

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО:

И.о. декана

А. С. Князев

Оценочные материалы по дисциплине

Физическая химия

по специальности

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Специализация:

Фундаментальная и прикладная химия

Форма обучения

Очная

Квалификация

Химик / Химик-специалист. Преподаватель химии

Год приема

2024

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

В.В. Шелковников

Председатель УМК

В.В. Шелковников

Томск – 2024

1. Компетенции и индикаторы их достижения, проверяемые данными оценочными материалами

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

БК-1. Способен применять общие и специализированные компьютерные программы при решении задач профессиональной деятельности;

ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений в различных областях химии;

ОПК-2. Способен проводить синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследовать процессы с их участием;

ОПК-3. Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием, используя современное программное обеспечение и базы данных профессионального назначения.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

РОБК 1.1 Знает правила и принципы применения общих и специализированных компьютерных программ для решения задач профессиональной деятельности

РОБК 1.2 Умеет применять современные IT-технологии для сбора, анализа и представления информации; использовать в профессиональной деятельности общие и специализированные компьютерные программы

РООПК 1.1 Знает теоретические основы неорганической, органической, физической и аналитической химии, применяет их при решении профессиональных задач в других областях химии.

РООПК 1.2 Умеет систематизировать и интерпретировать результаты экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии

РООПК 1.3 Умеет грамотно формулировать заключения и выводы по результатам работы

РООПК 2.2 Знает теоретические основы методов изучения состава, структуры и свойств для грамотного выбора метода исследования

РООПК 2.3 Умеет проводить стандартные синтезы по готовым методикам, выполнять стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов, а также использовать серийное научное оборудование для изучения их свойств

РООПК 3.1 Знает основы теоретической физики, математического анализа и квантовой химии; основные теоретические и полуэмпирические модели, применяемые при решении задач химической направленности

РООПК 3.2 Умеет решать расчетно-теоретические задачи химической направленности по разработанным методикам, использовать аппарат теоретической химии и физики для грамотной интерпретации полученных результатов

2. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Элементы текущего контроля:

- домашние задания;
- индивидуальные задания;
- контрольная работа;
- тесты;
- отчеты по лабораторным работам;
- коллоквиумы.

Домашние задания (РОБК 1.1, РООПК 1.2, РООПК 3.1, РООПК 3.2)

Тексты задач для выполнения домашних заданий в полном объеме приведены в пособиях:

– Магаев О. В., Минакова Т. С., Цыро Л. В. Основы химической термодинамики: учебное пособие / О. В. Магаев [и др.]. – Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 207 с.

– Минакова Т. С., Магаев О. В., Цыро Л. В. Сборник примеров и задач по физической химии. Химическая термодинамика / Т. С. Минакова [и др.]. – Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – 150 с.

– Цыро Л. В. Физическая химия: химическое равновесие: учебно-методическое пособие / Л. В. Цыро, С. Я. Александрова – Томск: ТГУ, 2012. – 117 с.

– Шиляева Л. П., Белоусова В. Н., Судакова Н. Н. Фазовое равновесие: учебное пособие / Издательство Томского государственного университета, 2003. – 76 с.

– Водянкина О. В., Тугульдурова В. П., Дорофеева Н. В., Александрова С. Я. Формальная кинетика. / О. В. Водянкина [и др.]. – Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 138 с.

– Шиляева Л. П. Практические работы по физической химии (Электрическая проводимость): учебное пособие / Л. П. Шиляева, В. Н. Белоусова, Н. Н. Судакова, О. В. Водянкина – Томск : Издательство Томского государственного университета, 2011. – 83 с.

– Водорезова О. Ю., Водянкина О. В. Практические работы по физической химии: электродвижущие силы : учебное пособие / О. Ю. Водорезова [и др.]. – Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 134 с.

Критерии оценивания:

Оценка «зачтено» выставляется студенту, если выполнено более 70 % от домашней работы.

Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если выполнено менее 70 % от домашней работы.

Индивидуальные задания (РОБК 1.1, РООПК 1.2, РООПК 3.1, РООПК 3.2)

Тексты индивидуальных заданий в полном объеме приведены в практикумах и пособиях издательства ТГУ из перечня, приведенного в рабочей программе дисциплины «Физическая химия» 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Пример индивидуального задания, 4 семестр

1. Какие коэффициенты называют калорическими и каков их физический смысл? Какие уравнения используются для установления связи между калорическими коэффициентами?

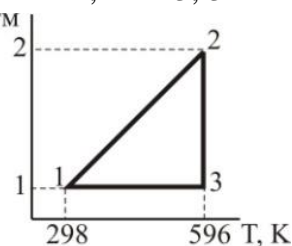
2. а) Определите, каким процессам соответствуют стадии $1 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 3$; $3 \rightarrow 1$ для 1 моль идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл.

б) Рассчитайте значения V в точках 1, 2, 3.

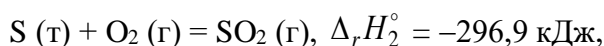
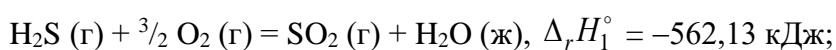
в) Найдите значения A , Q , ΔU , ΔH для каждой стадии.

Данные представьте в виде таблицы:

Стадия	A	Q	ΔU	ΔH
$1 \rightarrow 2$				
$2 \rightarrow 3$				
$3 \rightarrow 1$				
Полный цикл				



3. Исходя из термохимических уравнений



не пользуясь справочными данными, вычислите тепловой эффект реакции $2 \text{H}_2\text{S} (\text{г}) + \text{SO}_2 (\text{г}) = 3 \text{S} (\text{т}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$.

Ответ: $-233,56$ кДж.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $4 \text{HCl} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 K вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в таблице 2.3 приложения 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (таблица 2.3 приложения 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 650 K . Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 750 K . Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 750 K . Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 650 K .

5. Как рассчитывается изменение энтропии в процессах нагревания, охлаждения? Вывести уравнения для расчета.

6. Смешаны $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ гелия и $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ аргона при 300 K и $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$; после изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 K при постоянном объеме. Вычислите общее возрастание энтропии, учитывая, что $C_V = 12,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ и не зависит от температуры.

Ответ: $2,348$ Дж/К.

7. При 25 C энтропии ромбической и моноклинной серы соответственно равны $31,88$ и $32,55 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, а теплоты образования равны $0,00$ и $0,30 \text{ кДж}/\text{моль}$. Рассчитать ΔG и ΔF для процессов $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$ при 25 C . Пренебречь приближенно различием плотностей обеих модификаций серы.

Какая из двух модификаций серы является более устойчивой при 25 C ? Дайте приближенную оценку температуры перехода, при которой обе модификации серы находятся в равновесии, принимая для ΔS и ΔH значения при 25 C .

Ответ: $\Delta G = 100,34 \text{ Дж}/\text{моль}$; 448 K .

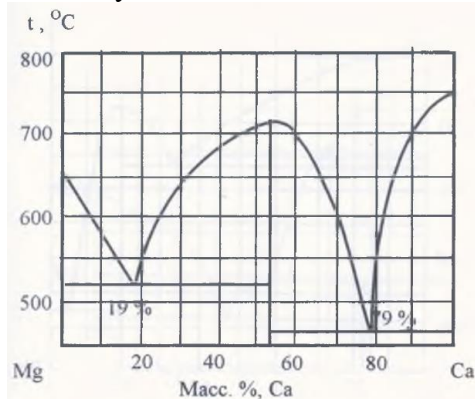
8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $\text{ZnS} (\text{т}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{Zn} (\text{т}) + \text{H}_2\text{S} (\text{г})$, используя стандартные значения термодинамических величин (таблица 2.3 приложения 2).

Ответ: $166,95$ кДж.

Пример индивидуальных заданий, 5 семестр

Задание раздела «Фазовое равновесие»

Для диаграммы состояния двухкомпонентной системы



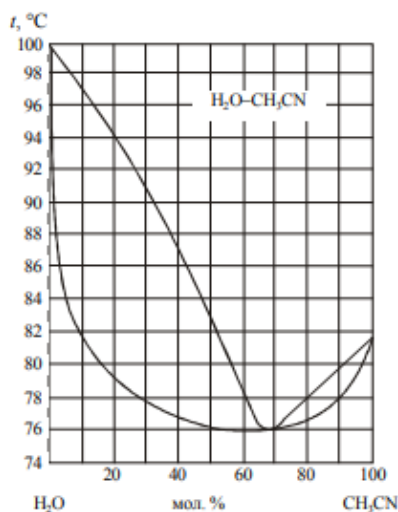
Выполнить следующие задания:

1. Указать смысл всех полей, линий и точек на диаграмме.

2. Рассмотреть процесс охлаждения расплава состава 40 мас % Са. Построить кривую охлаждения, на каждой стадии кристаллизации и между ними посчитать число степеней свободы. Полученные результаты представить в виде таблицы.
3. Обозначить точками равновесие фаз одинакового состава.
4. Определить качественный и количественный состав эвтектик.
5. При температуре 600 °С для состава 40 мас % Са рассчитать массы равновесных фаз, полученных из 500 г первоначального расплава.
6. Определить, какого компонента и в каком количестве нужно добавить к 500 г первоначального расплава указанного состава, охлажденного до указанной температуры, чтобы выпавшие кристаллы расплавились без изменения температуры.
7. Определить молекулярные формулы химических соединений.

Задание раздела «Термодинамика растворов неэлектролитов»

1. Что называется насыщенным паром жидкости?
2. Раствор, содержащий 0,171 г H_2SO_4 в 1000 г воды, замерзает при $-0,0054^\circ C$. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86. Определить изотонический коэффициент.
3. Давление паров ртути над амальгамой, содержащей 1,14 г олова в 100 г ртути, равно 1005 гПа. Определить давление паров чистой ртути при той же температуре.
4. Определить плотность 40%-ного раствора метилового спирта, если парциальные молярные объемы воды и спирта в этом растворе соответственно равны 17,5 и 39 cm^3 .
5. Вычислить активность и рациональный коэффициент активности ацетона в водном растворе, если $X_{ac} = 0,318$, $P_{ac} = 203$ гПа, $P^{\circ}ac = 305$ гПа. Дать заключение о характере отклонения раствора от идеальности.
6. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы ацетонитрил – вода представлена на рисунке,



- 6.1. Сколько степеней свободы имеет система состава 30 мол. % воды при 70°C (азеотропная смесь)?
- 6.2. Смесь ацетонитрила и воды неизвестного состава начинает кипеть при 78°C. Определить её состав, если при добавлении к ней некоторого количества воды температура начала кипения повысилась до 83°C.
- 6.3. Какого компонента и в каком количестве (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 4 моля ацетонитрила и 16 молей воды, чтобы получить азеотропную смесь?
- 6.4. Каков будет в пределе состав дистиллята и кубового остатка в результате ректификационной перегонки раствора, содержащего 20 % (мол.) ацетонитрила?
- 6.5. В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 20 % (мол.) ацетонитрила при 88°C?
- 6.6. Выразите в массовых процентах состав жидкой смеси, кипящей при 84°C.
- 6.7. Какое отклонение от закона Рауля имеет система ацетонитрил – вода?

Примеры индивидуальных заданий, 6 семестр

Задание раздела «Формальная кинетика»

1. Сколько степеней свободы и какие у молекулы CO_2 и активированного комплекса CO_2^* (обе структуры линейны)?

$$W = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{dt}$$

2. В чем отличие записи для скорости реакции $W = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{dt}$, n_B – число образующихся

молекул В, от $W = \frac{1}{V} \cdot \frac{dC_B}{dt}$ для реакции $A \rightarrow B$?

3. Начальная скорость полимеризации гептана изучена по падению давления:

№ опыта	1		2	
Время, мин	0	3	0	4.8
$P \cdot 10^{-3}$, Па	959.97	923.97	399.99	377.32

Определите порядок реакции.

4. Кинетику гидролиза эфира изучали с помощью титрования образующейся кислоты. Для этого из реакционной смеси отбирались пробы и оттитровывались щелочью. Ниже приведены объемы щелочи, пошедшие на титрование при разных временах реакции.

Время, мин	0	27	60	∞
Объем, см^3	0	18.1	26.0	29.7

Покажите, что реакция имеет первый порядок. Вычислите константу скорости реакции и время полупревращения.

5. Реакция разложения газообразной окиси этилена протекает по первому порядку. Период полупревращения при 651.5 К равен 363 мин. Энергия активации равна 217 кДж/моль. Определите константу скорости реакции и предэкспоненциальный множитель.

6. Определите порядок реакции и константу скорости реакции взаимодействия оксида азота с кислородом, если начальная скорость реакции зависит от состава смеси, как приведено ниже:

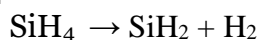
$W_0 \cdot 10^6$, Па/с	1.2	4.8	2.4
$P_{\text{O}_2} \cdot 10^{-2}$, Па	13.33	13.33	26.66
$P_{\text{NO}} \cdot 10^{-2}$, Па	13.33	26.66	13.33

7. Для реакции между м-бензолизотиоцианатом и н-бутиловым спиртом получены следующие константы скорости при различных температурах:

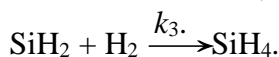
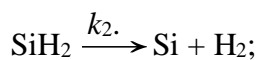
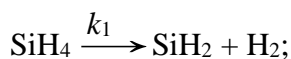
Температура, К	273	280	288	298
k , л/моль·с	$4.04 \cdot 10^{-5}$	$7.01 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$2.56 \cdot 10^{-4}$

Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

8. При изучении кинетики реакции



был предложен следующий механизм



Концентрация радикала SiH_2 становится постоянной за очень короткое время после начала реакции. Вывести уравнение для скорости разложения SiH_4 .

Задание раздела «Электрическая проводимость»

1. Объясните причину увеличения молярной электрической проводимости растворов электролитов в электрическом поле высокой частоты.

2. Нарисуйте на одном графике, соблюдая масштаб, зависимость λ от разведения для растворов KOH , KCl , CH_3COOH , HCl .

3. Водный раствор хлористого калия, содержащий 14,92 г KCl в 400 г воды, замерзает при $-0,680^{\circ}\text{C}$. Определите коэффициент Вант-Гоффа, если $K_{\text{зам.}} = 1,86 \text{ K}\cdot\text{кг/моль}$.

4. На каком расстоянии друг от друга должны быть расположены параллельные электроды площадью 5 см^2 , чтобы сопротивление слоя $0,01 \text{ M}$ раствора HCl (удельная электрическая проводимость равна $4,19 \cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) было равно 50 Ом ?

5. Молярная электрическая проводимость бензойной кислоты при разведении 512 л/моль равна $64,4 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Определите концентрацию бензойной кислоты, при которой степень диссоциации равна $0,3$. Предельная молярная электрическая проводимость бензойной кислоты равна $369,9 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

6. При 18°C абсолютные скорости катиона Ag^+ и аниона Cl^- равны $5,7 \cdot 10^{-8}$ и $6,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$ соответственно. Вычислите числа переноса ионов и молярную электрическую проводимость бесконечно разбавленного раствора хлорида серебра.

7. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора хлорида серебра при 18°C равна $1,374 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$; удельная электрическая проводимость чистой воды, определенная в тех же условиях, равна $4 \cdot 10^{-6} \text{ См/м}$. Найдите концентрацию AgCl в насыщенном растворе (моль/л) и произведение растворимости соли.

8. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего $0,01 \text{ моль MgSO}_4$, $0,005 \text{ моль NaCl}$ и $0,001 \text{ моль MgCl}_2$ в 1000 г воды.

9. В таблице представлены средние коэффициенты активности в зависимости от молярной концентрации электролитов:

Электролит	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,1	1,0
CsBr	0,965	0,951	0,925	0,898	0,864	0,752	0,54
KI	0,965	0,952	0,927	0,902	0,871	0,776	0,646
HNO ₃	0,965	0,952	0,929	0,905	0,875	0,792	0,730

На основании данных, приведенных в таблице, сделайте вывод о применимости правила Льюиса-Рендала. Покажите графически концентрационные пределы применимости уравнений первого, второго и третьего приближений теории Дебая-Гюккеля.

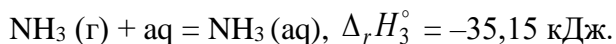
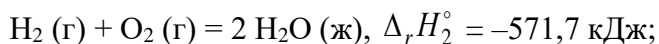
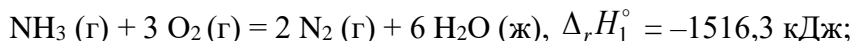
Критерии оценивания:

Оценка «Зачтено» ставится при успешном выполнении не менее 85% от общего объема заданий.

Контрольная работа (РООПК 1.2, РООПК 3.1, РООПК 3.2)

Примеры задач к контрольной работе по Химической термодинамике:

1. На основании следующих данных рассчитайте теплоту образования: 1) газообразного аммиака; 2) водного раствора аммиака:



Ответ: $-49,7$; $-84,85 \text{ кДж/моль}$.

2. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 K вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в таблице 2.3 приложения 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (таблица 2.3 приложения 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 350 K . Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 400 K . Постройте график зависимости $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$ в интервале температур от

298 до 400 K . Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 350 K .

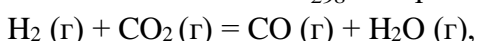
3. Найдите изменение энтропии при изотермическом сжатии 1 моль паров бензола при 80 °С от $0,4053 \cdot 10^5$ до $1,013 \cdot 10^5$ Па с последующей конденсацией и охлаждением жидкого бензола до 60 °С. Нормальная температура кипения бензола 80 °С; молярная теплота испарения бензола 30,88 кДж/моль; удельная теплоемкость жидкого бензола 1,799 Дж/(г·К).

Ответ: $-103,182$ Дж/(моль·К).

4. В одном из сосудов одинаковой вместимости 3 м³ находится 28 кг азота, а в другом 32 кг кислорода при одной и той же температуре. Вычислите изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Принять кислород и азот идеальными газами.

Ответ: 11,51 Дж/К.

5. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин.

Ответ: 19,96 кДж.

Примеры задач к контрольной работе по Статистической термодинамике

1. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N₂ при нормальных условиях, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H₂ при температуре 298 К и давлении 101.3 кПа равна $6.70 \cdot 10^{28}$.

Ответ: $2.82 \cdot 10^{30}$.

2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см⁻¹. Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 2500 °С?

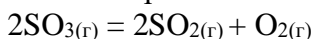
Ответ: 0,304.

3. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции диссоциации иода: $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}$ при 500 К. Молекулярные постоянные I_2 , $\omega = 214.5$ см⁻¹, $B = 0.037$ см⁻¹, $g_0 = 1$. Основное электронное состояние атома иода четырехкратно вырождено. Энергия диссоциации $D_0 = 148.8$ кДж·моль⁻¹. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

Ответ: $7.96 \cdot 10^{-10}$ моль·м⁻³.

Пример контрольной работы раздела «Химическое равновесие»

1. Выразите в общем виде величину K_c для реакции



если диссоциации подвергаются n моль SO₃. Общий объем равновесной смеси V , а степень диссоциации SO₃ равна α .

2. Для реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ $\Delta_r G_{298} = 5395$ Дж. Чему равна степень диссоциации N₂O₄ при следующих условиях:

а) 25 °С и $1,013 \times 10^5$ Па; б) 25 °С и $10,13 \times 10^5$ Па?

3. Для реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$ при 360 °С $K_p = 61,6$, а при 445 °С $K_p = 41,7$. Сравните среднее значение теплового эффекта с нормальным сродством при 445 °С. Найдите изменение энтропии.

Пример контрольной работы раздела «Формальная кинетика»

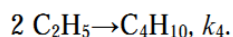
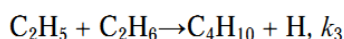
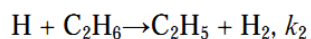
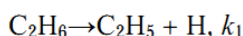
1. Период полураспада радиоактивного изотопа ¹³⁷Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, 29.7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1 % от исходного?

2. В реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ начальная скорость измерялась при различных начальных концентрациях. Получены следующие данные:

[A] ₀ , моль/л	[B] ₀ , моль/л	W ₀ , моль/(л·с)
1,0	1,0	0,025
0,1	1,0	0,0025
1,0	0,1	0,00025

Напишите кинетическое уравнение реакции.

3. Химическая реакция $2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$ может идти по следующему механизму:



Используя метод квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости образования C_4H_{10} . Концентрации H и C_2H_5 малы и постоянны.

4. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры $-1,1^\circ\text{C}$ к температуре $+2,2^\circ\text{C}$. Оцените энергию активации этой реакции.

Пример контрольной работы раздела «Электродвижущие силы»

1. Удельная электрическая проводимость сульфата бария при 291 K равна $2,623 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды – $4,00 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Вычислить ПР сульфата бария при указанной температуре.

2. Чему равен потенциал электрода $\text{Cl}|\text{Cl}_2, \text{Pt}$, если платиновая пластина погружена в $0,001 \text{ M}$ раствор HCl ($\gamma_{\pm}=1$) и через раствор пропускается газообразный хлор под давлением $p=1$? Стандартный потенциал электрода $\text{Cl}|\text{Cl}_2, \text{Pt}$ равен $+1,360\text{ В}$.

3. Предложите гальванический элемент, где протекает реакция $\text{AgBr}_{(\text{тв})} + 0,5\text{H}_{2(\text{г})} = \text{Ag}_{(\text{тв})} + \text{HBr}_{(\text{водный р-р})}$. Напишите реакции, протекающие на электродах. Как определить E_0 этого гальванического элемента?

4. Вычислите при 298 K ЭДС электрохимической ячейки $\text{Pt}, \text{H}_2(P_1) | \text{HCl}(\text{m}) | \text{H}_2(P_2), \text{Pt}$ при концентрации электролита $m = 2$ моль/кг, давлениях водорода $P_1 = 0,5$ атм и $P_2 = 1,5$ атм.

5. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{Sn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{SnSO}_4$ при 298 K на основании стандартных электродных потенциалов.

Критерии оценивания:

Оценка «отлично» выставляется если, решены все задачи без замечаний

Оценка «хорошо» выставляется если, решены все задачи с небольшими замечаниями или присутствуют погрешности в расчетах (калькуляция)

Оценка «удовлетворительно» выставляется если, решено $2/3$ от варианта контрольной работы, присутствуют нарушения в логике решения задач и расчетах

Оценка «неудовлетворительно» выставляется если, решено менее $2/3$ от варианта контрольной работы, присутствуют значительные нарушения в логике решения задач и расчетах.

Тесты (РООПК 1.1, РООПК 2.2, РООПК 3.1, РООПК 3.2)

Примеры вопросов, 4 семестр

1. Укажите условия, отличающие изолированную термодинамическую систему:

- исключен обмен веществом и энергией с окружающей средой;
- возможен обмен энергией с окружающей средой, но исключен обмен веществом;
- возможен обмен веществом с окружающей средой, но исключен обмен энергией;
- возможен обмен веществом и энергией с окружающей средой.

2. Выберите уравнение химической реакции, которое соответствует стандартной энтальпии образования твердого карбоната кальция при температуре 298 K :

- $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$;
- $\text{Ca}_{(\text{тв})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$;
- $\text{CaCl}_{2(\text{р-р})} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})} + 2\text{NaCl}_{(\text{р-р})}$;
- $\text{Ca}_{(\text{тв})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв}, \text{графит})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$.

3. Термохимическое уравнение Кирхгофа может выражать зависимость:

- энтальпии вещества от температуры при постоянном давлении;
- теплоемкости вещества от температуры при постоянном давлении;

- в) энтальпии вещества от давления при постоянной температуре;
- г) изменение энтальпии в процессе химической реакции от температуры при постоянном давлении.

4. Стандартная энтальпия образования Al_2O_3 при 298 К равна -1675 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования Al_2O_3 при 800 К, если даны молярные теплоемкости:

$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3}T - 34,31 \cdot 10^{-5}T^2.$$

- а) 1547,5 кДж/моль;
- б) -589 кДж/моль;
- в) $-1672,7$ кДж/моль;
- г) $-1865,5$ кДж/моль.

5. Запишите общий вид уравнения распределения по энергиям Максвелла - Больцмана.

Примеры вопросов, 5 семестр

1. Какое из определений соответствует понятию «диаграмма состояния»?

- а) диаграмма состояния, на которой изображены разные фазы: жидкая, газообразная, все аллотропные модификации вещества в твердом агрегатном состоянии;
- б) графическое выражение зависимостей между значениями переменных, определяющих состояние системы (объем, давление, температура, концентрация);
- в) графическое выражение зависимости между составом системы, температурой и давлением;
- г) диаграмма, на которой показана взаимная растворимость компонентов системы.

2. Число степеней свободы (вариативность) системы, состоящей из К компонентов и Ф фаз, на которую из внешних условий влияет только давление и температура:

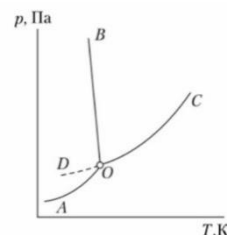
- а) $K + \Phi + 2$;
- б) $K - \Phi - 2$;
- в) $K + \Phi - 2$;
- г) $K - \Phi + 2$

3. Взаимные переходы кристаллических модификаций чистого вещества, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях в условиях равновесия:

- а) монотропные;
- б) энантиотропные;
- в) необратимые;
- г) обратимые.

4. Кривая ОВ описывает зависимость:

- а) температуры плавления льда от давления;
- б) равновесного давления водяного пара над льдом от температуры;
- в) давления насыщенного пара жидкой воды от температуры;
- г) температуры кипения воды от давления;



5. Укажите формулу, отражающую суть закона Рауля:

- а) $P_i^0 = P_i X_i$ в) $P_i = \frac{X_i}{P_i^0}$
- б) $P_i = P_i^0 X_i$ г) $P_i = \frac{P_i^0}{X_i}$

Примеры вопросов, 6 семестр

1. Период полураспада радиоактивного изотопа равен 19,7 мин. Какая часть разложится в течение 1 часа?

Ответ: _____

2. Интегральное кинетическое уравнение необратимой реакции третьего порядка имеет вид:

А. $C = C_0 e^{-kt}$

Б. $C = C_0 + kt$

В. $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

Г. $\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2kt$

Д. $C = C_0 - kt$

Е. $\ln C = \ln C_0 - kt$

3. Бимолекулярная реакция для $C_{A0} = C_{B0}$ проходит за 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

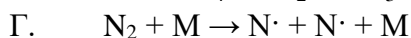
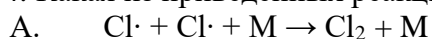
А. 30 мин

Б. 25 мин

В. 60 мин

Г. 15 мин

4. Какая из приведенных реакций имеет наибольшую энергию активации?



5. При повышении температуры от 333 К до 343 К константа скорости возросла в 2 раза. Вычислить энергию активации этой реакции.

А. 42 кДж/моль

Б. 65,5 кДж/моль

В. 78 кДж/моль

Г. 33 кДж/моль

Критерии оценивания: тест считается пройденным, если обучающий ответил правильно как минимум на 70% вопросов.

Отчёты по лабораторным работам (РОБК 1.1, РОБК 1.2, РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 2.2, РООПК 2.3, РООПК 3.1, РООПК 3.2)

Перечень лабораторных работ приведён в практикумах и пособиях издательства ТГУ из перечня, приведенного в рабочей программе дисциплины «Физическая химия» 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

По результатам выполненных лабораторных работ каждый студент составляет отчет. Отчет включает в себя цель и задачи работы, краткое изложение теоретических основ (в том числе основные понятия, законы, уравнения и др.), порядок и методику выполнения работы, результаты эксперимента в виде таблиц и графиков, выводы по работе, содержащие качественные и количественные результаты исследований.

Критерии оценивания:

Оценка «Зачтено» ставится при выполнении следующих условий:

– лабораторная работа выполнена в полном объеме; структура отчёта соответствует вышеописанным пунктам, в отчете правильно и аккуратно оформлены все необходимые записи, таблицы, рисунки, графики, вычисления, сделанные выводы соответствуют задачам работы и содержат итоговые качественные и количественные результаты исследований;

– лабораторная работа выполнена в полном объеме; структура отчёта соответствует вышеописанным пунктам, в отчете оформлены все таблицы, рисунки, графики, вычисления, но допущено два-три недочета, или не более двух негрубых ошибок (не влияющих на качество выводов), сделанные выводы соответствуют задачам работы и содержат итоговые качественные и количественные результаты исследований;

Оценка «Незачтено» ставится при выполнении следующих условий:

– обучающийся не выполнил работу;

– качество проведенных измерений не позволяет сделать верных и обоснованных выводов (допущены принципиальные ошибки в измерениях, вычислениях, в выполнении работы);

– лабораторная работа выполнена не полностью, так что объем выполненных наблюдений/измерений не достаточен для достижения поставленной в работе цели и не позволяет сделать верных и обоснованных выводов.

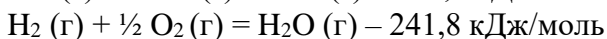
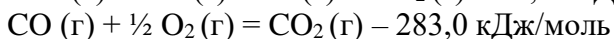
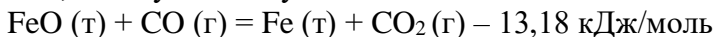
Коллоквиумы (РООПК 1.1, РООПК 2.2, РООПК 3.1, РООПК 3.2)

Пример билета к коллоквиуму по разделу «Химическая термодинамика»:

1. Первый закон термодинамики. (Основные формулировки первого закона термодинамики, запись первого закона термодинамики для изолированных и открытых систем).

2. Энергия Гиббса. Стандартная мольная энергия Гиббса. Зависимость энергии Гиббса от T , P . Изменение энергии Гиббса для жидких и твердых систем. Понятие летучести. Выражение коэффициента летучести через сжимаемость.

3. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, пользуясь следующими данными:



Пример билета к коллоквиуму по разделу «Статистическая термодинамика»:

1. В чем преимущество расчета термодинамических функций и параметров методом статистической термодинамики по сравнению с классической термодинамикой?

2. Молекулярная сумма по состояниям, ее основные свойства.

3. Определите колебательную составляющую суммы состояний CO при 500 К, если частота колебательного движения составляет $2,170 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

Пример билета коллоквиума по разделу «Химическое равновесие»

1. Краткая характеристика химического равновесия. Закон действующих масс, термодинамический вывод. Термодинамическая (стандартная) и эмпирические константы химического равновесия.

2. Принцип Ле-Шателье. Смещение равновесия.

Пример билета коллоквиума по разделу «Фазовое равновесие»

1. Фазовые переходы 1-го рода. Изменение термодинамических характеристик (химический потенциал, энтропия, теплоемкость) при фазовых переходах 1-го рода.

2. Двухкомпонентные системы. Объемная диаграмма состояния 2-х компонентной системы с простой эвтектикой. Правило рычага (отрезков).

Пример билета коллоквиума по разделу «Термодинамика растворов неэлектролитов»

1. Парциальные мольные величины и их определение из опытных данных для бинарных

систем. Обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема.

2. Физико-химические основы перегонки раствора. Законы Коновалова. Перегонка растворов с неограниченной растворимостью жидкостей. Схема тарельчатой ректификационной колонны.

Пример билета коллоквиума по разделу «Формальная кинетика»

1. Методы определения порядка химической реакции: интегральный и дифференциальный методы. Методы интегральные (аналитический и графический подбор, по периоду полураспада).

2. Первичный солевой эффект.

Пример билета коллоквиума по разделу «Теории химической кинетики»

Теория соударений (ТС). Основные положения. Понятие среднего объема сферы и числа столкновений. Учет сил притяжения и отталкивания (понятие эффективного

диаметра столкновений). Причины отклонения теоретических значений константы скорости от экспериментальных (стерический фактор). Распределение Мэлвина-Хьюза. Недостатки ТС.

Пример билета коллоквиума по разделу «Электрическая проводимость»

1. Электростатическая теория сильных электролитов (Теория Дебая-Гюккеля): модель раствора (физическая сущность теории, ионная атмосфера). Основные положения теории Дебая-Гюккеля. Теоретический расчет коэффициента активности на основании теории Дебая-Гюккеля. Преимущества предельного закона Дебая. Причины ограниченной применимости предельного закона Дебая.

2. Определение произведения растворимости по данным электрической проводимости.

Пример билета коллоквиума по разделу «Электродвижущие силы»

Строение границы раздела «электрод-раствор»: модель Гельмгольца, строение ДЭС в отсутствие и присутствии специфической адсорбции. Причины возникновения двойного электрического слоя.

Критерии оценивания:

Оценка «Зачтено» выставляется студенту, если

- даны полные и правильные ответы на вопрос билета и уточняющие вопросы преподавателя,

- при ответе допущены небольшие ошибки и погрешности, не имеющие принципиального характера,

- ответы на уточняющие и дополнительные вопросы преподавателя даны недостаточно четко и полно, однако существенные фактические ошибки отсутствуют.

Оценка «Не зачтено» выставляется студенту, если

- студент отказался отвечать на вопросы билета,

- дал неверные, содержащие фактические ошибки, ответы на вопрос билета; не смог ответить на дополнительные и уточняющие вопросы преподавателя.

3. Оценочные материалы итогового контроля (промежуточной аттестации) и критерии оценивания

Зачет с оценкой в четвертом семестре проводится в устной форме по билетам. Билет содержит один теоретический вопрос и две задачи. Время подготовки студента к ответу 45 минут.

Первая часть экзамена содержит один теоретический вопрос, проверяющий РООПК 1.1.

Вторая часть содержит 2 задачи, проверяющие РООПК 1.2; РООПК 1.3; РООПК 3.1; РООПК 3.2. Ответ на вторую часть предполагает решение задач и краткую интерпретацию полученных результатов.

Примерный перечень теоретических вопросов

1. Дайте определение понятиям: изобарно-изотермный процесс реального газа, политропный процесс реального газа.

2. Рассмотрите обратимое расширение идеального газа. Дайте физическую интерпретацию уравнений адиабаты и изотермы.

3. Что такое циклический процесс? Запишите основные изопроцессы для следующих циклов: Карно, Дизеля, Рэнкина.

4. Сформулируйте второй закон термодинамики. Какие существуют критерии самопроизвольного протекания процессов и момента равновесия в термодинамических системах?

5. Дайте определение понятию энтропия. Запишите основные аналитические выражения для расчета энтропии различных процессов.

6. Дайте определение понятию теплоемкость. Какие виды теплоёмкости существуют. Запишите основные аналитические выражения, связывающие среднюю и истинную теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры.

7. Запишите уравнение связывающие между собой изобраную и изохорную молярные теплоемкости. Вывод уравнения Майера.

8. Молекулярная сумма по состояниям. Сумма по состояниям системы.

9. Неравновесная термодинамика. Предмет и задачи термодинамики необратимых процессов (ТНП). Критерии устойчивого термодинамического равновесия.

Примеры задач:

Задача 1. Вычислить работу адиабатического расширения 1 моль одноатомного идеального газа при понижении температуры от 100 °С до 25 °С. Начальное давление $10,13 \cdot 10^5$ Па, конечное $2,026 \cdot 10^5$ Па.

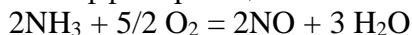
Задача 2. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до 1000 °С, если молярная теплоемкость меди выражается уравнением:

$$C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} \text{ ТДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 3. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 кмоль сульфида кадмия от – 100 до 0 °С, если зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале от 140 до 300 К выражается уравнением:

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

Задача 4. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при $T = 298 \text{ К}$, если известны следующие данные:

$$\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \Delta H_1^0 = -44 \text{ кДж}/\text{моль},$$

$$1/2 \text{ N}_{2(г)} + 3/2 \text{ H}_{2(г)} = \text{NH}_{3(г)}, \Delta H_2^0 = -46,2 \text{ кДж}/\text{моль},$$

$$\text{H}_{2(г)} + 1/2 \text{ O}_{2(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \Delta H_3^0 = -285,8 \text{ кДж}/\text{моль},$$

$$\text{NO} = 1/2 \text{ N}_2 + 1/5 \text{ O}_2, \Delta H_4^0 = -91,3 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Задача 5. Стандартная энтальпия образования Al_2O_3 при 298 К равна –1675 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования Al_2O_3 при 800 К, если даны молярные теплоемкости:

$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T;$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T;$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Задача 6. Средние изобарные теплоемкости веществ в интервале 300–700 К.

Вещество	$\text{SO}_{2(г)}$	$\text{SO}_{3(г)}$	$\text{O}_{2(г)}$
C_p , Дж/(моль·К)	46	63	31

По приведенным табличным данным вычислите величину изменения стандартного теплового эффекта в реакции $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{3(г)}$, протекающей при температуре 700 К, по сравнению со стандартным тепловым эффектом этой реакции при 300 К.

Теплоемкости реагентов и продуктов считайте постоянными.

Результаты зачета с оценкой определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «не зачтено».

Критерии оценивания результатов зачета с оценкой:

– оценка «отлично» ставится за полный ответ студента на теоретический вопрос, показывающий владение законами термодинамики и способность использования полученных знаний при решении профессиональных задач; правильное решение двух задач;

– оценка «хорошо» ставится за знание студентом законов термодинамики, умение использовать их при решении профессиональных задач, но при этом студент допускает некоторые неточности; при решении задач допущены несущественные ошибки;

– оценка «удовлетворительно» ставится за знание содержания основных законов термодинамики, при этом студент допускает неточности в формулировках и понимании, что затрудняет использование их при решении профессиональных задач; наличие значимых ошибок в решении задач;

– оценка «не зачтено» ставится в случае отсутствия представления у студента основных понятий и законов физической химии, отсутствии навыков решения типовых задач.

Экзамен в пятом семестре проводится в устной форме по билетам. К экзамену допускаются студенты, прошедшие аттестацию и получившие зачет по результатам текущего контроля. Экзаменационный билет состоит из двух теоретических вопросов и одной задачи. Время подготовки студента к ответу 1 час.

Первая часть экзамена содержит два теоретических вопроса по разным темам курса, проверяющих знание основных законов и закономерностей физической химии и областей их применения и достижение РООПК 1.1, РООПК 2.2.

Вторая часть содержит 1 вопрос, оформленный в виде практической задачи, проверяющий РООПК 1.1; РООПК 1.2; РООПК 1.3; РООПК 2.2; РООПК 3.1; РООПК 3.2. Ответ на вопрос второй части предполагают решение задачи и краткую интерпретацию полученных результатов.

Примерный перечень теоретических вопросов

1. Химическое равновесие (признаки, условия, термодинамический вывод закона действия масс). Термодинамическое равновесие при протекании химической реакции.

2. Формулировка закона действия масс. Виды констант равновесия. Связь K_0, K_c, K_p, K_x между собой. Расчет равновесных концентраций.

3. Нахождение теплового эффекта при разных температурах по значениям K_p или K_c . Вид зависимости $\ln K_p$ от обратной температуры для экзотермической и эндотермической реакции.

4. Принцип Ле-Шателье. Влияние давления и температуры

5. Двухкомпонентные системы, правило фаз для двухкомпонентной системы.

Правила рычага (отрезков).

6. Константы равновесия. Типы и связь между ними.

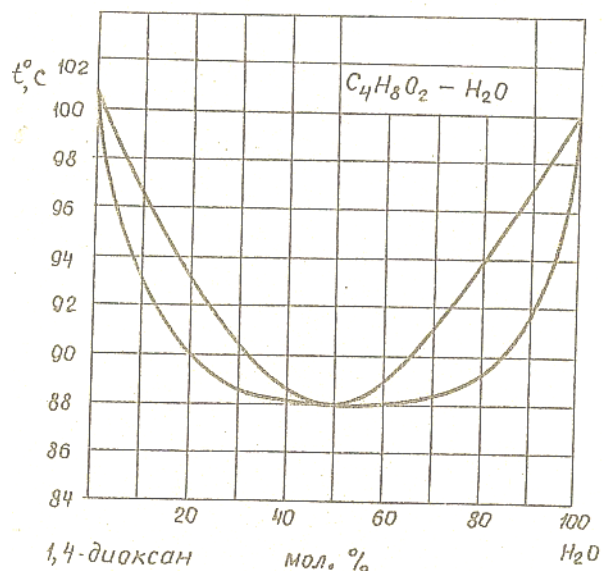
7. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах с неограниченной растворимостью жидкостей друг в друге. Равновесные составы пара и жидкости. Вывод уравнения линии пара и жидкости. Азеотропы.

Примеры задач:

1. При 364 К давление пара воды равно $8,429 \cdot 10^4$ Па, а давление пара нафталина при этой температуре $20,615 \cdot 10^2$ Па. Эти два вещества практически не растворимы одно в другом. Вычислить, какая масса нафталина приходится в дистилляторе на каждые 0,100 кг воды.

2. При 25°C раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г/л фенола. Какое количество фенола будет экстрагировано из 0,5 л 0,4 М водного раствора двукратным извлечением фенола амиловым спиртом? Для каждого экстрагирования берется 0,1 л амилового спирта.

3. Зависимость температуры кипения от состава пара и жидкого раствора для системы 1,4 диоксан – вода представлена на рисунке. По диаграмме определите:

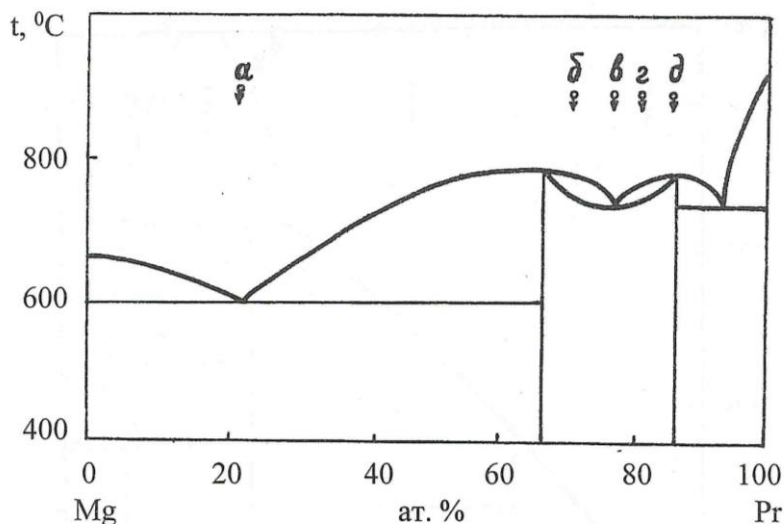


- Сколько степеней свободы имеет система состава 80 мол.% воды при 92°C?
- Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения?
- Каков состав первых пузырьков пара и как будет изменяться состав равновесного с кипящей жидкостью пара?
- Сколько молей воды перейдет в пар, если систему, содержащую 80 мол.% воды и 20 моль 1,4-диоксана нагреть до 91°C.
- В каком фазовом состоянии находится система, содержащая 80 мол.% воды при 90°C?

4. Осмотическое давление разбавленного раствора глюкозы в воде при 283,15 К равно $2,421 \cdot 10^5$ Па. Вычислить относительное понижение давления пара этого раствора в процентах. Плотность раствора принять равной 1.

5. В системе талий (1) – ртуть (2) парциальные величины компонентов при 298 К для раствора с молярной долей талия 0,55 равны: $\Delta \bar{H}_1 = 874$ Дж/моль, $\Delta \bar{H}_2 = 521$ Дж/моль. Рассчитайте тепловой эффект получения 2 кг раствора указанной концентрации.

6. По диаграмме состояния:



- Определить характер взаимодействия компонентов в жидком и твердом состояниях;
- Указать смысл всех полей, линий и характерных точек;
- Рассмотреть процессы охлаждения и нагревания систем, состав которых задан точками а, б, в, г, д;
- Указать состав наиболее тугоплавкого и наименее тугоплавкого сплава.

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Критерии оценивания результатов экзамена:

– оценка «отлично» ставится за полный ответ студента на теоретические вопросы, показывающий владение законами и закономерностями физической химии и способность использования полученных знаний при решении профессиональных задач; правильное решение задачи;

– оценка «хорошо» ставится за знание студентом законов и закономерностей физической химии, умение использовать их при решении профессиональных задач, но при этом студент допускает некоторые неточности; решение задачи с несущественными ошибками;

– оценка «удовлетворительно» ставится за знание студентом содержания основных законов физической химии, при этом допускаются неточности в формулировках и понимании, что затрудняет использование их при решении профессиональных задач; способность использования знания физической химии при решении задачи, но делает при этом ошибки;

– оценка «неудовлетворительно» ставится в случае отсутствия представления у студента основных понятий и законов физической химии, отсутствии навыков решения типовых задач.

Экзамен в шестом семестре проводится в устной форме по билетам. К экзамену допускаются студенты, прошедшие аттестацию и получившие зачет по результатам текущего контроля. Экзаменационный билет состоит из двух теоретических вопросов и трех задач. Время подготовки студента к ответу 1 час.

Первая часть экзамена содержит два теоретических вопроса по разным темам курса, проверяющих знание основных законов и закономерностей физической химии и областей их применения и достижение РООПК 1.1, РООПК 2.2.

Вторая часть содержит 3 вопроса, проверяющих РООПК 1.1; РООПК 1.2; РООПК 1.3; РООПК 2.2; РООПК 3.1; РООПК 3.2 и оформленных в виде практических задач. Ответы на вопросы второй части предполагают решение задач и краткую интерпретацию полученных результатов.

Примерный перечень теоретических вопросов

1. Химическая кинетика. Понятие механизма химической реакции. Элементарный акт. Основной постулат химической кинетики. Основные понятия химической кинетики. Порядок и молекулярность. Псевдопорядок.

2. Необратимые реакции первого порядка. Вывод кинетического уравнения.

3. Сложные химические реакции. Кинетика обратимых реакций на примере реакций первого порядка.

4. Влияние температуры на скорость химических реакций. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент химической реакции.

5. Кинетика реакций в открытых системах. Реактор идеального смешения. Реактор идеального вытеснения.

6. Теория активированного комплекса (ТАК). Понятие переходного состояния. Поверхность потенциальной энергии. Уравнение Лондона. Полуэмпирическая формула Морса. Понятие координаты реакции. Задачи, решаемые при построении поверхности потенциальной энергии.

7. Взаимодействие 2-х атомов: сравнение ТАК и ТС. Многоатомные молекулы: второе определение стерического множителя.

8. Теории электролитической диссоциации. Основные положения теории Аррениуса. Недостатки классической теории.

9. Электропроводность растворов электролитов: неравновесные явления в растворах электролитов, удельная и эквивалентная электропроводность, влияние концентрации на электропроводность (уравнение Кольрауша).

10. Числа переноса: схема Гитторфа, методы определения чисел переноса (метод Гитторфа, метод движущейся границы).

11. Равновесные свойства межфазных границ. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Двойной электрический слой. Потенциал нулевого заряда. Адсорбция как причина образования ДЭС.

12. Гальванический элемент. Обратимы и необратимые гальванические элементы. Гальвани- и вольта- потенциалы. Электродвижущая сила: I и II законы Вольта.

13. Уравнение Нернста. Типы электродов и гальванических цепей. Диффузионный потенциал

Примеры задач:

1. Разложение йодоводорода на поверхности золота $\text{HI} = 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{I}_2$ протекает как реакция нулевого порядка. За время 1,0 с концентрация HI уменьшилась с 0,335 М до 0,285 М. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации йодоводорода 0,400 М.

2. При изучении газофазной реакции первого порядка разложения N_2O_4 до NO_2 получены значения константы скорости при 1 °С $k = 4,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и энергии активации $E_a = 58 \text{ кДж/моль}$. При какой температуре константа будет равна $1,0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$?

3. Молярная электропроводность при бесконечном разведении для KClO_4 при 291 К равна 122,8 ($\text{См} \cdot \text{см}^2$)/моль. Число переноса иона $\text{ClO}_4^- = 0,481$. Определите подвижности ионов K^+ и ClO_4^- .

4. При 288 К значения $\lambda_\infty (\text{Na}^+) = 44,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; $\lambda_\infty (\text{H}^+) = 315 \text{ (См} \cdot \text{см}^2)/\text{моль}$; $\lambda_\infty (\text{CH}_3\text{COOH}) = 78,1 \text{ (См} \cdot \text{см}^2)/\text{моль}$. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если удельная электрическая проводимость 0,001 М раствора кислоты равна 4,1 См/см .

5. Вычислить ΔG , ΔH , ΔS при 20 °С для реакции, протекающей в элементе Вестона, если зависимость от температуры выражается уравнением:

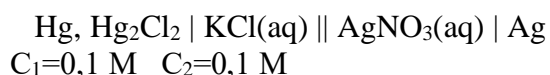
$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 20 \text{ °С}).$$

Такой элемент работает с охлаждением или нагреванием?

6. Вычислить активность ионов Fe^{2+} в растворе FeCl_2 , если потенциал Fe^{2+}/Fe в указанном растворе равен -0,4777 В, а стандартный электродный потенциал электрода Fe^{2+}/Fe равен -0,4399 В относительно стандартного водородного электрода.

7. Каково должно быть соотношение между активностями КОН в 2-х соприкасающихся растворах при 298 К, чтобы диффузионный потенциал, возникающий на их границе, был равен 0,1 В. Подвижности ионов K^+ и OH^- составляют 73,5 и 198,3 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

8. ЭДС элемента:



При 298 К равна 0,399 В. Определить стандартный электродный потенциал серебряного электрода, если известно, что потенциал децимолярного каломельного электрода равен 0,336 В, а средний коэффициент активности AgNO_3 в 0,1 М растворе равен 0,77.

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Критерии оценивания результатов экзамена:

- оценка «отлично» ставится за полный ответ студента на теоретические вопросы, показывающий владение законами и закономерностями физической химии и способность

использования полученных знаний при решении профессиональных задач; правильное решение трех задач;

– оценка «хорошо» ставится за знание студентом законов и закономерностей физической химии, умение использовать их при решении профессиональных задач, но при этом студент допускает некоторые неточности; решение задач с некоторыми неточностями;

– оценка «удовлетворительно» ставится за знание студентом содержания основных законов физической химии, при этом допускаются неточности в формулировках и понимании, что затрудняет использование их при решении профессиональных задач; способность использования знания физической химии при решении задач, но делает при этом ошибки;

– оценка «неудовлетворительно» ставится в случае отсутствия представления у студента основных понятий и законов физической химии, отсутствии навыков решения типовых задач.

4. Оценочные материалы для проверки остаточных знаний (сформированности компетенций)

4.1 Тестовые задания по курсу физическая химия, 4 семестр

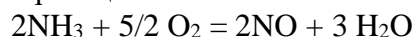
1. Укажите условия, отличающие изолированную термодинамическую систему:

- а) исключен обмен веществом и энергией с окружающей средой;
- б) возможен обмен энергией с окружающей средой, но исключен обмен веществом;
- в) возможен обмен веществом с окружающей средой, но исключен обмен энергией;
- г) возможен обмен веществом и энергией с окружающей средой.

2. Выберите уравнение химической реакции, которое соответствует стандартной энтальпии образования твердого карбоната кальция при температуре 298 К:

- а) $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$;
- б) $\text{Ca}_{(\text{тв})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$;
- в) $\text{CaCl}_{2(\text{р-р})} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})} + 2\text{NaCl}_{(\text{р-р})}$;
- г) $\text{Ca}_{(\text{тв})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв, графит})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$.

3. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при $T = 298 \text{ К}$, если известны следующие данные:

$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \Delta H_1^0 = -44 \text{ кДж/моль},$$

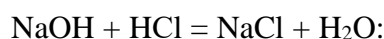
$$1/2 \text{N}_{2(\text{г})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{г})} = \text{NH}_{3(\text{г})}, \Delta H_2^0 = -46,2 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \Delta H_3^0 = -285,8 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{NO} = 1/2 \text{N}_2 + 1/5 \text{O}_2, \Delta H_4^0 = -91,3 \text{ кДж/моль}.$$

- а) -145 кДж/моль ;
- б) 254 кДж/моль ;
- в) $-225,2 \text{ кДж/моль}$;
- г) $-300,5 \text{ кДж/моль}$.

4. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации, протекающей в водном растворе при 298 К



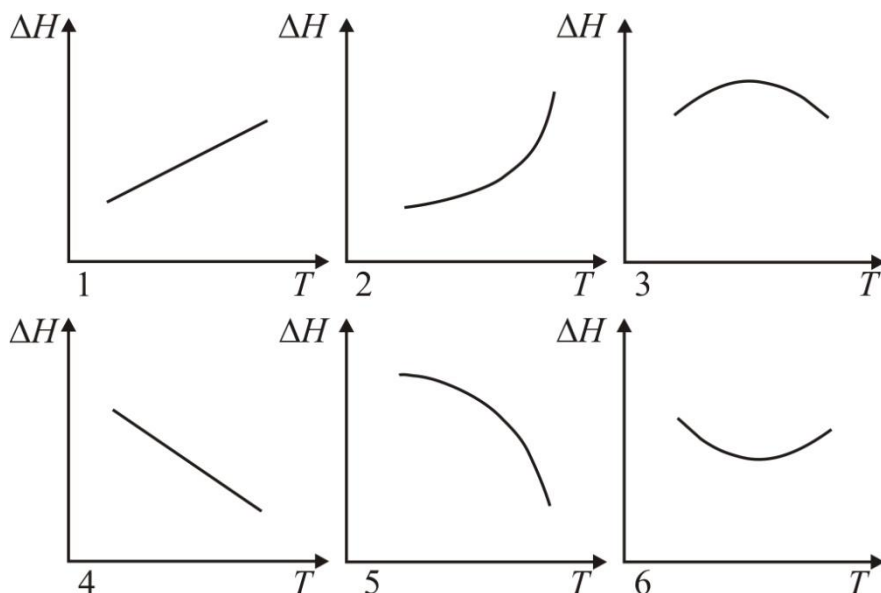
- а) -125 кДж/моль ;
- б) $56,6 \text{ кДж/моль}$;
- в) $-55,84 \text{ кДж/моль}$;
- г) $-89,5 \text{ кДж/моль}$.

5. Термохимическое уравнение Кирхгофа может выражать зависимость:

- а) энтальпии вещества от температуры при постоянном давлении;

- б) теплоемкости вещества от температуры при постоянном давлении;
 в) энтальпии вещества от давления при постоянной температуре;
 г) изменение энтальпии в процессе химической реакции от температуры при постоянном давлении.

6. В некоторой химической реакции суммарная теплоемкость C_p продуктов меньше теплоемкости исходных веществ. Укажите номер графика, соответствующего температурной зависимости изменения энтальпии в реакции:



7. Интегральная форма уравнения Кирхгофа для частного случая химической реакции, изменение теплоемкости в которой приблизительно постоянно (a, b, c, d – постоянные), имеет вид:

- а) $\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P,298} + \Delta a(T - 298) + \Delta b/2(T^2 - 298^2) + \Delta c/3(T^3 - 298^3) - \Delta d(1/T - 1/298)$;
 б) $\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P,298} + \Delta a(T - 298) + \Delta b/2(T^2 - 298^2) + \Delta c/3(T^3 - 298^3)$;
 в) $\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P,298} + \Delta a(T - 298)$;
 г) $\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P,298} + \Delta a(T - 298) + \Delta b/2(T^2 - 298^2)$.

8. Стандартная энтальпия образования Al_2O_3 при 298 К равна -1675 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования Al_2O_3 при 800 К, если даны молярные теплоемкости:

$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3}T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

- а) $1547,5$ кДж/моль; в) $-1672,7$ кДж/моль;
 б) -589 кДж/моль; г) $-1865,5$ кДж/моль.

9. Средние изобарные теплоемкости веществ в интервале 300–700 К.

Вещество	$\text{SO}_{2(r)}$	$\text{SO}_{3(r)}$	$\text{O}_{2(r)}$
$C_p,$ Дж/(моль·К)	46	63	31

По приведенным табличным данным вычислите величину изменения стандартного теплового эффекта в реакции $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{SO}_{3(r)}$, протекающей при температуре 700 К, по сравнению со стандартным тепловым эффектом этой реакции при 300 К. Теплоемкости реагентов и продуктов считайте постоянными.

- а) 1200; в) 25;
 б) 100; г) 200.

10. Вычислите изменение энтропии при охлаждении и конденсации 1 моль паров бензола, взятых при 100 °С, и последующего охлаждения жидкого бензола до 50 °С. Теплоемкость паров бензола

$$C_p^{(r)} = -21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} T - 169,87 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

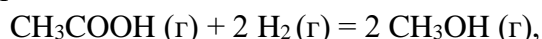
Теплоемкость жидкого бензола

$$C_p^{(ж)} = 59,5 + 255 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплота испарения при температуре кипения 80 °С равна 30,88 кДж/моль.

- а) –106,02 Дж/(моль·К);
- б) 106,02 Дж/(моль·К);
- г) –10,00 Дж/(моль·К).

11. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин.

- 12. Дайте определение статистической термодинамики.
- 13. Любое термодинамическое свойство микросостояния можно рассчитать как среднее по микросостояниям. Почему?
- 14. Каково отличие молекулярной суммы по состояниям от суммы по состояниям системы? Какова связь между ними в случае различимых и неразличимых частиц?
- 15. Что представляет собой статистический ансамбль?
- 16. Запишите общий вид уравнения распределения по энергиям Максвелла - Больцмана.
- 17. Что является практической целью статистической термодинамики?
- 18. В чем преимущество расчета термодинамических функций и параметров методом статистической термодинамики по сравнению с классической термодинамикой?
- 19. Что такое термодинамическая вероятность?
- 20. В чем отличие функции распределения по энергиям: Максвелла-Больцмана, Бозе-Эйнштейна, Ферми-Дирака?

4.2 Тестовые задания по курсу физическая химия, 5 семестр

1. Дайте наиболее полное определение понятию «фаза термодинамической системы»:

- а) часть термодинамической системы, ограниченная видимой поверхностью раздела;
- б) гомогенная часть термодинамической системы;
- в) совокупность гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и свойствам, и ограниченных от других поверхностью раздела;
- г) одно из веществ, входящих в состав термодинамической системы, взятое в определенном агрегатном состоянии.

2. Какое из определений соответствует понятию «диаграмма состояния»?

- а) диаграмма состояния, на которой изображены разные фазы: жидкая, газообразная, все аллотропные модификации вещества в твердом агрегатном состоянии;
- б) графическое выражение зависимостей между значениями переменных, определяющих состояние системы (объем, давление, температура, концентрация);
- в) графическое выражение зависимости между составом системы, температурой и давлением;
- г) диаграмма, на которой показана взаимная растворимость компонентов системы.

3. Каким условиям отвечает равновесие термодинамической системы?

- а) одинаковое агрегатное состояние всех компонентов;
- б) равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах;
- в) отсутствие видимых процессов или явлений;
- г) минимальное значение энтропии

4. Если компоненты реакции $A + 3B \leftrightarrow C$ являются газами, то соотношение между K_c и K_p равно:

- а) $K_p = K_c(RT)^{-3}$;
- б) $K_p = K_cRT$;
- в) $K_p = K_c(RT)^2$

5. Находящаяся в состоянии равновесия система $PCl_{5(ж)} \leftrightarrow PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$

- а) трехфазная;
- б) гетерогенная;
- в) однофазная;
- г) двухфазная

6. Число степеней свободы (вариативность) системы, состоящей из K компонентов и Φ фаз, на которую из внешних условий влияет только давление и температура:

- а) $K + \Phi + 2$;
- б) $K - \Phi - 2$;
- в) $K + \Phi - 2$;
- г) $K - \Phi + 2$

7. Наибольшее число различных фаз, которые могут сосуществовать в равновесии в двухкомпонентной гетерогенной системе, на которую из внешних условий влияют только температура и давление:

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4

8. Взаимные переходы кристаллических модификаций чистого вещества, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях в условиях равновесия:

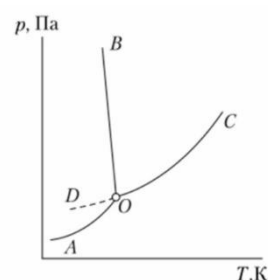
- а) монотропные;
- б) энантиотропные;
- в) необратимые;
- г) обратимые.

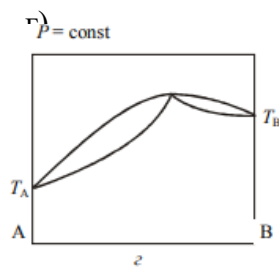
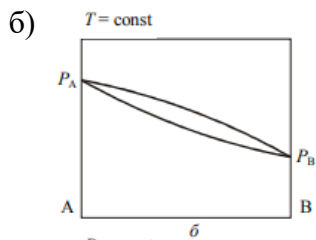
9. Как называют мелкодисперсную механическую смесь фаз, плавящихся и кристаллизующихся одновременно при минимальной температуре существования жидкой фазы для данной системы?

- а) дистектика
- б) перетектика
- в) эвтектика
- г) кристаллит

10. Кривая ОВ описывает зависимость:

- а) температуры плавления льда от давления;
- б) равновесного давления водяного пара над льдом от температуры;
- в) давления насыщенного пара жидкой воды от температуры;
- г) температуры кипения воды от давления;





18. Выберите вариант более полного извлечения йода из 100 мл водного раствора с бензолом, используя:

- однократную экстракцию при помощи 100 мл бензола
- двукратную экстракцию по 50 мл бензола;
- 5-кратную экстракцию по 20 мл бензола

19. Запись закона распределения, когда растворимое вещество во втором растворителе частично диссоциирует:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| а) $K = \frac{C_1}{C_2}$ | в) $K = \frac{C_1^n}{C_2}$ |
| б) $K = \frac{C_1}{C_2(1-\alpha)}$ | г) $K = \frac{C_1(1-\alpha)}{C_2}$ |

20. В соответствии со вторым законом Гиббса-Коновалова в бинарной системе «жидкость-пар»:

- равновесные жидкость и пар всегда имеют одинаковую концентрацию;
- пар по сравнению с жидкостью обогащен компонентом, имеющим более низкую плотность;
- при концентрации 50% система подвергается перегонке без изменения состава;
- в точках экстремума температуры (при $P = \text{const}$) и давления (при $T = \text{const}$) составы равновесных фаз совпадают

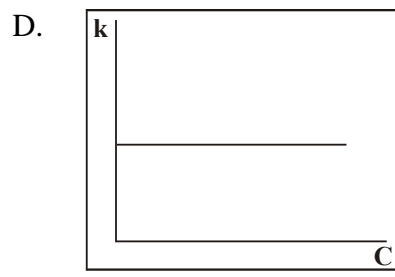
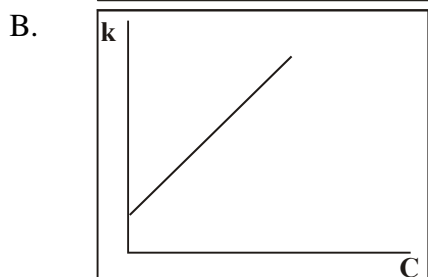
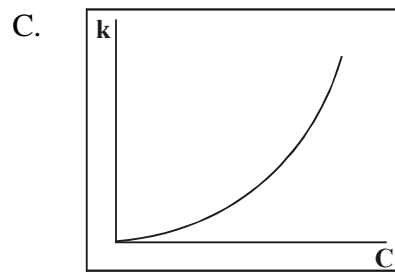
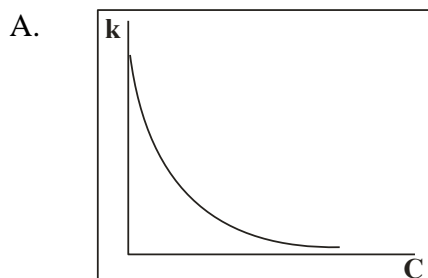
4.3 Тестовые задания по курсу физическая химия, 6 семестр

1. Окисление сульфата железа (II) перманганатом калия описывается ионным уравнением:
 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила 0,213 моль/(л·с). Чему равны скорости образования Fe^{3+} и расходования H^+ в этот момент?

- 1.704 моль/(л·с), 0.852 моль/(л·с)
- 0.426 моль/(л·с), 1.704 моль/(л·с)
- 1.065 моль/(л·с), 1.52 моль/(л·с)
- 1.065 моль/(л·с), 1.704 моль/(л·с)

2. Определите, на каком из рисунков изображена зависимость константы скорости реакции от концентрации исходных веществ:



3. Период полураспада радиоактивного изотопа равен 9,93 мин. Какая часть разложится в течение 1 часа?

Ответ: _____

4. Интегральное кинетическое уравнение необратимой реакции второго порядка имеет вид:

Ж. $C = C_0 e^{-kt}$

З. $C = C_0 + kt$

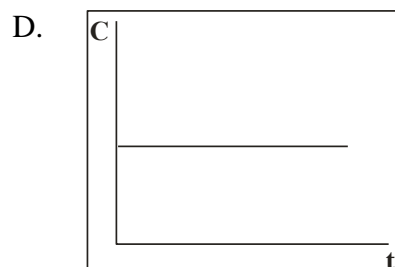
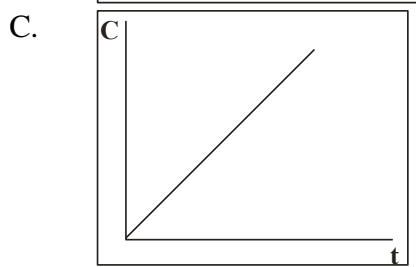
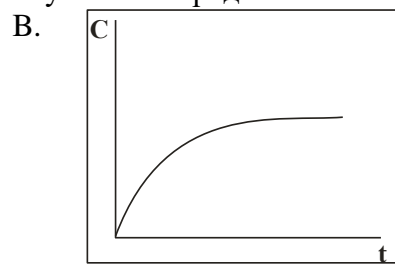
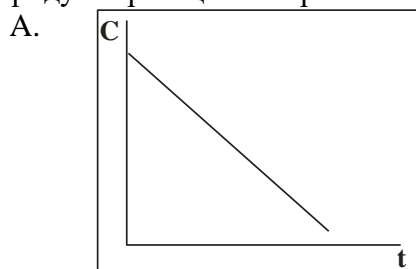
И. $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

К. $\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2kt$

Л. $C = C_0 - kt$

М. $\ln C = \ln C_0 - kt$

5. Определите: какая из представленных зависимостей соответствует концентрации продукта реакции от времени в случае реакции нулевого порядка?



6. Какое из приведенных уравнений является уравнением Аррениуса?

A. $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT} + C$

B. $k = Ae^{-E_A/RT}$

C. $k = AT^n e^{-E_A/RT}$

D.
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

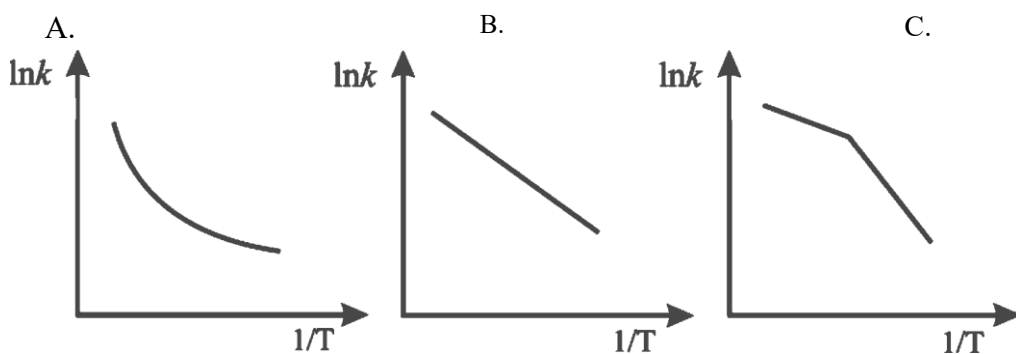
E.
$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{\gamma}{10} [T_2 - T_1]$$

7. При повышении температуры от 333 К до 343 К константа скорости возросла в 2 раза.

Чему равна энергия активации этой реакции:

- A. 42 кДж/моль
- B. 66 кДж/моль
- C. 78 кДж/моль
- D. 33 кДж/моль

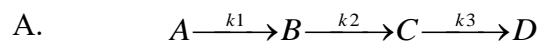
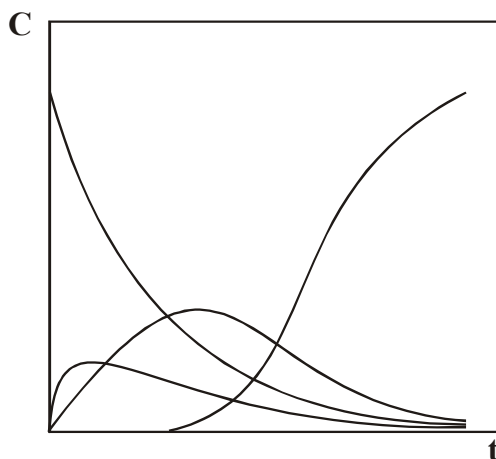
8. В каком из приведенных ниже случаев энергия активации может быть определена по уравнению Аррениуса?



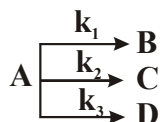
9. Какая из приведенных реакций имеет наибольшую энергию активации?

- A. $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
- B. $\text{HI} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$
- C. $\text{H}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\cdot$
- D. $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}\cdot + \text{N}\cdot + \text{M}$

10. Какова схема реакций, для которой изменения концентраций участников представлены на рисунке?



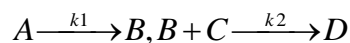
B.



C.



D.



11. Ионная сила водного раствора CaCl_2 с моляльностью m может быть представлена выражением $n \cdot m$, где n равно (ответ впишите число): _____

12. Соотнесите название закона и его математическое выражение, указав в строке ответов номер и соответствующую ему букву:

1. $\lg \gamma_{\pm} = -A[z_+z_-] \sqrt{I}$	A. Правило Льюиса-Рендала
2. $\gamma_{\pm} = f(I)$	B. Закон независимого движения ионов Кольрауша
3. $\lambda_{\infty} = \lambda_- + \lambda_+$	C. Закон Дебая-Гюккеля (I приближение)
4. $K = C(\lambda/\lambda_{\infty})^2 / (1 - \lambda/\lambda_{\infty})$	D. Закон разбавления Оствальда
5. $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$	E. Закон квадратного корня

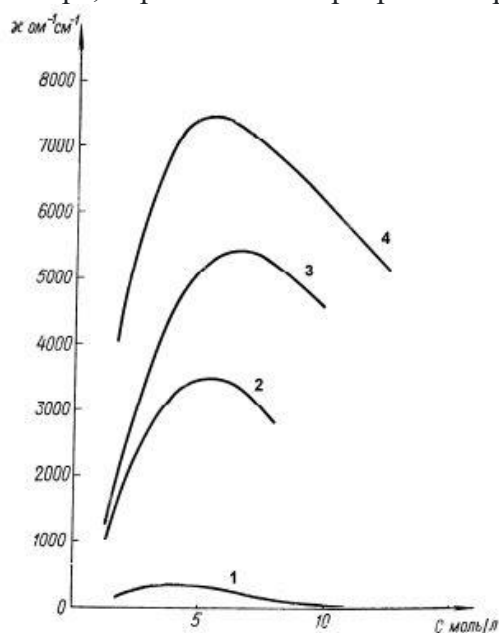
Ответ: _____

13. Уменьшение молярной электропроводности водного раствора уксусной кислоты при повышении концентрации обусловлено главным образом:

- A. электрофоретическим эффектом
- B. уменьшением кинетической энергии ионов
- C. релаксационным эффектом
- D. уменьшением вязкости раствора
- E. снижением степени диссоциации

14. Расположите ионы H_3O^+ , Li^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ в последовательности, соответствующей увеличению их подвижности в водном растворе (1 - самый медленный, 5 - самый подвижный): _____

15. Соотнесите электролит и зависимость его удельной электропроводности в водном растворе, перетаскивая маркер к номеру кривой в поле рисунка.



16. Ионная сила раствора, содержащего NaCl (концентрацией 0,1 моль/1000 г H₂O) и CaCl₂ (концентрация 0,2 моль/1000г H₂O), равна _____ (укажите ответ числом с точностью до одного знака после запятой)
17. Для каких растворов электролитов справедлива теория Аррениуса?
- A. разбавленных растворов сильных электролитов
 - B. концентрированных растворов сильных электролитов
 - C. разбавленных растворов слабых электролитов
 - D. концентрированные растворы слабых электролитов
18. Уменьшение молярной электропроводности водного раствора KCl с увеличением концентрации обусловлено главным образом:
- A. межионным взаимодействием
 - B. уменьшением степени диссоциации соли
 - C. увеличением вязкости раствора
 - D. уменьшением кинетической энергии ионов
19. Молярная электропроводность насыщенного раствора трудно растворимой соли равна:
- A. электропроводности воды
 - B. разности предельных подвижностей ионов соли
 - C. произведению предельных подвижностей ионов соли
 - D. разности между электропроводностью раствора и электропроводностью воды
 - E. сумме предельных подвижностей ионов соли
20. К электродам второго рода относят:
- а) хлорсеребряный электрод;
 - б) металлический электрод;
 - в) хингидронный электрод;
 - г) каломельный электрод

Информация о разработчиках

Водянкина Ольга Владимировна, д-р хим. наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, зав. кафедрой.

Магаев Олег Валерьевич, канд. хим. наук, доцент, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.

Савельева Анна Сергеевна, канд. хим. наук, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.