

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Смирнов Сергей Николаевич

Должность: врио ректора

Дата подписания: 09.08.2023 12:28:42

Уникальный программный ключ:

69e375c64f7e975d4e8830e7b4fcc2ad1bf35f08

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Феофанова М.А.

28 апреля 2021 г.



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

Физическая химия

Направление подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль)

Перспективные материалы: синтез и анализ

Для студентов 3 курса очной формы обучения

Составители: к.х.н., доцент Павлов А.С. _____

к.х.н., доцент Вишневецкий Д.В. _____

Тверь, 2021

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины:

Физическая химия представляет собой теоретический фундамент современной химии. В свою очередь, химия является важнейшей составной частью естествознания. Поэтому физико-химические теории химических процессов используют для решения самого широкого круга современных научных и технических проблем.

Преподавание физической химии в университетах ставит своей главной *целью* раскрыть смысл основных законов, научить студента видеть области применения этих законов, четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных задач. Основные разделы современной физической химии - химическая и статистическая термодинамика, химическая кинетика, катализ, электрохимия.

Задачи дисциплины

формирование у студента знаний по физико-химическим основам химических процессов на базе которых возможна разработка и создание новых материалов;

исследование физико-химических свойств новых материалов и анализ поведения в различных условиях эксплуатации;

использование физико-химических законов для получения новых веществ с комплексом заданных свойств и осуществления процесса с требуемой скоростью.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Физическая химия» входит в обязательную часть Блока 1. «Дисциплины» учебного плана. Дисциплина непосредственно связана с дисциплинами «Аналитическая химия», «Коллоидная химия» и "Химическая технология".

3. Объем дисциплины: 17 зачетных единиц, 612 академических часов, в том числе:

контактная аудиторная работа; лекции - 70 часов, лабораторные работы – 176 часов;

контактная внеаудиторная работа: контроль самостоятельной работы – 180 часов;

самостоятельная работа: 132 часа, контроль 54 часа.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
--	--

ОПК-1 Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений	ОПК-1.3 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности
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 ОПК-2.4 Проводит исследования свойств веществ и материалов с использованием серийного научного оборудования
ОПК-3 Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники	ОПК-3.1 Применяет теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности ОПК-3.2 Использует стандартное программное обеспечение при решении задач химической направленности
ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе	ОПК-6.2 Представляет информацию химического содержания с учетом требований библиографической культуры

5. Форма промежуточной аттестации и семестр:

экзамен в 5-м семестре,

экзамен в 6-м семестре.

6. Язык преподавания русский.

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

I. Термодинамика

Учебная программа – наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)			Самостоятельная работа, в том числе контроль (час.)
		Лекции	Семинарские/ Практические занятия/ Лабораторные работы (<i>оставить нужное</i>)	Контроль самостоятельной работы (в том числе курсовая работа)	
Основные понятия химической термодинамики: система, термодинамические параметры. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия. Теплоемкость.	18	2	5	5	6
Термохимия. Калориметрия. Законы Гесса и Кирхгоффа.	18	2	5	5	6
Второй закон термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Расчет энтропии различных процессов	18	2	5	5	6
Термодинамические потенциалы и максимально полезная работа процесса. Свободная энергия Гельмгольца и Гиббса. Понятие химического средства.	18	2	5	5	6
Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное химическое средства	18	2	5	5	6

Влияние внешних условий на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изохоры и изобары химической реакции. Расчет констант химического равновесия по табличным данным	18	2	5	5	6
Диаграммы состояния однокомпонентных и двойных систем. Термический анализ и диаграммы плавкости. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	18	2	5	5	6
Идеальные растворы. Законы Рауля и Генри. Законы Коновалова. Диаграммы кипения. Ректификация	18	2	5	5	6
Коллигативные свойства растворов	18	2	5	5	6
Основные понятия статистической термодинамики	17	1	5	5	6
ИТОГО	179	19	50	50	56

II. Химическая кинетика

Учебная программа – наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)			Самостоятельная работа, в том числе контроль (час.)
		Лекции	Семинарские/ Практические занятия/ Лабораторные работы (оставить нужное)	Контроль самостоятельной работы (в том числе курсовая работа)	
Введение. Основные понятия. Кинетика необратимых реакций. Методы определения порядков реакций	19	4	5	5	5
Кинетика обратимых и параллельных реакций	17	2	5	5	5

Кинетика последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.	17	2	5	5	5
Температурная зависимость скоростей химических реакций. Уравнение Аррениуса.	17	2	5	5	5
Теория столкновений. Мономолекулярные реакции	19	4	5	5	5
Теория активированного комплекса. Статистический аспект.	19	4	5	5	5
Теория активированного комплекса. Термодинамический аспект.	17	2	5	5	5
Кинетика цепных неразветвленных реакций Фотохимические реакции.	17	2	5	5	5
Кинетика разветвленных цепных реакций, реакции с энергетическим разветвлением цепей	17	2	5	5	5
Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций.	17	2	5	5	5
Ферментативный катализ. Коферменты и ингибиторы. Виды ингибирования	19	4	5	5	5
Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии).	19	4	5	5	5
Реакции в открытых системах.	15	2	3	5	5
ИТОГО	229	36	63	65	65

III. Электрохимия

Учебная программа – наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)			Самостоятельная работа, в том числе контроль (час.)
		Лекции	Семинарские/ Практические занятия/ Лабораторные работы (<i>оставить нужное</i>)	Контроль самостоятельной работы (в том числе курсовая работа)	
Слабые электролиты, теория Аррениуса, степень и константа диссоциации, следствия теории Аррениуса, ее недостатки	13	1	4	4	4
Активность и коэффициенты активности электролитов, средняя ионная активность, закон ионной силы	14	2	4	4	4
Расчет коэффициентов активности. Теория Дебая-Гюккеля	13	1	4	4	4
Сольватация ионов в растворах, энергия и энтальпия сольватации электролитов и ионов. Числа сольватации, энтропия сольватации	13	1	4	4	4
Ионные равновесия в растворах: водородный показатель, его определение, буферные системы, кислотно-основное титрование, гидролиз солей, степень и константа гидролиза, произведение растворимости	13	1	4	4	4
Электропроводность растворов электролитов, зависимость от условий. Подвижности ионов. Закон Кольрауша. Измерение электропроводности. Числа переноса ионов, их измерение	13	1	4	4	4
Типы скачков потенциала на межфазных границах, вольта- и гальвани-потенциалы. Электрохимический потенциал, электрохимическое равновесие	13	1	4	4	4

ЭДС как термодинамическая величина. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Уравнение Нернста. Измерение ЭДС	13	1	4	4	4
Электродные потенциалы как характеристика термодинамики полуреакций. Уравнение Нернста. Использование электродных потенциалов для расчетов электрохимических равновесий	13	1	4	4	4
Классификация электродов: первого и второго рода, газовый (в том числе водородный), окислительно-восстановительные. Ионообменные электроды, стеклянный электрод	13	1	4	4	4
Электрокапиллярные явления, электрокапиллярные кривые, связь пограничного натяжения с адсорбцией. Потенциал нулевого заряда металла. Уравнение Липпмана. Двойной электрический слой, его модели	13	1	4	4	4
Законы Фарадея. Скорость электродных реакций, лимитирующая стадия. Поляризация электрода, перенапряжение стадии электродной реакции. Поляризационные кривые.	13	1	4	4	4
Перенапряжение диффузии, законы Фика. Предельный диффузионный ток. Поляризация в условиях стационарной и нестационарной диффузии. Основы классической полярографии	13	1	4	4	4
Перенапряжение перехода электрона. Энергия активации стадии перехода. Уравнение Фольмера. Уравнение Тафеля. Влияние состава раствора на перенапряжение перехода	13	1	4	4	4
Перенапряжение гетерогенной химической стадии электродной реакции. Уравнение Тафеля	13	1	4	4	4
Коррозия металлов. Термодинамика коррозии. Коррозионные диаграммы, скорость и потенциал коррозии. Анодное окисление металлов. Пассивация металлов. Электрохимические методы коррозионной защиты. Ингибиторы коррозии	11	1	4	3	3
Химические источники тока	8	1	3	2	2
ИТОГО	211	18	63	65	65
Всего:	612	70	176	180	186

III. Образовательные технологии

I. Термодинамика

Учебная программа – наименование разделов и тем (в строгом соответствии с разделом II РПД)	Вид занятия	Образовательные технологии
Основные понятия химической термодинамики: система, термодинамические параметры. Первый закон термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия, энтальпия. Теплоемкость.	<ul style="list-style-type: none">• лекция• лабораторная работа в химической лаборатории• решение задач и упражнений• проверка домашних заданий	<ul style="list-style-type: none">• традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений),• технология исследовательской деятельности (химический эксперимент)• технология модульного и блочно-модульного обучения• здоровьесберегающие технологии
Термохимия. Калориметрия. Законы Гесса и Кирхгоффа.	<ul style="list-style-type: none">• лекция• лабораторная работа в химической лаборатории• решение задач и упражнений• проверка домашних заданий	<ul style="list-style-type: none">• традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений),• технология исследовательской деятельности (химический эксперимент)• технология модульного и блочно-модульного обучения• здоровьесберегающие технологии

<p>Второй закон термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Расчет энтропии различных процессов</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Термодинамические потенциалы и максимально полезная работа процесса. Свободная энергия Гельмгольца и Гиббса. Понятие химического сродства.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное химическое сродства</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Влияние внешних условий на химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье. Уравнения изохоры и изобары химической реакции. Расчет констант химического равновесия по табличным данным</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Диаграммы состояния однокомпонентных и двойных систем. Термический анализ и диаграммы плавкости. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Идеальные растворы. Законы Рауля и Генри. Законы Коновалова. Диаграммы кипения. Ректификация</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Коллигативные свойства растворов</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Основные понятия статистической термодинамики</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

II. Химическая кинетика

<p>Учебная программа – наименование разделов и тем <i>(в строгом соответствии с разделом II РПД)</i></p>	<p>Вид занятия</p>	<p>Образовательные технологии</p>

<p>Введение. Основные понятия. Кинетика необратимых реакций. Методы определения порядков реакций</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Кинетика обратимых и параллельных реакций</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Кинетика последовательных реакций. Метод стационарных концентраций Боденштейна.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Температурная зависимость скоростей химических реакций. Уравнение Аррениуса.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Теория столкновений. Мономолекулярные реакции</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Теория активированного комплекса. Статистический аспект.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Теория активированного комплекса. Термодинамический аспект.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Кинетика цепных неразветвленных реакций Фотохимические реакции.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Кинетика разветвленных цепных реакций, реакции с энергетическим разветвлением цепей</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотного катализа. Кинетика и механизм реакций общего кислотного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Ферментативный катализ. Кофакторы и ингибиторы. Виды ингибирования</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Реакции в открытых системах.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
-------------------------------------	---	--

III. Электрохимия

<p>Учебная программа – наименование разделов и тем <i>(в строгом соответствии с разделом II РПД)</i></p>	<p>Вид занятия</p>	<p>Образовательные технологии</p>
<p>Слабые электролиты, теория Аррениуса, степень и константа диссоциации, следствия теории Аррениуса, ее недостатки</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Активность и коэффициенты активности электролитов, средняя ионная активность, закон ионной силы</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Расчет коэффициентов активности. Теория Дебая-Гюккеля</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Сольватация ионов в растворах, энергия и энтальпия сольватации электролитов и ионов. Числа сольватации, энтропия сольватации</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Ионные равновесия в растворах: водородный показатель, его определение, буферные системы, кислотно-основное титрование, гидролиз солей, степень и константа гидролиза, произведение растворимости</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Электропроводность растворов электролитов, зависимость от условий. Подвижности ионов. Закон Кольрауша. Измерение электропроводности. Числа переноса ионов, их измерение</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Типы скачков потенциала на межфазных границах, вольта- и гальвани-потенциалы. Электрохимический потенциал, электрохимическое равновесие</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>ЭДС как термодинамическая величина. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Уравнение Нернста. Измерение ЭДС</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Электродные потенциалы как характеристика термодинамики полуреакций. Уравнение Нернста. Использование электродных потенциалов для расчетов электрохимических равновесий</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Классификация электродов: первого и второго рода, газовый (в том числе водородный), окислительно-восстановительные. Ионообменные электроды, стеклянный электрод</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Электрокапиллярные явления, электрокапиллярные кривые, связь пограничного натяжения с адсорбцией. Потенциал нулевого заряда металла. Уравнение Липпмана. Двойной электрический слой, его модели</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Законы Фарадея. Скорость электродных реакций, лимитирующая стадия. Поляризация электрода, перенапряжение стадии электродной реакции. Поляризационные кривые.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Перенапряжение диффузии, законы Фика. Предельный диффузионный ток. Поляризация в условиях стационарной и нестационарной диффузии. Основы классической полярографии</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

<p>Перенапряжение перехода электрона. Энергия активации стадии перехода. Уравнение Фольмера. Уравнение Тафеля. Влияние состава раствора на перенапряжение перехода</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Перенапряжение гетерогенной химической стадии электродной реакции. Уравнение Тафеля</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
<p>Коррозия металлов. Термодинамика коррозии. Коррозионные диаграммы, скорость и потенциал коррозии. Анодное окисление металлов. Пассивация металлов. Электрохимические методы коррозионной защиты. Ингибиторы коррозии</p>	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии

Химические источники тока	<ul style="list-style-type: none"> • лекция • лабораторная работа в химической лаборатории • решение задач и упражнений • проверка домашних заданий 	<ul style="list-style-type: none"> • традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений), • технология исследовательской деятельности (химический эксперимент) • технология модульного и блочно-модульного обучения • здоровьесберегающие технологии
---------------------------	---	--

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

1 семестр РАССЧЕТ БАЛЛОВ В 1 СЕМЕСТРЕ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА»

1 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1	Лабораторные работы-1	1 (1 балл за 1 лабораторную работу)
2	ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	Контрольная работа №1 Контрольная работа № 2 Контрольная работа № 3 Контрольная работа № 4 Тест	(5 заданий, 1 балл за одно правильное решенное задание)
3		Выполнение домашней работы,	6
4		Посещаемость	1
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30

2 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1	Лабораторные работы - 2	2 (1 балл за 1 лабораторную работу)
2	ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	Контрольная работа № 5 Контрольная работа № 6 Контрольная работа № 7	(6 заданий, 1 балл за одно правильное решенное задание)
3		Выполнение домашней работы	7
4		Посещаемость	1
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30
6		Экзамен	40 (4 задания в билете по 10 баллов)
		Итого за 1 семестр	100 баллов

2 семестр
РАССЧЕТ БАЛЛОВ ВО 2 СЕМЕСТРЕ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ
КИНЕТИКА»
1 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1	Лабораторные работы-3	9 (3 балла за 1 лабораторную работу)
2	ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	Контрольная работа №1 Контрольная работа № 2 Контрольная работа № 3 Заключительная контрольная работа по 1 модулю	3* 3 3 *(3 задания, 1 балл за 1 правильно решенное задание) 7 (содержит 3 задачи повышенной сложности и теоретический вопрос правильное решение задачи 2 балла; правильный ответ на вопрос 1 балл))

3		Выполнение домашней работы,	1
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30

2 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1	Лабораторные работы - 3	9 (3 балл за 1 лабораторную работу)
2	ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	Контрольная работа № 4 Контрольная работа № 5 Контрольная работа № 6 Заключительная контрольная работа по 2 модулю	3* 3 3 *(3 задания, 1 балл за 1 правильно решенное задание) 7
3		Выполнение домашней работы	1
4		Посещаемость	2
5		Работа на занятии	2
		Итого:	30
6		Экзамен	40 (4 задания в билете, три теоретических вопроса и задача, по 10 баллов)
		Итого за 1 семестр	100 баллов

2 семестр

РАССЧЕТ БАЛЛОВ ВО 2 СЕМЕСТРЕ

ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

1 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1	Лабораторные работы-3	3 (1 балл за 1 лабораторную работу)

2	ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	Контрольная работа №1 Контрольная работа № 2 Контрольная работа № 3 Контрольная работа № 4	(5 заданий, 1 балл за одно правильное решенное задание)
3		Выполнение домашней работы	2
4		Коллоквиум № 1	2
5		Посещаемость	1
6		Работа на занятии	2
		Итого:	30

2 модуль

№	Результат (индикатор)	Вид работы / способ	Критерии оценивания
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1	Лабораторные работы - 4	4 (1 балл за 1 лабораторную работу)
2	ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	Контрольная работа № 5 Контрольная работа № 6 Контрольная работа № 7 Контрольная работа № 8	(5 заданий, 1 балла за одно правильное решенное задание)
3		Выполнение домашней работы	2
4		Коллоквиум № 2	2
5		Посещаемость	1
6		Работа на занятии	1
		Итого:	30
7		Экзамен	40 (4 задания в билете по 10 баллов)
		Итого за 1 семестр	100 баллов

Текущий контроль успеваемости

Химическая термодинамика

1 модуль

Контрольная работа №1. Тема: «Первое начало термодинамики.
Теплоемкость»
Пример

1. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть 10 г. паров ртути при 10 °С при постоянном давлении? (пары ртути одноатомны).
2. Истинная атомная теплоемкость ромбической серы выражается уравнением: $C_p = 1498 + 26,11 \cdot 10^{-3} T$. Определить значение средней атомной теплоемкости серы в пределах от 0 до 95,6 °С?
3. Вычислить истинную мольную теплоемкость метана при постоянном давлении и 1300 К, пользуясь таблицей функций Эйнштейна?

Контрольная работа №2. Тема: «Первое начало термодинамики.
Термохимия»
Пример

1. Теплота растворения сульфита натрия при 18 °С -11,3 кдж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в семи водный гидрат -58,16 кдж/моль. Определите теплоту растворения гидрата?
2. Средняя удельная теплоемкость бензола в интервале температур от 0 до 80 °С 1,745 дж/г*град. Мольная теплоемкость ацетилен в том же интервале температур 43,93 дж/моль*град. Тепловой эффект реакции превращения ацетилен в бензол при стандартных условиях 630,8 кдж. Рассчитать тепловой эффект этой реакции при 75 °С?

Контрольная работа №3. Тема: «Второе начало термодинамики»
Пример

1. Рассчитать изменение энтропии в процессе смешения 5 кг. Воды при 80 °С с 10 кг воды при 20 °С? Удельную теплоемкость воды считать постоянной и равной 4,184 дж/г*град.
2. Определить изменение изохорного потенциала и внутренней энергии при обратимом испарении 1 моль брома при давлении $1,013 \cdot 10^5$ н/м² и температуре кипения 7,3 °С? Теплота испарения брома равна 31,0 кдж/моль.

Контрольная работа №4. Тема: «Закон действия масс. Изотерма
химической реакции»
Пример

1. При 444 °С константа равновесия реакции: $H_2 + I_2 = 2HI$, $K_p=50$. Сколько молей водорода нужно добавить к 1 моль HI, чтобы степень диссоциации стала равной 10%?
2. Для реакции: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, при некоторой температуре $K_p=1$. Определить состав (в объемных процентах) равновесной реакционной смеси, полученной из 2 л. Водорода и 3 л. Хлора?

3. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, $K_c=50$ при $444\text{ }^\circ\text{C}$. Определить направление процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $\text{H}_2 - 2\text{ M}$, $\text{I}_2 - 5\text{ M}$, $\text{HI} - 10\text{ M}$

2 модуль

Контрольная работа №5. Тема: «Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры»

Пример

1. Определить тепловой эффект реакции диссоциации магнезита, если упругость диссоциации при $490\text{ }^\circ\text{C}$ равна 59 мм. рт. ст. , а при температуре $540\text{ }^\circ\text{C}$ – 747 мм. рт. ст. ?
2. Для реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$, зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением: $\lg K_p = 5020/T + 1,751\lg T - 11,58$. Вычислить тепловой эффект реакции при $400\text{ }^\circ\text{C}$?

Контрольная работа №6. Тема: «Фазовое равновесие в одно- и двухкомпонентных системах»

Пример

1. Изменение давления пара воды при увеличении температуры на 1 градус Цельсия вблизи температуры кипения под атмосферным давлением равно $0,0347 \cdot 10^5\text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$. Вычислить теплоту испарения воды при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и $1,0133 \cdot 10^5\text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$?
2. Давление пара хлороформа при $40\text{ }^\circ\text{C}$ равно 369 мм. рт. ст. , а при $50\text{ }^\circ\text{C}$ – 535 мм. рт. ст. . Вычислить теплоту испарения хлороформа?

Контрольная работа №7. Тема: «Термодинамика растворов»

Пример

1. Рассчитать теплоту растворения 1 моль хлороводорода в 3 моль воды, если изменение парциальных мольных энтальпий воды – $36,28$, а HCl – $5,77\text{ кДж/моль}$?
2. Какова должна быть концентрация водного раствора сахара, чтобы давление пара раствора было на 1% ниже давления пара чистой воды?
3. Определить изменение энтропии при смешении 100 г . метанола со 100 г этанола, считая, что они образуют идеальный раствор?
4. Чему равна активность воды в растворе, если давление водяного пара над ним равно 700 мм. рт. ст. при $100\text{ }^\circ\text{C}$?
5. Растворимость 100% двуокиси серы в соляровом масле при $10\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $40,6\text{ г/л}$, а при $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $23,4\text{ г/л}$. Определить молярную теплоту растворения?

Промежуточная аттестация

2.Макет экзаменационного билета по дисциплине

«Физическая химия»

(I семестр)

1. Статистическое толкование энтропии. Уравнение Больцмана. Термодинамическая вероятность. Постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии.
2. Пять основных типов диаграмм плавкости двойных систем.
3. Задача

Химическая кинетика

Лабораторные работы по физической химии (химическая кинетика) выполняются по двое или индивидуально (если в группе нечетное число студентов). Время для выполнения лабораторной работы 4 академических часа (две пары). Расчеты по лабораторным работам осуществляются студентами в домашних условиях с использованием компьютера, желательный вид оформления лабораторной работы в Word и Excel с распечаткой на листах белой бумаги формата А4. Лабораторные работы выполняются по заранее составленному графику.

1 модуль

Контрольная работа №1. Тема: Необратимые реакции первого порядка.

В этой теме рассматриваются следующие вопросы:

1. Что называется скоростью химической гомогенной реакции.
2. Молекулярность химической реакции.
3. Закон действующих масс.
4. Константа скорости химической реакции. Размерность константы скорости в зависимости от порядка реакции и размерности используемой концентрации.

Пример типичных заданий

1. В опыте по термическому распаду найдено, что время полураспада триоксана при 185°C по мономолекулярному механизму равно году. Измерение его концентрации через 30 и 135 минут после начала опыта показало, что за время между этими двумя измерениями распалось $1,3 \cdot 10^{16}$ частиц. Чему равна начальная концентрация триоксана?
2. При нагревании раствора дибромянтарной кислоты она разлагается на броммалеиновую и бромистоводородную кислоты, при 323 К в начальный момент

реакции на пробу определенного объема идет 10,095 мл. раствора щелочи известной концентрации. После 214 мин на пробу того же объема идет 10,36 мл, а через 380 мин – 10,57 мл. раствора щелочи. Время везде указано от начала опыта. Вычислить константу скорости этой мономолекулярной реакции и определить, через сколько времени разложится 1/3 начального количества дибромянтарной кислоты.

3. Какие из ниже перечисленных реакций могут быть элементарными? Реакция нулевого порядка, реакция первого порядка, обратимая реакция первого порядка, реакция второго порядка, реакция дробного порядка.

Контрольная работа №2. Тема: Необратимые реакции второго порядка.

В этой теме рассматриваются следующие вопросы:

1. Три случая протекания реакций по механизму второго порядка.
2. Размерность константы скорости реакций второго порядка.
3. Период полураспада для реакций односубстратных и двухсубстратных.

Пример

1. Газовая реакция $2A \rightarrow B$ имеет второй порядок по А и протекает при постоянных объеме и температуре с периодом полураспада 1 час. Если начальное давление А равно 1 бар, то каковы парциальные давления А и В и общее давление через 1 час, 2 часа, 3 часа, после окончания реакции?

2. Вычислить среднее значение константы скорости реакции омыления этилацетата едким натром, если найдено, что при взаимодействии 0,3114 молей этилацетата с 0,5638 молей щелочи количество этих веществ в реакционной смеси изменялись следующим образом:

t, сек	0	393	669	1010	1265
NaOH, М	0.5638	0.4866	0.4467	0.4113	0.3879
Эфир, М	0.3114	0.2342	0.1943	0.1589	0.1354

3. Какая из двух реакций закончится раньше (степень превращения 99%) реакция первого порядка или односубстратная реакция второго порядка, при условии что численные значения константы скорости реакций равны и начальные концентрации веществ одинаковы.

Контрольная работа №3. Тема: Обратимые реакции первого порядка.
Параллельные реакции первого порядка.

В этой теме рассматриваются следующие вопросы:

1. Методы нахождения констант скоростей реакций из кинетических данных.
2. Селективность процесса, интегральная и дифференциальная селективность, нахождение констант с использованием особенностей протекания параллельных реакций.
3. Сопряженные реакции, явление химической индукции.

Пример

1. Константа скорости гомогенного мономолекулярного процесса цис-транс-изомеризации бутена при 417°C равна $1.6 \cdot 10^{-6}\text{c}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1.14. В начальный момент времени в системе присутствует только цис-изомер. Вычислите время достижения равновесия, время осуществления превращения на 30% от наибольшего возможного, время изменения концентрации цис изомера на 2.6%.
2. Параллельная реакция первого порядка протекает по двум направлениям $A \rightarrow B$, с константой скорости k_1 и $A \rightarrow C$, с константой скорости k_2 . Известно, что в начальный момент времени $[A]_0=0.1\text{M}$; $[B]_0 = [C]_0 = 0$. $k_1=100.0\text{c}^{-1}$ и $k_2 = 10.0\text{c}^{-1}$. Определите время полупревращения вещества A . Вычислите текущие концентрации B и C ко времени $t=1.0\text{мс}$.
3. В чем принципиальное отличие сопряженных реакций от параллельных конкурирующих реакций. Что такое химическая индукция?

2 модуль

Контрольная работа №4. Тема: Последовательные реакции, принцип Боденштейна. Неразветвленные цепные реакции.

В этой теме рассматриваются следующие вопросы:

1. Лабильные вещества в реакциях.
2. Стадии цепных реакций.

3. Принцип неуничтожимости свободной валентности, взаимодействие радикалов друг с другом.

4. Зависимость скорости радикальных цепных реакций от размеров и формы сосуда.

Пример

1. Какая из стадий цепной реакции требует наибольшей энергии активации, ответ поясните.

2. Перечислите наиболее широко используемые способы инициализации радикальных цепных реакций.

3. Объясните почему при последовательном проведении реакции в реакторе может быть плохая воспроизводимость результатов.

Контрольная работа №5. Тема: Влияние температуры на константу скорости реакций, Уравнение Аррениуса. Теория бинарных столкновений.

В этой теме рассматриваются следующие вопросы:

1. Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

2. Случаи отрицательного температурного коэффициента и их объяснение.

Пример

1. Константа скорости разложения N_2O_5 в газовой фазе при температуре 338 К равна $0,293 \text{ мин}^{-1}$, энергия активации составляет $103,4 \text{ кДж/моль}$. Найти время полупревращения при 353 К.

2. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются: $E_2 - E_1 = 83,196 \text{ кДж/моль}$.

Рассчитать отношение их констант скоростей k_1/k_2 при 434К

3. Объясните почему первичный фотохимический процесс не зависит от температуры.

Контрольная работа №6. Тема: Катализ гомогенный и гетерогенный.

В этой теме рассматриваются следующие вопросы:

1. Использование гомогенного и гетерогенного катализа в технике.

2. Виды гомогенного кислотно-основного катализа.

3. Неоднородность поверхности катализатора, Отравление катализатора.

Пример

1. Объясните, почему в гетерогенном катализе довольно часто встречаются реакции нулевого или отрицательного порядка.
2. Критерий отнесения реакций к специфическому кислотно-основному катализу.
3. Наиболее часто встречающиеся каталитические яды для гетерогенных катализаторов.

Электрохимия

1 модуль

Контрольная работа №1. Тема: «Теория Аррениуса. Водородный показатель. Буферные растворы. Гидролиз солей»

Пример

1. Какими методами измеряется величина рН? Поясните сущность каждого метода.
2. Выведите уравнение зависимости степени диссоциации от концентрации электролита.
3. Отношение концентрации ионов водорода в растворе бензойной кислоты к константе диссоциации этой кислоты равно 99. Вычислить концентрацию и степень диссоциации кислоты в растворе?

Контрольная работа №2. Тема: «Активность и коэффициенты активности. Расчет коэффициентов активности»

Пример

1. Почему средний коэффициент активности серной кислоты гораздо меньше среднего коэффициента активности соляной кислоты при одинаковых концентрациях?
2. Вычислить общую активность и среднюю ионную активность сульфата калия в его 0.05 моляльном растворе?
3. Исходя из величины произведения растворимости хлорида серебра, вычислить средние ионные активности в насыщенном растворе хлорида серебра?

Контрольная работа №3. Тема: «Электропроводность растворов электролитов»

Пример

1. В чем сущность релаксационного эффекта? Как влияет концентрация раствора на его величину?
2. Через раствор сульфата натрия пропускается постоянный электрический ток. Как изменится состав католита и анолита в результате электролиза?
3. Эквивалентная электропроводность $1,6 \cdot 10^{-4}$ М раствора уксусной кислоты при 25°C равна $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислить константу диссоциации и рН раствора?

Контрольная работа №4. Тема: «Типы скачков потенциала на межфазных границах. ЭДС цепи как термодинамическая величина. Электродные потенциалы. Схематическое изображение электрохимических цепей»

Пример

1. Гальванический элемент, работающий обратимо, выделяет тепло в окружающую среду. Как зависит ЭДС данного элемента от температуры?
2. Вычислить электродный потенциал медного электрода, заполненного раствором сульфата меди, моляльность которого 0.1?
3. Запишите схемы цепей, в которых идут реакции:
а) $\text{AgCl}_{(\text{тв.})} + 0.5\text{H}_2 = \text{HCl}_{(\text{р-р.})} + \text{Ag}$
б) $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{Ag}$

Коллоквиум № 1.

- 1) Как зависит степень электролитической диссоциации электролита от а) природы электролита б) природы растворителя в) концентрации электролита г) температуры раствора. Ответы а-г мотивируйте примерами!
- 2) Выведите уравнение зависимости степени диссоциации от концентрации электролита.
- 3) Что называется водородным показателем?
- 4) Два метода измерения рН. Дать развернутый ответ, примеры!
- 5) Механизм действия индикаторов.
- 6) Распишите и поясните механизм действия буферных растворов?
- 7) Почему растворы аминокислот (белков) обладают повышенной буферной емкостью?
- 8) Распишите поэтапно гидролиз хлорида алюминия.
- 9) Раствор слабой одноосновной кислоты довольно высокой концентрации разбавлен в 10 раз. На какую величину изменится рН раствора при этом?

- 10) Отношение концентрации ионов водорода в растворе бензойной кислоты к константе диссоциации этой кислоты равно 100. Вычислить степень диссоциации кислоты в этом растворе?
- 11) После пятикратного разбавления раствора уксусной кислоты довольно высокой концентрации величина рН полученного раствора равна 2.78. Вычислить концентрацию исходного раствора?
- 12) В растворе уксусной кислоты концентрация недиссоциированных молекул в 100 раз превышает концентрацию ионов водорода. Вычислите концентрацию раствора?
- 13) Зависимость константы диссоциации масляной кислоты от температуры выражается уравнением $\lg K = -a/T - b/T + c$. Вычислить энтальпию диссоциации кислоты при 298K?
- 14) Вычислить концентрацию всех ионов и недиссоциированных молекул уксусной кислоты в ее 0,3M растворе.
- 15) Вычислить рН 0,2M раствора малеиновой кислоты?
- 16) Раствор нашатырного спирта ($pK_b = 4,75$) с начальной концентрацией C_0 оттитрован на 40% соляной кислотой. Чему будет равна величина рН полученной буферной смеси?
- 17) Какие растворы называют реальными?
- 18) Почему нельзя определить коэффициент активности отдельного сорта ионов в растворе электролита?
- 19) Как зависит величина среднего коэффициента активности электролита от концентрации последнего?
- 20) Почему средний коэффициент активности серной кислоты гораздо меньше такового для соляной кислоты при одинаковых концентрациях?
- 21) Предположите, почему средний коэффициент активности хлорида лития больше такового для хлорида калия при одинаковых концентрациях их растворов?
- 22) Какие факторы и как влияют на плотность и радиус ионной атмосферы?
- 23) Какие допущения сделаны Дебаем и Гюккелем при выводе уравнений для коэффициентов активности?
- 24) Почему сольватация ионов увеличивает величину их коэффициентов активности?
- 25) Вычислить среднюю ионную активность сульфата калия в его 0,05-моляльном растворе?
- 26) Вычислить среднюю ионную активность электролита, полученного при реакции 200мг натрия с 200мл воды?

- 27) В растворе содержатся сульфат натрия и хлорид калия, причем их концентрации одинаковы, а ионная сила равна 0,08. Вычислите средние ионные активности солей в растворе?
- 28) Исходя из величины произведения растворимости хлорида серебра, вычислите средние ионные активности в насыщенном растворе хлорида серебра?
- 29) Рассчитайте среднюю ионную активность хлорида кадмия, при его моляльной концентрации = 0,05 и среднем коэффициенте активности = 0,304?
- 30) Вычислить средние ионные коэффициенты активности электролитов в водных растворах, содержащих хлорид кальция и нитрат натрия моляльные концентрации которых соответственно равны 0,012 и 0,018. $\nu_a = 1,5$.
- 31) Как уменьшить сопротивление металлического проводника?
- 32) Какие факторы и как влияют на величину электропроводности растворов электролитов? Объясните механизм этого влияния.
- 33) Каков физический смысл величины удельной электропроводности?
- 34) Во сколько раз больше или меньше абсолютная скорость иона его подвижности?
- 35) Объясните зависимость удельной электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации?
- 36) Объясните реакциями, почему подвижность катиона гидроксония выше, чем подвижность гидроксид аниона?
- 37) Почему на зависимости растворов многих электролитов появляется максимум, с чем он связан? Объясните эти явления.
- 38) Почему подвижность иона лития меньше подвижности иона натрия?
- 39) Что такое эффект Вина??
- 40) В чем проявляется эффект Дебая-Фалькенгагена?
- 41) Как определить константу диссоциации электролита, измеряя его электропроводность?
- 42) Как определить теплоту диссоциации уксусной кислоты методом кондуктометрии?
- 43) Что произойдет с величинами концентраций католита и анолита в результате электролиза раствора серной кислоты с платиновыми электродами?

- 44) Как рассчитать радиус в гидратированном состоянии иона натрия, если известна вязкость воды при данной температуре? Больше или меньше будет подвижность этого иона в глицерине?
- 45) Эквивалентная электропроводность раствора масляной кислоты при концентрации 0,01М равна 41,3 См/см. Исходя из величины константы диссоциации кислоты вычислите предельную подвижность бутират-аниона?
- 46) Через раствор ляписа в течение 2-х часов пропускался постоянный ток в 0,5 А. Считая подвижности ионов соли равными предельным, определите убыль (в граммах) в катоде и в аноде?
- 47) Объясните, почему размер в гидратированном состоянии иона лития больше, чем иона калия?
- 48) Какая сила при движении частиц в электролитической ячейке противодействует силе электрического поля. Запишите уравнения 3-его закона Ньютона для этих сил и выведите скорость движения иона данного сорта?
- 49) Найдите частные производные объема V металлического проводника цилиндрической формы длиной L и радиуса R ?
- 50) Выведите зависимость коэффициента активности данного сорта ионов в растворе электролита от химических потенциалов такого сорта в этом растворе?

2 модуль

Контрольная работа №5. Тема: «Классификация электродов. Классификация электрохимических цепей. Расчеты электрохимических реакций»

Пример

1. Концентрационная цепь состоит из амальгамных цинковых электродов, в которых активность цинка равна $2,73 \cdot 10^{-5}$ и $1,22 \cdot 10^{-5}$ М, а электролитом служит хлорид цинка. Вычислить ЭДС цепи?
2. Все ли электроды первого рода можно реализовать на практике? Почему?
3. От чего зависит величина потенциала на кривой потенциометрического титрования?

Контрольная работа №6. Тема: «Электрокапиллярные явления. Двойной электрический слой. Поляризация электродов»

Пример

1. Почему происходит поляризация электродов при прохождении тока через электрохимическую цепь?
2. Металлическая пластинка размерами $50 \times 60 \times 2$ мм³ электролитически покрывается серебром. Сколько времени нужно пропускать ток 800 мА, чтобы толщина покрытия составила 0,1 мм?
3. В чем сущность модели ДЭС Штерна?

Контрольная работа №7. Тема: «Перенапряжение диффузии. Перенапряжение перехода. Уравнения Фольмера и Тафеля»

Пример

1. Что называется диффузионным слоем? Какие факторы влияют на его толщину?
2. Равновесный электродный потенциал некоторого электрода первого рода ($z_+=2$) равен -0,29 В. Константы a и b уравнения Тафеля для анодной реакции равны соответственно 0,412 и 0,085 В. Вычислить потенциал данного электрода в качестве катода, если площадь его поверхности 10 см², а катодный ток равен 0,6 А?
3. Что называется стадией перехода электрона электродной реакции?

Контрольная работа №8. Тема: «Влияние ДЭС на стадию перехода электродной реакции. Перенапряжение химической реакции. Катодное выделение водорода. Анодное окисление металлов. Электрохимическая коррозия металлов и способы защиты от нее»

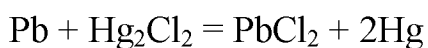
Пример

1. Какие полуреакции идут на серебряных электродах при электролизе раствора КОН?
2. Какой процесс называется пассивацией металлов? Приведите примеры.
3. Какими способами можно уменьшить скорость коррозии металлов?

Коллоквиум № 2.

- 1) ЭДС элемента, в котором протекает двухэлектронная реакция равна 0,4328 В при 293 К и 0,4291 В при 308 К. Вычислить энергию Гиббса, энтальпию и энтропию реакции при 298 К.

- 2) Рассчитать потенциал стандартного водородного электрода в щелочной среде.
- 3) Записать уравнение реакции в цепи:
 $\text{Co}|\text{Co}(\text{OH})_2|\text{KOH}|\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}$
- 4) Запишите уравнение реакции, протекающей в системе:
 $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$
- 5) Запишите схему цепи, в которой можно осуществить реакцию:
 $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$
- 6) Что называется внутренним, внешним и поверхностным потенциалом фаз (физический смысл).
- 7) Физический смысл электрохимического потенциала компонента в фазе.
- 8) Запишите условие электрохимического равновесия.
- 9) Физический смысл температурного коэффициента ЭДС.
- 10) Гальванический элемент работает обратимо и выделяет в окружающую среду тепло. Как зависит ЭДС данного элемента от температуры.
- 11) ЭДС элемента, работающего обратимо, при 275 К больше, чем при 298 К. Выделяется или поглощается тепло при работе данного элемента.
- 12) В гальваническом элементе идет самопроизвольная реакция, в котором из конденсированных веществ образуются газообразные продукты. Как влияет увеличение общего давления на ЭДС элемента.
- 13) Запишите схеме цепи, в которой идет реакция:
 $\text{AgCl}(\text{тв.}) + 0.5\text{H}_2 = \text{HCl}(\text{р-р.}) + \text{Ag}$
- 14) Предложите схему цепи и запишите уравнение полуреакций и суммарной реакции в цепи, составленной из электродов:
 А) цинкового и ртутносульфатного
 Б) серебряного и хлорсеребряного
- 15) Как запишется стандартная ЭДС для следующих цепей, если известны стандартные электродные потенциалы соответствующих полуреакций (где катод и анод в этих цепях):
 $\text{Pb}|\text{PbCl}_2|\text{KCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$
 $\text{Pb}|\text{PbCl}_2|\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$
- 16) Рассчитайте ЭДС при 25°C топливного элемента, в котором бутан окисляется кислородом, если парциальные давления всех газов равны 1 атм. (Запишите ответ в общем виде).
- 17) Зависимость ЭДС элемента от температуры имеет вид: $E = a + bT$.
 Получите уравнения для энергии гиббса, энтальпии и энтропии.
- 18) Константа равновесия реакции:
 $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + \text{O}_2$
 при 298 К равна $1,122 \cdot 10^9$. Вычислите стандартное изменение энергии гиббса и стандартное значение ЭДС.
- 19) Тепловой эффект реакции:



при 298 К равен -94,2 кДж/моль. ЭДС элемента, в котором протекает эта реакция возрастает на $1,45 \cdot 10^{-3}$ В при повышении температуры на 10 К. Вычислить ЭДС и изменение энтропии при 298 К. Изобразите схему элемента.

20) ЭДС элемента: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв.})|\text{Hg}$ концентрация сульфата цинка в котором 0,1 (моляльная) равна 1,375 В. Вычислите по этим данным стандартную ЭДС и константу равновесия.

21) Вычислить электродный потенциал кислородного электрода в аммиачном буфере с одинаковыми концентрациями компонентов при парциальном давлении кислорода $1,52 \cdot 10^5$ Па.

22) Физический смысл электродного потенциала.

23) В чем может заключаться разница в значении стандартных электродных потенциалов хлорсеребряного и йодсеребряного электродов.

24) Какая полуреакция и в каких условиях используется в качестве стандартной при введении понятия электродного потенциала.

25) Покажите, почему потенциал стандартного водородного электрода равен нулю.

26) Что положено в основу классификации электродов.

27) Возможно ли увеличение электродного потенциала электродов первого рода при уменьшении концентрации электролита в них. Поясните.

28) Литий химически менее активный металл, чем калий. Почему же стандартный электродный потенциал литиевого электрода отрицательнее, чем калиевого.

29) Все ли электроды первого рода можно реализовать на практике. Приведите примеры.

30) Влияет ли природа металла газового электрода на величину электродного потенциала, рассчитанную по уравнению Нернста.

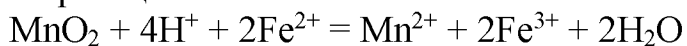
31) Опишите строение и принцип работы ионселективных электродов.

32) Где и почему возникает диффузионный потенциал и как его убрать.

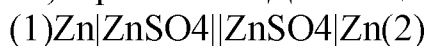
33) Имеются два жидкостных соединения, концентрации растворов в них одинаковы: $\text{KCl}|\text{NaCl}|$ и $\text{KCl}|\text{HCl}|$. В чем причина различия диффузионных потенциалов в данных элементах.

34) Вычислить электродный потенциал медного электрода, заполненного раствором сульфата меди, моляльность которого 0,1.

35) Вычислите стандартную ЭДС цепи, в которой можно осуществить реакцию:



36) При 298 К ЭДС концентрационного элемента:



равна 0,0185 В. Моляльность первого раствора – 0,05, второго – 0,005.

Вычислите средний коэффициент активности в более концентрированном растворе сульфата цинка, если во втором растворе этот коэффициент = 0,477.

37) ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ атм.})|\text{HCl}|\text{AgCl}(\text{тв.})|\text{Ag}$

При 298 К равна 0,332 В. Вычислите величину рН соляной кислоты в элементе.

- 38) Концентрационная цепь состоит из амальгамных цинковых электродов, в которых активность цинка равна $2,73 \cdot 10^{-5}$ и $1,22 \cdot 10^{-5}$ М, а электролитом служит хлорид цинка. Вычислите ЭДС цепи.
- 39) Почему стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода больше стандартного электродного потенциала иодсеребряного электрода.
- 40) Каков физический смысл числа Фарадея.
- 41) Что такое выход по току электродной реакции. Может ли он быть больше 1.
- 42) Что можно измерять и изучать методом кулонометрии (приведите по крайней мере 4 пункта).
- 43) Что называется скоростью электродной реакции. Запишите уравнение.
- 44) Почему плотность тока на поверхности электрода есть мера скорости электродной реакции.
- 45) Могут ли различаться скорости реакций на катоде и аноде одной и той же ячейки, если площади поверхности электродов одинаковы.
- 46) В U-образную трубку, содержащую раствор щелочи погружены платиновые электроды. Напишите уравнения полуреакций на каждом электроде при пропускании тока через этот раствор.
- 47) Почему происходит поляризация электродов при пропускании тока через цепь.
- 48) Назовите важнейшие стадии электродной реакции. Какая из них лимитирующая.
- 49) Сколько миллилитров газовой смеси, приведенной к нормальным условиям, соответствует одному кулону электричества, пропущенного через кулонометр.
- 50) Электролизеры, один из которых содержит раствор сульфата меди, а второй раствор ляписа, соединены последовательно. При пропускании тока, на катоде первого электролизера выделилось 0,54 г. меди. Сколько граммов серебра выделилось на катоде второго электролизера.
- 51) Какое время надо пропускать ток 5 А через раствор гидроксида натрия, чтобы получить 2 литра сухого водорода при нормальных условиях.
- 52) Металлическая пластинка размерами $50 \cdot 60 \cdot 2$ мм³ электролитически покрывается серебром. Сколько времени нужно пропускать ток 800 мА, чтобы толщина покрытия составила 0,1 мм.
- 53) При электролизе раствора серной кислоты с платиновыми электродами, в течение 2 часов на них выделилось 650 мл газа. Вычислить величину постоянного тока в цепи при температуре 24°C, атмосферном давлении 745 мм.рт.ст. и давлении паров воды 0,0304 атм.
- 54) При электролизе раствора сульфата никеля на катоде выделяются никель и водород. Прохождение тока 1,5 А в течение 25 минут сопровождается выделением 20 мл. водорода (н.у.). Вычислите выход никеля по току.

- 55) Через электролизер, содержащий раствор сульфата меди проходит ток 150 мА. Вычислить скорость электродных реакций на электродах, если площади поверхности катода равны 5 и 15 см² соответственно.
- 56) Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты равна 0,95 См*см²/г-экв. Вычислить электродный потенциал платинового катода в этом растворе, если абсолютная величина поляризации электрода равна 250 мВ.
- 57) Выведите и запишите основное уравнение электрокапиллярности. Поясните каждый параметр в нем.
- 58) Нарисуйте электрокапиллярные кривые для хлорида калия, бромида калия, иодида калия. Зачем изучают такие кривые (приведите пример для медицины).
- 59) Что такое двойной электрический слой. Нарисуйте модели ДЭС.
- 60) Как измерить поляризацию какого-либо электрода. Нарисуйте схему.
- 61) Что такое перенапряжение диффузии. Выведите уравнение для перенапряжения диффузии.
- 62) Запишите законы Фика и поясните их.
- 63) Как осуществляется качественный и количественный анализ с использованием метода полярографии.
- 64) Что такое перенапряжение перехода.

Промежуточная аттестация

2.Макет экзаменационного билета по дисциплине «Физическая химия» (II семестр)

1. Кинетический закон действия масс. Константа скорости химической реакции, методы экспериментального определения.
2. Теория бинарных столкновений. Уравнение для константы скорости реакций между двумя различными частицами. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных.
3. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа.

Шкала оценивания выполнения индикаторов:

Индикатор считается выполненным, если либо во время текущей, либо промежуточной аттестации студент набрал как минимум пороговое количество баллов за те виды активности, которые отвечают за данный индикатор.

1-й семестр

№	Индикатор	Текущая аттестация	Промежуточная
---	-----------	--------------------	---------------

				аттестация (экзамен)	
		Порог	Максимум	Порог	Максимум
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1 ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	20	60	20	40

2-й семестр

№	Индикатор	Текущая аттестация		Промежуточная аттестация (экзамен)	
		Порог	Максимум	Порог	Максимум
1	ОПК-1.3 ОПК-2.1 ОПК-2.4 ОПК-3.1 ОПК-3.2 ОПК-6.2	20	60	20	40

Шкала и критерии выставления оценок за дисциплину:

Шкала и критерии выставления оценок «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно» описаны в локальной нормативной документации Тверского государственного университета (Положение о рейтинговой системе обучения студентов ТвГУ). Положительная оценка может быть выставлена только в том случае, если выполнены все индикаторы.

V. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины:

1.

а) Основная литература:

1. Зарубин Д. П. Физическая химия: Учебное пособие. – М.: ООО "Научно-издательский центр ИНФРА-М", 2017. - 474 с. – Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://znanium.com/go.php?id=469097>

б) Дополнительная литература:

1. Свиридов В. В. Физическая химия. Учебное пособие. - Москва : Лань", 2016. – Электронный ресурс. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=87726

2. Программное обеспечение

- а) Лицензионное программное обеспечение:
- Microsoft Office профессиональный плюс 2013
 - Microsoft Windows 10 Enterprise
 - HyperChem
- б) Свободно распространяемое программное обеспечение
- Google Chrome

3. Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

- ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com;
- ЭБС «Университетская библиотека онлайн» <https://biblioclub.ru/>;
- ЭБС «Лань» <http://e.lanbook.com>

4. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. Виртуальная образовательная среда ТвГУ (<http://moodle.tversu.ru>)
2. Научная библиотека ТвГУ (<http://library.tversu.ru>)

VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины

Программа дисциплины «Физическая химия»

Раздел 1

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Макроскопические системы и термодинамический метод их описания. Термическое равновесие системы. Термодинамические переменные. Температура. Интенсивные и экстенсивные величины. Обратимые и необратимые процессы. Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса. Теорема о соответственных состояниях. Вириальные уравнения состояния.

Теплота и работы различного рода. Работа расширения для различных процессов. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса и его следствия. Стандартные состояния и стандартные теплоты

химических реакций. Теплота сгорания. Теплоты образования. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгоффа. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций. Таблицы стандартных термодинамических величин и их использование в термодинамических расчетах.

Второй закон термодинамики и его различные формулировки. Энтропия. Уравнение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и работа, потерянная в необратимом процессе. Обоснование второго начала термодинамики. Теорема Карно - Клаузиуса. Различные шкалы температур.

Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при различных процессах. Изменение энтропии изолированных процессов и направление процесса.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование для вывода различных термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Свойства термодинамических потенциалов. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процессов.

Связь между калорическими и термодинамическими переменными. Методы вычисления энтропии, внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Химический потенциал. Стандартный химический потенциал. Способы вычисления изменений химического потенциала. Химический потенциал идеального и неидеального газов. Метод летучести. Различные методы вычисления летучести из опытных данных.

РАСТВОРЫ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Растворы различных классов. Различные способы выражения состава раствора. Смеси идеальных газов. Термодинамические свойства газовых смесей. Идеальные растворы в различных агрегатных состояниях и общее условие идеальности растворов.

Давление насыщенного пара жидких растворов. Закон Рауля и закон Генри. Идеальные и неидеальные растворы. Химический потенциал компонента в растворе. Метод активностей. Коэффициенты активности и их определение по парциальным давлениям компонент. Стандартные состояния при определении химических потенциалов компонент в жидких и твердых растворах. Симметричная и несимметричная системы отсчета.

Термодинамическая классификация растворов. Функция смешения для идеальных и неидеальных растворов. Предельно разбавленные растворы, атермальные, регулярные, растворы и их свойства.

Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных систем. Обобщенное уравнение Гиббса - Дюгема.

Гетерогенные системы. Понятие фазы, компонента, степени свободы. Вывод условия фазового равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса и его вывод.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса и его применение к различным фазовым равновесиям. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора и углерода. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры затвердевания различных растворов. Криоскопический метод. Уравнение Шредера. Осмос как пример мембранного равновесия. Уравнения Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости. Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Равновесные составы пара и жидкости. Различные виды фазовых диаграмм: p - x ($T=\text{const}$), T - x ($p=\text{const}$). Термодинамический вывод законов Гиббса -

Коновалова. Разделение веществ путем перегонки. Азеотропные смеси и их свойства.

Диаграммы состояния (плавкости) двухкомпонентных систем и их анализ на основе правила фаз. Расплаивание в двухкомпонентных системах.

Трехкомпонентные системы. Треугольник Гиббса.

ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вывод условия химического равновесия. Химическая переменная. Изотерма Вант-Гоффа. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при химической реакции. Химическое сродство. Закон действия масс. Стандартная энергия Гиббса химической реакции. Константа равновесия. Различные виды констант равновесия и связь между ними.

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.

Гетерогенные химические равновесия с образованием и без образования твердых растворов.

Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары реакции и его термодинамический вывод. Использование различных приближений для теплоемкостей реагентов при расчетах химических равновесий при различных температурах.

Третий закон термодинамики. Постулат Нернста. Постулат Планка. Расчеты абсолютной энтропии химических соединений.

Приведенные термодинамические потенциалы. Современные методы расчета равновесных составов.

Явления адсорбции. Адсорбент. Адсорбат. Структура поверхности и пористость адсорбента. Виды адсорбции. Локализованная и делокализованная адсорбция. Мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция. Определение адсорбции по Гиббсу. Адсорбция из растворов и газовой фазы. Изотермы и изобары адсорбции. Уравнение Ленгмюра, его термодинамический вывод и

условия применимости. Уравнение Генри. Константа адсорбционного равновесия.

Полимолекулярная адсорбция, ее приближенное описание методом Брунауэра - Эмета - Теллера (БЭТ). Вывод уравнения БЭТ. Использование уравнения БЭТ для определения поверхности адсорбентов.

Раздел 2

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Механическое описание молекулярной системы. Фазовые G - и μ -пространства. Функция распределения Максвелла - Больцмана. Ее использование для вычисления средних скоростей и энергий молекул в идеальных газах.

Статистические средние значения макроскопических величин. Метод ячеек Больцмана. Ансамбли Гиббса. Основные постулаты статистической термодинамики. Плотность вероятности (функция распределения) и ее свойства. Микроканонический ансамбль. Канонический ансамбль.

Функция распределения в каноническом ансамбле. Сумма по состояниям как статистическая характеристическая функция. Статистические выражения для основных термодинамических функций - внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, теплоемкости и химического потенциала.

Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие энтропии, внутренней энергии и теплоемкости, обусловленные поступательным движением. Формула Закура - Тетроде.

Вращательная сумма по состояниям для жесткого ротатора. Составляющие для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением. Орто- и параводород и их термодинамические свойства. Внутреннее вращение и заторможенное вращение.

Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные

колебательным движением. Электронные суммы по состояниям. Расчет констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Межмолекулярные взаимодействия. Статистическая термодинамика реальных систем. Конфигурационный интеграл для реального газа. Метод Урселла-Майера. Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая.

Точечные дефекты кристаллических решеток. Вакансии. Междоузельные частицы. Равновесные и неравновесные дефекты решеток. Метод наибольшего слагаемого при вычислении суммы по состояниям для кристаллов с различными видами точечных дефектов. Нестехиометрические соединения и их термодинамическое описание.

Раздел 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций. Несоответствие механизмов реакций и их стехиометрических уравнений. Механизм разложения N_2O , N_2O_5 , синтеза HBr и HI .

Основные понятия химической кинетики. Определение скорости реакции. Кинетический закон действия масс и область его применимости. Порядок реакции. Кинетические кривые. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции на примере реакции образования HBr . Молекулярность элементарных реакций. Прямая и обратная задачи химической кинетики.

Необратимые реакции нулевого, первого и второго порядков. Автокатализ. Необратимые реакции порядка n . Определение констант скорости из опытных данных. Методы определения порядка реакции и вида кинетического уравнения. Время полупревращения и среднее время жизни.

Сложные реакции. Принцип независимости протекания 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.

Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Принцип квазистационарности Боденштейна и область его применимости. Квазиравновесие. Уравнение Михаэлиса - Ментэн. Определение кинетических постоянных этого уравнения из опытных данных. Кинетика каталитических реакций с конкурентным ингибированием.

Цепные реакции. Элементарные процессы возникновения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Длина цепи. Различные методы расчета скорости неразветвленных цепных реакций. Применение метода стационарности для составления кинетических уравнений неразветвленных цепных реакций на примере темнового образования HBr.

Разветвленные цепные реакции. Кинетические особенности разветвленных цепных реакций. Предельные явления в разветвленных цепных реакциях на примере реакции окисления водорода. Полуостров воспламенения. Период индукции. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Применение метода квазистационарных концентраций для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения

Реакции в потоке. Реакторы идеального вытеснения и идеального смешения. Определение кинетических постоянных для различных реакций первого порядка в реакторах идеального смешения и вытеснения.

Колебательные реакции. Схема Лоттка-Вольтерра. Фазовый портрет. Устойчивость стационарного состояния. Точки бифуркации. Реакция Белоусова - Жаботинского.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Опытная энергия активации.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов водорода. Путь реакции. Переходное состояние. Понятие о современных методах расчета ППЭ.

Метод переходного состояния (активированного комплекса). Свойства активированного комплекса. Статистический расчет константы скорости. Основные допущения теории активированного комплекса и область его применимости. Трансмиссионный коэффициент.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Соотношения между опытной и истинной энергией активации.

Теория соударений в химической кинетике. Ее приближенная и более строгая формулировка. Формула Траутца - Льюиса. Стерический множитель.

Мономолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям. Область применимости полученных соотношений. Объяснение "повышенных" и "заниженных" значений предэкспоненциального множителя. Теория соударений в применении к мономолекулярным реакциям. Схема Линдемана и ее сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана. Поправки Гиншельвуда и Касселя. Понятие о теории РРКМ.

Бимолекулярные реакции. Теория активированного комплекса в применении к бимолекулярным реакциям различного типа. Теория соударений в применении к бимолекулярным реакциям. Сопоставление результатов теории соударений и теории активированного комплекса. Оценка стерического множителя теории активных соударений.

Тримолекулярные реакции. Применение теории активированного комплекса для описания тримолекулярных реакций с участием окиси азота. Теория соударений в применении к тримолекулярным реакциям. Сопоставление результатов обеих теорий.

Реакции в растворах. "Клеточный эффект". Уравнение Бренстеда-Бьеррума. Уравнение Смолуховского.

Фотохимические реакции. Элементарные фотохимические процессы. Принцип Франка-Кондона. Фотохимические активные частицы. Эксимеры, эксиплексы и их свойства. Изменение физических и химических свойств молекул при электронном возбуждении. Квантовый выход. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Закон Ламберта-Бера. Определение кинетических постоянных фотохимических реакций методом стационарных концентраций. Схема Штерна-Фолмера.

КАТАЛИЗ

Определение катализа. Общие принципы катализа. Роль катализа в химии. Основные промышленные каталитические процессы. Примеры механизмов каталитических процессов.

Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ. Классификация реакций кислотно-основного типа. Кинетика и механизм реакций специфического кислотно-основного катализа. Функции кислотности Гаммета и их использование для вычисления скорости реакции и кинетических постоянных. Суперкислоты. Твердые кислоты как катализаторы. Кинетика и механизм реакций общего кислотно-основного катализа. Уравнение Бренстеда и его использование в кинетике каталитических реакций. Корреляционные уравнения для энергий активации и теплот реакций. Уравнение Семенова в кинетике радикальных реакций. Специфический и общий основной катализ.

Гетерогенный катализ. Определение скорости гетерогенной каталитической реакции. Различные режимы протекания реакций (кинетическая и внешняя кинетическая области; область внешней и внутренней диффузии). Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое. Неоднородность поверхности катализаторов. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого

порядка. Фактор Тиле и диффузионное торможение. Энергия активации каталитической реакции в кинетической и внутренней диффузионной области. Металлы как катализаторы. Теория мультиплетов Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Область применения теории мультиплетов. Нанесенные катализаторы. Теория активных ансамблей Кобозева.

Раздел 4

РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Развитие представлений о строении растворов электролитов (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Аррениус, И.А. Каблуков). Основные положения теории Аррениуса. Недостатки этой теории. Соотношение между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов в рамках модели Борна. Ион-дипольное взаимодействие как основное условие устойчивости растворов электролитов. Термодинамическое описание ион-ионного взаимодействия. Понятия средней активности и среднего коэффициента активности; их связь с активностью и коэффициентом активности отдельных ионов. Основные допущения теории Дебая - Гюккеля. Потенциал ионной атмосферы. Уравнения для коэффициента активности в первом, втором и третьем приближении теории Дебая - Гюккеля. Современные представления о растворах электролитов.

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 их природы, от природы растворителя, от температуры и концентрации раствора. Механизм электропроводности водных растворов кислот и щелочей.

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ.

Условия электрохимического равновесия на границах раздела фаз и в электрохимической цепи. Связь ЭДС со свободной энергией Гиббса. Уравнения Нернста и Гиббса - Гельмгольца для равновесной электрохимической цепи. Понятия поверхностного, внешнего и внутреннего потенциалов; разности потенциалов Гальвани и Вольта.

Понятие электродного потенциала. Классификация электродов и электрохимических цепей. Определение коэффициентов активности и чисел переноса на основе измерений ЭДС.

СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА.

Двойной электрический слой и его роль в кинетике электродных процессов. Электрокапиллярные явления; основное уравнение электрокапиллярности; уравнение Липпмана. Емкость двойного электрического слоя; причины ее зависимости от потенциала электрода. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Модельные представления о структуре двойного слоя. Теория Гуи - Чапмена - Грэма; сходство и различия этой теории с теорией ионной атмосферы Дебая - Гюккеля.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

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. Зависимость тока от потенциала в условиях медленной стационарной диффузии к плоскому электроду. Полярография. Уравнение для тока в теории замедленного разряда; ток обмена и перенапряжение. Зависимость скорости стадии разряда от строения двойного слоя на примере электровосстановления ионов гидроксония и пероксидисульфата на ртутном электроде. Физический смысл энергии активации в условиях замедленного разряда. Сопряженные реакции в

электрохимической теории коррозии. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока; их виды и основные характеристики.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

1. Необходимо точно выполнять все указания преподавателя и лаборанта. Строго воспрещается проводить работы, не предусмотренные планом.
2. Не разрешается в лаборатории находиться в верхней одежде. В лаборатории необходимо быть в халате.
3. На рабочем столе должны находиться только те предметы, которые нужны в данное время для работы.
4. Студентам не разрешается оставлять реактивы на своих рабочих местах.
5. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами производить только в вытяжном шкафу.
6. Опыты с легко воспламеняющимися веществами необходимо производить вдали от огня.
7. При работе с металлическим натрием и другими щелочными металлами следует остерегаться воды. Обрезки щелочных металлов сдавать лаборанту и ни в коем случае не бросать в банки для мусора.
8. При нагревании растворов в пробирки всегда следует держать ее таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего, и его соседей по рабочему столу. Особенно важно соблюдать это в тех случаях, когда нагреваемой жидкостью являются концентрированные кислоты или растворы щелочей. Рекомендуется эти опыты производить в вытяжном шкафу.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Следует легким движением руки направить струю воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно вдохнуть.
11. Брать щелочь разрешается только шпателем, щипцами или пинцетом. Необходимо тщательно убирать остатки щелочи с рабочего места. Те же меры необходимо соблюдать при работе с фосфорным ангидридом.
12. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать кислоту в воду, а не наоборот.

13. Работу с ртутью производить на специальных подносах с высокими бортами.
14. Остатки соединений редких и ценных металлов сливать в особые банки (взять у лаборанта).
15. В раковину выливать только воду. Отходы следует сливать в специальные склянки.
16. Нельзя ничего пробовать на вкус.
17. Запрещается в лаборатории пить и употреблять пищу.

Методы очистки веществ

1. На чем основан метод перекристаллизации?
2. Каким требованиям должен удовлетворять растворитель для целей перекристаллизации?
3. Как подбирают растворитель? Как определяют количество растворителя, необходимое для перекристаллизации?
4. Каковы основные этапы (стадии) перекристаллизации?
5. Как готовят горячий насыщенный раствор в легколетучих, горючих растворителях?
6. Как освобождают раствор от нерастворившихся примесей?
7. В каких случаях вносят активированный уголь в горячий насыщенный раствор? Какие меры предосторожности при этом надо соблюдать?
8. Как отделяют отработанный адсорбент – уголь от маточного раствора?
9. Как выполняют горячее фильтрование?
10. Как подготовить воронку Бюхнера для отсасывания, чтобы в колбе Бунзена образовался вакуум?
11. Как отмывают и окончательно отделяют от маточного раствора кристаллы?
12. Как следует отключить водоструйный насос после отсасывания?
13. Как высушивают кристаллы после перекристаллизации?
14. Как оценить степень чистоты перекристаллизованного продукта?
15. Для чего необходимо непрерывное перемешивание раствора при кристаллизации?
16. Как провести вторичную перекристаллизацию вещества?
17. Имеется ли что-то общее между возгонкой и перегонкой?
18. От каких веществ очищается водопроводная вода при фильтровании и перегонке?
19. Каким путем из морской воды можно получить чистую воду?
20. Что лежит в основе метода очистки газов?
21. Сущность титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Основные расчетные формулы.
22. Примеры практического применения кислотно-основного титрования. Определение кислот и щелочей. Определение жесткости воды.

Оказание первой помощи в лаборатории

1. При попадании на кожу брызг кислоты или щелочи следует немедленно промывать сильной струей воды обожженное место в течение 5-10 минут. Затем обработать поверхность 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (при ожоге кислотой) или 1%-ным раствором уксусной кислоты (при ожоге щелочью).
2. Если кислота или щелочь попадут в глаза, то их немедленно нужно промыть водой, после чего разбавленным раствором питьевой соды (при попадании кислоты) или борной кислотой (при попадании щелочи).
3. При ожоге горячими предметами (стекло, металлы и т. п.) пораженное место следует смочить 1%-ным раствором перманганата калия.
4. При ожогах фосфором необходимо наложить на обожженное место повязку, смоченную 2%-ным раствором сульфата меди.
5. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, окисью углерода необходимо вывести пострадавшего на воздух, а затем обратиться к врачу.
6. При отравлении соединениями мышьяка и ртути, а также цианистыми солями немедленно обратиться к врачу.

Лабораторные работы

I. Химическая термодинамика

Лабораторная работа № 1. Калориметрия

Используемое оборудование

В калориметре, подготовленном для проведения измерений, создают равномерную скорость изменения температуры (ход температуры калориметра), не превышающую 0,02 град/мин, нагрев (или охладив) его до температуры, близкой к температуре термостата и обеспечивив быстрое выравнивание температуры во всех точках прибора перемешиванием. После этого начинают запись температур с точностью до 0,002 °С через каждые 30 секунд. Производят десять – одиннадцать отсчётов (начальный период). На одиннадцатом отсчёте начинают термохимический опыт, не прерывая записи температур (главный период).

По окончании главного периода опыта, когда ход температуры снова станет равномерным, делают ещё десять – одиннадцать отсчётов (конечный период), после чего считают опыт законченным. Если во время проведения опыта не был произведён отсчёт очередного показания термометра, то следует прочеркнуть пропущенный отсчёт и записать следующий не вместо пропущенного, а на своё место, под своим порядковым номером. Это

необходимо для правильного вычисления изменения температуры с учётом теплообмена с окружающей средой.

Выполнение работы

Тепловой эффект, сопровождающий растворение твёрдого или газообразного вещества в жидкости, отнесённый к 1 моль растворяемого вещества, называют *молярной теплотой растворения*. Тепловой эффект, отнесённый к 1 г вещества, называется *удельной теплотой растворения*. Различают *интегральную* теплоту растворения – тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения одного моля (молярная) или одного грамма (удельная) вещества в данном количестве растворителя, и *дифференциальную* теплоту растворения – тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения одного моля вещества в бесконечно большом количестве раствора. Дифференциальные теплоты растворения определяют методом расчёта, а интегральные теплоты растворения – экспериментально.

В данной работе следует определять тепловую постоянную калориметра при данной температуре термостата и теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл воды при той же температуре.

Определение тепловой постоянной калориметра

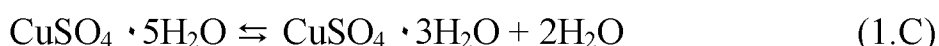
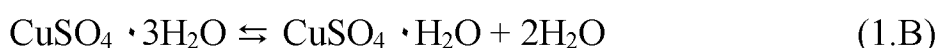
1. Отвесить в калориметрический стакан около 400 г дистиллированной воды с точностью до 0,01 г.
2. Установить отрегулированный термометр Бекмана таким образом, чтобы ртутный резервуар термометра был закрыт водой, но находился выше лопастей мешалки.
3. Пустить мешалку, постепенно увеличивая скорость вращения, но не доводя до разбрызгивания воды. Скорость вращения должна быть одинакова во всех опытах.
4. Не дожидаясь установления режима всей калориметрической установки, взвесить в пробирке на аналитических весах 4 г кристаллов KCl с точностью до 0,001 г. *Осторожно! Пробирка имеет очень тонкое дно!*
5. После взвешивания пробирку вставить в отверстие в крышке калориметрической установки так, чтобы дно пробирки с кристаллами KCl находилось в воде. Подождать 10 – 15 минут, пока температура кристаллов не сравняется с температурой воды в калориметрическом стакане.
6. Проверить скорость изменения температуры воды в калориметре, которая не должна превышать 0,02 град/мин. Если же скорость изменения температуры не превышает 0,02 град/мин, то следует начать калориметрические измерения, не прекращая записи температуры и времени.
7. Записывать показания термометра Бекмана с точностью 0,002 °C через каждые 30 сек. После одиннадцатого отсчёта пробойником разбить ампулу. В процессе растворения KCl (главный период) температура воды в калориметрическом сосуде падает, а затем начинает равномерно расти, приближаясь к температуре окружающей среда. Отсчётом температуры, с

которой начинается её равномерное повышение, кончается главный период опыта и начинается конечный. Для конечного периода сделать ещё десять измерений температуры. Нанести на график полученные данные и, определив графически значение ΔT , рассчитать величину K калориметрического сосуда из уравнения (1.3).

После того как найдена величина K , можно приступить к определению теплоты растворения кристаллогидрата с целью определения содержания кристаллизационной воды.

Определение содержания кристаллизационной воды в $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Сульфат меди CuSO_4 образует три формы кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Если безводный CuSO_4 соприкасается с влажным воздухом, то в системе устанавливаются равновесия (1.A), (1.B) или (1.C), в зависимости от давления водяных паров в системе. Количество воды в твёрдом $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или соотношение количеств гидратов разных форм можно установить калориметрически. Для этого нужно знать (из справочника) теплоты растворения безводного CuSO_4 и всех форм гидратов и определить экспериментальную теплоту растворения 1 г исследуемого образца.

В табл. 1.1 приведены теплоты растворения кристаллогидратов $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На основании этих данных и экспериментально определённой теплоты растворения 1 г исследуемой соли $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можно установить, какой тип равновесия существует в данном случае.

Теплота растворения всей навески вычисляется по уравнению (1.2), после чего определяется удельная теплота растворения Q .

Величина Q зависит от того, в каком соотношении в исследуемом образце смешаны гидраты CuSO_4 . Если Q составляет 220 – 390 Дж/г, то в системе содержится $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 . Если $Q = 71 - 220$ Дж/г, то равновесие описывается уравнением (1.B) и, наконец, если Q составляет от –46 до +71 Дж/г, то равновесие описывается уравнением (1.C).

Таблица 1.1

Теплоты растворения 1 г соли в 50 мл воды $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Кристаллогидрат	Теплота растворения, Дж/г	Кристаллогидрат	Теплота растворения, Дж/г
CuSO_4	417	ZnSO_4	478.7
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	219	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	234.8
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	70,9	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–16.0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–46,9	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–65.6

Пример расчёта

Теплота растворения 3,6 г смеси гидратов CuSO_4 равна 306 Дж. Вычислить процентное содержание воды в образце.

Решение.

1. Теплота растворения одного грамма смеси $Q = 306/3,6 = 85$ Дж.

По данным о теплотах растворения различных форм гидратов (см. выше) можно предположить, что здесь имеется смесь x г $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(3,6 - x)$ г $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Определить количество той и другой формы гидратов, содержащихся в 3,6 г смеси, решая уравнение

$$xQ_x + (3,6 - x)Q_y = 306 \text{ Дж}$$

где Q_x и Q_y – удельные теплоты растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно, Дж/г, после подстановки значений которых в последнее уравнение оно имеет вид

$$70,9x + 219(3,6 - x) = 306.$$

Решение уравнения приводит к значениям: $x = 3,26$ г $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $y = 0,34$ г $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3. Определить число молей воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$ в навеске; её массу и процентное содержание

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x}{M_x} 3 + \frac{y}{M_y} 1 = \frac{3,26}{213,5} 3 + \frac{0,34}{177,5} = 0,0477,$$

где M_x и M_y – молярные массы $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно; множители у частных равны числу молекул воды в кристаллогидрате.

$$\text{Содержание воды } \frac{0,0477 \cdot 18 \cdot 100}{3,6} = 23,9\%.$$

Лабораторная работа № 2. Криометрия

Используемое оборудование

До сих пор для криоскопических измерений применяют прибор – *криостат*, разработанный Бекманом (рис.1.3). Его основу составляет *криоскоп*, состоящий из двух широких пробирок 1 и 7, вставленных одна в другую и скреплённых между собой резиновой прокладкой 6. Между ними имеется воздушная прослойка для более равномерного охлаждения. Внутренняя пробирка для растворителя имеет боковой отросток 2, через который вносится растворимое вещество. Пробирка закрывается корковой пробкой 3, в которую вставляется термометр Бекмана 4 и мешалка 5. Криоскоп помещается в толстостенный стакан с охлаждающей смесью, в которую погружены термометр 10 и мешалка 9.

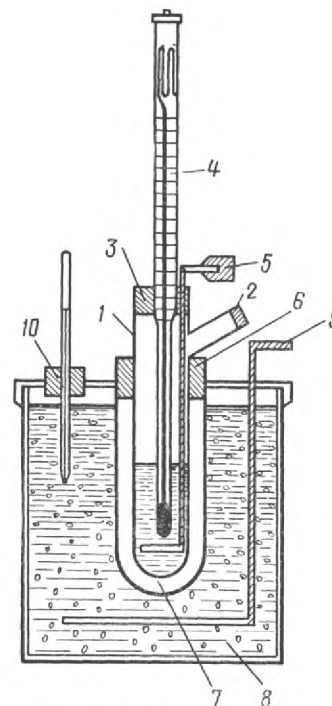


Рис. 1.3

Метастатический термометр Бекмана отличается от обычного тем, что верхняя часть его капилляра соединяется с дополнительным резервуаром, в который можно перемещать часть ртути из нижнего резервуара. Чем меньше ртути в нижнем резервуаре, тем при более высокой температуре она окажется в капилляре. Другая особенность этого термометра – большой объём ртути, вследствие чего большая шкала разделена всего лишь на 5 – 6 градусов, что позволяет проводить измерения с точностью $0,002^\circ$.

Выполнение работы

Подготовить термометр Бекмана для работы в исследуемом диапазоне температур. Эта процедура подробно описана в лабораторной работе № 1.1 «Калориметрия».

Сначала определяется температура кристаллизации растворителя. В высушенную и взвешенную (с точностью до 0,02 г) пробирку 1 криоскопа налить такой объём растворителя, чтобы нижний резервуар термометра Бекмана был в него полностью погружен, но не касался дна пробирки, после чего пробирка снова взвешивается. В пробирку вставить пробку с термометром Бекмана и мешалкой. Поверхности последних должны быть сухими. Собрать криоскоп и, погрузив его в охлаждающую смесь (лёд с поваренной солью или лёд с водой), закрепить.

Осторожно перемещая мешалку 5 вверх-вниз, следить за понижением уровня ртути в термометре. Часто происходит переохлаждение жидкого растворителя. В таком случае после начала кристаллизации происходит повышение температуры, которая остаётся постоянной до окончания кристаллизации. Записать эту температуру, извлечь пробирку 1 из внешней пробирки 7 и, нагревая пробирку в ладони, расплавить кристаллы. Снова поместить пробирку 1 в пробирку 7 и определить температуру кристаллизации. Повторять до тех пор, пока расхождения между результатами

не станут меньше $0,003^\circ$. Нельзя вынимать термометр Бекмана из криоскопа до расплавления кристаллов, так как в противном случае резервуар термометра может быть разрушен из-за его примерзания.

Через отросток 2 в расплавленный растворитель ввести навеску вещества, молярная масса которого определяется (точность взвешивания $0,0002$ г). Масса навески определяется как разность массы бюкса с веществом и массы пустого бюкса. Подогревая пробирку 1 рукой и перемещая мешалку, растворить навеску, после чего пробирку снова поместить в широкую пробирку и произвести охлаждение, наблюдая за падением температуры. Начало кристаллизации растворителя должно сопровождаться уменьшением скорости снижения температуры вследствие выделения теплоты кристаллизации. Часто при этом падение температура на короткое время задерживается. Это значение температуры и следует считать температурой начала кристаллизации растворителя из данного раствора. В дальнейшем, по мере кристаллизации растворителя, концентрация раствора повышается, что приводит к понижению температуры замерзания.

Температуру замерзания раствора определяют несколько раз до получения воспроизводимых результатов, расплавляя кристаллы растворителя и вновь охлаждая раствор.

По завершении измерений осторожно вымыть все части криостата.

Результаты измерений и вычислений свести в таблицу.

	Температура кристаллизации		Понижение температуры кристаллизации	Молярная масса
	измеренная	средняя		
Чистый растворитель				
Раствор				

Лабораторная работа № 3. Определение термодинамических параметров реакций методом ЭДС

Используемое оборудование

Учитывая, что величина температурного коэффициента ЭДС имеет порядок 10^{-4} В/К, ЭДС необходимо измерять с точностью, по меньшей мере, до сотых долей милливольт. Поэтому в данной работе используется потенциометр Р 345, позволяющий проводить такие измерения¹.

Кроме того, электрохимическая цепь должна быть обратимой и не содержать диффузионного потенциала, поэтому она должна быть цепью без переноса. Конструкционно она оформлена в виде Н-образного стеклянного сосуда, в вертикальных частях которого находятся электроды. Сосуд заполнен раствором, общим для обоих электродов, и плотно закрыт.

¹ О методике измерения ЭДС см. работу № 3.3 «Измерение ЭДС и электродных потенциалов».

Электрохимическая цепь помещается в водяной термостат, в котором поддерживается необходимая постоянная температура. Датчиком температуры воды в термостате служит контактный термометр, имеющий две шкалы. Одна из них – обычная, на которой закреплён капилляр со столбиком ртути. В капилляре перемещается подвижный контакт в виде тонкой проволоки. Перемещение контакта осуществляется вращением головки с магнитом, надетой на верхний конец термометра. Вращающий момент передаётся стержню с винтовой нарезкой, который помещается на второй, верхней, шкале. При вращении стержня по нему перемещается указатель устанавливаемой температуры, к которому прикреплен подвижный контакт. Стержень и ртуть в капилляре соединены с клеммами под вращающейся головкой, которые подключаются к электронному блоку. Последний включает электрический нагреватель, если температура воды ниже требуемой, и отключает его при достижении требуемой температуры. Мощность нагревателя можно изменять регулятором на электронном блоке.

На электронном блоке находятся выключатель питания термостата и насоса с мешалкой. Установившееся значение температуры измеряется с помощью второго термометра с точностью $\pm 0,1$ °С.

Если в термостате уровень воды ниже нормы, включать термостат ЗАПРЕЩЕНО.

Потенциометр Р 345 (см. рис. 1.4, на котором изображена панель прибора с клеммами и органами управления, необходимыми для выполнения данной работы) имеет две пары клемм X_1 и X_2 , к которым можно подключить

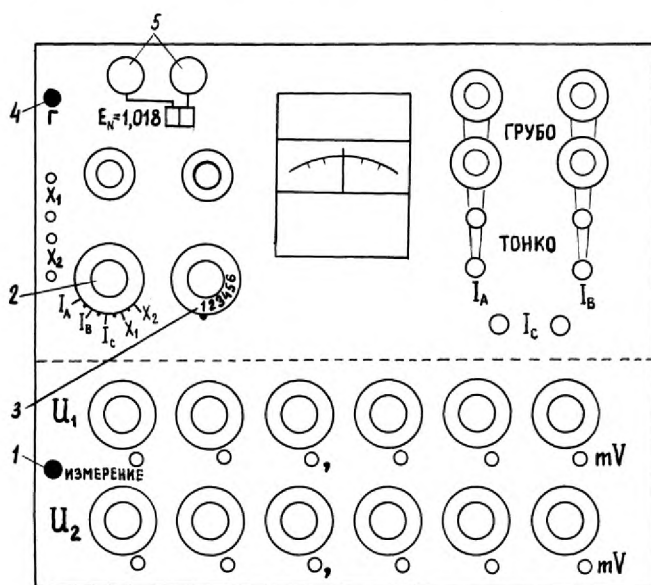


Рис. 1.4

два гальванических элемента с неизвестными величинами ЭДС. Особенностью потенциометра является многоступенчатая регулировка чувствительности, позволяющая избежать прохождения тока большой величины через гальванические элементы, ЭДС которых в данный момент компенсируется. Чувствительность изменяется переключателем 3, нахождение которого в положении «1» соответствует минимальной чувствительности, а по мере переключения на другие

положения она увеличивается.

Регулировку рабочих током и компенсацию ЭДС всегда следует начинать при установке переключателя 3 в положение 1.

Точное значение ЭДС нормального элемента E_N , являющегося источником эталонной ЭДС при установке рабочих токов потенциометра, устанавливается с помощью переключателей 5.

Схема потенциометра Р 345 построена так, что каждые 2 – 3 десятичных разряда величины ЭДС компенсируются на отдельных группах декад, через которые проходят рабочие токи I_A , I_B , I_C . Эти токи обеспечиваются блоком питания – стабилизатором П 36-1, вырабатывающим три постоянных напряжения, а величины рабочих токов устанавливаются соответствующими группами регуляторов на правой части панели потенциометра.

Переключателем 2 выбирается необходимый режим работы потенциометра: установка величины одного из рабочих токов либо измерение ЭДС элементов X_1 или X_2 . Однако соответствующий элемент будет включён в измерительную цепь лишь при нажатой кнопке 1 «Измерение», которую можно зафиксировать в утопленном состоянии, повернув её. Аналогично с помощью кнопки 4 «Г» к потенциометру подключается внешний гальванометр М91/А, у которого вместо стрелки на оси закреплено маленькое зеркало, отбрасывающее на шкалу световой зайчик со штрихом, выполняющим роль стрелки. Такая конструкция увеличивает чувствительность гальванометра до $1,5 \cdot 10^{-8}$ А/деление.

Выполнение работы

Перед включением в сеть стабилизатора П 36-1 необходимо убедиться в том, что на панели потенциометра переключатель чувствительности 3 находится в положении «1», точка на ручке переключателя режимов работ 2 – у любого деления без буквенного символа, кнопка 1 «Измерение» отжата, переключатели декад U_1 и U_2 установлены в нулевые положения. Все другие органы управления могут находиться в любых положениях.

На гальванометре стрелка переключателя питания освещения должен быть направлена на надпись «220 В», а метка на переключателе «Арретир» находится напротив этой надписи.

Исследуемая электрохимическая цепь помещена в термостат и подключена к соответствующим клеммам потенциометра.

Установить на верхней шкале контактного термометра термостата подвижный контакт на наименьшее (из заданных) значение температуры. Включить термостат и стабилизатор П 36-1 соответствующими выключателями. При этом на обоих приборах начинают светиться индикаторы включения. Если насос термостата не вращается, сразу же выключить термостат и сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Через полчаса после включения, когда установятся стационарный режим работы стабилизатора и постоянная температура электрохимической цепи, можно приступить к измерениям.

Включить вилку питания освещения гальванометра в розетку, что приведёт к появлению зайчика со штрихом на нулевом делении шкалы гальванометра. Затем приступить к установке рабочих токов потенциометра. С точностью до 10^{-6} В вычислить ЭДС нормального элемента при температуре последнего по уравнению

$$E = E_{20} - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 - 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3, \quad (1.14)$$

где E_{20} – ЭДС нормального элемента при 20 °С, приводимая в паспорте данного экземпляра нормального элемента. Полученное значение установить с помощью регуляторов 5 потенциометра. При установленном в положение «1» переключателе 3 переключатель рода работ 2 установить в положение «I_A», а кнопку 1 «Измерение» нажать и повернуть. При этом она должна зафиксироваться в нижнем положении. Поворачивая переключатель 3 по часовой стрелке на одно деление (увеличивая чувствительность прибора), следить за зайчиком гальванометра. При некотором положении переключателя 3 штрих зайчика отклонится от нуля. Вращая маленькие ручки «Тонко» ряда «I_A», установить штрих на нуль² и снова увеличить чувствительность. Если при этом зайчик опять отклонится, вернуть его на нуль, вращая те же ручки «Тонко». Операция повторяется до тех пор, пока при положении переключателя 3 на цифре «6» штрих гальванометра не установится на нулевое деление.

Снова установить минимальную чувствительность прибора (на цифре «1») и приступить к регулировке рабочего тока I_B, для чего переключатель 2 перевести в положение «I_B» и выполнить те же операции, что и при установке тока I_A, используя ряд ручек «I_B». Аналогично, если это необходимо, установить рабочий ток I_C, пользуясь для регулировки отвёрткой. Переключатель 3 перевести в положение «1». Прибор готов к работе.

Переключатель 2 установить в положение «X₁» или «X₂», в зависимости от клемм, к которым подключена исследуемая электрохимическая цепь. Зайчик гальванометра отклонится от нулевого положения. Компенсацию ЭДС производить переключателями декад «U₁» или «U₂» (индекс совпадает с индексом клемм, к которым подключена цепь). Вращением первого переключателя слева подвести штрих гальванометра к нулевой отметке, увеличить чувствительность на одно деление (в положение «2») и снова тем же переключателем декады подвести штрих к нулю. Увеличить чувствительность и переключателем второй декады опять установить штрих на нуль. Увеличивая чувствительность и вращая переключатели декад, перемещаясь в их ряду слева направо, добиться такого положения, чтобы при шестом положении переключателя 3 штрих гальванометра находился на нулевой отметке. В окошках под переключателями отсчитать величину ЭДС.

Если в течение полутора – двух минут колебание показания потенциометра не будет выходить из диапазона, не превышающего ±0,01 мВ, можно перейти к измерению ЭДС при другой температуре. В противном случае необходимо дождаться установления теплового равновесия в системе термостат – электрохимическая цепь и постоянства ЭДС.

Переключатель 3 перевести в положение «1». Вращая головку контактного термометра, установить указатель на его верхней шкале на следующее, более

² Если маленькими ручками это сделать не удаётся, произвести установку большими ручками «Грубо» этого же ряда.

высокое, заданное значение температуры. Через 15 – 20 минут измерить ЭДС, как описано выше.

После завершения всех измерений освободить кнопку 1 «Измерение», повернув её. Остальные органы управления перевести в исходные положения. Выключить все приборы.

Построить график зависимости E от T , выбрав такими его размеры и масштаб, чтобы при построении зависимости не округлять измеренные значения ЭДС и температуры. В узком диапазоне температур графическая зависимость E от T практически линейная³, поэтому dE/dT – тангенс угла наклона полученной прямой к оси температур. Результаты измерений и вычислений свести в таблицу.

T	E	dE/dT	ΔG	ΔH	ΔS	W
-----	-----	---------	------------	------------	------------	-----

II. Химическая кинетика

Лабораторная работа № 1. Определение константы скорости инверсии сахарозы

Используемое оборудование

Угол вращения плоскости поляризации растворами измеряется с помощью *поляриметра* СМ-3, представляющий собой трубу, на концах которой расположены основные узлы прибора: поляризатор и анализатор. Неподвижный поляризатор состоит из нескольких так называемых призм Николя и выделяет из неполяризованного пучка света, создаваемого осветителем, только лучи, поляризованные в одном направлении. Анализатор является призмой Николя, расположенной на одной оптической оси с поляризатором, но способной вращаться вокруг этой оси. Анализатор пропускает лишь свет, поляризованный в определённой плоскости. Вращением ручки анализатора его можно установить в такое положение, когда прошедший через поляризатор свет гасится, а поле зрения в окуляре поляриметра *равномерно слабо* освещено. Это положение при отсутствии между поляризатором и анализатором оптически активной среды принимается за нулевое.

³ Если график строится с помощью компьютера, следует зависимость аппроксимировать уравнением прямой $E = a + bT$, в котором константа b равна температурному коэффициенту ЭДС.



Если в трубу поместить трубку с оптически активным раствором, то вследствие вращения плоскости поляризации раствором анализатор необходимо повернуть на некоторый угол, чтобы прошедший через раствор поляризованный свет гасился. Вместе с поляризатором вращается и лимб со шкалой, разделённой на 360° , перемещающейся относительно двух диаметрально расположенных вспомогательных шкал, называемых *нониусом* (рис 2.2), позволяющим измерять угол вращения с точностью $0,02^\circ$.

Рис. 2.2

Отсчёт производится на правой шкале лимба следующим образом. Число целых градусов (а возможно, и $0,5^\circ$) отсчитывается на шкале лимба до нулевого деления нониуса. К полученной величине прибавляется, соответствующая делению нониуса, совпадающему с *любым* делением лимба. Рисунок соответствует углу вращения $3,52^\circ$.

Выполнение работы

Перед началом работы следует изучить инструкцию к прибору. Приготовить исходные растворы сахарозы и кислоты и выдержать их в термостате 25 минут при температуре, заданной преподавателем. За это время следует освоить работу с ним. Для этого поляриметрическую трубку заполнить водой, избегая появления в трубке пузырька воздуха, и закрыть её прозрачной крышкой. Удалить фильтровальной бумагой капли воды с торцов трубки, если они там оказались, и поместить трубку в поляриметр. В окуляре прибора⁴ должно наблюдаться поле, одна половина которого освещена, а другая – тёмная. Вращая ручку анализатора, добиться такого его положения, чтобы поле было равномерно освещено, а даже незначительный поворот ручки приводил к появлению двух контрастных полей. Такую настройку произвести несколько раз, чтобы в дальнейшем быстро и уверенно измерять угол вращения в ходе реакции.

Смешать необходимые объемы термостатированных растворов, одновременно включив секундомер, который *не выключать до завершения эксперимента*. Быстро заполнить трубку поляриметра приготовленной смесью и измерить угол вращения, отметив также показание секундомера. Измерение повторить 8 – 10 раз через промежутки времени, указанные преподавателем. Не дожидаясь окончания реакции в поляриметрической трубке, оставшуюся после заполнения последней смесь перелить в колбу и поместить в другой термостат при температуре $60 - 70^\circ\text{C}$ на 15 – 20 мин. При этом реакция быстро заканчивается. После чего смесь охладить, перелить в трубку и измерить угол α_∞ (производя отсчёт, следует иметь ввиду, что $\alpha_\infty < 0$).

⁴ Вращением втулки на окуляре можно настроить резкость изображения с учётом особенностей зрения экспериментатора.

Построить графическую зависимость $\ln(\alpha - \alpha_\infty)$ от времени t . Точка пересечения полученной прямой и оси ординат при $t = 0$ соответствует значению $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$. Константу скорости рассчитать по уравнению (3. 9) и найти её среднее значение. Результаты измерений и расчетов свести в таблицу.

t	α	α_∞	$\ln(\alpha - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$	$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha - \alpha_\infty)$	k	$k_{\text{ср}}$
-----	----------	-----------------	-------------------------------	---------------------------------	---	-----	-----------------

Лабораторная работа № 2. Изучение кинетики окисления тиомочевины гексацианоферратом (III) в щелочном растворе

Используемое оборудование

Ход реакции можно контролировать измерением концентрации гексацианоферрата (III) в растворе, используя фотоэлектроколориметр с синим светофильтром (400 – 450 нм); гексацианоферрат (II) не поглощает в этой области. Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-56М предназначается для определения концентрации в жидких растворах различных материалов колориметрическим (фотометрическим) методом, а также для измерения коэффициента пропускания или оптической плотности веществ. Прибор позволяет также производить относительные измерения интенсивности рассеяния взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете. Для определения концентрации производится предварительная градуировка прибора по набору контрольных растворов с известной концентрацией.

Выполнение работы

Подготовить фотоэлектроколориметр для измерений: включить его в электросеть, выдержать время, необходимое для стабилизации режима работы прибора, и настроить его. Приготовить серию стандартных (эталонных) растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в мерных колбах вместимостью 50 мл разбавлением 0,02 М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ карбонат-бикарбонатной буферной смесью. Стандартные растворы должны иметь следующие концентрации (моль/л): $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $6 \cdot 10^{-4}$. Результаты измерений оптической плотности стандартных растворов записать в таблицу по образцу:

Светофильтр №

Размер кюветы

Номер колбы	Концентрация $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, моль/л	Объём рабочего раствора, мл.	Оптическая плотность
-------------	--	------------------------------	----------------------

После настройки фотоэлектроколориметра поместить в термостат с температурой выше 35 °С: мерную колбу объёмом 500 мл, содержащую от 10 до 40 мл 0,02 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в буферной смеси; колбу, содержащую от 100 до 400 мл 0,02 М раствора тиомочевины и буферной смеси; колбу с карбонат-бикарбонатным буферным раствором.

Концентрация тиомочевины в смеси должна в 10 – 15 раз превышать концентрацию $K_3[Fe(CN)_6]$. При высокой концентрации восстанавливаемого вещества раствор мутнеет из-за осаждения серы. Нижний предел концентрации гексацианоферрата (III) определяется чувствительностью фотоэлектроколориметра. При концентрации гексацианоферрата (III) в растворе, превышающей $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, пробы для колориметрирования следует разбавлять.

Через 20 – 25 мин термостатированный раствор тиомочевины перелить в колбу с раствором $K_3[Fe(CN)_6]$, отметив момент сливания как время начала реакции. Объем раствора в мерной колбе довести до метки термостатированной буферной смесью. Колбу с реакционной смесью поместить в термостат. Из смеси по ходу реакции отбирать пробы, быстро охлаждать их водой со льдом и колориметрировать. Концентрацию $K_3[Fe(CN)_6]$ определять по оптической плотности, используя калибровочный график. Первую пробу отобрать через 5 мин после начала реакции, вторую – через 10 мин, далее – в зависимости от темпа изменения оптической плотности раствора. Объем проб определяется размерами кюветы. Полученные результаты занести в таблицу:

Температура опыта, °С ...;
 исходная концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$, моль/л ...;
 исходная концентрация тиомочевины, моль/л ...;

Время измерения	Время от начала реакции мин	A_t , Оптическая плотность	Концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$, моль/л	$\ln(c_0/c_t)$	$k_{ск}$, мин ⁻¹
-----------------	-----------------------------	---------------------------------	---------------------------------------	----------------	------------------------------

Лабораторная работа № 3. Определение константы скорости иодирования ацетона

Выполнение работы

Установить значение заданной преподавателем температуры воды в термостате вращением головки контактного термометра. При этом следить за перемещением указателя на верхней шкале термометра. Включить термостат, и пока устанавливается требуемая температура, приготовить необходимые реагенты.

В мерную колбу на 250 мл налить 25 мл 0,1 н раствора иода в 4 %-ном растворе KI, добавить заданный объем 1 н соляной кислоты и долить водой, чтобы до метки оставалось 25 – 30 мл. На *аналитических* весах взвесить колбочку с притёртой пробкой, куда налито 10 – 15 мл воды, после чего в неё с помощью градуированной пипетки добавить 1,5 г ацетона (его плотность 0,792 г/см³). Снова взвесить колбочку и по разности определить массу взятого ацетона. Колбы погрузить в воду термостата, куда поместить также колбу с дистиллированной водой.

Колбы в термостате выдержать 10 – 15 мин, после чего в колбу с раствором иода вылить содержимое колбочки с ацетоном, ополоснуть последнюю двумя *небольшими* порциями термостатированной воды, которые

также вылить в первую колбу, после чего объём раствора в ней довести этой же водой до метки. Тщательно взболтать раствор в колбе, отметить по часам этот момент как начало реакции⁵ и *тотчас* отобрать пипеткой на 25 мл первую пробу, которую вылить в колбу для титрования, содержащую 25 мл 0,1 раствора NaHCO₃. Колбу с реакционной смесью снова поместить в термостат, где и выдерживать до конца опыта, не извлекая из воды при взятии проб.

Содержание иода во взятой пробе определить титрованием 0,01 н раствором Na₂S₂O₄ в присутствии крахмала. Вторую и последующие пробы для титрования брать через промежутки времени, указанные преподавателем. Чем выше температура, при которой идёт реакция, тем чаще необходимо брать пробы.

Результаты измерений и расчёта представить в виде таблицы.

№ пробы	Время астрономическое	Время от начала опыта t , мин	Объём Na ₂ S ₂ O ₄ , мл	Концентрация иода c_A	Концентрация H ₃ O ⁺ c_B	k
---------	-----------------------	---------------------------------	--	-------------------------	--	-----

Лабораторная работа № 4. Определение константы скорости реакции омыления сложного эфира

Выполнение работы

Приготовить приблизительно 0,03 н. растворы HCl и NaOH. Концентрация одного из них (кислоты) должна быть *точно* установлена.

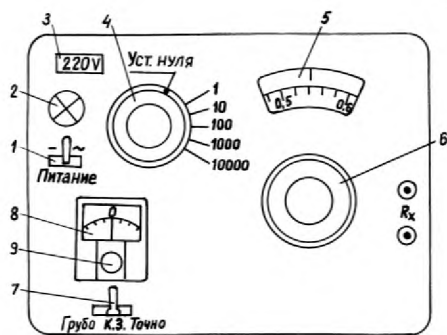
Затем приготовить раствор эфира с концентрацией несколько ниже 0,03н. (например, 0,027н.). Для этого вычисляют количество эфира, необходимого для приготовления 500 см³ раствора данной концентрации. Эфир отмеривают по объёму с помощью пипетки, разделённой на десятые доли миллилитра (плотность уксусноэтилового эфира $\rho^{20} = 0,901$ г/см³), выливают в мерную колбу на 500 см³, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно взбалтывают.

В сухую склянку объёмом несколько более 1 л налить 500 см³ приготовленной щёлочи. Растворы эфира и щелочи 15 – 20 мин выдержать в водяном термостате при температуре опыта. После этого в склянку со щёлочью влить раствор эфира и тщательно взболтать. Момент сливания растворов (с точностью до 1 мин) является моментом начала реакции. После этого склянку снова поместить в водяной термостат.

Так как разведенный раствор щелочи энергично поглощает двуокись углерода, реакционная смесь должна быть всегда хорошо закрыта пробкой. Открывать её только на время отбора пробы.

Взять 4 – 5 конических колб на 100-200 см³ и в каждую из них влить при помощи бюретки точно отмеренное количество кислоты (несколько большее, чем необходимо для нейтрализации щёлочи). Через заданные промежутки времени (3 – 5 мин) влить в каждую приготовленную колбу с

⁵ Потеря нескольких десятков секунд в начале опыта не вносит существенной ошибки, так как вначале реакция идёт очень медленно.



кислотой 50 см³ реакционной смеси. По мере хода реакции скорость её уменьшается, поэтому последующие пробы отбирать уже через каждые 10-15 мин. Это позволяет приступить к титрованию первых проб. Для титрования нагревают смесь в колбе почти до кипения и быстро титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания. Обычно при охлаждении раствора окраска исчезает. Это происходит вследствие нейтрализации

избытка щёлочи углекислым газом из воздуха, а не оттого, что смесь была недотитрована.

За ходом реакции наблюдают в течение 1,5 – 2 часов, последовательно отбирая для анализа пробы.

Реакция омыления заканчивается при комнатной температуре приблизительно за сутки. Чтобы довести её до конца за более короткий срок, отдельную порцию реакционной смеси (100-200 мл) нагревают на песчаной бане не менее 1 часа при 50 – 60°. с обратным холодильником (во избежание улетучивания эфира), не прибавляя кислоту. После этого охлаждают смесь и титруют несколько проб, как было описано ранее.

III. Электрохимия

Лабораторная работа № 1. Измерение электропроводности растворов электролитов

Используемое оборудование

В данной работе сопротивление раствора электролита измеряется с помощью реохордного моста переменного тока Р-38 (рис.3.1), в котором в роли сопротивления R' выступает узел, называемый реохордом. Частота переменного напряжения, подаваемого на ячейку, равна 50 Гц. Относительная погрешность моста зависит от величины измеряемого сопротивления и составляет 5 % при сопротивлении меньше 30 Ом и 1,5 % при сопротивлении больше 30 Ом. Мост включается в сеть переменного тока напряжением 220 В. При этом колодка 3 сетевого кабеля должна быть вставлена в гнездо на панели прибора так, чтобы стрелка на панели моста совпадала с надписью «220 В» на колодке кабеля. Ячейка для измерения сопротивления присоединяется к клеммам « R_x ».

Рис.3.1

Ячейка заключена в защитный держатель, который (вместе с ячейкой) помещается и воду термостата, позволяющего поддерживать температуру раствора в ячейке постоянной. В процессе работы с ячейкой присоединённые к ней провода не следует отключать от клемм ячейки.

Выполнение работы

Приготовить растворы в мерных колбах на 200 – 250 мл. Взвешивание производить на *аналитических* весах. Колбы с растворами поместить в термостат и держать там в течение всего времени выполнения работы. Туда же в колбе на 200 мл поместить стандартный раствор хлорида калия. Проверить, соответствует ли температура воды в термостате заданному значению. При необходимости провести коррекцию температуры, для чего, ослабив винт на вращающейся головке контактного термометра, задающего необходимое значение температуры, вращать головку, наблюдая за перемещением указателя на верхней, установочной, шкале термометра.

Ячейку несколько раз сполоснуть водой. Выливая воду, следить, чтобы её капли не оставались между электродами. Затем трижды сполоснуть ячейку стандартным раствором KCl, наливая всякий раз по 20 – 30 мл раствора. Залить стандартный раствор в ячейку до метки на её горлышке. При дальнейших измерениях уровень раствора всегда должен быть таким же.

Ячейку с раствором KCl закрепить в термостате. Уровни раствора в ячейке и воды в термостате должны быть одинаковы. Присоединить провода ячейки к клеммам R_x моста. Если в ячейку залит термостатированный раствор, можно сразу же приступить к измерению его сопротивления. В противном случае необходимо выждать не менее 15 минут.

Установить выключатель сети 1 на панели моста и переключатель чувствительности 7 «Грубо – Точно» в вертикальное положение, в котором он должен всегда находиться во время, не связанное непосредственно с процессом измерения. Проверив правильность присоединения колодки сетевого провода, включить его вилку в розетку сети переменного тока 220 В. При этом начинает светиться индикаторная лампочка 2. Установить переключатель диапазонов измерения 4 в положение «Установка нуля», а выключатель сети 1 – в положение «~». Перевести переключатель чувствительности 7 в положение «Точно» и проверить, совпадает ли стрелка гальванометра 8 с нулевым значением шкалы. При необходимости ручкой корректора 9 на корпусе гальванометра установить стрелку на нулевое деление. При всех отсчётах показаний располагать глаз относительно стрелки так, чтобы стрелка совпадала с её изображением в зеркале шкалы. Снова установить переключатель чувствительности 7 в вертикальное положение. В дальнейшем положение ручки корректора не изменять.

Перевести переключатель чувствительности в положение «Грубо». Подбирая необходимое положение переключателя диапазонов 4 и вращая ручку реохорда 6, установить стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы. Переведя переключатель чувствительности в положение «Точно», окончательно уравновесить мост ручкой реохорда, после чего установить переключатель чувствительности в вертикальное положение. Для отсчёта величины сопротивления показание на шкале реохорда 5 умножить на число, у которого находится точка на ручке переключателя диапазонов.

Извлечь ячейку вместе с держателем из термостата, вылить раствор и снова заполнить её термостатированным раствором *этого же* состава. Закрепить ячейку в термостате и измерить сопротивление. Если сопротивление раствора будет отличаться от предыдущего в третьей значащей цифре, измерение можно закончить. В противном случае заменить раствор в ячейке и снова измерить его сопротивление. В качестве величины сопротивления взять среднее значение результатов двух последних измерений.

Вылить раствор хлорида калия из ячейки, несколько раз сполоснуть её водой и раствором *наименьшей* концентрации и измерить сопротивление раствора, как описано выше. Заменить раствор другим, с более высокой концентрацией, причём водой ячейку не споласкивать, лишь данным раствором. Если измеряется сопротивления растворов разного качественного состава, то при переходе к следующему раствору необходимо тщательно споласкивать ячейку водой, а затем – исследуемым раствором.

Поскольку при малых концентрациях большой вклад в величину электропроводности раствора χ' вносит электропроводность воды, необходимо измерить сопротивление воды, использованной для приготовления растворов. Перед измерением ячейку многократно сполоснуть водой. Удельная электропроводность χ раствора, исправленная на электропроводность χ_w воды, равна

$$\chi = \chi' - \chi_w.$$

По окончании всей серии измерений ячейку сполоснуть водой и, заполнив водой, закрепить в термостате. Вымыть использованную посуду, убрать рабочее место и сдать его лаборанту.

3.1.1. Определение константы ячейки

Измерение электропроводности раствора невозможно без предварительного определения константы ячейки. Для этого в данной ячейке измеряется сопротивление такого раствора, электропроводность которого известна. Обычно используются растворы KCl, для которых величины χ_{KCl} при различных концентрациях и температурах приводятся в таблицах. При 25 °C χ_{KCl} стандартных 0,01 н, 0,02 н и 0,1 н растворов KCl равна соответственно 0,001417, 0,002705 и 0,01288 См·см⁻¹. Из уравнения (3.7) следует

$$A = \chi_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}}. \quad (3.8)$$

Измерить сопротивление ячейки, заполненной стандартным раствором. Константу ячейки определить из уравнения (3.8). При всех последующих измерениях сопротивления других растворов объём раствора в ячейке должен быть таким же, как и при определении A .

3.1.2. Определение предельной электропроводности сильных электролитов

Приготовить (по 200 – 250 мл) пять растворов сильного электролита различной концентрации. Взвешивание производить на аналитических весах. Измерить сопротивление растворов, начиная с самого разбавленного.

Рассчитать удельную и эквивалентную электропроводность раствора, используя соответствующие уравнения. Построить график в координатах $\lambda = f(\sqrt{c})$ и, экстраполируя линейную зависимость на нулевую концентрацию, найти величину λ_0 . Результаты свести в таблицу.

Концентрация растворов	R	\sqrt{c}	χ'	χ	λ	λ_0	f_λ
------------------------	-----	------------	---------	--------	-----------	-------------	-------------

3.1.3. Определение предельной электропроводности слабых электролитов

Предельная эквивалентная электропроводность слабого электролита (например, кислоты НА) может быть выражена через λ_0 сильных электролитов НВ, МА и МВ:

$$\lambda_{0,НА} = \lambda_{0,НВ} + \lambda_{0,МА} - \lambda_{0,МВ} . \quad (3.9)$$

Величины λ_0 сильных электролитов можно определить по методике, описанной в разделе 3.1.2.

3.1.4. Измерение константы диссоциации слабого электролита

Приготовить пять растворов слабого электролита различной концентрации (по 200 – 250 мл). Начиная с разбавленных растворов, измерить их сопротивление. Измерить сопротивление воды и сделать поправку на её электропроводность. Результаты измерений и расчётов свести в таблицу. Величину λ_0 рассчитать по подвижностям ионов.

Концентрация растворов	R	χ'	χ	λ	α	K
------------------------	-----	---------	--------	-----------	----------	-----

В отчёте представить графические зависимости χ от c и λ от $1/c$.

Лабораторная работа № 2. Числа переносов ионов. Кулонометрия

Используемое оборудование

Основным узлом установки является двухэлектродная электрохимическая ячейка, состоящая из двух сосудов, в которых находятся свинцовые электроды. Сосуды соединены узкой резиновой трубкой, предотвращающей перемешивание растворов и затрудняющей диффузию ионов из одного сосуда в другой. Вследствие значительного электрического сопротивления раствора в трубке она сильно нагревается электрическим током.

Для измерения количества электричества предназначена другая часть установки – медный *кулонометр*, являющийся электрохимической ячейкой, образованной двумя медными электродами, опущенными в раствор медного

купороса. По увеличению массы катода за счёт выделившейся на нём меди рассчитывается количество прошедшего электричества.

В состав установки входит также источник тока с регулируемым выходным напряжением и миллиамперметр для контроля величины тока в цепи при электролизе.

Выполнение работы

Приготовить 250 мл раствора серной кислоты (концентрация задаётся преподавателем), исходя из имеющегося раствора. Рассчитать навеску щёлочи, необходимую для приготовления 200 мл раствора с концентрацией в полтора раза меньше, чем концентрация серной кислоты. Взвесить навеску на *аналитических* весах, не добиваясь полного совпадения с расчётом. В дальнейшем *точную* концентрацию рассчитать по массе навески.

Зачистить мелкой наждачной бумагой медную пластинку – катод кулонометра, обезжирить поверхность катода и взвесить на *аналитических* весах. Закрепить катод в крышке кулонометра. В стакан кулонометра залить раствор, содержащий на 100 мл воды 15 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 г сахарозы. Сахароза предотвращает образование в растворе ионов Cu^+ , уменьшающий выход по току катодной полуреакции в кулонометре.

Заполнить приготовленным раствором серной кислоты ячейку, предварительно сполоснув её этим раствором. Уровень последнего при погруженных электродах должен быть чуть выше боковых отростков сосудов ячейки. При этом необходимо заполнить раствором соединительный резиновый шланг ячейки, для чего сжать его несколько раз пальцами до прекращения выделения пузырьков воздуха.

Анод ячейки соединить с катодом кулонометра, а анод последнего – с клеммой (–) миллиамперметра⁶. Катод ячейки подключить в клемме (–) *выключенного* источника тока, а клеммы (+) миллиамперметра и источника тока соединить между собой. После проверки правильности соединений преподавателем или лаборантом можно приступить к электролизу. Повернуть регулятор выходного напряжения источника тока против часовой стрелки до упора. Включив в розетку силовой кабель источника тока, перевести выключатель сети последнего в положение «Вкл».

Внимание! *Начиная с этого момента и до выключения источника тока, не прикасаться руками к клеммам и кранам ячейки, так как напряжение в системе может достигать 200 В. Если возникнет необходимость поправить места соединений в электрической цепи, следует предварительно обесточить последнюю.*

Вращая регулятор выходного напряжения источника тока по часовой стрелке, установить заданную преподавателем величину тока в цепи. При прохождении тока через раствор последний в резиновой трубке вследствие большого сопротивления будет нагреваться и его сопротивление уменьшится. Поэтому ток в цепи с течением времени возрастает и необходимо периодически корректировать его величину. Часть пузырьков водорода и

⁶ В качестве катода можно выбрать любой электрод ячейки.

кислорода, выделяющихся на электродах, попадает в боковые отростки сосудов ячейки и в соединительную трубку. Образующийся в ней газовый пузырёк может разорвать цепь и стрелка миллиамперметра начнёт двигаться беспорядочно. В таком случае следует несколько раз сжать соединительную резиновую трубку, как это делалось при заполнении ячейки.

Пока идёт электролиз, приготовленным раствором щёлочи трижды титруются объёмы по 10 мл исходного раствора кислоты и находится среднее арифметическое значение объёма. На технических весах взвесить сухую коническую колбу, в которую затем будет слит католит.

По окончании времени электролиза, заданного преподавателем, выключить источник тока и пережать винтовым зажимом резиновую трубку ячейки. Во взвешенную колбу слить католит и взвесить колбу с раствором.

Извлечь катод кулонометра⁷, промыть его водой и поместить в сушильный шкаф при температуре 90 – 100 °С так, чтобы катод не касался полки шкафа той частью поверхности, где образовался осадок меди. Пока катод сушится, оттитровать три пробы по 10 мл взвешенного католита.

Извлечь катод из сушильного шкафа, охладить до комнатной температуры и взвесить на аналитических весах. Снова поместить катод в сушильный шкаф, через 3 минуты извлечь и после охлаждения взвесить. Если результаты взвешиваний разные, повторять сушку и взвешивание до постоянства массы катода. Ослабить винтовой зажим на ячейке и слить анолит. Привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

Число переноса t_- сульфат-аниона рассчитывается по уравнению

$$t_- = \frac{31,77 \cdot 10^{-3} V_K (V_1 - V_2) c_B}{V \Delta m}, \quad (3.15)$$

где 31,77 – моль-эквивалент меди, V_1 и V_2 – объёмы щелочи, необходимые для титрования кислоты объёма V (объём пипетки) соответственно до и после электролиза, Δm – увеличение массы катода кулонометра.

Число переноса катионов водорода t_+ найти по уравнению

$$t_+ = 1 - t_-. \quad (3.16)$$

Результаты измерений и вычислений свести в таблицу.

Кулонометрические измерения				Титрование кислоты, мл		Определение массы стакана			Числа переноса	
Масса катода		Δm , г	Q, Кл	до опыта	после опыта	пустого	с кислотой	V_K , мл	t_-	t_+
до опыта	после опыта									

Лабораторная работа № 3. Измерение электродвижущих сил и электродных потенциалов

Используемое оборудование

⁷ При всех операциях с катодом действовать так, чтобы не повредить слой осаждённой меди.

В данной работе ЭДС измеряется с помощью потенциометра Р 307 или высокоомного вольтметра, в качестве которого используется рН-метр.

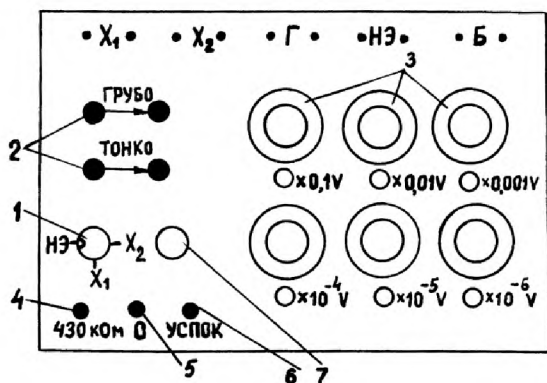


Рис. 3.2

Панель потенциометра Р 307 изображена на рис. 3.2. К клеммам «Б» подключается внешний источник тока, создающий на резисторах декад компенсирующее напряжение. В качестве такого источника рабочего тока потенциометра используется стабилизатор П 36-1. Клеммы «НЭ» служат для присоединения элемента Вестона, клеммы «Г» – для гальванометра. В качестве последнего

в данной работе при допустимой погрешности измерения 0,1 мВ, можно использовать стрелочный или зеркальный гальванометр с чувствительностью не ниже 10^{-6} А/деление или рН-метр в режиме нуль-инструмента. К клеммам «X₁» или «X₂» присоединяется исследуемая электрохимическая цепь, ЭДС которой необходимо измерить.

Род работы (установка рабочего или измерение ЭДС) выбирается переключателем 1, рабочий ток подбирается регуляторами 2 «Грубо» и «Тонко». Точная величина ЭДС нормального элемента устанавливается переключателем 7. Кнопки 4 и 5 служат для включения нормального или исследуемого элемента в измерительную цепь, причём кнопка 4 «470 кОм» служит для ограничения тока в начале процесса компенсации, когда ЭДС и компенсирующее напряжение сильно различаются. Кнопку 5 «0» следует нажимать только после компенсации ЭДС с помощью кнопки 4.

Внешний вид рН-метров, конструкция и расположение органов управления различаются. Но в любом случае режим работы рН-метра в качестве высокоомного вольтметра устанавливается переключателем «mV». Один электрод электрохимической цепи подключается к гнездам «ВСП» или «Эл. Ср», а второй электрод - к клемме «Раб. Эл». Если электрохимическая цепь подключается к рН-метру с помощью коаксиального кабеля с центральным проводником и оплёткой, то один из электродов присоединяется к центральному проводнику, другой - к оплётке.

Процесс измерения ЭДС аналогичен измерению рН. Всегда сначала должен быть включён диапазон измерений «-1÷14», которому соответствует нижняя шкала. Если стрелка зашкаливает влево, необходимо сменить знак измеряемой величины переключателем «mV». Отсчитанное число следует умножить на 100, при этом получится величина ЭДС в милливольтгах, имеющая сравнительно высокую погрешность. Для получения более точной величины необходимо выбрать более узкий поддиапазон, в который попадает измеренная величина, и произвести отсчёт показания в этом поддиапазоне. Знак перед надписью «mV» у переключателя рода работ указывает на знак электрода, подключённого к гнезду «Раб. Эл» или к центральному проводнику коаксиального кабеля.

Например, при измерении ЭДС элемента Даниэля, подключённого к рН-метру, переключатель рода работ оказался в положении “-mV”. Отсчёт по нижней шкале даёт значение 11,0, попадающее в поддиапазон “9÷14”, после выбора которого переключателем стрелка остановилась на величине 10,93. Умножив последнее число на 100, получаем для ЭДС значение 1093 мВ = 1,093 В. Поскольку к центральному проводнику кабеля подключён цинковый электрод, он является отрицательным электродом – анодом.

По своей конструкции электроды сильно различаются, причём это различие в первую очередь определяется типом электрода.

В качестве электрода сравнения в подавляющем большинстве случаев применяется насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, электродный потенциал которого равен $0,201 \pm 0,001$ В.

Выполнение работы

Убедившись в правильности соединения отдельных частей установки и в том, что кнопки 4 и 5 находятся в верхнем положении, включить стабилизатор П 36-1 и рН-метр, если последний используется в качестве гальванометра. Через 20 минут установить рабочий ток потенциометра. По уравнению (3.21) вычислить ЭДС нормального элемента при его температуре и полученную величину установить регулятором 7. Переключатель 1 потенциометра перевести в положение «НЭ» и нажать кнопку 4 «430 кОм». Если стрелка гальванометра или зайчик на его шкале отклонятся от нуля, вращением ручек 2 (сначала «Грубо», затем «Тонко») установить нулевое показание. Отпустить⁸ кнопку 4 и нажать кнопку 5 «0». Ручками «Тонко» установить нулевое показание гальванометра и отпустить кнопку.

Для измерения ЭДС электрохимической цепи переключатель 1 перевести в положение, соответствующее обозначению клемм, к которым присоединена цепь («X₁» или «X₂»). Нажать кнопку 4 и так же, как при установке рабочего тока, но не ручками 2, а ручками декад 3, начиная с левой верхней, установить нулевое показание гальванометра. Может случиться, что поворот этой ручки по часовой стрелке вызывает ещё большее отклонение стрелки. В таком случае следует поменять местами провода электрохимической цепи на клеммах потенциометра.

3.3.1. Приготовление медного и цинкового электродов и определение их электродных потенциалов

Медный стержень зачистить тонкой наждачной бумагой, промыть водой и покрыть электролитической медью, для чего стержень погрузить в раствор, содержащий 200 г/л CuSO₄·5H₂O и 50 г/л H₂SO₄, подключить в качестве катода к источнику постоянного тока (анод медный) и проводить электролиз током плотностью 20 – 50 мА/см² до тех пор, пока электрод не покроется матовым розовым слоем меди. Затем электрод сполоснуть водой и погрузить в раствор сульфата меди, где он и должен храниться.

⁸ Кнопка может остаться зафиксированной в нижнем положении. В таком случае её необходимо повернуть и она освободится.

Для приготовления цинкового электрода с амальгамированной поверхностью металла цинковую пластинку зачистить и погрузить на 5 минут в 1%-ный раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, после чего поверхность электрода протереть фильтровальной бумагой и поместить в раствор сульфата цинка.

Приготовить пять растворов CuSO_4 или (и) ZnSO_4 различной концентрации. Сосуд для соответствующего электрода сполоснуть рабочим раствором самой большой концентрации, после чего заполнить сосуд на две трети объёма этим раствором. При заполнении избегать появления пузырьков воздуха, разрывающих цепь. Электрод соединить с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М через стаканчик с насыщенным раствором KCl . Провода полученной цепи присоединить к клеммам «X₁» или «X₂» потенциометра или к гнездам рН-метра. Измерить ЭДС цепи, учитывая знаки клемм, к которым подключены электроды. Измерения провести для всех растворов в порядке уменьшения их концентрации.

Определить электродные потенциалы из уравнения (3.19), рассчитать среднюю ионную активность a_{\pm} электролита в растворах. По полученным данным построить график зависимости ε от $\lg a_{\pm}$ и определить ε° , экстраполировав прямую на $\lg a_{\pm} = 0$. Величину ε° можно рассчитать и из уравнения (3.20). Данные свести в таблицу (I – ионная сила раствора, γ_{\pm} – средний коэффициент активности). При отсутствии табличных данных γ_{\pm} рассчитать по соответствующему уравнению Дебая – Гюккеля.

Электролит и его концентрация	E	ε	I	$\lg c$	$\lg \gamma_{\pm}$	$\lg a_{\pm}$	ε°
-------------------------------	-----	---------------	-----	---------	--------------------	---------------	-----------------------

3.3.2. Определение стандартного окислительно-восстановительного потенциала

Учитывая, что $a_i = \gamma_i m_i$, и выражая коэффициенты активности ионов заряда z_i уравнением первого приближения теории Дебая - Гюккеля, для электродного потенциала окислительно-восстановительного электрода из уравнения (3.20) при $v_{\text{Red}} = v_{\text{Ox}} = 1$ можно получить

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{b_0}{n} \left[\lg \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}} + A(z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2) \sqrt{I} \right], \quad (3.22)$$

где m_i – моляльность соответствующего компонента, A – константа уравнения Дебая - Гюккеля, при 25 °С равная 0,509.

Стандартный потенциал ε° при данном составе раствора можно определить из уравнения (8) непосредственно или графически. В последнем случае необходимо преобразовать это уравнение:

$$\varepsilon - \frac{b_0}{n} \lg \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}} = \varepsilon^{\circ} - \frac{b_0}{n} A(z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2) \sqrt{I} .$$

Левая часть уравнения, которую можно обозначить ε' , является линейной функцией \sqrt{I} , т.е.

$$\varepsilon' = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} A(z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2) \sqrt{I}. \quad (3.23)$$

Если построить графическую зависимость ε' от \sqrt{I} , то при экстраполяции её на $I = 0$ прямая отсекает на оси ординат величину ε^0 .

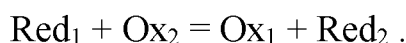
Измерение проводится следующим образом. Приготовить по 100 мл 5 – 6 растворов различной концентрации, содержащих заданную окислительно-восстановительную систему. Навески брать с помощью *аналитических* весов. Стакан объёмом 200 мл заполнить наиболее концентрированным раствором и погрузить в него хлорсеребряный электрод сравнения, платиновый электрод и термометр. Электроды подключить к потенциометру и, измерив ЭДС, найти ε и определить ε^0 , как описано выше. То же самое сделать для всех растворов (в порядке убывания концентрации), споласкивая ими стакан перед измерениями. Измеряя электродные потенциалы, обращать внимание на знаки клемм, к которым подключены электроды.

Результаты измерений и расчетов свести в таблицу.

Окислительно-восстановительная система	E	ε	I	\sqrt{I}	$\lg \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}}$	ε^0
--	-----	---------------	-----	------------	--	-----------------

3.3.3. Определение стандартных окислительно-восстановительных потенциалов методом потенциометрического титрования

При титровании восстановителя Red_1 окислителем Ox_2 идёт реакция



В любой момент существует равновесие, условием которого является равенство электродных потенциалов обеих полуреакций, т.е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Отношение активностей компонентов a_i в уравнении (6) для *разбавленных* растворов можно заменить отношением молярных концентраций c_i и при $\nu_{\text{Ox}} = \nu_{\text{Red}} = 1$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}. \quad (3.24)$$

Если для титрования взят объём раствора, содержащий a молей восстановителя Red_1 , а в какой-то любой момент титрования добавлен раствор, содержащий x молей окислителя Ox_2 , то в системе появится x молей окисленной формы Ox_1 и останется $a - x$ молей восстановителя Red_1 . И для первой (исходной) окислительно-восстановительной системы вместо уравнения (3.24) можно записать уравнение

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{x}{a - x}. \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) описывает форму кривой титрования до точки эквивалентности, а после нее кривая титрования имеет форму, отвечающую уравнению для второй окислительно-восстановительной пары

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{a-x}{a}, \quad (3.26)$$

т.к. в растворе остается избыток $a - x$ молей окислителя Ox_2 и до точки эквивалентности образовалось a молей восстановленной формы Red_2 .

Если стехиометрические коэффициенты в уравнениях полуреакций отличны от единицы и равны соответственно ν_1 и ν_2 для первой и второй систем, то вместо уравнений (3.25) и (3.26) можно получить соответственно

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{\nu_1 x}{\nu_2 a - \nu_1 x}; \quad (3.27)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b_0}{n} \lg \frac{\nu_1 x - \nu_2 a}{\nu_2 x}. \quad (3.28)$$

Уравнения (3.27) и (3.28) можно использовать для приблизительной оценки стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Ошибка связана с двумя причинами. Во-первых, проведена замена активностей в уравнении Нернста на концентрации в предположении равенства коэффициентов активности единице. Во-вторых, предполагается, что весь введенный окислитель вступает в реакцию до точки эквивалентности и весь восстановитель Red_1 израсходован после последней. Однако соответствующие концентрации не равны нулю и имеет место равновесие между обеими окислительно-восстановительными системами. Влияние этих допущений тем больше, чем ближе система к точке эквивалентности и чем ближе друг к другу значения ε^0 окислительно-восстановительных пар. Для практического использования этого метода необходимо, чтобы ε^0 различались не менее, чем на 0,2 В.

Приготовить 4 – 5 растворов, содержащих Red_1 , и один раствор Ox_2 , причем концентрация последнего раствора должна несколько больше, чем вдвое, превышать наибольшую концентрацию Red_1 , иначе для титрования не хватит объема бюретки.

При титровании восстановителя можно не учитывать изменение его начальной концентрации за счет окисления восстановителя растворенным кислородом и не обязательно последний удалять из раствора. Но титрование в таком случае необходимо вести быстро. Для этого удобно использовать обычную установку для титрования с магнитной мешалкой. В качестве индикаторного электрода (потенциал которого изменяется в ходе титрования) использовать платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный. ЭДС системы измеряется рН-метром, работающим в режиме высокоомного вольтметра. Для этого необходимо переключатель рода работ на нём установить в положение «mV».

В стакане на 200 мл титруется 50 мл раствора Red_1 . Титрование начать с наиболее концентрированного раствора, добавляя по 2 – 3 мл раствора Ox_2 . Титрование продолжать и после достижения точки эквивалентности, в области которой происходит резкое изменение электродвижущей силы, и закончить

его, когда будет добавлен общий объем раствора, вдвое превышающий исходный объем раствора Red_1 .

Аналогично титруются и другие растворы в порядке убывания концентрации. При этом необходимо учитывать, что объёмы титранта будут уменьшаться. Следует добавлять порции раствора во столько раз меньше, во сколько раз различаются концентрации первого и титруемого в данный момент растворов. Так же различаются и конечные объёмы титранта.

Результаты оформить в виде графика $\varepsilon = f(V)$ (кривые титрования). Для нахождения ε^0_1 и ε^0_2 взять по 3 – 4 точки на пологих участках кривых до и после точки эквивалентности. По объемам титранта в этих точках рассчитать величины x , соответствующие каждой из них. Величина a рассчитывается по исходному объёму и концентрации Red_1 . Промежуточные и конечные результаты свести в таблицу.

Раствор Red_1	$a - x$	$\lg \frac{x}{a - x}$	$\lg \frac{x - a}{a}$	E	ε	ε^0_1	ε^0_2
---------------------------	---------	-----------------------	-----------------------	-----	---------------	-------------------	-------------------

Лабораторная работа № 4. Водородный показатель. Буферные растворы

Используемое оборудование

Поскольку стеклянный электрод имеет очень большое сопротивление, ЭДС цепей с этим электродом обычно измеряют с помощью высокоомных вольтметров, имеющих градуировку в единицах рН и называемых рН-метрами или иономерами⁹. В зависимости от электрической схемы рН-метра и от завода, на котором он изготовлен, внешний вид прибора, а также конструкция и вид органов управления различаются.

При измерении рН или рХ стеклянный или другой измерительный (индикаторный) электрод через коаксиальный кабель и штекер подключается к соответствующему гнезду прибора. Таких гнезд может быть два и любое из них можно включить в цепь соответствующим переключателем («Изм 1» или «Изм 2»). Вспомогательный электрод (обычно электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ) включается в гнездо прибора «ВСП».

Для учёта зависимости констант уравнения (3.35) и рН от температуры в раствор вместе с электродами вводится термокомпенсатор, корректирующий показания рН-метра и подключаемый к соответствующему гнезду рН-метра. Температуру раствора можно задать и переключателем на лицевой панели прибора. Для этого в растворе вместе с электродами должен находиться термометр, а автоматическая компенсация температуры отключена соответствующим выключателем на задней стенке прибора.

⁹ Иономеры позволяют измерять отрицательный десятичный логарифм активности (рХ) одно- и двухзарядных катионов и анионов. При этом необходимо использовать электроды с электродной функцией по отношению к соответствующим ионам, подобной уравнению (3.35).

Электроды вместе с автокомпенсатором или термометром закрепляются в держателе входящего в состав комплекта рН-метра штатива, на котором закреплена поворачивающаяся подставка для стакана с раствором.

На задней панели рН-метра имеется клемма заземления, обозначаемая символом \perp , с которой соединяется провод заземления штатива и **обязательно провод контура заземления**.

На лицевой панели рН-метра расположены два переключателя. Положение одного из них или утопленная его соответствующая кнопка определяет вид измеряемой величины: рН или ЭДС (в милливольтках). Причём знак перед надписью «mV» означает знак электрода гальванической цепи, подключённого к центральному проводнику кабеля или к гнезду «ИЗМ».

Второй переключатель служит для выбора диапазона измеряемых величин. Диапазон «-1÷14» – самый широкий, однако погрешность измерений в нём наибольшая. Он служит для предварительной оценки измеряемой величины с тем, чтобы для более точного измерения последней переключиться на узкий поддиапазон, в который попадает измеряемая величина. Этот переключатель имеет также положение «НИ», когда рН-метр может быть использован как высокоомный гальванометр в потенциометрической схеме при измерении ЭДС цепей с очень большим сопротивлением.

рН-метр вместе с электродной системой требует калибровки, как при установке нового электрода, так и в процессе эксплуатации, поскольку характеристики электрода со временем изменяются. Для этого на передней панели прибора имеются специальные регуляторы, оси которых обычно зафиксированы. Настройка рН-метра по стандартным буферным растворам описана в прилагаемой к прибору инструкции.

Чтобы установился необходимый режим работы рН-метра, прибор следует включить за 20 – 30 минут до начала измерений. Перед включением рН-метра необходимо убедиться, что кнопка «0,t» (если таковая имеется) утоплена и включён диапазон измерений “-1÷14”. Эти органы управления должны находиться в указанных положениях и при замене раствора, а также после завершения измерений. Переключателем «рН – \pm mV» выбрать измеряемую величину.

Электроды перед погружением в раствор необходимо промыть водой, а её остатки с их поверхности удалить фильтровальной бумагой, при этом шарик стеклянного электрода *нельзя вытирать*. Такая операция производится при каждой последующей замене раствора. Уровень последнего в стакане должен быть таким, чтобы в раствор был полностью погружен шарик стеклянного электрода. Если термокомпенсатор отсутствует, установить значение температуры раствора с помощью соответствующего регулятора.

Отсчёт измеряемой величины по шкале показывающего прибора производится после установления постоянного положения стрелки. Время установления показания обычно не превышает трёх минут¹⁰.

¹⁰ В сильноокислых или сильнощелочных растворах при низких температурах, а также в растворах с очень малой буферной ёмкостью это время может достигать десяти минут.

Приближённое значение измеряемой величины отсчитывается по нижней шкале стрелочного прибора. Если измеряется ЭДС системы, то полученная величина умножается на 100 (результат получается в милливольтмах)¹¹. Далее переключателем диапазонов выбирается тот поддиапазон, в который попадает найденное значение. Отсчитанная по соответствующей шкале величина прибавляется к начальному значению шкалы. Например, в диапазоне “-1÷14” стрелка показывает величину рН, равную 5,9. Следовательно, переключателем надо выбрать поддиапазон “4÷9”. Если после этого стрелка остановилась на значении 1,83, то измеренное значение рН оказывается равным $4 + 1,83 = 5,83$. Если бы при этом измерялась ЭДС и соответствующий переключатель находился в положение “-mV”, то величина ЭДС равнялась бы $5,83 \times 100 = 583$ милливольт, причём к гнезду “ИЗМ” или к центральному проводнику кабеля подключён отрицательный электрод цепи. На некоторых рН-метрах каждому поддиапазону отвечает своя градуировка шкалы. В таком случае результат отсчёта по соответствующей шкале не требуется прибавлять к её началу.

По завершении измерений электродную систему оставить погружённой в воду или в 0,1-нормальную соляную кислоту.

Выполнение работы

3.5.1. Калибровка стеклянного электрода и измерение рН раствора

Приготовить 3 – 4 буферных растворов, которые в дальнейшем будут рассматриваться как стандартные, с известными значениями рН. ЭДС цепи (с учётом знака), состоящей из индикаторного стеклянного и насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения, необходимо измерять рН-метром в режиме милливольтметра, как описано выше, погружая электродную систему в стандартные растворы.

Построить калибровочный график и на основании его получить аналитическую зависимость E данной электродной системы от рН, т.е. определить константы уравнения (3.35). Погружая электроды в растворы с неизвестными значениями рН, определить E системы и по калибровочному графику найти рН растворов.

В отчёте привести калибровочный график и дать оценку погрешностей констант уравнения (3.35).

3.5.2. Построение буферной диаграммы и определение буферной ёмкости

Приготовить по 250 мл исходных растворов слабой кислоты (слабого основания) и ее (его) соли. В семи стаканчиках приготовить по 50 мл смесей этих растворов с различными соотношениями c_S/c_A или c_B/c_S , начало и конец диапазона которых различаются в 10 – 20 тысяч раз. Измерить рН смесей с точностью до 0,01. Измерить также рН смесей после добавления в каждую из них из бюретки по 0,5; 1,0; 1,5 мл раствора сильной кислоты или щелочи (концентрацию задаёт преподаватель).

¹¹ При измерении ЭДС возможно зашкаливание стрелки влево, что указывает на неправильное подключение электродов цепи. в этом случае достаточно сменить знак переключателя «mV».

По начальным значениям рН построить буферную диаграмму. Построить зависимость рН от добавленных объемов для каждой смеси и по наклону начальных участков полученных зависимостей определить буферную ёмкость β каждой смеси. Построить зависимость β от рН смеси.

Результаты измерений и расчётов представить в таблице, где $\text{pH}_{\text{изм}}$ – значения рН, определённые путём измерения.

Состав смесей	$\frac{c_S}{c_A}$ или $\frac{c_B}{c_S}$	Логарифм отношения концентраций	$\text{pH}_{\text{изм}}$	рН из (3.33) или (3.34)	β
---------------	---	---------------------------------	--------------------------	-------------------------	---------

3.5.3. Потенциометрическое титрование слабого электролита

Приготовить 5 растворов по 100 мл слабой кислоты или слабого основания различной концентрации. Разбавляя раствор соответственно сильной щёлочи или кислоты с *точно* известной концентрацией, приготовить 100 мл рабочего раствора, концентрация которого в два раза больше максимальной концентрации приготовленного раствора слабого электролита. Полученным раствором сильного электролита заполнить бюретку на 50 мл.

В стакан объёмом 100 мл пипеткой отмерить 50 мл приготовленного раствора слабого электролита с максимальной концентрацией, установить стакан на столик магнитной мешалки, опустив в раствор активатор мешалки. Погрузить электроды рН-метра в раствор, включить мешалку и измерить исходное значение рН. Прилить 0,5 мл раствора из бюретки и измерить величину рН после установления ее постоянства. Затем снова добавить 1,0 мл раствора, измерить рН и т.д. Когда рН начнёт изменяться меньше, чем на 0,1, раствор из бюретки добавлять по 1 мл. Вблизи точки эквивалентности рН начнёт изменяться довольно быстро. При этом необходимо уменьшить добавляемые порции раствора вдвое. После достижения точки эквивалентности провести еще 3 – 4 измерения.

Аналогично титруются остальные растворы, однако порции добавляемого раствора следует уменьшить вдвое.

Построить кривые титрования. По величине объёма сильного электролита, необходимого для достижения точки эквивалентности, рассчитать *точные* концентрации слабых электролитов, значения которых использовать в дальнейших расчётах. Исходя из начальных величин рН растворов, определить константу диссоциации слабого электролита.

В средней части пологого участка каждой кривой титрования выбрать точку и по величине рН в этой точке и значению доли оттитрованного электролита вычислить константу диссоциации электролита. Для двух растворов с наибольшими концентрациями в 6 – 7 точках кривой титрования, равномерно расположенных на ней от начала до точки эквивалентности, провести касательные, по наклону которых вычислить значения буферной ёмкости β . Построить и объяснить зависимость β от рН.

Лабораторная работа № 5. Потенциометрическое определение константы диссоциации слабого электролита и константы гидролиза соли

Используемое оборудование

Основой установки является рН-метр. Значащими цифрами величин рН и рК являются лишь цифры дробной части (так как рН и рК – отрицательные десятичные логарифмы, а у логарифмов значащими цифрами являются лишь цифры мантиссы), поэтому величины рН необходимо измерять с точностью до 0,001. Даже небольшие колебания температуры раствора приводят к существенному изменению рН, превышающему указанную погрешность измерения, поэтому при измерении рН растворы необходимо помещать в термостатированную ячейку. Методика измерения рН описана в работе № 3.5.

3.6.1. Измерение константы диссоциации и константы гидролиза

Приготовить по 100 мл растворов слабой кислоты или слабого основания и соли, подвергающейся гидролизу. В каждой серии должно быть по 5 – 6 растворов различных концентраций. Растворы поместить в термостат не менее чем на 20 – 25 минут, после чего исследуемый раствор залить в термостатированную ячейку, погрузить в неё электроды рН-метра и измерить рН. Аналогично определить рН всех растворов.

Построив зависимость рН от $-\lg c$, экстраполируя прямой на $\lg c = 0$ получить значение $1/2$ рК. Величину рК можно рассчитать и из уравнений (3.47). Исходя из найденной величины константы гидролиза соли, рассчитать константу диссоциации K_B слабого основания, которым образована соль. Графические зависимости строить в таком масштабе, чтобы величины рН можно было отсчитывать с точностью до тысячных. Данные измерений и расчётов свести в таблицы.

Константа диссоциации кислоты				
Концентрация	рН	$\lg c$	рК _А (рК _В)	К _А (К _В)

Константа гидролиза соли					
Концентрация	рН	$\lg c$	рК _h	К _h	К _В

Если определяется константа диссоциации двухосновной кислоты, готовятся растворы и измеряется их рН так же, как в случае для одноосновных кислот. Сначала строится графическая зависимость рН от логарифма концентрации кислоты. При линейной зависимости можно сделать вывод о том, что $K_{A1} \gg K_{A2}$ и вычислить величину K_{A1} . Если зависимость нелинейная, константы диссоциации рассчитываются по уравнениям (3.41) и (3.40).

3.6.2 Определение термодинамической константы диссоциации кислоты

Термодинамическая константа диссоциации K_a кислоты HR выражается через активности компонентов a_i , т.е.

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{R^-}}{a_{HR}}, \quad (3.48)$$

Это уравнение выполняется в присутствии других электролитов, в том числе и в буферном растворе HR + MR. Учитывая связь активности с моляльной концентрацией m_i через коэффициент активности γ_i , а также равенство c и m в разбавленных водных растворах, можно записать

$$K_a = \frac{a_{H^+} c_{R^-}}{c_{HR}} \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{HR}},$$

и после логарифмирования

$$pK_a = pH - \lg \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} - \lg \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{HR}}. \quad (3.49)$$

При ионной силе $I \rightarrow 0$ отношение коэффициентов активности в уравнении (3.49) стремится к единице, а для буферного раствора отношение концентраций в этом уравнении можно заменить отношением концентраций соли и кислоты c_S/c_A :

$$pK_a = \lim_{I \rightarrow 0} [pH - \lg (c_S/c_A)]. \quad (3.50)$$

Приготовить 200 мл разбавленного буферного раствора на основе слабой кислоты при близких концентрациях его компонентов и 100 мл раствора хлорида или нитрата щелочного металла. Концентрация последнего раствора должна быть на порядок больше концентрации кислоты в буферном растворе. Этим раствором заполнить бюретку.

В стакан на 150 мл поместить 50 мл буферного растворов, измерить pH и, добавляя раствор из бюретки (1, 2, 3, 5 и 10 мл), продолжить измерение pH. Опыт повторить еще дважды, и найти средние значения pH после добавления одинаковых объемов раствора соли. Рассчитать ионную силу I раствора, соответствующую каждому значению pH, полагая концентрацию анионов R^- равной концентрации соли MR и учитывая разбавление раствора.

Построить зависимость pH от ионной силы и, экстраполировав её на $I = 0$, найти отвечающую этому значению величину $pH_{(0)}$. Из уравнения (3.50) следует, что pK_a равен разности $pH_{(0)}$ и логарифма отношения концентраций компонентов смеси, которое во всех растворах одинаково.

Результаты измерений и вычислений свести в таблицу.

$V_{\text{соли}}$	pH	c_A	c_S	I	$\lg (c_S/c_A)$	pK_a
-------------------	----	-------	-------	-----	-----------------	--------

Лабораторная работа № 6. Определение pH гидратообразования

Используемое оборудование

Основной частью установки является рН-метр (иономер). Принцип его действия и работа с ним описана в лабораторной работе № 3.5 “Измерение рН растворов”. стакан с титруемым раствором, в который помещена электродная система рН-метра, включающая стеклянный электрод (индикаторный) и хлорсеребряный электрод сравнения, устанавливается на столике магнитной мешалки. В отверстие держателя электродов вставляются термокомпенсатор рН-метра и кончик бюретки.

Выполнение работы

Приготовить 250 мл 0,1 н щёлочи и по 200 мл растворов соли 4–5 концентраций. В стакан емкостью 200 мл налить 100 мл наиболее концентрированного раствора соли. стакан поставить на столик магнитной мешалки и погрузить в раствор активатор мешалки и электроды рН-метра. Над стаканом закрепить бюретку со щёлочью. Измерить рН раствора с точностью 0,01. Всякий раз отсчёт показаний производить, дождавшись установления постоянства показания прибора.

Включить магнитную мешалку и, добавив 0,2 мл щёлочи, снова измерить рН, не останавливая вращение мешалки. Продолжая добавлять по 0,2 мл щелочи, измерять рН после каждого добавления титранта. Когда рН начнёт изменяться менее чем на 0,1 после добавления очередного объёма щёлочи, можно приливать по 0,5 мл. Как только рН опять начнёт изменяться более чем на 0,1, щёлочь добавлять снова по 0,2 мл, а титрование продолжить до тех пор, пока с этого момента рН не увеличится на полторы единицы. Выключить мешалку, сполоснуть водой стакан, электроды и активатор мешалки и титровать следующие растворы. Наиболее разбавленные растворы начинать титровать, добавляя по 0,1 мл щелочи.

Кривые титрования изобразить на одном рисунке в таком масштабе, чтобы не снизить точность измеренных величин. По начальным значениям рН растворов соли рассчитать её константу гидролиза K_h , используя уравнение (3.47.2), и константу диссоциации K_B соответствующего слабого основания. Построить графическую зависимость¹² pH_0 от $\lg a_{\pm}$, из которой определить pH_0° .

Результаты измерений и расчётов свести в таблицу.

рН ₀	V _B	c _S	lg c _S	I	lg γ _±	lg a _±	L _{M(OH)_z}	рН ₀ [°]	K _h	K _A
-----------------	----------------	----------------	-------------------	---	-------------------	-------------------	--------------------------------	------------------------------	----------------	----------------

Определить средние значения произведения растворимости и константы диссоциации слабого основания и константы гидролиза соли.

Лабораторная работа № 7. Электролиз

¹² Если график строится с помощью компьютера, линейные части первого и второго участков аппроксимировать уравнениями прямых, образующими систему уравнений, решение которой даёт величину рН-гидратообразования и абсциссу начала отсчёта объёма V_B.

Используемое оборудование

В работе осаждается медь на медном катоде, в качестве которого используется тонкая медная пластина. Плотность тока на катоде должна находиться в диапазоне 2...20 мА/см². Превышение плотности тока приводит к образованию хрупкого осадка меди, который легко осыпается. При меньших плотностях часть ионов Cu²⁺ восстанавливается до Cu⁺, что уменьшает выход меди по току. Анодом служит медный стержень.

Осаждение меди ведётся из медносульфатного раствора с добавлением серной кислоты и этанола. Серная кислота необходима для увеличения электропроводности раствора и предотвращения образования коллоидных частиц Cu(OH)₂, способных адсорбироваться растущим осадком меди, увеличивая его массу. Этанол тормозит побочную реакцию образования ионов Cu⁺. Он может быть заменён таким же количеством сахарозы.

В качестве источника тока используется источник питания УНИП-5 со стабилизированным регулируемым напряжением, которое можно измерять встроенным вольтметром. Максимальное напряжение 15 В, максимальный ток 300 мА. Величина (сила) тока измеряется многопредельным миллиамперметром М253 класса точности 0,5. Класс точности характеризует абсолютную погрешность прибора, которая составляет процент, равный классу, от максимального значения шкалы. Например, миллиамперметр со шкалой на 30 мА и класса точности 0,5 имеет абсолютную погрешность $30 \cdot 0,5 : 100 = \pm 0,15$ мА при *любом* положении стрелки. Для снижения *относительной* погрешности многопредельного прибора необходимо подобрать такой предел измерения, чтобы стрелка находилась в правой части шкалы.

Выполнение работы

Приготовить раствор (объём задаёт преподаватель), содержащий 150 г/л CuSO₄·H₂O, 50 г/л концентрированной H₂SO₄ и 50 мл/л этанола.

Зачистить тонкой наждачной бумагой поверхность медного катода и обезжирить её. Взвесив катод на *аналитических* весах, закрепить его в соответствующем держателе электрохимической ячейки. Залить в ячейку такой объём рабочего раствора, чтобы при заданной преподавателем величине тока плотность тока не выходила за указанные выше пределы¹³.

Регулятор напряжения источника тока повернуть до предела против часовой стрелки. Собрать электрическую схему установки, соединив проводами последовательно её части, соблюдая полярность. К клемме «-» источника тока подключить катод ячейки, анод которой соединить с клеммой «-» миллиамперметра. Его вторая клемма должна быть подключена к клемме «+» источника тока. Переключателем диапазонов миллиамперметра выбрать предел 150 мА.

Включить источник тока. При этом должна светиться индикаторная лампа. Включить секундомер и одновременно регулятором напряжения установить необходимую величину тока в цепи. В ходе электролиза регулятором корректировать величину тока, если она будет изменяться.

¹³ Необходимо учитывать, что рабочими являются обе стороны катода.

Через заданное время выключить источник тока, извлечь катод из ячейки, осторожно сполоснуть его и поместить в сушильный шкаф при температуре 90...100 °С на 5 – 7 минут. После охлаждения катод взвесить на тех же весах. Привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

Вычислив массу осаждённой меди как разность двух взвешиваний катода, из уравнения (3.59) рассчитать величину числа Фарадея. Исходя из полученного значения F и величины числа Авогадро, вычислить заряд электрона по уравнению (3.58).

Вопросы для подготовки к экзамену по дисциплине «Физическая химия»

1 семестр

Основные понятия химической термодинамики: система, фаза, компонент. Термодинамические переменные. Экстенсивные и интенсивные переменные. Постулат равновесия. Нулевой закон термодинамики. Температура. Газовый термометр. Абсолютная температура.

Уравнения состояния системы. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа. Критическая изотерма. Критическая точка. Свойства воды в сверхкритическом состоянии. Теорема о соответственных состояниях и ее трактовка в классической и статистической термодинамике. Виральные уравнения. Уравнение состояния для жидкостей и твердых тел.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и следствия. Функции состояния и функции пути. Теплота, работа и изменение внутренней энергии для различных процессов в идеальном газе. Энтальпия. Вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии из опытных данных.

Закон Гесса. Теплоты реакций Q_V и Q_p . Стандартные энтальпии химических реакций. Энтальпии образования химических соединений. Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.

Теплоемкости. Их определение в классической и статистической термодинамике. Использование теплоемкостей для расчетов изменения энергии, энтальпии и энтропии.

Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Изменение энтропии при не обратимых процессах. Неравенство Клаузиуса, производство энтропии, "потерянная работа" и "некомпенсированная теплота".

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Уравнение Гиббса-Дюгема. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование при расчетах энергии, энтальпии и энтропии. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Термодинамические потенциалы (характеристические функции) и их свойства. Различные формы записи условий термодинамического равновесия. Критерий самопроизвольного протекания процесса.

Химический потенциал. Его различные определения. Способы вычисления изменений химического потенциала в термодинамике и статистической термодинамике.

Химический потенциал и стандартный химический потенциал идеального газа.

Химический потенциал реальных газов и его расчеты по методу летучести (фугитивности) Льюиса.

Химические равновесия в закрытых системах. Условие химического равновесия. Изотерма химической реакции. Стандартная энергия Гиббса химической реакции.

Химические равновесия в газовой фазе. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними. Закон действующих масс и его термодинамический вывод.

Условия фазового равновесия. Условия мембранного равновесия. Правило фаз Гиббса.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона Клаузиуса. Его применение к процессам плавления, сублимации и испарения в однокомпонентных системах (на примере H_2O). Диаграммы состояния серы и фосфора. Энантиотропия и монотропия. Диаграмма состояния углерода. Фазовые переходы первого рода. Пластические фазовые переходы. Жидкие кристаллы. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Основные понятия термодинамики растворов. Функции смешения, избыточные функции смешения. Мольная энергия Гиббса смешения. Идеальные растворы. Закон Рауля и закон Генри. Стандартный химический потенциал компонента в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно-разбавленный раствор".

Неидеальные растворы. Метод активностей Льюиса. Вычисление коэффициентов активности из экспериментальных данных по давлению пара компонентов раствора. Термодинамическая классификация растворов.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: зависимость растворимости вещества от температуры, криоскопия, эбулиоскопия. Экстракционное равновесие. Осмос, уравнение Вант-Гоффа.

Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса. Обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема. Мольные (интегральные) и парциальные мольные величины. Их определение для бинарных растворов. Зависимость парциальных мольных объемов от состава в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Расплаивание в двухкомпонентных системах.

Правило фаз Гиббса и его применение к различным диаграммам состояния бинарных систем (простая эвтектика, диаграмма с конгруентно и инконгруентно плавящимся соединением).

Равновесие жидкость - пар в двухкомпонентных системах. Различные виды диаграмм состояния в координатах: $P(x_i, y_i) - T(x_i, y_i) - x_i(y_i)$. Азеотропные смеси. Законы Гиббса Коновалова.

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя.

Гетерогенные химические равновесия с образованием и без образования твердых растворов/

Зависимость констант равновесия от температуры. Изобара Вант-Гоффа и ее интегрирование.

Третий закон термодинамики. Формулировка Нернста и формулировка

Планка. Расчеты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведенной энергии Гиббса.

Расчет равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций (на примере реакции образования NH_3 , гидрирования этилена).

Адсорбция и ее определения. Адсорбционное уравнение Гиббса. Изотерма Лэнгмюра, ее анализ и области применимости.

Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и его применение для определения поверхности твердых тел.

Основные постулаты статистической термодинамики. Метод ячеек Больцмана. Фазовые пространства, плотность вероятности в фазовом пространстве. Микроканонический и канонический ансамбли Гиббса.

Энтропия в статистической термодинамике. (Формула Больцмана, микроканонический ансамбль, канонический ансамбль).

Статистические суммы по состояниям Z и Q . Расчет с их помощью внутренней энергии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Поступательная сумма по состояниям и ее вклады в термодинамические функции. Формула Закура Тетроде для энтропии идеального газа.

μ - пространство. Распределение молекул по скоростям и энергиям в идеальном газе. Средние скорости, средние энергии.

Теорема равномерного распределения и область ее применимости. Характеристические температуры. Применение к теории теплоемкостей.

Колебательная сумма по состояниям. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).

Вращательные суммы по состояниям. Вклады вращательного движения термодинамические функции для модели жесткого ротатора.

Электронная и ядерная суммы по состояниям. Орто- и пара- водород. Электронная составляющая теплоемкости атомарного хлора.

Статистический расчет константы химического равновесия для многоатомных идеальных газов. Сопоставление статистического и классического термодинамического расчетов.

Статистическая теория реальных газов. Метод Урселла Майер (использование первых двух слагаемых ряда). Статистическое рассмотрение вириального уравнения.

Метод ячеек в статистической термодинамике жидкостей. Расчет энтропии смешения в рамках решеточной модели раствора.

2 семестр

Основные понятия и постулаты формальной кинетики. Прямая и обратная кинетические задачи. Параметры кинетических уравнений.

Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Реакции переменного порядка (привести примеры).

Уравнение Аррениуса. Способы определения опытной энергии активации и ее связь с энергиями активации элементарных процессов.

Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни исходных молекул.

Обратимая реакция первого порядка и определение ее кинетических параметров. Скорость реакции и химическое сродство.

Необратимые реакции нулевого и второго порядков, определение константы скорости из опытных данных. Время полупревращения (при одинаковых концентрациях компонентов).

Необратимые последовательные реакции первого порядка (точное и приближенное решения кинетической задачи). Принцип квазистационарных концентраций и область его применения.

Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций в химической кинетике (на любом примере).

Уравнение Михаэлиса-Ментен. Определение его кинетических параметров из опытных данных. Сопоставление со схемой Лэнгмюра-Хиншельвуда в гетерогенном катализе.

Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.

Неразветвленные цепные реакции. Скорость темновой и фотохимической реакции образования HBr. Уравнение Боденштейна-Линда.

Вывод кинетического уравнения для разветвленных цепных реакций и его анализ (на примере горения водорода). Метод квазистационарности Семенова.

Разветвленные цепные реакции: полуостров воспламенения и причины появления нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения для смеси водорода с кислородом.

Положение второго предела воспламенения для реакции $H_2 + O_2$.

Скорости реакций в открытых системах. Уравнение для стационарной скорости реакции в реакторах идеального смешения и идеального вытеснения. Скорости реакции первого порядка в реакторе идеального смешения (необратимая, обратимая и последовательная реакция ($A \rightarrow B \rightarrow C$)). Определение констант скорости по стационарным концентрациям исходного вещества и продукта реакции.

Использование адиабатического приближения для описания химической реакции частиц: поверхность потенциальной энергии, путь реакции, энергия активации.

Теория активированного комплекса и статистический вывод основного уравнения. Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Реакции в растворах. Уравнение Бренстеда - Бьеррума.

Теория активных соударений. Уравнение Траутца—Льюиса.

Применение теории активных соударений к бимолекулярным реакциям.

Использование теории активированного комплекса для оценки стерического множителя теории активных соударений.

Интерпретация предэкспоненциального множителя в статистическом и термодинамическом аспектах теории активированного комплекса. Энтропия активации.

Мономолекулярные реакции и их описание в теории активированного комплекса (в статистическом и термодинамическом аспектах).

Кинетические особенности мономолекулярных реакций. Применение теории соударений. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

Реакции в растворах. Уравнение Смолуховского (без вывода) и его применение в кинетике бимолекулярных реакций. «Клеточный эффект».

Кинетические характеристики элементарных процессов фотохимии. Принцип Франка-Кондона. Физические и химические свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии.

Законы фотохимии. Квантовый выход. «Двухквантовые процессы». Кинетическая схема Штерна - Фольмера.

Основные понятия и классификации в катализе. Механизмы каталитических реакций. Особенности гетерогенно-каталитических процессов.

Механизмы кислотно-основных каталитических реакций и их классификация. Цеолиты и их свойства. Твердые кислоты как катализаторы.

Кинетика реакций специфического кислотного катализа. Механизмы и лимитирующие стадии. Функция кислотности Гаммета.

Кинетика реакций общего кислотного и общего основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Уравнение Бренстеда и его анализ.

Корреляционные соотношения между теплотами и энергиями активации различных процессов. Уравнения Бренстеда. Уравнение Семенова для радикальных реакций.

Кинетика Лэнгмюра-Хиншельвуда для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционном слое (общий случай).

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия (метод равнодоступной поверхности). Внутренняя диффузионная кинетика (без вывода).

Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.

Основные положения теории Аррениуса. Причины устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергии кристаллической решетки и

сольватации

ионов.

Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля: вывод формулы для потенциала ионной атмосферы в растворе 1,1-валентного электролита.

Первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности.

Современные подходы к теории сильных электролитов.

Удельная и эквивалентная электропроводности электролитов. Подвижности отдельных ионов. Первоначальная и современная формулировки закона Кольрауша.

Числа переноса, их зависимость от концентрации раствора. Методы определения чисел переноса.

Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры и концентрации раствора. Уравнение Онзагера.

Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов. Формула Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал на границе двух растворов.

Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Потенциал нулевого заряда и методы его определения.

Электрохимический потенциал. Условия равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.

Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов.

Классификация электродов и электрохимических цепей.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его применение к электрохимическим системам.

Определение методом ЭДС энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции.

Определение методом ЭДС коэффициентов активности, рН раствора и чисел переноса.

Применение кондуктометрии и потенциометрии для определения термодинамических величин и аналитических целей.

Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности и уравнение Липпмана. Потенциал нулевого заряда.

Модельные представления о двойном электрическом слое (модели Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна и Грэма).

Лимитирующие стадии в электрохимических реакциях. Поляризация электрода и ток обмена.

Диффузионная кинетика электродных процессов: три основных уравнения, вывод уравнения поляризационной кривой для реакции типа .

Полярография: сущность метода, вывод уравнения полярографической волны. Уравнение Ильковича.

Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения Батлера - Фольмера и его анализ. Уравнение Тафеля.

Теория замедленного разряда: влияние двойного электрического слоя на скорость электровосстановления ионов H_3O^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Электрохимическая теория коррозии: стационарный потенциал и ток саморастворения металла. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока. Термодинамические и кинетические аспекты их работы.

Методические рекомендации по написанию курсовой работы

Курсовая работа по дисциплине «Физическая химия» является официальной, самостоятельной, творческой и, в немалой степени, научно-исследовательской работой студентов. Ее оценка научным руководителем фиксируется в зачетной книжке и впоследствии выставляется в диплом. Более того, материалы курсовой работы могут быть использованы студентом в его дальнейшей научной и учебной деятельности: при подготовке научных докладов для выступления на различных конференциях. Качественно подготовленная курсовая работа может стать первоначальным фундаментом выпускной квалификационной работы и впоследствии даже магистерской или кандидатской диссертации.

Задачи написания курсовой работы:

1. Приобретение новых теоретических знаний в соответствии с темой работы и заданием руководителя;
2. Формирование у студентов навыков и умений проведения различного рода научно-исследовательских работ;
3. Показать умение студентов находить и анализировать различные источники учебного и научного характера;
4. Научить студентов применять полученные на первом курсе обучения знания о различных закономерностях химических процессов;
5. Показать способность студентов к творческой и научно-исследовательской работе, умение формулирования самостоятельных выводов по решению той или иной теоретической или практической проблемы, возможность аргументировать свое заключение;
6. Выработка у студентов навыков и умений правильно оформлять проведенное исследование;
7. Совершенствование профессиональной подготовки будущих специалистов.

К основным требованиям, предъявляемым к курсовой работе, относятся:

1. Курсовая работа должна быть выполнена студентом самостоятельно и носить творческий и научно-исследовательский характер;
2. Она должна основываться на анализе различного материала, начиная от периодической и справочной и заканчивая научной и учебной литературой;
3. Курсовая работа должна быть правильно оформлена, в соответствии со всеми требованиями;
4. Изложенный материал должен быть хорошо аргументированным;
5. Структура работы должна отличаться стройностью, логической продуманностью и полностью соответствовать заявленной тематике.

1. ПЕРВЫЙ ЭТАП

1.1. Выбор темы курсовой работы

Тему курсовой работы можно выбрать из примерного перечня . Допускается написание курсовой работы и по теме, которая отсутствует в примерном перечне тем, но только после предварительной консультации и утверждения ее научным руководителем. В противном случае работа может быть не зачтена.

1.2. Регистрация темы курсовой работы и выбор научного руководителя

После того как определились с интересующей темой будущей курсовой работы, необходимо зарегистрировать ее на кафедре органической химии. Дублирование тем курсовых работ не допускается, в связи с этим, рекомендуется, как можно раньше выбрать и зарегистрировать тему курсовой работы.

1.3. Консультирование с научным руководителем

После того как вы выбрали тему курсовой работы, необходимо встретиться с научным руководителем и проконсультироваться с ним . Для этого подойдите в часы консультации вашего научного руководителя (время и дату консультаций преподавателей кафедры можно узнать у лаборанта кафедры при регистрации темы или на стенде кафедры), уточните тематику работы, согласуйте план курсовой работы, а также выясните все интересующие вас вопросы. В связи с этим рекомендуется заранее посмотреть определенную литературу по теме вашей работы, составить предварительный план работы, записать все непонятные и интересующие вас вопросы и т.д.

Научный руководитель осуществляет контроль за процессом выполнения работы, а по окончании ее подготовки проверяет и дает на нее рецензию.

2. ВТОРОЙ ЭТАП

2.1. Составление плана курсовой работы

План работы – это первоначальная основа работы, от грамотного составления которой зависит правильность написания и полнота раскрытия выбранной темы. Составление плана – это непростая задача, так как при этом уже необходимо владение материалом по выбранной теме курсовой работы, и, кроме того, он должен с одной стороны полно раскрывать содержание заявленной темы, а с другой наоборот не выходить за рамки предмета исследования. Более того, план должен быть логически выстроенным, т. е. последовательно раскрывать обозначенную тему.

Согласно устоявшейся традиции по написанию научных работ план должен состоять из введения, двух-трех глав по два-три параграфа в каждой (не допускается глава без деления хотя бы на два параграфа), заключения и списка использованных источников и литературы. *При этом надо помнить, что название глав не должно ни в коем случае повторять название темы, а название параграфов – название глав.*

Студент может составить план самостоятельно, но тогда, конечно же, требуется согласование плана с научным руководителем. Кроме того, в процессе написания, в связи с нахождением студентом интересного материала, а также по другим причинам, план работы может меняться и корректироваться. И в этом случае также необходимо предварительное согласие научного руководителя.

2.2. Подбор и анализ источников и литературы

Основная часть работы должна быть основана на анализе различных источников научного (различные монографии, статьи, диссертации и авторефераты диссертаций) и учебного плана (например, учебники или учебные пособия) как отечественных, так и зарубежных авторов. Данная литература либо берется в библиотеке, либо из Интернет-ресурсов, либо из других источников.

Кроме того, студент должен показать способности поиска необходимой информации для написания исследования, поэтому в данном пособии не приводится список рекомендуемой литературы, так как необходимые материалы студенты должны найти сами и тем самым продемонстрировать свои научно-исследовательские навыки по поиску информации.

Любое цитирование как научной и учебной литературы, так и периодических и справочных изданий, должно быть дословным либо изложенным своими словами, максимально повторяющими смысл первоисточника, а после каждого цитирования обязательно ставится ссылка, в которой указываются все данные об авторе и источнике цитируемого материала.

3. ТРЕТИЙ ЭТАП

3.1. Структура курсовой работы

Структура курсовой работы должна соответствовать избранной теме, способствовать ее полному раскрытию и решению поставленных цели и задач. В структуру курсовой работы входят следующие элементы:

1. Титульный лист.
2. Содержание.
3. Введение.
4. Основное содержание, включающее в себя теоретическую часть, которая должна содержать не менее двух параграфов.
5. Заключение.
6. Список источников и литературы.
7. Приложения.

3.2. Требования к структурным элементам курсовой работы

3.2.1. Титульный лист

Титульный лист является первой страницей курсовой работы и служит источником информации, необходимой для обработки и поиска документа.

3.2.2. Содержание

Содержание включает введение, наименование всех разделов, подразделов, заключение, список использованных источников и литературы, приложения с указанием номеров страниц, на которых размещается начало материала.

3.2.3. Введение

Курсовая работа начинается с введения, однако это не означает, что начинать ее написание необходимо с данного раздела. Как это не парадоксально звучит, но рекомендуется приступать к написанию введения в последнюю очередь или, по крайней мере, когда будет закончена содержательная часть курсовой работы.

Во введении обязательно должны содержаться указания на:

- актуальность темы исследования;
- объект курсовой работы;
- предмет курсовой работы;
- цели и задачи исследования;
- методологическая основа исследования;
- теоретическая основа курсовой работы;
- структура работы.

Актуальность темы исследования. В данном разделе указывается значимость проведения исследования именно по данной теме на современном этапе развития химической промышленности и химической науки, а также обосновывается позиция автора по выбору им тематики курсовой работы. Кроме того, здесь может быть затронута практическая и теоретическая ценность исследования в выбранном направлении. Однако необходимо помнить, что актуальность не должна занимать слишком много места, оптимальный объем составляет 1/2 или 2/3 страницы.

Цели и задачи исследования. Цели исследования predetermined предметом курсовой работы, непосредственно вытекают из него, а задачи, в свою очередь, predetermined целью исследования. Чаще всего цель исследования одна, а задач, естественно, несколько. Цель курсовой работы – это тот ориентир, то конечное состояние, которое автор стремится в итоге достигнуть. Цели с задачами соотносятся как общее и частное, то есть задачи – это определенные промежуточные пункты, которые необходимо достичь, чтобы осуществить общую цель.

3.2.4. Содержательная часть курсовой работы

Данный раздел курсовой работы состоит из нескольких глав и параграфов, в которых собственно и проводится само исследование, необходимо, чтобы они были последовательными и логически выстроенными. Поэтому следует соблюдать логическое построение материала и плавные переходы мысли из одного параграфа в другой. При этом очень важно, чтобы автор не только переписывал имеющийся материал, но и глубоко анализировал его, приводя различные размышления по данному поводу. В идеале курсовая работа должна содержать не просто анализ, а критический анализ различных источников, а автор должен излагать и свое видение проблематики.

Оптимальный объем содержательной части курсовой работы должен составлять примерно 13-18 страниц.

3.2.5. Заключение

В заключении приводится краткий ретроспективный обзор проведенной в исследовании работы, указываются узловые моменты исследования, излагаются теоретические и практические выводы, к которым пришел студент в результате исследования, а также предложения по улучшению, оптимизации состояния изучаемого вопроса. Они должны быть краткими и четкими, дающими полное представление о содержании, значимости, обоснованности и эффективности предлагаемых разработок. Оно представляет результат научного творчества студента, краткий итог курсовой работы. По объему заключение составляет 1-2 страницы.

3.2.6. Список литературы

В содержание данный элемент должен быть отражен как Список источников и литературы. Он должен включать в себя не менее 10 источников, используемых при написании работы. Литературные источники группируются в алфавитном порядке или в порядке использования материала источника в курсовой. Если авторы работ являются однофамильцами, учитывается алфавит их инициалов. Если в списке есть работы одного автора, то они выстраиваются по алфавиту названий книг и статей.

Источники на иностранных языках, как и Интернет-сайты указываются после перечня основной литературы на русском языке в алфавитном порядке.

3.2.7. Приложения

В приложении следует помещать вспомогательный материал, который при включении в основную часть загромождает текст. К вспомогательному материалу относятся большие таблицы, графики, схемы, рисунки.

3.3. Научный руководитель

Научный руководитель осуществляет руководство на протяжении всего времени подготовки и написания курсовой работы, а в конце дает рецензию на выполненную работу и на защите определяет, оценивает качество и самой работы, и непосредственно процесса защиты работы студентом. В связи с этим можно обращаться к научному руководителю по поводу всех неясных или уточняющих вопросов. К ним относятся:

- помощь научного руководителя при выборе тематики работы и составления ее плана;

- оказание помощи в подборе учебных и научных источников;
- рекомендации по написанию курсовой работы, в том числе разрешение спорных вопросов;
- разъяснение правил оформления курсовой работы;
- предварительная проверка отдельных глав или параграфов работы и т. д. и т. п.

3.4. Наиболее часто встречаемые ошибки при написании курсовой работы

- содержание работы полностью или частично не соответствует заявленной тематике;
- переписывание одного или нескольких учебников;
- отсутствуют резюмирующие выводы, к которым пришел автор в результате исследования;
- не показана работа с периодическими изданиями;
- отсутствует авторское мнение в работе.

4. ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

4.1. Оформление курсовой работы

4.1.1. Общие требования

Курсовая работа набирается на компьютере в текстовом редакторе Microsoft Word. Рекомендуется следующий вариант форматирования текста: шрифт – Times New Roman размером 14 пт., межстрочный интервал – полуторный, выравнивание текста на странице – по ширине. Работа печатается на одной стороне листа белой бумаги формата А4 со следующими полями: левое – 25 мм, верхнее – 20 мм, нижнее – 20 мм, правое – 15 мм. Рекомендуемый объем курсовой работы составляет 20-25 страниц печатного текста.

На титульном листе между сведениями об авторе работы и его фамилией ставится подпись автора, подтверждающая личное написание курсовой работы.

Каждая структурная часть курсовой работы (введение, глава, заключение, список использованных источников и литературы) начинается с новой страницы.

Страницы курсовой работы следует нумеровать арабскими цифрами, соблюдая сквозную нумерацию по всему тексту работы в центре нижней части листа без точки. Титульный лист включают в общую нумерацию страниц, но номер страницы на титульном листе не проставляется.

Наименования структурных элементов курсовой работы: «СОДЕРЖАНИЕ», «ВВЕДЕНИЕ», «ЗАКЛЮЧЕНИЕ», «СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ», а также названия глав следует печатать полужирным шрифтом, выравнивание по центру без абзацного отступа и точки в конце прописными буквами, не подчеркивая.

Заголовки параграфов, пунктов и подпунктов следует печатать с прописной буквы, не подчеркивая, без точки в конце. Если заголовок включает несколько предложений, их разделяют точками. Переносы слов в заголовках не допускаются.

Расстояние между заголовками курсовой работы, разделами основной части и текстом должно быть не менее 3 (2 x 1,5 интервала) интервалов.

Введение и заключение не нумеруются.

Главы, параграфы, пункты и подпункты работы нумеруются арабскими цифрами с точкой .

4.1.2. Ссылки и сноски

Сноски в курсовой работе применяются тогда, когда автор желает либо уточнить какой-либо факт, либо расшифровать то или иное утверждение, или что-либо прокомментировать и т. п. Сноски приводятся в конце страницы, а нумерация и оформление осуществляется также как и в случае использования ссылок .

Ссылки же применяются в том случае, когда используются или цитируются источники или литература, а также другие факты, взятые из источников и литературы. Рекомендуется использовать в курсовой работе *подстрочные ссылки с постраничной нумерацией арабскими цифрами* .

Для оформления ссылок и сносок следует использовать функцию в Microsoft Word 97-2003 «вставка – ссылка – вставить сноску», в Microsoft Word 2007 «ссылки – вставить сноску». Знак ссылки, если примечание относится к отдельному слову, должен стоять непосредственно у этого слова. Если же он относится к предложению или группе предложений, то ставится после знака

препинания в их конце. Подстрочные ссылки нумеруются арабскими цифрами без скобки на каждой странице, начиная с цифры 1. На каждой следующей странице нумерацию ссылок начинают сначала.

В ссылке обязательно приводятся следующие данные: фамилия и инициалы автора(ов), название работы, место, год издания и страница(ы) откуда цитируется или другим образом используется в курсовой работе данный источник или литература.

Если цитирование производится не по первоисточнику, а по работе другого автора, этот факт необходимо обозначать в ссылке. В таких случаях она начинается со слов «*Цит. по:*», а далее оформляется, как было указано выше. Цитирование источника может быть дословным, в этом случае такая цитата заключается в кавычки в тексте курсовой работы, а любое исправление в ней не допускается. Если же вы все равно сделали незначительные изменения, то необходимо сразу после них указать в круглых скобках то, что вы изменили и поставить первые буквы вашего имени и фамилии. Если же цитирование осуществляется не дословно, но при этом главная мысль заимствована из источника, тогда заключать цитату в кавычки не требуется, однако необходимо поставить ссылку.

4.1.3. Оформление списка использованных источников и литературы

Список использованных источников и литературы должен состоять из четырех разделов:

1. Периодические издания.
2. Научная и учебная литература включает в себя различные научные и учебные издания, монографии, статьи, диссертации, авторефераты диссертаций и т.д.
3. Издания на иностранном языке.
4. Интернет-ресурсы.

4.1.4. Иллюстрации

Иллюстрации (фотографии, рисунки, схемы, графики) располагаются в курсовой работе непосредственно на странице с текстом после абзаца, в котором они упоминаются впервые, или отдельно на следующей странице. Иллюстрации, которые расположены на отдельных листах, должны включаться в общую нумерацию страниц.

Иллюстрации обозначают словом «Рисунок» и нумеруют последовательно в пределах параграфа. Номер иллюстрации должен состоять

из номера параграфа и порядкового номера иллюстрации, разделенных точкой. Например: *Рис.1.2* (второй рисунок первого параграфа). Номер иллюстрации, ее название и поясняющие подписи помещают последовательно под иллюстрацией. Если в курсовой работе приведена одна иллюстрация, то ее не нумеруют и слово «Рисунок» не пишут.

Иллюстрации должны иметь наименование, которое дается после номера рисунка. При необходимости иллюстрации снабжают поясняющими подписями (подрисуночный текст). Номер иллюстрации, ее название и поясняющие подписи помещают под иллюстрацией.

Иллюстрации должны быть расположены так, чтобы их было удобно рассматривать без поворота работы или с поворотом по часовой стрелке. Качество иллюстраций должно обеспечивать их четкое воспроизведение.

4.1.5. Таблицы

Цифровой материал, как правило, должен оформляться в виде таблиц. Каждая таблица должна иметь заголовок, который располагают над таблицей и печатают в начале строки. Надпись «Таблица» с указанием её номера помещается в правом верхнем углу над заголовком таблицы. Заголовок и слово «Таблица» начинают с прописной буквы. Подчеркивать заголовок не следует. Точка в конце заголовка не ставится.

Заголовки граф должны начинаться с прописных букв, подзаголовки - со строчных, если они составляют одно предложение с заголовком, и с прописных, если они самостоятельные. Деление заголовка таблицы по диагонали не допускается. Высота строк в таблице должна обеспечивать четкое воспроизведение включенной в нее информации. Графа «№ п/п» в таблицу не включается.

Таблицы нумеруются последовательно (за исключением таблиц, приведенных в приложении) в пределах параграфа. В правом верхнем углу над соответствующим заголовком таблицы помещается надпись «Таблица» с указанием её номера. Номер таблицы должен состоять из номера параграфа и порядкового номера таблицы, разделенных точкой, например: «Таблица 1.2» (вторая таблица первого параграфа). Если в курсовой работе одна таблица, её не нумеруют и слово «Таблица» не пишут.

Таблица размещается после первого упоминания о ней в тексте таким образом, чтобы ее можно было читать без поворота работы или с поворотом по часовой стрелке.

Таблицу с большим количеством строк допускается переносить на другой лист. При переносе части таблицы на другой лист (страницу) слово «Таблица» и номер её указываются один раз справа над первой частью

таблицы, над другими частями пишут слово «Продолжение». Если в работе несколько таблиц, то после слова «Продолжение» указывается номер таблицы, например: «Продолжение табл. 1.2». При переносе таблицы на другой лист (страницу) заголовок помещается только над первой её частью.

Таблицу с большим количеством граф допускается делить на части и помещать одну часть под другой в пределах одной страницы. Если строки графы таблицы выходят за формат страницы, то в первом случае в каждой части таблицы повторяется её головка, во втором случае – боковик.

Если повторяющийся в разных строках графы таблицы текст состоит из одного слова, его после первого написания допускается заменять кавычками; если из двух и более слов, то при первом повторении его заменяется словами «То же», а далее – кавычками. Ставить кавычки вместо повторяющихся цифр и иных символов не допускается. Если цифровые или иные данные в какой-либо строке таблицы не приводятся, то в ней ставится прочерк.

4.2. Правила скрепления курсовой работы

Курсовая работа должна быть аккуратно скреплена путем использования переплета или с помощью использования папки – скоросшивателя. Не допускается при скреплении курсовой работы использовать папку с индивидуальными файлами, в которые по отдельности вкладывается каждый лист, так как это затрудняет делать исправления в процессе ее проверки.

Наиболее часто встречаемые ошибки при оформлении курсовой работы:

- неправильное оформление (отсутствуют номера страниц, сноски, список источников и литературы оформлен не в соответствии с вышеуказанными правилами и т. д.);
- небольшое количество источников в списке использованных источников и литературы;
- использование в работе различных шрифтов;
- текст или полностью, или частично не выровнен по ширине;
- точки в конце заголовка;
- неправильно оформлены рисунки;
- неправильно оформлены таблицы.

5. ПЯТЫЙ ЭТАП

5.1. Проверка и защита курсовой работы

5.1.1. Проверка курсовой работы научным руководителем

После того как курсовая работа выполнена и надлежащим образом оформлена, рекомендуется еще раз ее внимательно прочитать и проверить на наличие различных ошибок, в том числе и грамматических, и неточностей. После этого работа сшивается и сдается на кафедру физической химии, где регистрируется лаборантом кафедры и передается на проверку научному руководителю. Если работа соответствует всем предъявляемым и выше перечисленным требованиям, то она допускается к защите. При этом научный руководитель подготавливает рецензию на курсовую работу, в которой могут быть указаны определенные незначительные замечания или основные вопросы, на которые следует обратить внимание при защите курсовой работы. Курсовая работа возвращается обратно студенту для подготовки к защите.

Если работа не соответствует предъявляемым требованиям, то она не допускается до защиты и передается студенту на доработку. При этом на недопущенную работу также научным руководителем составляется рецензия, в которой отражаются те недостатки, которые необходимо устранить.

5.1.2. Примерные критерии оценки курсовой работы

В курсовой работе студент должен показать:

- профессиональную эрудированность, знание общей и специальной литературы;
- умение планировать и проводить исследование;
- способность видеть взаимосвязь проблем и вопросов теории и практики;
- умение сопоставлять и анализировать научные подходы и идеи;
- умение логично и стройно излагать материал в соответствии с планом;
- умение делать выводы и обобщения;
- умение объяснить и защитить положения работы.

Общими требованиями к курсовой работе и первичными критериями качества её выполнения являются:

- логичность в изложении материала при раскрытии темы;
- обоснованность (социальная и научная) актуальности темы и точность постановки проблемы исследования;
- конкретность целей и задач исследования, принципиальная возможность их достижения и решения в ходе работы;
- полнота изложения вопросов плана;
- привлечение достаточно широкого круга учебной и научной литературы и, в первую очередь, первоисточников;

- самостоятельность и доказательность выводов и предложений, которые содержатся в соответствующих разделах работы и заключении;
- грамотность написания, правильность и аккуратность оформления.

«Отлично» выставляется в том случае, если работа выполнена без замечаний и в ней присутствует большая доля самостоятельных авторских выводов и предложений. Студент в процессе защиты хорошо владеет содержанием проведенного исследования, смог ответить на все поставленные вопросы, входящие в предмет исследования курсовой работы, смог в должном образе аргументировать свои выводы, опираясь на проанализированные источники и литературу.

«Хорошо» выставляется в том случае, если тема курсовой раскрыта полностью, но имеются замечания по оформлению курсовой или студент в процессе защиты не смог ответить на все поставленные вопросы, входящие в предмет исследования курсовой работы.

«Удовлетворительно» выставляется в том случае, если тема курсовой раскрыта не полностью, имеются замечания по оформлению, студент в процессе защиты не смог ответить на все поставленные вопросы, входящие в предмет исследования курсовой работы, плохо ориентировался в теме.

«Неудовлетворительно» выставляется в том случае, если работа не соответствует предъявляемым требованиям.

Примерный перечень тем для курсовых работ по дисциплине «Физическая химия»

1. Обратимые и необратимые процессы и критерии протекания самопроизвольных процессов
2. Первое начало термодинамики. Работа и теплота.
3. Измерение тепловых эффектов реакций. Калориметрия.
4. Второй закон термодинамики и его формулировки.
5. Химический потенциал.
6. Термодинамические потенциалы
7. Термодинамика гальванических элементов.
8. Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия.
9. Коллигативные свойства растворов.
10. Теплоемкость: методы ее измерения. Уравнения температурной зависимости.
11. Энтропия и термодинамическая вероятность.
12. Растворы идеальные и реальные.
13. Парциальные термодинамические величины.
14. Активность и способы ее определения.

15. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы.
16. Диаграммы температура – состав для ограниченно смешивающихся жидкостей.
17. Азеотропные смеси. Способы разделения.
18. Уравнения состояния идеального и реального газов.
19. Эффект дросселирования и его использование в технике.
20. Термодинамические основы работы систем охлаждения (холодильники, кондиционеры).
21. Способы разделения растворов с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью.
22. Зависимость константы равновесия от температуры.
23. Адсорбция. Изобары и изотермы адсорбции.
24. Поверхностное натяжение, методы измерения.
25. Пленки Ленгмюр – Блоджетт. Методы получения и перспективы применения.
26. Уравнения Дебая – Хюккеля. Области применимости.
27. Электропроводность растворов электролитов. Эквивалентная и удельная электропроводность, методы измерения и особенности поведения.
28. Электрохимические цепи, классификация.
29. Электроды второго рода. Основные причины использования электродов в качестве электродов сравнения.
30. Химические источники тока.
31. Аккумуляторы, литиевые аккумуляторы.
32. Топливные элементы – новые источники тока.
33. Потенциометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование.
34. Кондуктометрическое титрование, физико – химические основы метода.
35. Методы измерения рН.
36. Мембранные электроды и их применение в анализе.
37. Электрокапиллярные явления
38. Физико-химические основы метода полярографии с ртутным капающим электродом
39. Физико-химические основы методов полярографии на стационарном электроде
40. Электроосмос и электрофорез.
41. Неводное титрование, физико – химические основы.
42. Кинетика электродных процессов.
43. Виды поляризации электродов. Перенапряжение.
44. Электрохимическое растворение и пассивность металлов.
45. Основные понятия формальной кинетики. Методы определения скорости химической реакции.
46. Классические методы определения порядка реакции и современные реализации.

47. Температурная зависимость скорости реакции. Тримолекулярные реакции
48. Цепные разветвленные радикальные реакции.
49. Цепные реакции с энергетическим разветвлением
50. Реакции радикальной полимеризации
51. Реакции анионной полимеризации
52. Реакции катионной полимеризации
53. Реакции поликонденсации.
54. Энергия активации истинная и кажущаяся
55. Цепные реакции как пример не стехиометрических реакций
56. Пределы взрываемости газовых смесей
57. Роль процессов адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций
58. Бимолекулярные реакции в растворах, влияние среды
59. Макрокинетика гетерогенных каталитических процессов. Внешне-диффузионный режим.
60. Особенности протекания ферментативных процессов
61. Реакции с переменным порядком
62. Влияние изотопного состава на скорость химических превращений.
63. Влияние условий проведения ферментативных реакций на скорость превращений
64. Фотохимические реакции
65. Сопряженные реакции в технологии и биологических системах.
66. Химия плазмы
67. Физико-химические основы полярографии
68. Использование вращающегося дискового электрода в электрохимических методах исследования
69. Методы изучения быстрых ионных реакций
70. Методы исследования цепных реакций
71. Основные понятия статистической термодинамики.

VII. Материально-техническое обеспечение дисциплины

В ходе изучения дисциплины используется приборная база для проведения физико-химического анализа, которым располагают лаборатории кафедры физической химии химико-технологического факультета.

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное	Дополнен список основной и дополнительной литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета

	обеспечение дисциплины		химико-технологического факультета
2.			