



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

ОДОБРЕНО:

Руководитель ОП

(подпись)

Т.П. Кустова

« 01 » 09 20 21 г.

Рабочая программа дисциплины

Современные направления в термодинамике растворов

Уровень высшего образования:	магистратура
Квалификация выпускника:	магистр
Направление подготовки:	04.04.01 Химия
Направленность (профиль) образовательной программы:	Инноватика в химии и химическом образовании



1. Цели освоения дисциплины

В курсе рассматриваются основы химической термодинамики применительно к ионным реакциям в растворах – протолитическим реакциям и реакциям комплексообразования. Дисциплина включает курс лекций, семинарские и практические работы. В лекционном курсе рассматриваются вопросы, связанные со стандартизацией термодинамических величин и учета межйонного взаимодействия, а также особенности экспериментального изучения ионных реакций в растворах. Лабораторный практикум ориентирован на выработку навыков в решении практических задач в области термодинамики растворов. Также курс направлен на теоретическую и практическую подготовку студента к выполнению научно-исследовательской работы (в соответствии с тематикой НИР кафедры), которая оформляется в дальнейшем ими как магистерская диссертация.

2. Место дисциплины в структуре ОП

Данная дисциплина относится к базовой части (дисциплина по выбору). Она является логическим и содержательно-методическим продолжением дисциплин «Введение в химическую термодинамику» и «Термодинамика процессов в живых системах». Курс базируется на основных положениях аналитической и физической химии, а также вычислительной математики. Данная дисциплина необходима при прохождении научно-исследовательской практики и написании магистерской диссертации.

Для освоения данной дисциплины студент должен:

Знать:

основные положения аналитической и физической химии, а также основы численных методов.

Уметь:

применять законы физической и аналитической химии для расчета термодинамических параметров процессов, а также равновесных составов растворов;

Иметь:

навыки решения типовых задач по основным разделам физической химии растворов и компьютерной обработки экспериментальных данных.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине

3.1. Компетенции, формированию которых способствует дисциплина

При освоении дисциплины формируются следующие компетенции в соответствии с ФГОС ВО по данному направлению подготовки:

а) профессиональные (ПК):

ПК-3 - Способность выявлять актуальные научные проблемы в химии, в том числе находящиеся на стыке различных областей наук и разрабатывать подходы к их решению;

ПК-4 - Способность проводить научные исследования в химии и смежных науках самостоятельно и в составе исследовательских коллективов;

3.2. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине, соотнесенных с формируемыми компетенциями

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

Знать:

современное состояние проблематики физической химии растворов (ПК-3); принципы изучения реакций в растворе и получения их полных термодинамических параметров (ПК-3);

Уметь:

применять основные понятия и законы физической и координационной химии для описания равновесий в растворе (ПК-3); химически грамотно подходить к описанию процессов и равновесий в растворе и использовать для этого различные источники информации, в том числе



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

интернет-ресурсы (поисковые системы, справочники, компьютерные базы данных) (ПК-3); самостоятельно формулировать основные результаты своей научной работы в области термодинамики реакций в растворе (ПК-4);

Иметь:

навыки постановки эксперимента по изучению равновесных процессов в растворе с использованием имеющейся аппаратурной базы (ПК-3); навыки расчета ключевых термодинамических параметров (ПК-3); навыки использования компьютерных программ при моделировании равновесий в растворе и обработке экспериментальных данных (ПК-4);

4. Объем и содержание дисциплины

Объем дисциплины составляет 3 зачетных единиц (108 академических часов).

4.1. Содержание дисциплины по разделам (темам)

№ п/п	Разделы (темы) дисциплины	Семестр	Виды занятий, их объем		Формы текущего контроля успеваемости
			Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Формы промежуточной аттестации
1.	Введение. Характеристика и особенности растворенного состояния. Развитие взглядов на строение растворов.	1	2		Входная диагностика: тест с последующим обсуждением результатов.
2.	Применение термодинамических методов к ионным реакциям в растворах.	1	2	4	Освоение компьютерной программы. Отчеты по индивидуальной и лабораторной работам.
3	Термодинамика ионной сольватации	1	4		Опорный конспект
4	Основные закономерности термодинамических параметров ионных реакций в растворах	1	2	2	Отчеты по индивидуальной и лабораторной работам. Тестирование
5	Термодинамика хелатного эффекта	1	2	2	Опорный конспект
6	Защита проекта	1		2	Устное выступление
Итого за семестр:			12	10	Зачет

4.2. Развернутое описание содержания дисциплины по разделам (темам)

Введение. Характеристика и особенности растворенного состояния. Развитие взглядов на строение растворов.

Раздел 1. Применение термодинамических методов к ионным реакциям в растворах.

Термодинамические характеристики неидеальных систем. Активность, коэффициенты активности. Симметричное и несимметричное стандартное состояние раствора. Химические потенциалы и коэффициенты активности ионов в растворе. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Правило постоянной ионной силы. Изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции, его зависимость от ионной силы раствора и природы фонового электролита. Изменение энтропии химической реакции. Основы теории растворов сильных электролитов (теория Дебая-Хюккеля) и её применение для приведения термодинамических параметров химических реакций к стандартному состоянию.

Раздел 2. Термодинамика ионной сольватации. Явление сольватации ионов. Понятие сольватации. Методы деления параметров сольватации электролита на ионные составляющие. Расчёт параметров гидратации в цезий-йодидной шкале. Экспериментальное определение чисел



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

сольватации. Термодинамические параметры реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования в растворах.

Раздел 3. Основные закономерности термодинамических параметров ионных реакций в растворах.

Факторы, определяющие термодинамические параметры ионных реакций в растворах. Взаимосвязь изменения энтальпии с характером и прочностью связей металл-лиганд в комплексных соединениях. Взаимосвязь изменения энтропии реакции с сольватационными процессами. Подход Васильева к оценке вклада сольватационного эффекта в изменение энтропии и теплоёмкости реакции в растворе. Анализ термодинамических параметров ионных реакций по модели Гэрни-Андерсга.

Раздел 4. Основные закономерности термодинамических параметров ионных реакций в неводных и смешанных растворителях.

Параметры переноса и их экспериментальное определение. Термодинамическое описание роли растворителя в реакциях кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования. Сольватационно-термодинамический подход к оценке роли растворителя. Анализ количественных соотношений сольватационных характеристик реагентов и термодинамических параметров реакции.

Раздел 5. Термодинамика хелатного эффекта. Особенности комплексообразования с участием полидентатных лигандов. Хелатный и макроциклический эффекты. Энтальпийный и энтропийный вклады в хелатный эффект. Другие факторы, определяющие термодинамические параметры ионных реакций в растворах.

5. Образовательные технологии

При реализации дисциплины «Химическая термодинамика растворов» используются следующие образовательные технологии:

- рейтинговая технология;
- технология развития критического мышления;
- технология учебной дискуссии;
- групповая работа.

Информационные технологии, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине:

- технологии смешанного обучения.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся

Самостоятельная работа студентов направлена на углубленное самостоятельное изучение отдельных разделов и тем рабочей программы. Самостоятельная работа студентов проходит в форме изучения теоретического материала (лекций, рекомендованной литературы, в том числе и самостоятельного поиска материалов в глобальной сети, включая ЭБС). К самостоятельной работе относится также подготовка к лабораторным занятиям с использованием методических указаний, расположенных на сайте библиотеки ИВГУ (электронная библиотека):

[Компьютерное моделирование равновесий в растворах по программе RRSU : учебное пособие / Иван. гос. ун-т ; сост. Е. В. Козловский .— Иваново : ИВГУ, 2013 .— 40 с .— ISBN 978-5-7807-1043-1. URL: \[http://lib.ivanovo.ac.ru/elib/dl/biology/ucheb/kozlovsky_2013_1.htm\]\(http://lib.ivanovo.ac.ru/elib/dl/biology/ucheb/kozlovsky_2013_1.htm\)](http://lib.ivanovo.ac.ru/elib/dl/biology/ucheb/kozlovsky_2013_1.htm)

7. Характеристика оценочных средств для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине

Контроль текущей успеваемости осуществляется по мере выполнения студентом индивидуальных заданий (домашних и лабораторных) и проекта:

1. Решение 3 многовариантных задач;



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

2. Отчёт по индивидуальному практическому заданию.
3. Защита проекта

Защита проекта студентом проводится в форме устного выступления с презентацией по результатам его работы по поиску и систематизации информации в соответствии с выбранной темой. К экзамену допускаются студенты, решившие все задачи, успешно выполнившие практическую работу и защитившие проект.

Зачет проводится в форме бланкового тестирования.

Оценка «зачтено» выставляются студенту на основе результатов тестирования (в соответствии с процентом правильных ответов). Оценка «не зачтено» выставляется студенту в случае невыполнения им индивидуальных заданий, проектной работы или крайне низкого % правильных ответов при тестировании на экзамене.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература:

1. Основы химической термодинамики: к курсу физической химии: учебное пособие / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов; Федеральное агентство по образованию, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет». - Казань: КГТУ, 2011. - 218 с. : ил., табл. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7882-1151-0 ; То же <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=258361>
2. Гамбург, Ю.Д. Химическая термодинамика : учебное пособие / Ю.Д. Гамбург. - эл. изд. - М. : Лаборатория знаний, 2016. - 240 с. : схем., табл. - (Учебник для высшей школы). - ISBN 978-5-00101-434-8 ; То же - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=445091>
3. Основы термохимии. I закон термодинамики: индивидуальные задания для коллоквиума и практических занятий / Министерство образования и науки России, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» ; сост. Л.А. Павличенко, Р.И. Юсупова. - Казань : Издательство КНИТУ, 2014. - 42 с. - Библиогр. в кн. ; То же - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=42877>

Дополнительная литература:

1. Федотов, М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости / М.А. Федотов. - М. : Физматлит, 2010. - 384 с. - ISBN 978-5-9221-1202-4 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=76645>
2. Биологическая неорганическая химия=Biological Inorganic Chemistry: структура и реакционная способность : в 2-х т. / И. Бертини, Г. Грей, Э. Стифель, Д. Валентине ; под ред. Н.Т. Кузнецов, Е.Р. Милаева, К.Ю. Жижин ; пер. с англ. В.В. Авдеева и др. - 2-е изд. (эл.). - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - Т. 1-2. - 1148 с. : ил. - (Лучший зарубежный учебник). - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-9963-1455-3 ; То же - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=362962>
3. Неудачина, Л.К. Физико-химические основы применения координационных соединений: учебное пособие / Л.К. Неудачина, Н.В. Лакиза ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. - Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. - 125 с. : ил., табл., схем. - ISBN 978-5-7996-1297-9 ; <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=275816>.
4. Электрохимия и химическая кинетика : учебное пособие / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов ; Министерство образования и науки России, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

университет». - Казань : Издательство КНИТУ, 2014. - 371 с. : табл., граф., ил. - ISBN 978-5-7882-1658-4; URL: [//biblioclub.ru/index.php?page=book&id=427844](http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=427844)

Ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»:

Система электронной поддержки образовательного процесса «Мой университет»
<https://uni.ivanovo.ac.ru>

Профессиональные базы данных и информационно-справочные системы:

ЭБС «Университетская библиотека онлайн» www.biblioclub.ru

Электронная библиотека ИвГУ <http://lib.ivanovo.ac.ru>

Электронный каталог НБ ИвГУ <http://lib.ivanovo.ac.ru/index.php/ek>

Программное обеспечение: операционная система Microsoft Windows, пакет офисных программ Microsoft Office, интернет-браузер Yandex Browser.

9. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Учебные аудитории:

- для проведения занятий лекционного типа с комплектом специализированной учебной мебели и техническими средствами обучения, служащими для предоставления учебной информации большой аудитории;

Лаборатория, оснащенная лабораторным оборудованием, комплектом специализированной учебной мебели и техническими средствами обучения.

Помещение для самостоятельной работы, оснащенное комплектом специализированной учебной мебели, компьютерной техникой с возможностью подключения к сети «Интернет» и обеспечением доступа в ЭИОС.

Демонстрационное оборудование и учебно-наглядные пособия для занятий лекционного типа, обеспечивающие тематические иллюстрации: электронные пособия (презентации)



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

Автор рабочей программы дисциплины:

доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии, доцент, к.х.н. Пырзу Д.Ф.

Программа рассмотрена и утверждена на заседании кафедры фундаментальной и прикладной химии 31 августа 2021 г., протокол № 1.

Программа обновлена

протокол заседания кафедры № от " ____ " _____ 2021 г.

Согласовано:

Руководитель ОП _____ Т.П. Кустова
(подпись)



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

Приложение 1 к рабочей программе дисциплины " Современные направления в термодинамике растворов "

Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины " Современные направления в термодинамике растворов "

1. Методические указания к проработке лекционного материала по дисциплине

Лекции по курсу читаются в виде презентаций. Студентам рекомендуется тщательно конспектировать лекции. Материал, включенный в лекции, подробно изложен в целом ряде монографий и учебников различной направленности. Примеры решения задач можно найти также в многочисленных сборниках задач. Студенту рекомендуются наиболее удачные сборники задач.

Просмотрите конспект сразу после занятий, отметьте материал конспекта лекций, который вызывает затруднения для понимания. Попытайтесь найти ответы на затруднительные вопросы, используя рекомендуемую литературу. Если самостоятельно не удалось разобраться в материале, сформулируйте вопросы и обратитесь за помощью к преподавателю на ближайшей лекции или семинарском занятии. Регулярно отводите время для повторения пройденного материала, проверяя свои знания, умения и навыки по контрольным вопросам.

2. Методические указания по подготовке к занятиям семинарского типа

При решении многовариантных задач № 1 и 2 по расчету равновесного состава растворов, содержащих комплексные соединения, растворимости мало растворимых соединений в растворах комплексообразующих агентов и ЭДС цепи, студентам предлагается как традиционное (приближенное) решение части задачи, связанной с расчетом равновесного состава, с использованием *вторичных концентрационных величин*, так и точное ее решение на основе компьютерного расчета. Впоследствии проводится сопоставление результатов. Методические рекомендации по освоению компьютерных программ, предназначенных для расчета равновесных составов растворов и обработки данных физико-химических измерений, даны в пособии:

[Компьютерное моделирование равновесий в растворах по программе RRSU : учебное пособие / Иван. гос. ун-т ; сост. Е. В. Козловский .— Иваново : ИвГУ, 2013 .— 40 с .— ISBN 978-5-7807-1043-1. URL: \[http://lib.ivanovo.ac.ru/elib/dl/biology/ucheb/kozlovsky_2013_1.htm\]\(http://lib.ivanovo.ac.ru/elib/dl/biology/ucheb/kozlovsky_2013_1.htm\)](http://lib.ivanovo.ac.ru/elib/dl/biology/ucheb/kozlovsky_2013_1.htm)

Эталон решения многовариантной задачи №1.



Пример 4. Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 1 М $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.

Решение. В водном растворе $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ практически полностью диссоциирован на ионы $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и ClO_4^- , причем

$$C_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}^0 = C_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2}^0 = 1 \text{ г-ион/л},$$

$$C_{\text{ClO}_4^-}^0 = 2C_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2}^0 = 2 \text{ г-ион/л}.$$

Диссоциация комплексного иона $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ происходит ступен-

Для расчета необходимы табличные данные о константах устойчивости аммиакатов цинка:

$$\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,52 \cdot 10^2, \quad \beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = 5,5 \cdot 10^6,$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = 2,69 \cdot 10^4, \quad \beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,0 \cdot 10^8.$$

Введем обозначения:

$\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}}$ и $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}$ — доля частиц, состав которой указан нижним индексом у α .

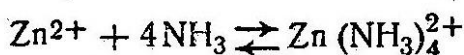
И далее:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{D}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} = \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]}{D}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{D},$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \frac{\beta_3 [\text{NH}_3]^3}{D} \text{ и } \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \frac{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}{D},$$

$$\text{где } D = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4.$$

Чтобы вычислить долю каждой частицы α_i , необходимо знать равновесную концентрацию NH_3 в данном растворе. Для ее расчета используем метод последовательных приближений. В первом приближении оценим равновесную концентрацию NH_3 на основании суммарной константы образования:



$$x \quad 4x \quad 1-x$$

$$\beta_4 = \frac{1-x}{x(4x)^4} = 5,0 \cdot 10^8.$$



Принимая $1 - x \approx 1$ г-ион/л, получаем

$$x = \sqrt[5]{\frac{1}{5,0 \cdot 108,44}} = \sqrt[5]{7,8 \cdot 10^{-12}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л.}$$

Следовательно,

$$[\text{NH}_3] = 4(6,0 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л и } D = 262,0.$$

Отсюда

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1/262,0 = 3,82 \cdot 10^{-3}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} = 3,65/262,0 = 1,39 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = 15,5/262,0 = 5,91 \cdot 10^{-2},$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = 76,0/262,0 = 2,90 \cdot 10^{-1},$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 165,9/262,0 = 6,33 \cdot 10^{-1}.$$

Составим контрольный баланс по NH_3 :

в комплекс $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	его вошло	$6,33 \cdot 10^{-1} \cdot 1 \cdot 4 = 2,532$	г-ион/л
» » $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	» »	$2,90 \cdot 10^{-1} \cdot 1 \cdot 3 = 0,870$	г-ион/л
» » $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	» »	$5,92 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 2 = 0,118$	г-ион/л
» » $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$	» »	$1,39 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 0,014$	г-ион/л

Всего в комплекс связано NH_3 3,534 моль/л

Следовательно, несвязанного аммиака будет 4,000—3,55 = 0,466 моль/л. Эта равновесная концентрация NH_3 существенно отличается от той, которой мы задались в расчете ($2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Дальнейшее решение задачи выполняем так, чтобы методом последовательных приближений найти, при какой концентрации лиганд заданное и найденное по расчету значения ее совпадут. Задаем величиной $[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л. При этом $D = 55785$, а $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} = 2,73 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = 4,82 \cdot 10^{-3}$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = 0,099, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 0,896.$$

Концентрация NH_3 , связанного в комплекс, составляя $(0,896 \cdot 1 \cdot 4) + (0,099 \cdot 1 \cdot 3) + (0,005 \cdot 1 \cdot 2) = 3,891$ моль/л, а равновесная концентрация NH_3 , равная $4,000 - 3,891 = 0,109$ моль/л, практически совпадает с заданной. Пользуясь значениями α_i последнего приближения, определим равновесные концентрации всех частиц в $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$:

$$[\text{NH}_3] = 1,09 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} C_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2} = 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} C_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2} = 2,73 \cdot 10^{-4} \cdot 1 =$$



$$\begin{aligned}
 &= 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л,} \\
 [Zn(NH_3)_2^{2+}] &= \alpha_{Zn(NH_3)_2^{2+}} C_{Zn(NH_3)_4^{2+}}^0 = 4,82 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = \\
 &= 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л,} \\
 [Zn(NH_3)_3^{2+}] &= \alpha_{Zn(NH_3)_3^{2+}} C_{Zn(NH_3)_4^{2+}}^0 = 0,099 \cdot 1 = 0,099 \text{ г-ион/л,} \\
 [Zn(NH_3)_4^{2+}] &= \alpha_{Zn(NH_3)_4^{2+}} C_{Zn(NH_3)_4^{2+}}^0 = 0,896 \cdot 1 = 0,896 \text{ г-ион/л}
 \end{aligned}$$

Примечание. Если концентрация лиганда намного превышает концентрацию центрального иона, то, очевидно, равновесная и общая концентрации лиганда близки между собой, поэтому необходимость в методе последовательных приближений отпадает. В этом случае в формулу для β подставляют общую концентрацию лиганда.

Эталон решения многовариантной задачи №2.

Рассчитать растворимость HgS (моль/л) в 1 М растворе HBr .

Решение

В справочнике физико-химических величин (или справочнике по аналитической химии под редакцией Лурье) находим необходимые значения констант устойчивости комплексов и произведения растворимости м.р. соединений.

Содержание верного ответа						балл
В основе растворения осадка HgS в растворе HBr лежит равновесный процесс:						16
$HgS + 2H^+ + 4Br^- = [HgBr_4]^{2-} + H_2S$						
Выразим константу равновесия указанного процесса и найдем ее численное значение:						
$K = \frac{[HgBr_4^{2-}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2 \cdot [Br^-]^4} \times \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]} \times \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = PP(HgS) \times \beta(HgBr_4^{2-})$						26
$/ K_{1,2}(H_2S) = 1.6 \cdot 10^{-52} \cdot 1.0 \cdot 10^{21} / 1.3 \cdot 10^{-20} = 1.23 \cdot 10^{-11}$						
Введем обозначения и подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:						46
HgS	2H ⁺	4Br ⁻	[HgBr ₄] ²⁻	H ₂ S		
	1	1	0	0	исх. состояние, моль/л	
	1-2x	1-4x	x	x	равновесное состояние, моль/л	
$K = \frac{[HgBr_4^{2-}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2 \cdot [Br^-]^4} = \frac{x^2}{(1-2x)^2 \cdot (1-4x)^4} = 1.23 \cdot 10^{-11};$						
Упростив выражение ввиду того, что 1-2x ~ 1 и 1-4x ~ x (т.к. x << 1), находим корень уравнения: x ² = 1.23·10 ⁻¹¹ ;						
x = 3.51·10 ⁻⁶ моль/л;						
Ответ: S = 3.51·10 ⁻⁶ моль/л						
Итого						86

Эталон решения многовариантной задачи №3.



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

Х. Зависимость ЭДС цепи без переноса $\text{Pt}, \text{H}_2 (P = 1 \text{ бар}) | \text{HCl} (m) | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Pt}$ от активности HCl при 25°C представлена ниже

γ , моль·кг ⁻¹	0,992	2,479	4,959	7,438	9,918
	0,57957	0,53361	0,49922	0,47934	0,46536

ание: а) напишите электродные и суммарную реакции, протекающие в гальваническом элементе;

выразите ЭДС цепи в зависимости от стандартного потенциала хлорсеребряного электрода $E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}$, активности ионов и температуры;

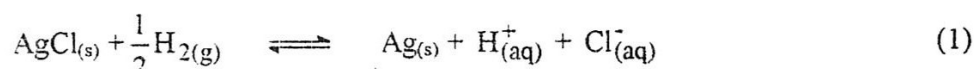
выразите ЭДС элемента в зависимости от E^0 , T и m , используя предельный закон Дебая – Хюккеля;

определите значения $E^0_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}$ и постоянной h в уравнении Дебая – Хюккеля;

вычислите значения средних ионных коэффициентов активности HCl , γ_{\pm} для указанных в таблице величин E и m .

ение

Рассчитывая, что $E > 0$, можно сделать вывод: для представленной схематически цепи положительный полюс находится справа, отрицательный – слева. Напишем реакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию.





Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

$$\text{б) } E = E_+ - E_- = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) \quad (1)$$

в) Поскольку $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2$, выражение (2) принимает вид

$$E = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (2)$$

Напишем уравнение первого приближения теории Дебая – Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| h \sqrt{I} = -h \sqrt{m}, \quad (3)$$

так как $z_+ = z_- = 1$, $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m$, $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = m$. Заменяя в уравнении (3) $\ln \gamma_{\pm}$ переписав $-h \sqrt{m}$, получим искомую зависимость

$$E = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} (\ln 10) h \sqrt{m} \quad (4)$$

г) Для нахождения величин $E = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0$ и h уравнение (5) следует путем переноса в левую часть измеряемых величин представить в виде

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0 + \frac{2RT}{F} (\ln 10) h \sqrt{m} \quad \text{или} \quad (5)$$

в виде $y = b + ax$, где $y = E + \frac{2RT}{F} \ln m$, $x = \sqrt{m}$, $a = \frac{2RT}{F} (\ln 10) h$, $b = E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}}^0$

Вычисленные значения x и y представлены в таблице :

$m \cdot 10^3$	x	E	$\frac{2RT}{F} \ln m$	y
0,992	0,031496	0,57957	-0,35537	0,22420
2,479	0,04979	0,53361	-0,30831	0,22530
4,959	0,07042	0,49922	-0,27268	0,22654
7,438	0,08624	0,47934	-0,25185	0,22749
9,918	0,09959	0,46536	-0,23706	0,22830



Далее, строя графическую зависимость в координатах y, x , получаем прямую линию (рис. 5.3), наклон которой равен a и отрезок, отсекаемый экстраполяцией прямой при $m \rightarrow 0$ ($\ln \gamma_{\pm} = 0$) на оси ординат, равен b . В итоге имеем следующие результаты:

$$E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 = 0,2223 \text{ В}; a = \frac{2RT}{F}(\ln 10)h = 6,0178 \cdot 10^{-2}, \text{ откуда } h = 0,509.$$

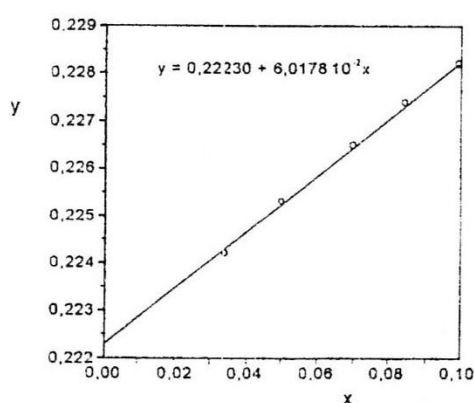


рис. 5.3. Графический способ определения $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0$ по измеренным значениям ЭДС.

При измерениях ЭДС с высокой точностью, используя уравнение второго и третьего приближения теории Дебая – Хюккеля, получают наиболее надежное значение $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0 = 0,22234 \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ В}$.

Зная величину $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl},\text{Ag}}^0$, находим значения средних коэффициентов активности для различных моляльностей по формуле (3), которая преобразуется к удобному для расчетов виду

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F(E^0 - E)}{2RT} - \ln m = 19,46(E^0 - E) - \ln m \quad (7)$$

Полученные результаты приводятся ниже

m^3 , моль·кг ⁻¹	0,992	2,479	4,959	7,438	9,918
$\ln \gamma_{\pm}$	-0,0367	-0,0582	-0,0823	-0,1008	-0,1165
γ_{\pm} , HCl	0,964	0,943	0,921	0,904	0,890



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

Пример оформления отчета по индивидуальной практической работе

Задание. Для определения констант устойчивости смешаннолигандных комплексов в системе $\text{Cu}^{2+} - \text{Nta}^{3-} - \text{His}^- - \text{H}^+$ (где Nta – остаток нитрилотриуксусной кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3$, His – остаток гистидина) провели рН-метрическое титрование 20,09 мл раствора ($0,01021 \text{ M NaCuNta} + 0,01022 \text{ M HHis} \cdot \text{HCl} + 0,48 \text{ M KNO}_3$) $0,1914 \text{ M}$ раствором NaOH. Градуировка электродной системы дала следующие значения параметров уравнения Нернста: $E^0 = 381,6 \text{ мВ}$; $\eta = -59,16 \text{ мВ/ед рН}$. Были получены следующие результаты:

V, мл	0,13	0,26	0,39	0,53	0,665	0,80	1,01	1,215	1,35	1,485	1,63	1,76	1,84
E, мВ	183,3	168,5	154,0	137,9	123,1	106,8	78,5	47,6	27,7	9,4	-8,0	-25,2	-36,4

Выбрать базисные частицы, составить матрицу стехиометрических коэффициентов, указать значения констант равновесия процессов 1) ионизации воды ($\lg K_w = -13,68$); 2) ступенчатой диссоциации H_3Nta ($\text{pK}_1 = 1,57$; $\text{pK}_2 = 2,64$; $\text{pK}_3 = 9,57$); 3) ступенчатой диссоциации H_2His^+ ($\text{pK}_1 = 6,05$; $\text{pK}_2 = 9,02$); 4) образования нитрилотриацетатных комплексов Cu(II) ($\lg \beta_1 = 12,42$; $\lg \beta_2 = 17,10$) образования гистидиновых комплексов Cu(II) ($\lg \beta_1 = 10,06$; $\lg \beta_2 = 17,99$; $\lg \beta \text{CuHHis}^{2+} = 14,27$; $\lg \beta \text{CuHHis}_2^+ = 23,90$; $\lg \beta \text{CuH}_2\text{His}_2^{2+} = 27,54$). Сделать вывод о составе образующихся смешанных комплексов на основании значений критериальной функции.

Содержание ответа

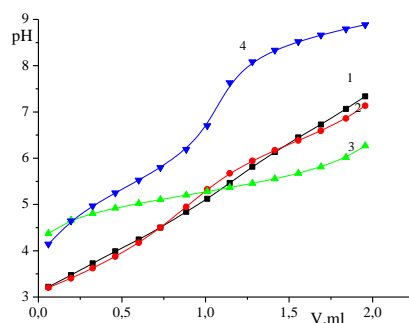
Для обработки данных потенциометрии по программе PHMETR, основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \sum (\text{pH}_{\text{эксп.}} - \text{pH}_{\text{расч.}})^2$, где $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ – экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно, составляем матрицу стехиометрических коэффициентов:

Базисные частицы				Продукты	$\lg K$
Cu^{2+}	Nta^{3-}	His^-	H^+		
0	0	0	-1	OH^-	-13.68
0	1	0	1	HNta^{2-}	9.57
0	1	0	2	H_2Nta^-	12.21
0	1	0	3	H_3Nta	13.78
0	0	1	1	HHis	9.02
0	0	1	2	H_2His^+	15.07
1	0	1	1	CuHHis^{2+}	14.27
1	0	1	0	CuHis^+	10.06
1	0	2	2	$\text{CuH}_2\text{His}_2^{2+}$	27.54
1	0	2	1	CuHHis_2^+	23.90
1	0	2	0	CuHis_2	17.99
1	1	0	1	CuHNta	14.37
1	1	0	0	CuNta^-	12.42
1	2	0	0	CuNta_2^{4-}	17.10
1	1	0	-1	CuNtaOH^{2-}	4.08
1	1	1	0	CuNtaHis^{2-}	?

Результатами расчета являются значения констант устойчивости смешанных комплексов и критериальной функции F, а также равновесный состав смеси. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигается только при учете образования наряду с CuNtaHis^{2-} смешанного комплекса состава CuNtaHHis^- , что отражено ниже на рисунке.



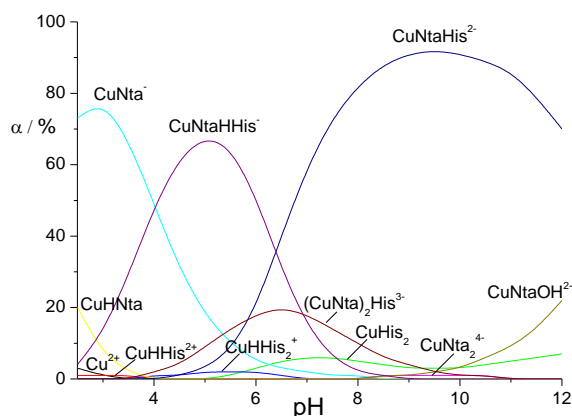
Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)



Кривая потенциометрического титрования 20,09 мл раствора ($0,01021 \text{ M NaCuNta} + 0,01022 \text{ M HHis} \cdot \text{HCl} + 0,48 \text{ M KNO}_3$) $0,1914 \text{ M}$ раствором NaOH (**1**), а также рассчитанные кривые титрования, учитывающие образование комплексов состава CuNtaHis^{2-} (**3**) ($F_{\min} = 40,13$), CuNtaHHis^- (**4**) ($F_{\min} = 177,4$) и обоих комплексов $\text{CuNtaHis}^{2-} + \text{CuNtaHHis}^-$ (**2**) ($F_{\min} = 1,08$).

На основании приведенных данных можно с уверенностью сделать вывод об образовании двух смешаннолигандных частиц составов CuNtaHis^{2-} и CuNtaHHis^- ($\lg\beta = 19,40 \pm 0,08$ и $25,80 \pm 0,07$ соответственно)

Строим диаграмму долевого распределения частиц в зависимости от pH.



Из диаграммы видно, что при эквимольном содержании компонентов выход продуктов замещения (дикомплексов Cu с гистидином и Nta) оказывается небольшим (в пределах 5%) в области pH 4-10.

3. Методические указания по выполнению других видов самостоятельной работы по дисциплине

Самостоятельная работа проводится с целью углубления знаний по дисциплине и предусматривает:

- чтение студентами рекомендованной литературы (обязательной и дополнительной) и усвоение теоретического материала дисциплины;
- подготовку к лабораторным работам, устным опросам, тестированиям и контрольным работам;
- работу с Интернет-источниками;
- подготовку к сдаче отчетов по лабораторным работам, а также к сдаче экзамена.

Планирование времени на самостоятельную работу, необходимого на изучение настоящей дисциплины, студентам лучше всего осуществлять на весь семестр, предусматривая при этом



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

регулярное повторение пройденного материала. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо регулярно дополнять сведениями из литературных источников, представленных в рабочей программе дисциплины, а также из иных источников, рекомендованных преподавателем. По каждой из тем для самостоятельного изучения, приведенных в рабочей программе дисциплины, следует сначала прочитать рекомендованную литературу и при необходимости составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме и для освоения последующих разделов курса.

При работе над проектом студент согласует ее тему с преподавателем и оговаривает те разделы, которые будут вынесены для освещения и обсуждения. Студенту предложено выбрать одну из нижеперечисленных тем или предложить свою (при согласии преподавателя) в связи с темой НИР. Также оговариваются возможные источники литературы и интернет-ресурсы по теме проекта.

Темы проектов

1. Классификация металлов и лигандов по принципу жестких и мягких кислот и оснований.
2. Ряд Ирвинга-Уильямса.
3. Макроциклический или суперхелатный эффект.
4. Природные макроциклические лиганды.
5. Хелатотерапия.
6. Химические зонды и применение металлов и их комплексов в медицине.
7. ЯМР-контрастные вещества.
8. Вторичные концентрационные величины (функции), характеризующие комплексообразование в растворах.
9. Спектральные методы (спектроскопия ВО, ЯМР, ЭПР) изучения строения комплексов.
10. Изучение комплексообразования в неводных средах.
11. Смешаннолигандное комплексообразование и подходы к его изучению.
12. Особенности координационной химии пептидов.
13. Сольватационно-термодинамический подход к оценке роли растворителя в процессах комплексообразования.
14. Анализ термодинамических параметров ионных реакций по модели Гэрри-Андерсга.
15. Подход Васильева к оценке вклада сольватационного эффекта в изменение энтропии и теплоемкости реакции в растворе
16. Экспериментальное определение чисел сольватации.
17. Термодинамика образования комплексов «гость-хозяин».

4. Примеры контрольных заданий (оценочных средств), используемых при текущем контроле успеваемости и промежуточной аттестации по дисциплине

Примеры многовариантных задач к разделу «Применение термодинамических методов к ионным реакциям в растворах»

1. Расчет равновесного состава в растворах комплексных соединений

№вар	Условие
1	Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,1 М растворе $K_2[Cd(CN)_4]$ с использованием вторичных концентрационных величин.
2	Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,2 М растворе $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.
3	Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,05М растворе $K_2[HgI_4]$.
4	Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,1М растворе $K_3[Ag(SCN)_4]$.



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

5	Вычислить равновесные концентрации продуктов ступенчатой диссоциации в 0,1М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.
---	--

Провести расчет равновесного состава при помощи программы RRSU и сравнить результаты компьютерного расчета и расчета с использованием вторичных концентрационных величин. Учесть протолитические равновесия с участием лиганда.

2. Расчет растворимости м.р. соединений в растворах комплексообразующих веществ.

№вар	Условие
1	Рассчитать растворимость AgI (моль/л) в 1 М растворе KSCN с учетом образования а) $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ и б) $[\text{Ag}(\text{SCN})_n]^{1-n}$, $n = 2, 3, 4$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.
2	Рассчитать растворимость HgS (моль/л) в 0.5 М растворе HI с учетом образования $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.
3	Рассчитать растворимость AgCl (моль/л) в 1 М растворе NH_3 с учетом образования $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.
4	Рассчитать растворимость HgO (моль/л) в 0.1 М растворе KI с учетом образования $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.
5	Рассчитать растворимость AgBr (моль/л) в 0.2 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с учетом образования $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.
6	Рассчитать растворимость HgS (моль/л) в 2 М растворе HCl с учетом образования $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.
7	Рассчитать растворимость AgI (моль/л) в 0.1 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с учетом образования $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{1-2n}$, $n = 1, 2, 3$. Необходимые для расчета константы взять в справочнике.

Провести расчет растворимости указанного м.р. соединения при помощи программы RRSU и сравнить результаты компьютерного расчета и расчета с использованием вторичных концентрационных величин. Учесть протолитические равновесия с участием лиганда(ов).

3. Расчет стандартной величины ЭДС гальванического элемента.

3-1. ЭДС цепи $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{кр})$, $\text{Hg} | \text{Zn}$ при 298 К и различных концентрациях ZnCl_2 принимает следующие значения:

m, моль/кг	0.001	0.002	0.005	0.01
E, В	1.2836	1.2588	1.2269	1.2034

Вычислить стандартную ЭДС цепи и средний коэффициент активности ZnCl_2 для моляльности 0,002.

3-2. На основании зависимости ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 (p=1 \text{ атм}) | \text{HCl} (m) | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Pt}$ при 298 К от моляльности:

m, моль/кг	0.0004	0.0036	0.0100	0.0400	0,0900
E, В	0.6226	0.5160	0.4656	0.3974	0,3577

определите стандартную ЭДС цепи и средний ионный коэффициент активности HCl для моляльности 0,0900.

3-3. ЭДС цепи $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4$, $\text{Hg} | \text{Zn}$ при 298 К и различных концентрациях ZnSO_4 принимает следующие значения:

m, моль/кг	0.001	0.002	0.005	0.01
E, В	1.5641	1.5500	1.5327	1.5203

Вычислите стандартную ЭДС цепи и средний коэффициент активности ZnSO_4 для моляльности 0,004.



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

3-4. ЭДС цепи $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag} | \text{Zn}$ при 298 К и различных концентрациях ZnCl_2 принимает следующие значения:

С, моль/л	0.00294	0.00781	0.0123	0.0214	0,221
Е, В	1.198	1.165	1.149	1.131	1,055

Вычислить стандартную ЭДС цепи и средний коэффициент активности ZnCl_2 для молярности 0,0123 М.

3-5. На основании зависимости ЭДС цепи $\text{Ag} | \text{Cd} | \text{CdI}_2 (\text{aq}) | \text{AgI}, \text{Ag}$ от концентрации при 298 К:

С, моль/л	0.0039	0.0098	0.0197	0.0389	0,0968
Е, В	0.464	0.442	0.432	0.425	0,410

Вычислить стандартную ЭДС цепи и средний коэффициент активности CdI_2 для молярности 0,0968 М.

Перечень основных вопросов, выносимых на экзамен:

- Предмет термодинамики. Основные понятия и определения термодинамики (термодинамическая система, параметры, равновесие, обратимость).
- Первое начало термодинамики. Энтальпия. Теплоёмкость.
- Второе начало термодинамики. Энтропия.
- Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса и её изменение в самопроизвольном процессе.
- Химический потенциал. Химический потенциал идеального газа и компонента идеального раствора.
- Третий закон термодинамики (тепловая теорема Нернста). Нулевой закон термодинамики.
- Уравнение изотермы химической реакции.
- Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
- Уравнение изобары химической реакции. Уравнение Кирхгофа.
- Термодинамические характеристики неидеальных систем. Активность, коэффициенты активности. Симметричное и несимметричное стандартное состояние раствора.
- Химические потенциалы и коэффициенты активности ионов в растворе.
- Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Правило постоянной ионной силы.
- Изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции, его зависимость от ионной силы раствора и природы фонового электролита. Изменение энтропии химической реакции.
- Основы теории растворов сильных электролитов и её применение для приведения термодинамических параметров химических реакций к стандартному состоянию.
- Термодинамика ионной сольватации. Понятие сольватации. Методы деления параметров сольватации электролита на ионные составляющие.
- Расчёт параметров гидратации в цезий-йодидной шкале.
- Факторы, определяющие термодинамические параметры ионных реакций в растворах.
- Взаимосвязь изменения энтальпии с характером и прочностью связей металл-лиганд в комплексных соединениях.
- Взаимосвязь изменения энтропии реакции с сольватационными процессами. Подход Васильева к оценке вклада сольватационного эффекта в изменение энтропии и теплоёмкости реакции в растворе.
- Анализ термодинамических параметров ионных реакций по модели Гэрни-Андерсга.
- Сольватационно-термодинамический подход к оценке роли растворителя.
- Хелатный и макроциклический эффекты. Энтальпийный и энтропийный вклады в хелатный эффект.



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

Пример зачетного задания тестового типа.

Вариант 1	
Вопрос	Варианты ответов
1) Что является предметом изучения химической термодинамики?	a) Взаимопревращение различных видов энергии при протекании химических и физико-химических процессов. b) Скорость теплопередачи в химических веществах. c) Взаимопревращение различных видов энергии при протекании механических процессов. d) Взаимопревращение различных видов энергии при протекании электрических процессов.
2) Какая из указанных термодинамических систем является закрытой?	a) Система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. b) Система не обменивается с окружающей средой энергией. c) Система не обменивается с окружающей средой веществом. d) Система обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.
3) При каких условиях изменение энтальпии в химической реакции равно тепловому эффекту этой реакции?	a) При постоянном объёме. b) При постоянной температуре. c) При постоянном давлении. d) При постоянных объёме и температуре.
4) Какое из утверждений является неверным?	a) Элемент теплоты δQ при равновесном процессе, делённый на абсолютную температуру T , то есть $\delta Q/T$, является полным дифференциалом. b) В круговом обратимом процессе интеграл от $\delta Q/T$ равен 0. c) В обратимом процессе $\delta Q/T$ больше, чем в необратимом. d) В обратимом процессе $\delta Q/T$ меньше, чем в необратимом.
5) Какое из утверждений является верным для химического процесса, протекающего при постоянном давлении и температуре?	a) Изменение энергии Гиббса $\Delta G > 0$ в самопроизвольном процессе и $\Delta G = 0$ при равновесии. b) Изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$ в самопроизвольном процессе и $\Delta G = 0$ при равновесии. c) Изменение энергии Гиббса $\Delta G = 0$ в самопроизвольном процессе и $\Delta G > 0$ при равновесии. d) Изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$ в самопроизвольном процессе и $\Delta G > 0$ при равновесии.
6) Укажите соответствие:	a) Уравнение изобары химической реакции Вант-Гоффа 1) $(d\Delta H/dT)_p = \Delta C_p$ b) Уравнение Гиббса-Гельмгольца 2) $(d\ln K/dT)_p = \Delta H/RT^2$ c) Уравнение Кирхгофа 3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
7) Что называют термодинамической активностью вещества в растворе?	a) Меру окислительно-восстановительных свойств вещества. b) Меру кислотно-основных свойств вещества. c) Эффективную концентрацию, при подстановке



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

	которой в термодинамические уравнения для идеальных систем они выполняются и для неидеальных. d) Величину, характеризующую относительную химическую активность вещества по отношению к растворителю.
8) Какое из указанных стандартных состояний раствора является симметричным?	a) Молярность, равная 1 для растворённого вещества, и чистый растворитель для растворителя. б) Моляльность, равная 1 для растворённого вещества, и чистый растворитель для растворителя. в) Молярная доля, равная 1 для растворённого вещества, и молярная доля, равная 1, для растворителя.
9) Какое выражение не соответствует термодинамической константе равновесия реакции $C = A + B$, протекающей в растворе?	a) $K = a_A \cdot a_B / a_C$ б) $K = [A] \cdot [B] / [C]$ в) $K = [A] \gamma_A \cdot [B] \gamma_B / [C] \gamma_C$
10) При каком условии коэффициенты активности веществ в растворе не меняются при протекании химической реакции	a) При постоянном давлении. б) При постоянной ионной силе раствора. в) При постоянной температуре. г) При постоянном объёме.
11) По какому из указанных уравнений можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса в реакции $A + B = C$?	a) $\Delta G = -RT \ln K$ б) $\Delta G = -RT \ln K + RT \ln C_C / C_A C_B$ в) $\Delta G = \Delta H + T(d\Delta G/dT)_p$
12) Укажите, от какого фактора не зависит тепловой эффект химической реакции, протекающей в растворе?	a) От природы химических реагентов, участников реакции. б) От величины ионной силы раствора. с) От природы растворителя. d) От давления над раствором. е) От природы фонового электролита.
13) Укажите, какая из теорий объясняет термодинамические свойства растворов сильных электролитов?	a) Теория Аррениуса б) Теория МакМиллана-Майера с) Теория Бренстеда-Лоури d) Теория Дебая-Хюккеля
14) Укажите процесс, называемый в соответствии с современными представлениями гидратацией иона Fe^{3+} .	a) $Fe(г, \text{станд.с.}) - 3e = Fe^{3+}(p-p, H_2O, \text{станд.с.})$ б) $Fe^{3+}(p-p, \text{станд.с.}) + H_2O = Fe(OH)^{2+}(p-p, H_2O, \text{станд.с.})$ с) $Fe^{3+}(г, \text{станд.с.}) = Fe^{3+}(p-p, H_2O, \text{станд.с.})$ d) $Fe(к) - 3e = Fe^{3+}(p-p, H_2O, \text{станд.с.})$
15) Укажите, какой из методов деления суммарных термодинамических параметров сольватации на ионные составляющие является в настоящее время наиболее универсальным?	a) Равенство энтальпий сольватации ионов калия и фтора б) Равенство энтальпий сольватации ионов цезия и иода с) Равенство параметров сольватации ионов тетрафенилбората и тетрафенилфосфония d) Равенство параметров сольватации ионов водорода нулю
16) Укажите, какая из термодинамических характеристик реакции в растворе не зависит от выбора	a) ΔH б) ΔG^0 с) ΔS



Основная профессиональная образовательная программа
04.04.01 Химия
(Инноватика в химии и химическом образовании)

концентрационной шкалы (молярной, моляльной или мольнодолевой)	
17) Укажите факторы, не влияющие на стандартные термодинамические параметры реакции комплексообразования в растворе.	a) Природа центрального иона b) Природа лиганда c) Природа растворителя d) Природа и концентрация солевого фона e) Температура
18) Какое из утверждений является верным для реакций комплексообразования, протекающих в растворе?	a) Реакции могут быть только экзотермичными ($\Delta H < 0$) b) Реакции могут быть экзотермичными и эндотермичными c) Реакции могут быть только эндотермичными ($\Delta H > 0$) d) В реакциях не происходит изменения энтальпии
19) Какой из факторов является определяющим при объяснении того факта, что ΔS реакции комплексообразования, протекающей в растворе, много больше ΔS той же реакции, но протекающей в газовой фазе?	a) Изменение структуры растворителя b) Изменение электронных уровней энергии реагентов из-за их сольватации c) Десольватация центрального иона и лиганда при образовании комплекса d) Изменения внутренней энтропии реагентов при их сольватации в растворе
20) Как будет изменяться ΔS реакции $Ni^{2+} + L^q = NiL^{2-q}$ в ряду $L = NH_3; en; gl^-; Imda^{2-}; Nta^{3-}; Edta^{4-}$? (en – этилендиамин; gl^- ; $Imda^{2-}$; Nta^{3-} ; $Edta^{4-}$ – анионы аминокислот, иминодиуксусной, нитрилтриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот соответственно)?	a) ΔS будет уменьшаться b) ΔS меняться не будет c) ΔS будет увеличиваться d) Изменение ΔS в этом ряду будет вначале расти ($L = NH_3; en$), а затем уменьшаться

Критерии и шкала оценки

Оценка	Критерии оценки
«зачтено»	Даны правильные ответы на не менее чем 55% вопросов теста; выполнены все индивидуальные практические задания
«не зачтено»	Даны правильные ответы менее чем на 55% вопросов; не выполнены индивидуальные практические задания.