{K_0} 2Cl^{\bullet}$ (зарождение цепи)

$Cl^{\bullet} + C_2Cl_4 \xrightarrow{K_1} {}^{\bullet}C_2Cl_5$ } (продолжение цепи)

$Cl_2 + {}^{\bullet}C_2Cl_5 \xrightarrow{k_3} C_2Cl_6 + Cl^{\bullet}$
${}^{\bullet}C_2Cl_5 + {}^{\bullet}C_2Cl_5 \xrightarrow{k_4} C_2Cl_6 + C_2Cl_4$ (обрыв цепи).

6*. При освещении газовой смеси $CO + C1_2$ источником с длиной волны 400 нм было получено по уравнению реакции $CO + C1_2 = COC1_2$ 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.

5. Контрольная работа №6 по теме: «Кинетика простых и сложных реакций»

Вариант 1

Задание 1. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира едким натром при 9,4 ^{0}C равна 2,37, а при 14,4 ^{0}C – 3,204. Вычислить, при какой температуре константа скорости будет равна 15.

Задание 2. Раствор уксусноэтилового эфира концентрации 0,01г-экв/дм^3 при 20°C омыляется 0,02 н. раствором едкого натрия в течении 23 мин на 10%. Как изменится это время, если уменьшить концентрации реагирующих веществ в пять раз?

Задание 3. Распад оксида азота (I) при 900°C характеризуется данными:

время, с	900	1800	3180	3900	4800	6000	7200
степень превращения, %	16,5	32	50	57	65	73	78

Определите среднее значение константы скорости и времени полупревращения.

Вариант 2

Задание 1. Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на 45 ^{0}C? Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 3.

Задание 2. Хлорирование бензола, проводимое в ледяной уксусной кислоте, является реакцией второго порядка с константой скорости $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^3/(кмоль·сек). Исходные концентрации: бензола – 0,5 кмоль/м^3 и хлора – 0,05 кмоль/м^3. Определить, за какое время образуется половина возможного при этих условиях количества хлорбензола.

Задание 3. Реакция разложения перекиси водорода $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ в кислой среде и в присутствии ионов брома как катализатора протекает по следующему механизму:

$H_2O_2 + Br^- + H^+ \rightarrow HBrO + H_2O$ (1)

$H_2O_2 + HBrO \rightarrow H_2O + Br^- + H^+ + O_2$ (2)

Используя метод стационарных концентраций, определите, каков порядок этой реакции по перекиси водорода.

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). Основные 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 №24 «Ионометрическое изучение скорости сорбции ионов тяжелых металлов»

Цель работы: определение констант скорости сорбции ионов тяжелых металлов (ТМ) ионометрическим методом при двух температурах; графическое нахождение энергии активации, расчет изменения энтропии активации и изменения изобарно – изотермического потенциала.

Принцип метода. Для изучения кинетики реакций и определения ее скорости необходимо знать изменение во времени концентрации хотя бы одного из реагирующих веществ или продуктов реакции. Для определения концентрации веществ можно применять как химические, так и физико-химические методы анализа.

В физико-химических методах анализа измеряется изменение во времени какого-либо физического свойства системы (раствора). К достоинствам этой группы методов можно отнести: быстроту определений; возможность выполнения измерений непосредственно в реакционном сосуде без предшествующего отбора проб, без нарушения равновесия в системе; возможность проведения непрерывной автоматической записи. *Потенциометрические* методы, основанные на прямом измерении потенциала электрода, имеющего прямо пропорциональную зависимость от концентрации определяемого иона.

При исследовании кинетики сорбции ионов тяжелых металлов различными сорбентами необходимо определить время, в течение которого устанавливается сорбционное равновесие в системе: «сорбент – TM^{n+}».

Аппаратура и реактивы: иономеры «Эксперт - 001», штативы для электродов, ионоселективные электроды (ИСЭ) на ионы тяжёлых металлов (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+} и др.), электроды вспомогательные лабораторные хлорсеребряные ЭВЛ-1М3.1, пипетки ёмк. 5 см^3, химические стаканы ёмк. 50 см^3, мерные колбы ёмк. 50 см3, фильтровальная бумага, наждачная бумага мелкозернистая,; исходные водные растворы ионов тяжёлых металлов концентрацией 0,1 моль/дм^3, кондиционирующие растворы для подготовки к работе ИСЭ (согласно инструкциям к ИСЭ), буферные растворы для регулирования ионной силы – БРОИС (согласно инструкциям к ИСЭ), растворы для заполнения электродов сравнения (согласно инструкциям к ИСЭ), дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Из исходного раствора методом последовательного разбавления приготовить рабочий раствор соли металла (по заданию преподавателя) с концентрацией 10^{-3} моль/дм^3 объемом 50 см^3, при необходимости добавить БРОИС (согласно инструкциям к ИСЭ). Далее измерить потенциал ИСЭ (E_0) в растворе при τ=0 (до внесения сорбента). После измерения, в этот раствор внести 2-5 г сорбента, интенсивно перемешать и начать фиксировать показания иономера через определенные промежутки времени: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180 с, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, 30 мин, 35 мин, 40 мин, 50 мин, 1 ч, 1,5 ч, 2 ч.. Параллельно провести такие же измерения, где вместо раствора соли металла использовать дистиллированную воду (для учета фона).

Обработка экспериментальных данных

1. Определение констант скорости сорбции. Так как сорбция ионов металлов представляет собой односторонний процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению первого порядка, то можно рассчитать константу скорости сорбции (K), используя значения потенциала ИСЭ:

$$K = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C_0 - C_{прор.}} = \frac{1}{\tau}\ln\frac{C_0}{C_{равн}} \Rightarrow K = \frac{1}{\tau}\ln\frac{E_0}{E_\tau} \qquad (1)$$

где E_0 - потенциал ИСЭ при $\tau = 0$; E_τ –потенциал ИСЭ в момент времени τ.

Используя уравнение 1, вычислить константы скорости сорбции ионов при исследуемых температурах, данные внести в таблицу

2. Определение кинетического порядка и констант скорости сорбции

К начальным участкам на графиках зависимости потенциала ИСЭ от времени при исследуемых температурах провести касательные, предварительно разделив начальные участки на четыре равные части. К выбранным четырём точкам (E_i, τ_i) на изотермах построить касательные до пересечения с осью абсцисс. Угловые коэффициенты касательных найти как величину тангенса угла между касательной и осью абсцисс, которые численно равны скорости сорбционного взаимодействия в соответствующий момент времени τ: $tg\alpha_i = v_\tau$.

Используя градуировочные графики, и значения ИСЭ E_i определить равновесные концентрации ионов $[C_i]$ в момент времени τ.

Пользуясь законом действующих масс в общем виде: $v_i = k_i \cdot [C_i]^n$ и логарифмической форме:

$$\ln v_i = k_i + n \cdot \ln[C_i], \qquad (1)$$

построить линейные зависимости: $\ln v_i = f(\ln[C_i])$, где k_i – константа скорости сорбции иона в момент времени τ, численно равная отрезку отсекаемому прямой по оси ординат; n – порядок реакции, определяемый как угловой коэффициент прямой (1).

Графический метод определения кинетических порядков сорбции ионов представлен на рисунке 1.

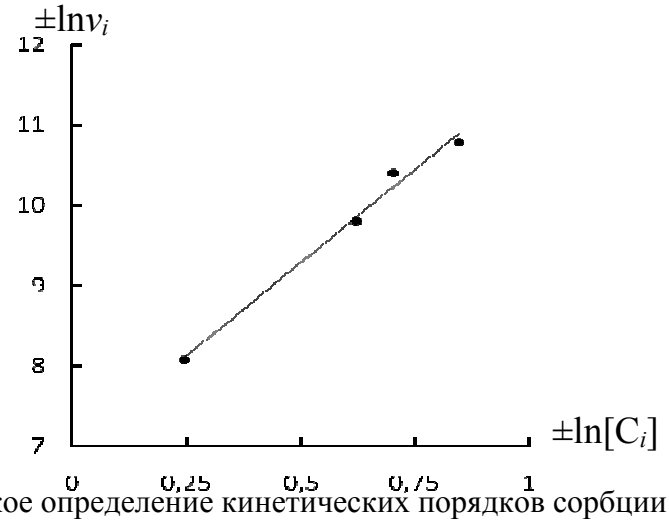


Рис.1. Графическое определение кинетических порядков сорбции ионов ТМ глиной при 295 К

Найденные графически результаты, представить в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры сорбции ионов , $C_0 = 10^{-3}$ моль/дм^3

Графически найденные результаты	Ионы					
	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Cd^{2+}	**Fe^{3+}**	**Pb^{2+}**	Cs^{+}
Кинетический порядок реакции, n при Т~295К						
Константы скорости сорбции ионов алюмосиликатом, k						
Т~275К						
Т~295К						

T~305K						

3. Определение энергии и энтропии активации. Используя уравнение (2) Аррениуса в линейной форме и рассчитанные значения констант сорбции построить зависимость в координатах «ln$K$ – 1/T» (рис. 2).

$$\ln K = lnPZ_0 - \frac{Eакт}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (2)$$

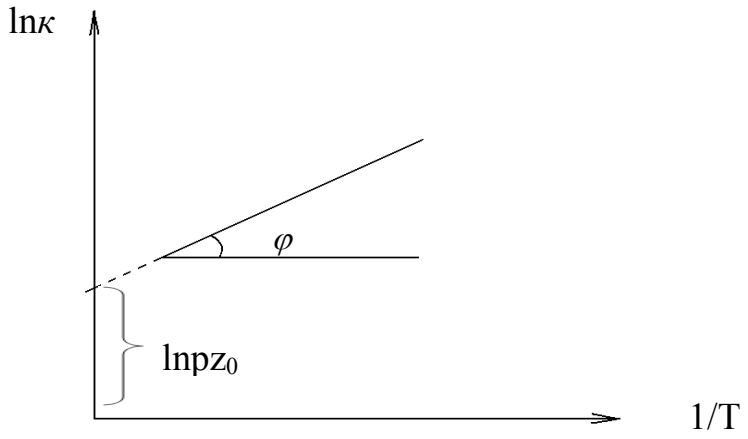


Рис. 2. Графический метод расчета энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса

Рассчитать энергию активации и логарифм предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса графическим методом (уравнение 3) пользуясь зависимостью представленной на рис.1. Прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный логарифму предэкспоненциального фактора $lnPZ_0$.

$$E_{акт} = m \cdot R \cdot tg\varphi \qquad (3)$$

где $tg\ \varphi$ - угловой коэффициент прямой, m – отношение масштабов.

Рассчитать энергию активации по уравнению 4:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln(\frac{K_2}{K_1})}{T_2 - T_1} \qquad (4)$$

Используя уравнение Эйринга (уравнение 5) рассчитать изменение энтропии ($\Delta S^{\#}$) образования активированного адсорбционного комплекса.

$$lgPZ_0 = 10{,}36 + \lg T + \frac{\Delta S^{\#}}{2{,}3R} \qquad (5)$$

Рассчитать изменение изобарно – изотермического потенциала по формуле:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при изучаемых температурах.

Результаты расчетов $K_{ск}$,, $E_{акт}$, ΔG и $\Delta S^{\#}$ при образовании активированного адсорбционного комплекса представить в виде таблицы.

Таблица. 2

Характеристики процесса образования активированного комплекса при сорбции ионов металла из стандартных растворов ($c^0_{Me^{n+}}=10^{-3}$моль/дм^3)

T, K	$E_{акт}$, кДж/моль		$K_{ск}$	$-\Delta S^{\#}$, Дж/моль·К	$-\Delta G$, кДж/моль
	$E_{расч}$	$E_{граф}$			
273					
298					

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?

2. Лабораторная работа №25 «Изучение кинетики каталитического разложения пероксида водорода»

Цель работы: ознакомиться с одним из методов изучения кинетики реакции, определить порядок реакции разложения пероксида водорода и константы скорости реакции, энергию и энтропию активации, изменение изобарно – изотермического потенциала.

Принцип метода. Пероксид водорода в водных растворах медленно разлагается: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

Ускоряющее действие на разложение пероксида водорода оказывают катализаторы: ионы иода, железа, меди, коллоидная платина, соли палладия. Для изучения кинетики в настоящей работе применяется газометрический способ. Количество разложившегося к данному моменту пероксида водорода определяют по объему выделившегося кислорода. Установка, с помощью которой может быть изучена скорость процесса, представлена на рисунке.

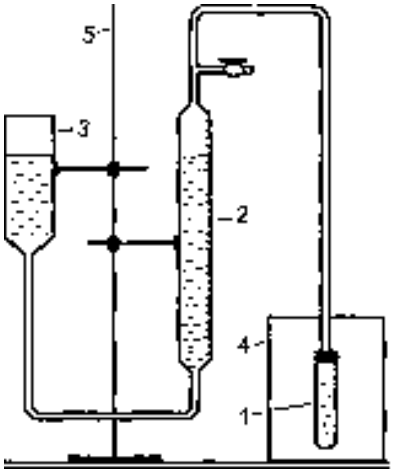


Рис. Установка для изучения кинетики разложения пероксида водорода:
1 ─ пробирка;
2 ─ бюретка;
3 ─ уравнительная склянка;
4 ─ термостат;
5 ─ штатив

Аппаратура и реактивы: установка для изучения кинетики (рис. 1), мерная колба емк. 50 см^3; две пипетки емкостью 1 см^3, секундомер, раствор пероксида водорода (с = 0,2─0,3 моль/дм^3), раствор $PdCl_2$ (с = 0,06 моль/дм^3).

Приготовить растворы: по 50 см^3 раствора пероксида водорода (с = 0,2─0,3 моль/дм^3) и раствора $PdCl_2$ (с = 0,06 моль/дм^3).

Порядок выполнения работы

Перед началом опыта в пробирку 1 помещают по 1 см^3 растворов пероксида водорода и катализатора, выдержанных в термостате в течение 30 мин при данной температуре. Пробирку плотно закрывают пробкой с газоотводной трубкой, соединенной с бюреткой 2. Кран на газоотводной трубке оставляют открытым в течение 1 мин (для вытеснения воздуха). Перемещая уравнительный сосуд вдоль штатива, устанавливают одинаковые уровни воды в бюретке и уравнительном сосуде. Включают секундомер и через каждые 0,5-1,0 мин измеряют объем выделившегося кислорода в кубическом сантиметре, устанавливая перед каждым измерением одинаковый уровень воды в бюретке и в уравнительном сосуде. Аналогично проделывают опыт при второй температуре. Экспериментальные данные заносят в таблицу 1.

Таблица 1

τ, мин		**V, см^3**	
T_1, К	**T_2, К**	**T_1, К**	**T_2, К**
τ_1	τ_1	V_1	V_1
….	….	…	…
τ_i	τ_i	V_0	V_0

где V_o—объем кислорода, выделившегося после полного разложения пероксида водорода.

Обработка экспериментальных данных

1. Для реакций различных порядков выражения для константы скорости *k* различны:

если $n = 0$ $\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot (C^0 - C)$, если $n = 2$ $\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right)$

если $n = 1$ $\kappa = \frac{1}{\tau} \cdot ln\frac{C^0}{C}$, если $n = 3$ $\kappa = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right)$

где C^o, C — концентрации реагирующего вещества в начальный момент времени и через время τ от начала реакции.

В данной работе вместо концентрации пероксида водорода измеряется объем выделившегося кислорода. Как видно из уравнения реакции,

$$C(H_2O_2) = const \cdot (V_o - V), \text{ а } C^0(H_2O_2) = const \bullet V_o$$

Следовательно, справедливы соотношения:

если $n = 0$, $\kappa' = \frac{1}{const} = \frac{V}{\tau}$, (1)

если $n = 1$, $\kappa' = \frac{1}{\tau} \cdot ln\frac{V_0}{V_0 - V}$ (2)

если $n = 2$, $\hat{e}' = k \cdot const = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{V_0 - V} - \frac{1}{V_0}\right)$, (3)

если $n = 3$, $\kappa' = k \cdot const^2 = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{(V_0 - V)^2} - \frac{1}{V_0^2}\right)$ (4)

Следует иметь в виду, что только в случае, если реакция первого порядка, подставляя объемы кислорода в выражение для константы скорости, получаем константу скорости *k*. В других случаях получаем постоянную величину *k′*, не равную, а только пропорциональную константе скорости.

Из уравнений 1 – 4 следует, что:

если $n = 0$ $V = k' \cdot \tau$ (5)

если $n = 1$ $\ln(V_0 - V) = \ln V_0 - k \cdot \tau$ (6)

если $n = 2$ $\frac{1}{V_0 - V} = \frac{1}{V_0} + k' \cdot \tau$ (7)

если $n = 3$ $\frac{1}{(V_0 - V)^2} = \frac{1}{V_0^2} + 2k' \cdot \tau$ (8)

2. Для определения порядка изучаемой реакции *методом подстановки* экспериментальные данные подставляют в уравнения 1-4 и рассчитывают k' только при комнатной температуре. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, а в данной работе — от объема, выделившегося кислорода. Следовательно, то уравнение, которое даст приблизительно одинаковые значения константы, укажет на порядок реакции.

Экспериментальные данные и результаты расчета следует представить в виде таблицы 2.

Таблица 2

№	τ, мин	V, см^3	k' при $n = 0$	k' при $n = 1$	k' при $n = 2$	k' при $n = 3$

Проанализировав результаты, определяют порядок реакции разложения пероксида водорода и рассчитывают константы, как среднее арифметическое при двух температурах:

$$k_{T_1,T_2} = \frac{k_1 + k_2 + \ldots + k_3}{n}$$

3. Для определения порядка изучаемой реакции *графическим методом* необходимо построить зависимость концентрации реагирующих веществ, а в данной работе объема выделившегося кислорода (уравнения 5-8), от времени, котороя может быть выражена графически в виде прямой линии в соответствующих координатах:

если $n = 0$ $V = \tau$; если $n = 2$ $\frac{1}{V_0 - V} = f(\tau)$

если $n = 1$ $\ln V = \tau$; если $n = 3$ $\frac{1}{(V_0 - V)^2} = f(\tau)$

По экспериментальным данным строят графики в указанных координатах, используя данные только при комнатной температуре. Координаты, в которых зависимость окажется линейной, укажут на порядок реакции. Экспериментальные данные и результаты расчета следует представить в виде таблицы 3.

Таблица 3

№	τ, мин	V, см^3	$V_0 - V$, см^3	$\ln(V_0 - V)$, см^3	$\frac{1}{V_0 - V}$, см^3	$\frac{1}{(V_0 - V)^2}$, см^3

После установления порядка реакции определяют константы скорости графически при двух температурах, как тангенс угла наклона кинетической прямой по отношению к оси абсцисс.

4. Отчет (см. общие требования) должен содержать расчет $\kappa_{средн}$, графики и определение константы скорости графически, найденные значения энергии активации (графическим методом), рассчитанные значения энтропии активации и изменения изобарно – изотермического потенциала.

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-аминомасляной, катализируемого α-химотрипсином. Известны данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$c_S^0 \cdot 10^3$, М 2,24 2,24 1,49 1,49 1,12 1,12 0,90 0,90 0,75 0,75
$v_0 \cdot 10^7$, 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 К-ацетил-1-валина, катализируемого α-химотрипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм 3 .

c_S^0, моль/дм^3 0,200 0,124 0,091 0,071 0,060
$v^0 \cdot 10^6$, моль/(дм^3·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/дм^3 .

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 моль/дм^3 . Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль/дм^3 равна $1{,}15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3·с. Рассчитайте максимальную скорость этой реакции.

6. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3), скорость реакции уменьшилась на 60 %. Концентрация субстрата равна $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, концентрация ингибитора — $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ 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 ($K_M = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3), скорость реакции уменьшилась на 70 %. Концентрация субстрата равна $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, концентрация ингибитора — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 . При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 35 % от исходной, при той же концентрации ингибитора?

4. Контрольная работа №7 по теме: «Катализ»

Вариант 1

Задание 1. Ион Br^- в кислой среде катализирует разложение перекиси водорода до кислорода и воды. Образующаяся бромноватистая кислота *HBrO*, как промежуточное соединение, по уравнению реакции

$$H_2O_2 + Br^- + H^+ \rightarrow HBrO + H_2O \qquad (1)$$

быстро восстанавливается перекисью водорода по уравнению реакции:

$$H_2O_2 + HBrO \rightarrow Br^- + H^+ + H_2O + O_2 \qquad (2)$$

Образующийся ион Br^- реагирует с другой молекулой H_2O_2 и т. д. Суммарное уравнение катализируемой реакции: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Пользуясь методом стационарных концентраций, выведите уравнение для скорости образования кислорода. Какой порядок по перекиси водорода имеет эта реакция? Зависит ли скорость реакции от концентрации катализаторов — ионов Br^- и H^+?

Задание 2. Для разложения фосфина, протекающего по реакции 1-го порядка: $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$, зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

$lgk = -18963/T + 2lgT + 12{,}130$. На основании этих данных рассчитайте энтропию активации указанной реакции при 800 К. Трансмиссионный множитель κ = 1.

Задание 3. Реакция инверсии тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ катализируется кислотами. В.Освальд, контролируя ход этой реакции по изменению угла вращения плоскости поляризации α, получил при использовании в качестве катализатора молочной кислоты следующие данные:

Время,	0	1435	4315	7070	11360	14170	16935	19815	29925

мин									
α^0,	34,50	31,10	25,00	20,16	13,98	10,61	7,57	5,08	-1,65

Найдите среднее значение константы скорости этой реакции. Объясните, почему для нее применимо уравнение реакции первого порядка, хотя взаимодействуют два вещества.

Вариант 2

Задание 1. Определите теплоту активации $\Delta H^{\#}$ гидролиза карбамида при 338 К, если константы скоростей этой реакции при 323 и 353 К соответственно равны $0{,}58\cdot10^{-5}$и $0{,}26\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$.

Задание 2. Реакция первого порядка проходит на 30% за 35 мин. Какова скорость реакции (моль/дм$^3\cdot$ч) при концентрации реагирующего вещества 0,01 моль/дм^3?

Задание 3. Хлористый сульфурил SO_2Cl_2 при высокой температуре необратимо разлагается по реакции 1-го порядка на двуокись серы и хлор. При 552 К константа скорости диссоциации равна $6{,}09\cdot10^{-5}$ мин$^{-1}$, а при 602 К она составляет $2{,}74\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$. Определите предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса.

Перечень вопросов и заданий выносимых на экзамен

Первое начало термодинамики

1. Предмет химической термодинамики. Основные определения: система (гомогенная и гетерогенная, изолированная, отрытая 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).

Второе начало термодинамики. Энтропия

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: $Q_{обр}$ и $Q_{необр}$, причем $Q_{обр} > Q_{необр}$. 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?
10. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. В каких случаях термодинамические функции приобретают свойства термодинамических потенциалов?
11. Процесс протекает в условиях постоянства температуры и давления. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия протекания самопроизвольного процесса в этих условиях?
12. В каких случаях можно рассчитать изменение термодинамических функций *(ΔS, ΔG, ΔF, ΔU, ΔH)* для необратимых процессов, используя уравнение для обратимых процессов?
13. 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?
14. Характеристические функции. Уравнение Гиббса - Гельмгольца.
15. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность и коэффициент фугитивности. Активность и коэффициент активности.

Химическое равновесие

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_v, протекающей в идеальном газообразном состоянии, от концентрации реагирующих ве-

ществ? Зависит ли и как константа равновесия K_p химической реакции, протекающей в идеальном газообразном состоянии, от количества молей веществ, участвующих в ней?

5. 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?
6. 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.
7. Уравнения изотерм химической реакции. Протекание и направление химической реакции, характеризуемой состоянием равновесия.
8. Расчет констант равновесия: метод Темкина-Шварцмана, расчет, основанный на использовании спектроскопических и калориметрических данных.

Фазовые равновесия. Растворы

I. Фазовые равновесия

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?

II.Молекулярные растворы

1. Растворы газов в жидкостях. Чем определяется растворимость газов в жидкостях?
2. Общая характеристика растворов. Свойства разбавленных растворов. Закон Ф.М.Рауля.
3. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. В каком соотношении находятся величины осмотического давления двух водных 0,005 M растворов глюкозы и сульфата натрия?
4. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов.
5. Бинарные растворы жидких летучих веществ. Давление пара над жидкой смесью. Законы Д.П.Коновалова. Азеотропная смесь. Проанализировать диаграммы «состав-давление пара» и «состав-температура» при отрицательном и положительном отклонении от линейной зависимости.
6. Перегонка жидких смесей. Давление пара частично смешивающихся и несмешивающихся жидкостей. Привести примеры перегонки с водяным паром.

III. Растворы электролитов

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

3. 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?
4. Раскройте понятия энергия кристаллической решетки, гидратации (сольватации), ассоциации, диссоциации? Какова взаимосвязь этих энергий при самопроизвольном растворении вещества?
5. Закон распределения. Экстракция.

Электрохимия

1.Удельная и эквивалентная электропроводность растворов. Зависимость от разбавления растворов (законы Кольрауша). Покажите зависимость, связывающую удельную электропроводность κ, константу ячейки φ 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 сильных и слабых электролитов.
7. Сформулируйте правило ионной силы (предельный 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 $K_{дисс} = f(T)$ и $\Delta H_{дисс} = f(T)$ 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?
28. Электрохимические цепи. Э.Д.С. гальванического элемента.
29. 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)?
30. 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?
31. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина э. д. с. не зависит от величин стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип этих элементов.
32. Можно ли измерить э. д. с. гальванического элемента при помощи вольтметра? Дайте ответ с обоснованием.
33. Э. д. с. гальванического элемента как функция температуры выражается уравнением $E = a + bT$. Выведите уравнения для расчета ΔS, ΔG и ΔH при температуре T.
34. Какие гальванические элементы называют химическими?
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?
35. 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)?
36. 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?
37. Какие константы и экспериментальные данные необходимо иметь, чтобы подсчитать электрическую работу, совершенную гальваническим элементом?
38. Приведите примеры гальванических элементов различных типов. Обратимые и необратимые гальванические элементы. Поясните на конкретных примерах, какие реакции проходят на электродах гальванических элементов.

39. Поляризация электродов
40. Перенапряжение перехода. От каких факторов зависит? Напишите соответствующие уравнения.
41. Сущность диффузного перенапряжения? Напишите уравнения.
42. 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.
43. Какой из членов правой части уравнения Нернста $\varphi = \varphi^0 + RT/nF \cdot lna$ 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 диффузной части двойного электрического слоя равна нулю?
44. Составьте электрод второго рода, если имеются Ag (металл), $AgNO_3$, K_2Cr0_4, $AgNO_2$, Pt (металл),HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, Ag_2CrO_4. Напишите уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого электрода.
45.В чем сущность электрометрического метода определения pH?
46. Что такое электролиз, его практическое значение? Каковы основные положения, характеризующие электролиз из водных растворов и в расплавах?

Элементы статистической термодинамики

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?
5. 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.
6. 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 ($Z_{вр}$ — вращательная составляющая суммы состояний, B — вращательная постоянная). Составляющая суммы по состояниям внутреннего вращения.
7. 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 дан-

ной температуре?

8. Вклад в молекулярную сумму по состояниям электронных и ядерных уровней. Чему равна электронная составляющая суммы состояний, если электроны не возбуждены?

9. 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.

10. 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.

11. 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?

12. 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 ($G—G_o$) с суммой состояний. Какие из термодинамических функций: ($U—U_0$), ($H—H_0$), S, ($F—F_0$), ($G—G_o$) — можно рассчитать, если известна только величина суммы состояний для данных условий, но отсутствует уравнение зависимости суммы состояний от температуры?

13. Расчет констант равновесия для идеальных газов. Вывод через равенство сумм химических потенциалов реагентов и продуктов. Вывод через приведенную энергию Гиббса по энтальпиям.

Феменологическая кинетика. Катализ

1. Что понимают под термином химическая кинетика? Что она изучает? Связь с термодинамикой.

2. В чем заключается кинетический критерий реакционной способности химической системы? Основной постулат химической кинетики. Область применения закона действующих масс

3. Что называют скоростью химической реакции (средней и мгновенной), отчего она зависит? Как изменяются скорость химической реакции и концентрации реагирующих веществ во времени? Приведите графические зависимости.

4. Задачи и методы исследования скоростей химических реакций.

5. Что такое молекулярность и порядок химической реакции? По какому признаку реакции разделяются на порядки? В чем отличие молекулярности от порядка?

6. Какими методами можно определить порядок реакции? Приведите уравнения и графики.

7. Принято считать, что порядок реакции является отражением механизма ее протекания. Поясните это положение на примерах.

8. Что называют периодом полупревращения вещества, среднем временем жизни молекулы. Приведите аналитический вывод уравнений: для расчета периода полупревращения вещества для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков; для расчета среднего времени жизни молекулы.?

9. Кинетический анализ простых необратимых реакций. Приведите вывод кинетических уравнений и графические зависимости уравнений реакций нулевого, первого, второго (два случая, автокаталитическая реакция второго порядка) 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?

10. Математическая и графическая зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Термодинамический вывод выражения, описывающего зависимость кон-

станты скорости от температуры. Закон Вант-Гоффа, эмпирическое уравнение Аррениуса для элементарных и многостадийных реакций. Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры. Границы применения уравнения Аррениуса.

11.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?

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15.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.

16. Термодинамический подход для описания константы скорости по уравнению ТАК.

17. Энтропия активации химической реакции: определение, физический смысл, вероятностный характер.

18. 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.

19. Параллельные реакции первого и второго порядков. Покажите вывод кинетического уравнения, представьте графическую зависимость, приведите примеры.

20.Кинетика двусторонних (обратимых) реакций. Обратимые реакции первого и второго (два случая) порядков: покажите вывод кинетических уравнений, представьте графические зависимости определения констант скоростей, приведите примеры.

21.Кинетический анализ последовательных реакций (три случая): покажите вывод кинетических уравнений, представьте графические зависимости определения констант скоростей, приведите примеры.

22.Сопряженные реакции. Скорость и сродство химической реакции.

23.Туннелирование. Кинетический изотопный эффект.

24.Принцип стационарного состояния (детального равновесия) – метод Боденштейна. На примере покажите применение метода стационарного состояния для рассмотрения кинетики химической реакции.

25. 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— веро-

ятность разветвления цепи; *g* — вероятность обрыва цепи; τ — время от начала реакции; φ — константа нарастания (φ = f—*g);* А —постоянная величина.

26. 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?

27. Радиационно-химические реакции. Биолюминесценция и хемолюминесценция. Покажите в общем виде стадии механизма хемолюминесценции.

28. Кинетика гетерогенных химических реакций.

29. Каталитические процессы. Основные понятия: катализ, катализатор (по Бореskову), ингибитор. Специфичность и селективность катализаторов (примеры). Основные положения теории катализа. Промежуточные вещества в катализе. Принцип энергетического соответствия

30. Общие представления о механизмах каталитического действия, связанном с образованием активных комплексов. Классификация каталитических процессов.

31.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.

32. 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.

33. 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.

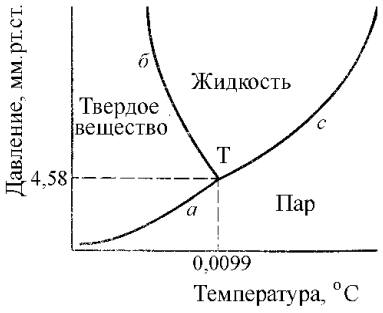
34. Особенности ферментативного катализа. Схема и уравнение Михаэлиса-Ментен. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Субстратное торможение. Причины больших скоростей ферментативных реакций.

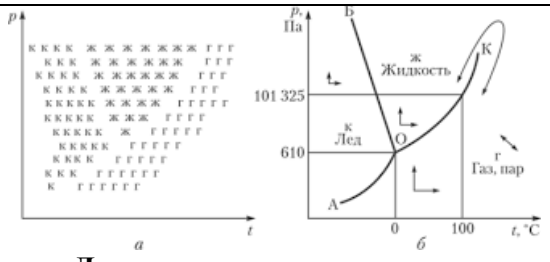
35.Влияние растворителя на скорость химических реакций. Сказывается ли и как ионная сила раствора на скорости реакции между ионами в растворе?

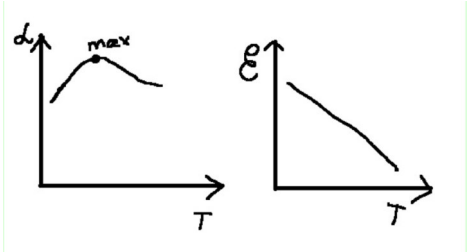
Таблица 9. Примеры оценочных средств с ключами правильных ответов

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
ОПК-1 – способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов наблюдений и измерений.				
1.	Задание закрытого типа	Выберите правильный ответ. Изменение концентрации продукта реакции со временем, если реакция имеет нулевой порядок, имеет	г	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
		зависимость: а) уменьшается по параболе; б) увеличивается по параболе; в) уменьшается по линейной зависимости; г) увеличивается по линейной зависимости.		
2.		Выберите правильный ответ. 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.	б	1
3.		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: 1:$\Delta S < 0$; 2:$\Delta S > 0$; 3:$\Delta H > 0$: 4:$\Delta H < 0$.	1 - 3 2 - 4	1
4.		Выберите правильный ответ. Каково соотношение Э.Д.С. для двух элементов $Cu\|CuSO_4(a_{\pm}=0,1)\|\|CuSO_4(a_{\pm}=1,0)\|Cu$ (E_1) и $Zn\|ZnSO_4$ ($a_{\pm}=0,01$)$\|ZnSO_4$ ($a_{\pm}=0,1$)$\|Zn$ (E_2), взятых при T=const: а) $E_1=E_2$; б) $E_1<E_2$;	а	1

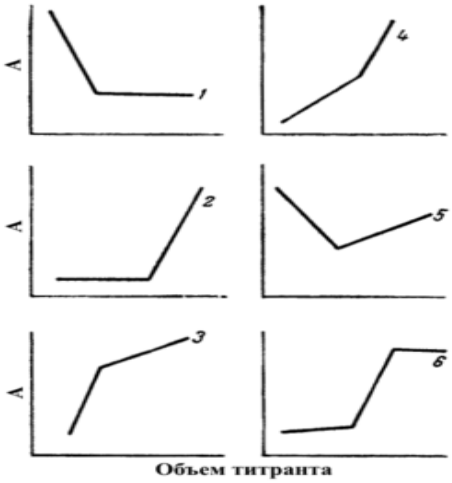
№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
		в) $E_1>E_2$.		
5.		Решите задачу. Для полного разложения некоторого количества $MgCO_3$ потребовалось 5,1 кДж теплоты. Полученный CO_2 был поглощен 5,7%-ным раствором $Ba(OH)_2$ массой 75 г. Тепловой эффект реакции 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 комбинированного типа	Прочитайте текст, установите соответствие и напишите аргументы, обосновывающие выбор ответа. При нагревании на воздухе: 1) лед 2) кристаллический иод а) возгоняется б) плавится	1-б 2 -а 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.  **Диаграмма состояния йода**	5-8 мин

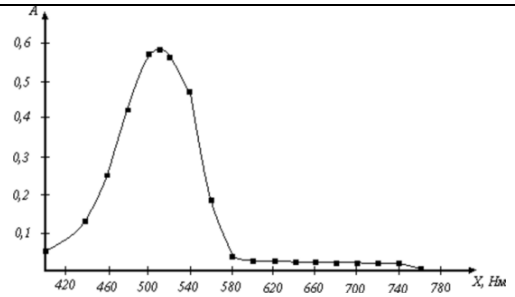
№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
			 **Диаграмма состояния воды**	
7.	Задание открытого типа	Ситуационная задача. В чем сходство и различие понятий истинная и экспериментальная энергия активации?	Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих частиц при данной температуре, необходимый для преодоления энергетического барьера, чтобы столкновения частиц были эффективными и произошла химическая реакция. Величины Еакт. Зависит от вида реагирующих частиц и их энергетического состояния. Для реакций между валентно-насыщенными молекулами Еакт. 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. 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. Экспериментальной энергией активации сложной химической реакции называется параметр Еакт. В уравнении Аррениуса, который определяется на основании экспериментальных данных и является некоторой функцией истинной энергии активации отдельных стадий реакции или экспериментальной величиной. Еэксп. = Еист. + ½ RT	5

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (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?	В водном растворе слабого электролита степень диссоциации меняется не равномерно. 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. 	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 выполнени (в минутах)
			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. Алмаз и графит являются формами одного и того же вещества, однако имеют разное строение и характеристики. 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. Графит тоже представлен шестиугольниками, но они расположены горизонтальными пластами, между которыми нет прочной связи. Это делает его мягким, податливым. 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 °C; при 1750 °C превращение алмаза в графит происходит быстро. 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	

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
			газа и различных мольных объемов этих фаз.	
ОПК-2 - способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессо с их участием.				
1.	Задание закрытого типа	Метод, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе и после введения известного объёма стандартного раствора, называется 1) метод градуировочного графика 2) метод градуировки электрода 3) метод стандартов 4) метод добавок	4	1
2.		Для чего калибруют pH-метр стандартными буферными растворами 1) снижения влияния жидкостного внутреннего контакта 2) усиления влияния жидкостного внутреннего контакта 3) снижения влияния различия состава и структуры наружного и внутреннего гидрогелей мембраны 4) усиления влияния потенциала асимметрии	1,3	1
3		В ионометрии роль сильного электролита при использовании метода градуировочного графика заключается в 1) поддержании постоянства ионной силы раствора 2) более быстром установлении потенциала 3) обеспечении электрической проводимости раствора	1	1
4.		В какой области светопоглощения (светопропускания) относительная ошибка фотометрических измерений меньше 2 %? а) в области светопропускания от 25 до 70 %; б) в области светопоглощения от 0,1 до 2;	г	1

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
		в) в области светопропускания от 0 до 100 %; г) в области светопоглощения от 0,1 до 1.		
5.		Какая волновая характеристика излучения является мерой его интенсивности? а) длина волны; б) амплитуда; в) частота колебаний; г) волновое число.	б	1
6.	Задание открытого типа	Опишите основные этапы фотометрического титрования (косвенной фотометрии).	Фотометрическое титрование выполняется в три этапа: - измерение оптической плотности исследуемой системы в процессе титрования; - построение кривой фотометрического титрования и определение эквивалентного объема титранта; - расчет концентрации анализируемого вещества по значению эквивалентного объема титранта.  **Виды кривых титрования**	2-4
7.		Опишите методику выбора светофильтра в фотоколориметрии однокомпонентного раствора.	Выбор светофильтра в фотоколориметрии однокомпонентного раствора основан на измерении оптической плотности раствора с различными светофильтрами. По полученным данным выбирается светофильтр, для которого оптическая плотность максимальна.	2-3

№ п/п	Тип задания	Формулировка задания	Правильный ответ	Время выполнени (в минутах)
			 **Пример определения светофильтра (оптимальной длины воды светопоглощения)**	
8.		Сопоставьте чувствительность ААС и молекулярно-абсорбционной спектроскопии (МАС).	Чувствительность ААС выше молекулярно-абсорбционной спектроскопии, так как коэффициент атомной абсорбции (к) значительно выше молярного коэффициента поглощения (ε).	3-5
9.	Задание комбинированного типа	Прочитайте текст, выберите один правильный вариант ответа и напишите аргументы, обосновывающие выбор ответа. Какое излучение используется в ААС: а) резонансное, б) монохроматическое .	б) В ААС используется резонансное излучение, так как его спектр максимально приближен к атомарному спектру исследуемого элемента, что гарантирует эффективное поглощение света и обеспечивает высокую точность измерений. Монохроматическое излучение в ААС не применяется, так как спектральные полосы монохроматического излучения значительно шире спектральных линий атомов (10^{-4} -10^{-5} нм), что затрудняет абсорбцию света	3-5
10.	Задание открытого типа	На хроматограмме пентана и гексана время удерживания соединений соответственно 37 и 54 с. Ширина пиков на половине высоты равнялась 4,7 с для пентана и 6,8 с для гексана. Рассчитать степень разделения компонентов K_1.	Решение: степень разделения рассчитывается по формуле: $K_1 = \frac{V_{R,2} - V_{R,1}}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}}$ Подставляя в формулу данные из условия задачи, получаем: $K_1 = \frac{54 - 37}{4,7 + 6,8} = 1,5$ Ответ: степень разделения равна 1,5. Компоненты будут хорошо разделяться.	3-5

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 экзамен, поэтому балльная оценка распределяется на две составляющие: семестровую (текущий контроль по учебной дисциплине в течение семестра) – 50 баллов. 50 баллов семестрового контроля состоят из 40 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 (40 баллов)				
1	Выступления на семинарских занятиях:			
1.1.	Полный ответ по вопросу	1,5 балла	12 баллов	По расписанию
2	Решение задач на практических занятиях	1 балл	9 баллов	По расписанию
3	Выполнение и отчёт по лабораторной работе	1 балл	10 баллов	По расписанию
4	Тестирование по разделам:		4 балла	По расписанию
4.1	«Основы химической термодинамики»	1 балл		
4.2	«Химическое равновесие»	1 балл		
4.3	«Фазовые равновесия. Растворы»	1 балл		
4.4	«Электрохимия»	1 балл		
5	Контрольные работы по темам:		5 баллов	По расписанию
5.1	«Основы химической термодинамики»	2 балла		
5.2	«Химическое равновесие»	1		
5.3	«Фазовые равновесия. Растворы»	1		
5.4	«Электрохимия»	1		
Промежуточный контроль			**40 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			**50 баллов**	
Дополнительный блок (50 баллов)				
7.	Экзамен	В соответствии с установленными кафедрой критериями	50 баллов	
Всего			**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)	
85–89	4 (хорошо)	
75–84		
70–74		
65–69	3 (удовлетворительно)	
60–64		
Ниже 60	2 (неудовлетворительно)	

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 .

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.

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.

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.

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)

6. Джигола Л.А. Химическая кинетика: учебно-методическое пособие для изучения раздела. - Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет», 2007. 64 с.

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.
2. Гельфман М.И. Практикум по физической химии: учеб. пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Изд. «Лань», 2004. 256 с.:ил.
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.

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».

   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

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 pH-метры «Эксперт-001», ионоселективные электроды, кондуктометр «Эксперт», центрифуга ОПН-3 с ротором, магнитные мешалки, рефрактометр, термостат "ТС-80"М2, 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.

10. ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ) ПРИ ОБУЧЕНИИ ИНВАЛИДОВ И ЛИЦ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ

Рабочая программа дисциплины (модуля) 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. При обучении лиц с ограниченными возможностями здоровья учитываются их индивидуальные психофизические особенности. Обучение инвалидов осуществляется также в соответствии с индивидуальной программой реабилитации инвалида (при наличии).

Для лиц с нарушением слуха возможно предоставление учебной информации в визуальной форме (краткий конспект лекций; тексты заданий, напечатанные увеличенным шрифтом), на аудиторных занятиях допускается присутствие ассистента, а также сурдопереводчиков и тифлосурдопереводчиков. Текущий контроль успеваемости осуществляется в письменной форме: обучающийся письменно отвечает на вопросы, письменно выполняет практические задания. Доклад (реферат) также может быть представлен в письменной форме, при этом требования к содержанию остаются теми же, а требования к качеству изложения материала (понятность, качество речи, взаимодействие с аудиторией и т. д.) заменяются на соответствующие требования, предъявляемые к письменным работам (качество оформления текста и списка литературы, грамотность, наличие иллюстрационных материалов и т. д.). Промежуточная аттестация для лиц с нарушениями слуха проводится в письменной форме, при этом используются общие критерии оценивания. При необходимости время подготовки к ответу может быть увеличено.

Для лиц с нарушением зрения допускается аудиальное предоставление информации, а также использование на аудиторных занятиях звукозаписывающих устройств (диктофонов и т. д.). Допускается присутствие на занятиях ассистента (помощника), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь. Текущий контроль успеваемости осуществляется в устной форме. При проведении промежуточной аттестации для лиц с нарушением зрения тестирование может быть заменено на устное собеседование по вопросам.

Для лиц с ограниченными возможностями здоровья, имеющих нарушения опорно-двигательного аппарата, на аудиторных занятиях, а также при проведении процедур текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации могут быть предоставлены необходимые технические средства (персональный компьютер, ноутбук или другой гаджет); допускается присутствие ассистента (ассистентов), оказывающего обучающимся необходимую техническую помощь (занять рабочее место, передвигаться по аудитории, прочитать задание, оформить ответ, общаться с преподавателем).