

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»



УТВЕРЖДАЮ

Декан факультета В.А.Небольсин
«21» декабря 2021 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

дисциплины

«Коллоидная химия»

Направление подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника

Профиль Компоненты микро- и наносистемной техники

Квалификация выпускника бакалавр

Нормативный период обучения 4 года

Форма обучения очная

Год начала подготовки 2022

Автор программы

В.А. Небольсин /В.А. Небольсин/

Заведующий кафедрой
химии и химической
технологии материалов

О.Б. Рудаков /О.Б. Рудаков/

Руководитель ОПОП

О.В. Стогней /О.В. Стогней/

Воронеж 2021

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

1.1 Цели дисциплины - – обеспечение фундаментальной физико-химической подготовки, позволяющей будущим выпускникам-бакалаврам понимать физико-химическую суть процессов и использовать основные законы коллоидной химии в практической деятельности как науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах; обеспечение понимания того, что коллоидная химия выполняет роль теоретических основ гетерогенных процессов в дисперсных системах, в которых главное значение имеют поверхностные и межфазные процессы

1.2. Задачи освоения дисциплины: изучение законов окружающего мира в их взаимосвязи; освоение основных понятий и теорий физической и коллоидной химии; овладение методами решения задач коллоидной химии; формирование способности измерять различными независимыми методами поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей и их растворов, оценивать поверхностную активность различных ПАВ в зависимости от их химического строения; формирование навыков самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СИСТЕМЕ ОПОП

Дисциплина «Коллоидная химия» относится к дисциплинам по выбору базовой части блока Б1.

3. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Процесс изучения дисциплины «Физическая химия» направлен на формирование следующих компетенций:

ПК-4 - Способен участвовать в реализации технологических процессов в рамках планарной технологии, обеспечивающих создание монолитных интегральных схем

Компетенция	Результаты обучения, характеризующие сформированность компетенции
ПК-4	Знать- основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния; - законы и уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах ⁴ - уравнения формальной кинетики и кинетики сложных реакций; основные теории катализа; - основополагающие представления и закономерности коллоидной химии как науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах; - основные понятия и соотношения термодинамики по-

1	Химическая термодинамика	Первый закон термодинамики. Энтальпия. Термохимия: закон Гесса. Уравнения Кирхгоффа. Расчёт тепловых эффектов химических реакций. Второй закон термодинамики. Энтропия – критерий направленности процесса в изолированной системе. Термодинамические потенциалы. Критерии возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах	4	2		12	18
2	Химическое равновесие	Закон действующих масс в гомогенных и гетерогенных системах. Различные способы выражения константы равновесия. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное изменение энергии Гиббса. Влияние температуры на химическое равновесие. Третий закон термодинамики. Расчёт химических равновесий по таблицам стандартных значений термодинамических функций.	4	2		12	18
3	Растворы	Общая характеристика растворов. Давление насыщенного пара бинарных растворов. Идеальные и предельно-разбавленные растворы. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов. Закон распределения. Экстрагирование. Термодинамическая активность	2	2	-	10	14
4	Гетерогенные (фазовые) равновесия	Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Двухкомпонентные системы эвтектического типа. Термический анализ. Двухкомпонентные системы с химическим взаимодействием, с полиморфизмом. Твёрдые растворы. Двухкомпонентные системы с полной и ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии. Ограниченно растворимые жидкости.	4			10	14
5	Электрохимия	Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность и числа переноса ионов. Применение метода электропроводности. Термодинамика гальванического элемента. Типы электродов и гальванических элементов. ЭДС и её измерение. Применение метода ЭДС.	2	2		10	14
6	Кинетика химических реакций.	Молекулярность и порядок реакций. Кинетические уравнения реакций различных порядков. Период полураспада. Влияние температуры на скорость химических реакций: теория активных столкновений. Энергия активации. Теория активного комплекса (переходного состояния). Кинетика гетерогенных процессов.	2	2		10	142
7	Общие сведения о дисперсных системах	Классификация дисперсных систем. Специфика свойств дисперсных систем. Роль поверхностных явлений.	2			10	12
8	Адсорбция на границе газ-жидкость, жидкость-жидкость. Адсорбция газов и жидкостей на твёрдых поверхностях	Адсорбция на границе газ-жидкость, жидкость-жидкость. Адсорбция газов и жидкостей на твёрдых поверхностях. Адсорбция из растворов. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества (ПИАВ). Адсорбция газов на твердых	4	2	6	10	22

		поверхностях. Типы адсорбции. Природа адсорбционных сил. Изотермы адсорбции: Генри, Ленгмюра. Теория Поляни. Уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ					
9	Получение дисперсных систем	Диспергационные и конденсационные методы. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидов. Броуновское движение. Оптические свойства. Светорассеяние.	2		4	10	16
10	Строение гидрофобных коллоидных растворов	Мицелла. Электрокинетические явления. Двойной электрический слой по Гельмгольцу и по Гуи.	2	2		10	14
11	Электрические свойства коллоидных растворов	Электрофорез. Электроосмос. Расчет ζ -потенциала по данным электрофореза и электроосмоса.	2	2		10	14
12	Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов	Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов. Кинетическая и агрегативная устойчивость. Факторы, вызывающие коагуляцию. Правила коагуляции. Порог коагуляции γ . Правило Шульце-Гарди.	2	2	4	10	18
13	Микрогетерогенные системы	Суспензии. Эмульсии. Коалесценция. Эмульгаторы. Обращение фаз в эмульсиях. Биологическое значение эмульсий. Примеры разрушения эмульсий (нефтедобывающая промышленность). Пены. Структура пен. Характеристики (показатели) пен. Практическое значение пен.	2		4	10	16
14	Коллоидно-химический аспект охраны окружающей среды	Коллоидно-химический аспект охраны окружающей среды. Очистка природной воды. Очистка загрязненной атмосферы.	2			10	12
Итого			36	18	18	144	216

5.2 Перечень практических занятий

1. Решение задач по темам: «Первый закон термодинамики. Термохимия. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы.».
2. Решение задач по теме: «Химическое равновесие».
3. Решение задач по теме: «Растворы».
4. Решение задач по теме: «Электрохимия»
5. Решение задач по теме: «Кинетика химических реакций»
6. Решение задач по теме: «Адсорбционные явления»
7. Семинар по теме: «Строение гидрофобных коллоидных растворов. Мицелла. Электрокинетические явления».
8. Решение задач по теме: «. Расчет ζ - потенциала по данным электрофореза и электроосмоса».
9. Семинар по теме: «Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов. Кинетическая и агрегативная устойчивость»

5.3 Перечень лабораторных работ

1. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем.

2. Получение золь берлинской лазури, гидроксида железа (III) и определение порога их коагуляции.
3. Получение и разрушение эмульсии. Обращение фаз эмульсии.
4. Получение пен методом диспергирования. Определение их основных характеристик - кратности и устойчивости. Метод разрушения пен.

6. ПРИМЕРНАЯ ТЕМАТИКА КУРСОВЫХ ПРОЕКТОВ (РАБОТ) И КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Курсовые работы не предусмотрены учебным планом.

7. ОЦЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕКУЩЕЙ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

7.1. Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания

7.1.1 Этап текущего контроля

Результаты текущего контроля знаний и межсессионной аттестации оцениваются по следующей системе:

«аттестован»;

«не аттестован».

Компетенция	Результаты обучения,, характеризующие сформированность компетенции	Критерии оценивания	Аттестован	Не аттестован
ПК-4	Знать - основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния; - законы и уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах ⁴ - уравнения формальной кинетики и кинетики сложных реакций; основные теории катализа; - основополагающие представления и закономерности коллоидной химии как науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах; - основные понятия и	Активная работа на практических занятиях, Выполнение лабораторных работ	Выполнение работ в срок, предусмотренный графиком	Невыполнение работ в срок, предусмотренный графиком

	<p>соотношения термодинамики поверхностных явлений; поверхностное натяжение, адсорбцию, адгезию, когезию, смачивание, растекание, капиллярную конденсацию;</p> <p>- структурно-механические свойства и реологические методы исследования дисперсных систем; особенности оптических свойств дисперсных СИСТЕМ, рассеяние, поглощение света, окраска золей;</p> <p>- устойчивость и коагуляцию дисперсных систем;</p>			
	<p>уметь прогнозировать влияние различных факторов на равновесие в химических реакциях; определять возможность или невозможность осуществления химических реакций при заданных условиях; выполнять необходимые расчеты в физической и коллоидной химии;</p>	<p>анализировать и применять химические законы для решения физико-химических задач</p>	<p>Выполнение заданий</p>	<p>Отсутствие ответа</p>
	<p>владеть - методами проведения дисперсионного анализа, синтеза дисперсных систем и оценки их агрегативной устойчивости; экспериментальными методами исследований с применением специальных средств измерений и лабораторного оборудования.</p>	<p>Своевременное выполнение контрольных работ и тестов; отчёт по выполненным лабораторным работам</p>	<p>Выполнение работ в срок, предусмотренный графиком</p>	<p>Невыполнение работ в срок, предусмотренный графиком</p>

7.1.2. Этап промежуточного контроля знаний

Результаты промежуточного контроля знаний оцениваются во 2-ом семестре для очной формы обучения по четырехбалльной системе (зачёт с оценкой):

«отлично»;

«хорошо»;

«удовлетворительно»;

«неудовлетворительно».

Компетенция	Результаты обучения, характеристики	Критерии оценивания	Отлично	Хорошо	Удовл	Неудовл
-------------	-------------------------------------	---------------------	---------	--------	-------	---------

	зующие сформированность компетенции					
ПК-4	<p>Знать- основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния;</p> <ul style="list-style-type: none"> - законы и уравнения химической термодинамики; методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах⁴ - уравнения формальной кинетики и кинетики сложных реакций; основные теории катализа; - основополагающие представления и закономерности коллоидной химии как науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах; - основные понятия и соотношения термодинамики поверхностных явлений; поверхностное натяжение, адсорбцию, адгезию, когезию, смачивание, растекание, капиллярную конденсацию; -структурно-механические свойства и реологические методы исследования дисперсных систем; особенности оптических свойств дисперсных систем, рассеяние, поглощение света, окраска золей; - устойчивость и коагуляцию дисперсных систем; 	тест	Выполнение вопросов теста на 90-100 %	Выполнение вопросов теста на 80-90 %	Выполнение вопросов теста на 70-80 %	В вопросах теста менее 70 % правильных ответов
	<p>уметь прогнозировать влияние различных факторов на равновесие в химических реакциях; определять возможность или невозможность осуществления химических</p>	Тест	Выполнение теста на 90-100%	Выполнение теста на 80-90%	Выполнение теста на 70-80%	В тесте менее 70% правильных ответов

реакций при заданных условиях; выполнять необходимые расчеты в физической и коллоидной химии;						
владеть - методами проведения дисперсионного анализа, синтеза дисперсных систем и оценки их агрегативной устойчивости; экспериментальными методами исследований с применением специальных средств измерений и лабораторного оборудования.	Тест	Выполнение теста на 90-100%	Выполнение теста на 80-90%	Выполнение теста на 70-80%	В тесте менее 70% правильных ответов	

7.2 Примерный перечень оценочных средств (типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности)

7.2.1 Примерный перечень заданий для подготовки к тестированию

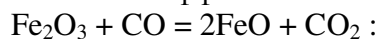
1. Математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы имеет вид:

- 1) $\delta Q = dU + \delta A$; $Q = \Delta U + A$. .
- 2) $\delta Q = dU + \delta A$; $\Delta Q = \Delta U + A$..
- 3) $\delta Q = \Delta U + \delta A$; $\Delta Q = \Delta U + A$.
- 4) $dQ = \delta U + \delta A$; $Q = U + A$.(1)

2. Математическое выражение зависимости внутренней энергии индивидуального вещества от температуры имеет вид:

- 1) $\frac{dU}{dT} = C_p$, растёт; 2) $\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v$, может расти и падать, это зависит от знака ΔC_v ;
- 3) $\frac{dU}{dT} = C_v$, может расти и падать, это зависит от знака C_v ; 4) $\frac{dU}{dT} = C_v$, растёт. (4)

3. Величина теплового эффекта ΔH или ΔU больше для следующей химической реакции



- 1) $\Delta H = \Delta U$; 2) $\Delta H > \Delta U$; 3) $\Delta H < \Delta U$;
- 4) ответ дать нельзя, так как неизвестна теплоемкость веществ. (1)

4. Уравнение (в дифференциальной форме) зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры имеет вид:

$$1) \frac{d\Delta H}{dT} = -\Delta C_p, 2) \frac{dH}{dT} = C_p, 3) \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p, 4) \frac{\Delta H}{T} = \Delta C_p. \quad (3)$$

5. Математическое выражение второго закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимом и необратимом процессах имеет вид:

$$1) dS = \frac{\delta Q}{T} \quad 2) dS > \frac{dH}{T} \quad 3) dS < \frac{\delta Q}{T} \quad 4) dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (4)$$

6.. Величина ΔG процесса при переходе от начального состояния к конечному, если его сначала провести обратимо, а затем необратимо, изменяется так:

- 1) сначала растёт, а затем падает;
 - 2) увеличивается
 - 3) не изменяется;
 - 4) уменьшается.
- (3)

7. Температура плавления вещества при повышении давления уменьшается, если:

- 1) плотность жидкости больше плотности твёрдого вещества;
 - 2) плотность жидкости меньше плотности твёрдого вещества;
 - 3) теплота плавления меньше теплоты возгонки;
 - 4) теплота плавления больше теплоты возгонки.
- (1)

8. На константы равновесия K_p и K_c , если реагирующую систему считать идеальной, влияют факторы:

- 1) на K_p влияют природа реагирующих веществ, их парциальные давления и температура; на K_c влияют природа реагирующих веществ, их концентрация и температура
 - 2) K_p зависит от общего давления, под которым находится реагирующая смесь, и от температуры; K_c зависит от объёма реагирующей смеси и от температуры; обе константы зависят от природы реакции;
 - 3) обе константы зависят только от природы реагирующей системы и от температуры;
 - 4) для идеальной системы обе константы K_p и K_c зависят только от природы реагирующей системы и не зависят от температуры.
- (3)

9. Константа равновесия K_p реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ имеет вид:

$$\begin{aligned} 1) \quad K_p &= \frac{P_{SO_3}}{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}}; & 2) \quad K_p &= \frac{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}^2}{P_{SO_3}^2}; \\ 3) \quad K_p &= \frac{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}}{P_{SO_3}}; & 4) \quad K_p &= \frac{P_{SO_3}^2}{P_{O_2} \cdot P_{SO_2}^2} \end{aligned}$$

(4)

10. Температурой кипения разбавленного раствора нелетучего растворённого вещества называется:

- 1) температура, при которой начинается испарение жидкости,
 - 2) температура, при которой плотности жидкости и пара становятся равными;
 - 3) температура, при которой давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным внешнему;
 - 4) температура, при которой появляются первые пузырьки пара.
- (3)

11. Соблюдается ли закон Генри, если при 295 К и давлении $5,1 \cdot 10^4$ Па растворимость H_2S в анилине равна 10,6 г/л, а при $1,6 \cdot 10^5$ Па и той же температуре 31,6 г:

- 1) закон Генри вообще нельзя применять к этой системе;
 - 2) для ответа на этот вопрос данных недостаточно;
 - 3) не соблюдается;
 - 4) соблюдается
- (4)

12. Величина криоскопической константы определяется:

- 1) концентрацией раствора;
 - 2) свойствами растворителя;
 - 3) температурой кристаллизации раствора;
 - 4) свойствами растворённого вещества.
- (2)

13. Правило фаз Гиббса для системы (давление – температура) имеет вид:

$$\begin{aligned} 1) \quad C &= K - \Phi + 1; & 2) \quad C &= K - \Phi + 2; \\ 3) \quad C &= K + \Phi - 1; & 4) \quad C &= K - \Phi + 3 \end{aligned}$$

(2).

14. Число степеней свободы для системы, состоящей из стакана с водой и кусочком льда при комнатной температуре, равно:

- 1) 1; 2) 0; 3) 2; 4) 3. (1)

Линией ликвидуса называется:

- 1) зависимость температуры конца кристаллизации от состава системы;
 2) зависимость массы равновесных фаз от температуры;
 3) зависимость массы равновесных фаз от состава системы;
 4) зависимость температуры начала кристаллизации от состава системы. (4)

16. Зависимость удельной электропроводности сильного электролита от концентрации имеет вид

- 1) проходит через максимум
 2) проходит через минимум;
 3) не зависит;
 4) растет и достигает предельного значения. (1)

17. Два закона, выведенные Кольраушем для электропроводности растворов электролитов, имеют вид:

$$\begin{aligned}
 & 1) \lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-; \quad \lambda = \lambda_0 - \alpha \sqrt{c}; \quad 2) K = \frac{\alpha}{1-\alpha}; \quad \lambda = \alpha \cdot \lambda_0; \\
 & 3) \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}; \quad i_+ = -F \cdot V; \quad 4) \eta \lambda_0 = \text{const}; \quad \lambda = \chi \cdot 1000 \cdot V. \quad (1)
 \end{aligned}$$

18. Известны кристаллографические радиусы (в \AA) следующих катионов

K^+	Rb^+	Na^+	Cs^+
2,27	2,47	1,89	2,65.

Расположение этих катионов в порядке возрастания их подвижности в водном растворе имеет вид:

- 1) Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , так как, чем меньше радиус, тем быстрее движется ион в данной вязкой среде согласно формуле Стокса;
 2) Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , так как подвижность определяется радиусом гидратированного иона, а степень гидратации увеличивается с уменьшением собственного радиуса иона;
 3) Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , так как подвижность определяется массой иона, а атомная масса увеличивается от натрия к цезию;
 4) подвижность всех ионов будет одинакова, так как она определяется только зарядом иона. (2)

19. На отрицательном электроде гальванического элемента протекает реакция:

- 1) может быть и реакция окисления, и реакция восстановления.;
 2) окисления
 3) окислительно- восстановительная
 4) восстановление (2)

20. Уравнение Нернста для окислительно - восстановительного электрода ($\alpha_{\text{ок}}$ - ионная активность окисленной формы, $\alpha_{\text{в}}$ - ионная активность восстановленной формы) имеет вид:

$$\begin{aligned}
 1) \varphi &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{OK}^m}{\alpha_B^q}; & 2) \varphi &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_B^q}{\alpha_{OK}^m}; \\
 3) \varphi &= \varphi^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{OK}^m}{\alpha_B^q}; & 4) \varphi &= \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{OK}^m}{\alpha_B^q}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

21. Гальванический элемент, в котором идёт следующая реакция



$$\begin{aligned}
 1) Fe^- | FeCl_3 || SnCl_2 | Sn^+; & \quad 2) Fe^- | FeCl_3 || Sn^{2+}, Sn^{4+} | Pt^+; \\
 3) Pt^- | Sn^{2+}, Sn^{4+} || Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt^+; & \quad 4) Sn^- | SnCl_2 || Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt^+.
 \end{aligned} \tag{3}$$

22. Некоторая гетерогенная реакция протекает по нулевому порядку. Зависимость скорости этой реакции от концентрации реагирующих веществ имеет вид:

- 1) не зависит;
 - 2) растёт с ростом концентрации;
 - 3) падает с ростом концентрации;
 - 4) это зависит от того, положительная или отрицательная величина константы скорости реакции.
- (1)

23. Период полупревращения для реакции 2-го порядка зависит от исходных концентраций так:

- 1)) может и расти, и падать. Это зависит от природы реакции.
 - 2) период полупревращения прямо пропорционален исходной концентрации;
 - 3) период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации;
 - 4) не зависит
- (4)

24. Зависимость константы скорости реакции от температуры в дифференциальной форме имеем вид:

$$\begin{aligned}
 1) \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{\Delta H}{RT^2}; & 3) \ln k &= -\frac{E}{RT} + B; \\
 2) \frac{d \ln k}{dT} &= \frac{E}{RT^2}; & 4) \ln k &= -\frac{E}{RT}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

25. Причина увеличения скорости реакции при гетерогенном катализе:

- 1) Катализатор направляет реакцию по другому пути, требующему меньшей затраты энергии, через образование поверхностных соединений с катализатором. Энергия активации при этом снижается,
 - 2) катализатор увеличивает скорость реакции за счёт увеличения концентрации реагирующих веществ при адсорбции их на поверхности катализатора. В результате образуется поверхностное соединение, более реакционноспособное, чем исходные вещества.
 - 3) катализатор адсорбирует реагирующие вещества вплоть до образования поверхностных соединений. При этом из-за адсорбции на поверхности число активных соударений возрастает, благодаря чему увеличивается скорость реакции.
 - 4) Из-за адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора изменяется распределение молекул по скоростям и поэтому увеличивается число активных молекул
- .(1)

7.2.2 Примерный перечень заданий для решения стандартных задач

1.Энтальпия какого из следующих газообразных веществ – метана или ацетилена – возрастёт больше, если одинаковое число молей того и другого вещества нагреть от 296 до 300 К при постоянном давлении (ацетилена, почему?)

2. Для реакции $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г}) + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением (Дж)

$$\Delta H = -6 \text{ до давления } P_{84,71 \cdot 10^3} + 36,77 T - 38,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,2 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,88 \cdot 10^5 / T$$

Рассчитайте изменение теплоёмкости ΔC_p для этой реакции. (3,22 Дж/К)

3. Рассчитайте при помощи данных справочника ΔS^0 реакции $2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ при 298 К и сделайте вывод о направлении самопроизвольного протекания реакции в этих условиях. (-189 Дж/К. Вывод о направлении реакции сделать нельзя, так как энтропия критерий направленности процесса только в изолированной системе)

4. При обратимом изотермическом сжатии некоторого количества идеального газа от давления P_1 до давления P_2 энергия Гиббса G изменилась на 200 Дж. Каково по сравнению с этой величиной будет изменение энергии от Гиббса при необратимом переходе от P_1 к P_2 ? ($\Delta G_{\text{обр.}} = \Delta G_{\text{необр.}} = 200 \text{ Дж}$).

5. Изменение энтропии больше при изобарическом нагревании 6 молей одноатомного идеального газа при повышении температуры от T_1 до T_2 или при изохорическом нагревании 10 молей одноатомного идеального газа при повышении температуры от T_1 до T_2 ($\Delta S_{\text{изобар.}} = \Delta S_{\text{изохор.}}$)

6. Установить атематическое соотношение между константами равновесия реакции $\frac{3}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 \Leftrightarrow \text{NH}_3$ при 450°C Kp' и $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \Leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при 450°C Kp'' . [$Kp'' = (Kp')^2$]

7. Выразите в общем виде величину K_c реакции $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$, если диссоциации подвергаются n молей SO_3 . Общий объём равновесной смеси V , степень диссоциации SO_3 равна α . ($K = \frac{n\alpha^3}{2V(1-\alpha)^2}$)

8. Чему равна константа равновесия реакции образования HCl при 25°C $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \Leftrightarrow 2\text{HCl}$ при $\Delta G_{298\text{K}}^0 = -8736,8 \text{ Дж}$? ($K_p = 34$)

9. Кажущиеся степени диссоциации водных 0,01 М хлорида калия, нитрата меди, сульфата алюминия и трихлорида лантана одинаковы. Расположите растворы этих веществ в порядке увеличения температуры кипения при атмосферном давлении.

$$(T_{\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3} > T_{\text{LaCl}_3} > T_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} > T_{\text{KCl}})$$

10. Выведите математическое выражение для общего давления насыщенного над пара над двухкомпонентным идеальным (совершенным) раствором, если N_1 и N_2 -молярные доли компонентов, P_1^0 и P_2^0 давления насыщенного пара над чистыми компонентами.

$$(P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2)$$

11. Какие фазы находятся в равновесии в точке, отвечающей максимуму устойчивого химического соединения конгруэнтного плавления? Рассчитать число термодинамических степеней в этой точке (Расплав химического соединения и твёрдое химическое соединение. 0)

12. Какой объём 0,15 н. раствора нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была эквивалентной электропроводностью этого раствора? (6,67)

13. Как изменяется удельная электропроводность водного раствора слабого электролита с ростом концентрации раствора? (Проходит через максимум)

14. Э.Д.С гальванического элемента как функция температуры выражается уравнением $E = a + bT$. Выведите уравнения для расчёта ΔS , ΔG , ΔH при температуре T .

$$(\Delta S = nFb; \Delta G = -nF(a + bT); \Delta H = -nF(a + bT) + nFbT)$$

15. Сопоставьте константы скоростей двух реакций 1-го порядка k_1 0,607 и k_2 , если период полупревращения первой реакции в пять раз больше, чем второй. ($5 k_1 = k_2$)

7.2.3 Примерный перечень заданий для решения прикладных задач

1. Теплота сгорания графита при 17^0C $-394,05$ кДж/моль, а алмаза при той же температуре $-394,92$ кДж/моль. Значения удельных теплоёмкостей этих веществ соответственно равны $0,7108$ Дж/(г·К) и $0,5058$ Дж/(г·К). Найти теплоту перехода графита в алмаз.

$$(-828,18 \text{ кДж/моль})$$

2. Под давлением $19,6 \cdot 10^4$ Па нагревают 2 л аргона до тех пор, пока объём не увеличится до 12л. Каково изменение энтропии, если начальная температура 373 К.

$$(6,59 \text{ Дж/(моль·К)})$$

3. Вычислить A , Q , ΔH , ΔU , ΔG , ΔF , ΔS для изотермического сжатия 1 моль идеального газа от $5,065 \cdot 10^5$ до $10,13 \cdot 10^5$ Па при 500^0C ($-4452,2$ Дж/моль, 0 , 0 , $4452,5$ Дж/моль, $4452,2$ Дж/моль $-5,76$ Дж/(моль·К).

4. Под каким давлением вода будет кипеть при 95^0C . если удельная теплота испарения воды равна $2253,02$ Дж/г? ($0,7537 \cdot 10^5$ Па)

5. Степень диссоциации PCl_5 при 473 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па равна $0,485$, а при 523 К и том же давлении - $0,800$. Рассчитайте средний тепловой эффект реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ при $P = \text{const}$ в интервале температур $473 - 523$ К

$$(-72,135 \text{ кДж})$$

6. Температура замерзания разбавленного водного раствора тростникового сахара $272,171$ К. Давление пара чистой воды при этой температуре $568,6$ Па, криоскопическая константа воды $1,86^0$. Вычислите давление пара раствора.

$$(564 \text{ Па})$$

7. Сопротивление ячейки, наполненной раствором KCl с удельной электропроводностью $5,79 \cdot 10^{-3}$ равно $103,6$ ом. Сопротивление той же ячейки, наполненной $0,01$ н раствором уксусной кислоты, равно 5771 ом. Определить эквивалентную электропроводность $0,01$ н раствора уксусной кислоты.

$$(10,4 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2)$$

8. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Определить концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации будет равна $0,01$ и эквивалентную электропроводность, если подвижности ионов равны $l_{\text{NH}_4^+} = 73,7$

$$\text{и } l_{\text{OH}^-} = 200 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2.$$

$$(0,177 \text{ н; } 2,739)$$

9. По данным о стандартных электродных потенциалах установить, осуществима ли практически в стандартных условиях при 298 К в водном растворе реакция $\text{Ag}(\text{т}) + \text{Fe}^{3+} = \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$. Рассчитайте константу равновесия реакции.

10. Бимолекулярная реакция, для которой концентрации реагирующих веществ одинаковы, протекает за 20 мин. на 25% . Сколько потребуется времени, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре? (30мин.)

7.2.4 Примерный перечень вопросов для подготовки к зачёту с оценкой.

Химическая термодинамика: понятия и термины. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплоемкость: ее зависимость от температуры. Применение первого закона термодинамики к идеальным газам. Термохимия. Стандартные теплоты химических реакций (образования и сгорания). Закон Гесса и его следствия. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от температуры (уравнения Кирхгоффа)..

Равновесные и обратимые процессы. Максимальная работа Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второй закон термодинамики. Энтропия. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах. Принцип возрастания энтропии. Объединенные уравнения 1 и 2 законов термодинамики. Зависимость энтропии от температуры, объема и давления. Энтропия идеального газа. Методы расчета энтропии некоторых процессов. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии. Термодинамические потенциалы (F , G , U , H). Критерии возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах. Характеристические функции. Уравнения Гиббса – Гельмгольца.

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Диаграмма состояния воды.

Химический потенциал. Выражение условий возможности самопроизвольного процесса и равновесия системы через химические потенциалы. Химический потенциал компонентов в смеси идеальных газов.

Химическое равновесие. Закон действующих масс (ЗДМ). Различные способы выражения константы равновесия. ЗДМ в гетерогенных системах. Уравнение изотермы химической реакции. Стандартное изменение энергии Гиббса (стандартное сродство).. Расчет равновесного состава газовой фазы. Влияние давления на химическое равновесие. Влияние температуры на химическое равновесие (уравнения изобары и изохоры реакции). Зависимость константы равновесия и стандартного изменения энергии Гиббса от температуры. Тепловая теорема Нернста и ее следствия. Третий закон термодинамики. Расчет химических равновесий по таблицам стандартных значений термодинамических функций.

Растворы. Физическое и химическое взаимодействие в растворах. Давление насыщенного пара бинарных растворов. Законы Рауля и Генри. Идеальные (совершенные) предельно разбавленные и реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов. Эбуллиоскопия и криоскопия. Термодинамика растворения. Раствори-

мость газов. И твердых веществ. Закон распределения. Экстрагирование. Термодинамическая активность. Законы Рауля, Генри распределения, ЗДМ в реальных растворах.

Основные термодинамические понятия: фаза, составляющие системы, компонент, степень термодинамической свободы, диаграмма состояния. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы: диаграмма состояния воды. Двухкомпонентные системы: диаграмма состояния с одной эвтектикой: правило рычага. Термический анализ. Диаграммы состояния систем с конгруэнтно- и инконгруэнтноплавящимися химическими соединениями. Полиморфные превращения в двухкомпонентных системах. Твердые растворы замещения и внедрения. Диаграммы состояния бинарных систем с неограниченной и ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Дальтонида и бертоллиды. Двухкомпонентные системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии.

Электропроводность электролитов. Движение ионов в электрическом поле. Абсолютная скорость движения ионов. Удельная электропроводность, ее зависимость от концентрации, температуры. Подвижность ионов и удельная электропроводность. Аномальная подвижность ионов H_3O^+ и OH^- . Эквивалентная электропроводность.

Закон независимости движения ионов Кольрауша. Эмпирическая формула Кольрауша для сильных электролитов. Числа переноса. Измерение электропроводности. Применение метода электропроводности.

Возникновение скачка потенциала на границе металл – раствор. Равновесный электродный потенциал (формула Нернста). Гальванические элементы. ЭДС. Измерение ЭДС. Термодинамика гальванического элемента. Стандартные электродные потенциалы. Типы электродов. Классификация гальванических элементов. Диффузионный потенциал. Применение метода ЭДС.

Кинетика химических реакций. Молекулярность и порядок реакций. Кинетические уравнения необратимых реакций различных порядков. Период полураспада. Влияние температуры на скорость химических реакций: теория активных столкновения. Энергия активации. Теория активного комплекса (переходного состояния). Кинетика гетерогенных процессов.

Общие сведения о дисперсных системах. Степень дисперсности, дисперсионная среда, дисперсная фаза. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности.

Специфика свойств дисперсных систем. Роль поверхностных явлений. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Коагуляция. Коалесценция. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию. Примеры.

растворенного вещества. Адсорбционная формула Гиббса. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества (ПИВ). Строение адсорбционного слоя на границе раствор-воздух. Правило Дюкло-Траубе.

Адсорбция газов на твердых поверхностях. Типы адсорбции. Природа адсорбционных сил. Изотермы адсорбции: Генри, Ленгмюра. Теория Поляни. Уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ. Зависимость адсорбции от температуры.

Получение дисперсных систем. Диспергационные и конденсационные методы.

Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидов. Броуновское движение.

Оптические свойства. Светорассеяние. Эффект Тиндаля. Ультрамикроскоп.

Строение гидрофобных коллоидных растворов. Мицелла.

Электрокинетические явления. Двойной электрический слой по Гельмгольцу и по Гуи.

Электрокинетический потенциал (ζ - потенциал).

Электрические свойства коллоидных растворов. Электрофорез. Электроосмос. Расчет ζ - потенциала по данным электрофореза и электроосмоса. Эффект Дорна. Явление Квинке (потенциал протекания или течения).

Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов. Кинетическая и агрегативная устойчивость. Факторы, вызывающие коагуляцию. Правила коагуляции. Порог коагуляции γ .

Правило Шульце-Гарди. Связь между коагулирующей активностью и гидратацией ионов.

Совместное действие электролитов при коагуляции: аддитивное действие, антагонизм электролитов, синергизм электролитов, взаимная коагуляция зольей (пример из природных процессов). Суть физической теории коагуляции. Энергия взаимодействия частиц в зависимости от расстояния между ними (потенциальные кривые). Уравнение Дерягина-Ландау.

Тиксотропия. Примеры положительной и отрицательной роли тиксотропии.

Старение зольей и пептизация. Примеры.

Защитное действие молекулярных адсорбционных слоев. Золотое число. Явление защиты в физиологических процессах.

Микрогетерогенные системы. Суспензии. Условия стабилизации суспензий. Стабилизация с помощью молекул ПАВ. Стабилизация суспензий с помощью ВМС.

Эмульсии. Эмульсии первого и второго рода. Способы получения эмульсий. Коалесценция. Эмульгаторы. Обращение фаз в эмульсиях. Биологическое значение эмульсий. Примеры разрушения эмульсий (нефтедобывающая промышленность)

Пены. Структура пен. Характеристики (показатели) пен: пенистость, дисперсность, устойчивость. Мера устойчивости пены. Факторы, влияющие на устойчивость пен. Практиче-

ское значение пен в пожаротушении, флотации, пищевой промышленности. Отрицательная роль пен.

Аэрозоли. Примеры. Методы получения. Оптические свойства. Термофорез, фотофорез, термопреципитация. Факторы, определяющие устойчивость. Управление устойчивостью аэрозолей на практике: дымовые завесы, осаждение пылей, конденсация водяного пара.

Метод Коттреля.

Коллоидно-химический аспект охраны окружающей среды. Очистка природной воды.

Очистка загрязненной атмосферы

7.2.5 Примерный перечень вопросов для подготовки к экзамену

Не предусмотрен учебным планом.

7.2.6. Методика выставления оценки при проведении промежуточной аттестации

Студент допускается к сдаче зачёта при условии выполнения всех лабораторных работ и их защиты. Зачёт может быть получен в течение семестра, если сдаются на оценку все темы курса физической химии или методом тестирования (см п.7,3)

Зачёт с оценкой проводится по билетам, каждый из которых содержит 2 вопроса и задачу. Каждый правильный ответ на вопрос оценивается 1 баллом (90-100 %) задача оценивается в 3 балла (задача решена в полном объеме и получен верный ответ).

Оценка «Неудовлетворительно» ставится в случае, если студент набрал менее 3 баллов (В вопросах билета менее 70 % правильных ответов. и задача не решена).

Оценка «Удовлетворительно» ставится в случае, если студент набрал более трех баллов, но менее 4.

Оценка «Хорошо» ставится в случае, если студент набрал от 4 до 5 баллов.

Оценка «Отлично» ставится, если студент набрал 5 баллов.

7.27 Паспорт оценочных материалов

№ п/п	Контролируемые разделы (темы) дисциплины	Код контролируемой компетенции (или ее части)	Наименование оценочного средства
1	Химическая термодинамика.	ПК-4	Тесты, устный опрос, 2 ФХ диктанта
2	Химическое равновесие	ПК-4	Тест, контрольная работа,
3	Растворы	ПК-4	Устный опрос, контрольная работа,
4	Гетерогенные равновесия.	ПК-4	Семинар, тест, контрольная работа,
5	Электрохимия.	ПК-4	Тесты, контрольная работа,
6	Кинетика химических реакций.	ПК-4	Тест, устный опрос,
7	Общие сведения о дисперсных системах	ПК-4	Отчет по лабор. работе
8	Адсорбция на границе газ- жидкость, жидкость-жидкость. Адсорбция газов и жидкостей на твердых поверхностях	ПК-4	Отчет по лабор. работе
9	Получение дисперсных систем	ПК-4	Отчет по лабор. работе
10	Строение гидрофобных коллоидных растворов	ПК-4	Отчет по лабор. работе
11	Электрические свойства коллоидных растворов	ПК-4	Отчет по лабор. работе
12	Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов	ПК-4	Отчет по лабор. работе
13	Микрогетерогенные системы	ПК-4	Отчет по лабор. работе
14	Коллоидно-химический аспект охраны окружающей среды	ПК-4	Отчет по лабор. работе

8 УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИН

8.1 Перечень учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины

- 1.** Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник / А.Г.Стромберг, Д.П. Семченко М.; Высш. шк., 2005. - 527 с.
- 2.** Щукин Е.Д. Коллоидная химия: учебник /Е.Д. Щукин, Перцов А.В., Е.А. Амелина /М.; Высш.шк., 2004. - 445с.
- 3.** Кудряшо И.В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие / И.В.Кудряшов, Г.С.Каретников.- М.; Высш. шк., 1991. – 527 с.
- 4.** Золотухина Е.В. Избранные главы коллоидной химии: теория и практика: учеб. пособие / Е.В. Золотухина, Ю.Е. Силина, В.П.Горшунова. ГОУВПО «ВГТУ», 2011. - 81 с
- 5.** Корнеева В.В., Корнеева А.Н. Основы физической химии: учеб. пособие. Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2010. - 116с.
- 6.** Корнеева В.В. Диаграммы состояния двойных систем: учеб. пособие / А.Н. Корнеева: ГОУВПО «ВГТУ», 2011. - 117 с.
- 7.** Корнеева В.В. Диаграммы состояния двойных систем: учеб. пособие /А.Н. Корнеева, В.А. Небольсин: ФГБОУ ВО «ВГТУ» Электрон., 2014. – 64 с.
- 8.** Корнеева В.В. Практикум по физической химии: учеб. пособие /А.Н. Корнеева, В.А. Небольсин: ФГБОУ ВО «ВГТУ» Электрон., 2017. – 101 с.
- 9.** Корнеева В.В. Методические указания для самостоятельной работы и контроля знаний (тестирование) по теме «Первый закон термодинамики. Термохимия» по дисциплинам «Химия» и «Физическая химия» / А.Н. Корнеева, В.А .Небольсин: ФГБОУ ВО «ВГТУ» Электрон., 2014. – 46 с.
- 10.** Корнеева В.В. Методические указания для самостоятельной работы и контроля знаний (тестирование) по теме «Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах» по дисциплинам «Химия» и «Физическая химия» / А.Н. Корнеева, В.А .Небольсин: ФГБОУ ВО «ВГТУ» Электрон., 2014. – 41 с.

8.2 Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень лицензионного программного обеспечения, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», современных профессиональных баз данных и информационных справочных систем

OpenOffice Text, OpenOffice Calc, Internet Explorer,

9. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА, НЕОБХОДИМАЯ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Лекционная аудитория, оснащенная наглядными пособиями.
Химическая лаборатория № 303/1.

10. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

По дисциплине «Химия» читаются лекции, проводятся практические и лабораторные занятия, проводится самостоятельная работа студентов.

Основой изучения дисциплины являются лекции, на которых излагаются наиболее существенные и трудные вопросы, вопросы, не нашедшие отражения в учебной литературе, а также проведение блиц-опроса по предыдущему материалу.

Практические занятия направлены на приобретение навыков теоретического расчета химических задач. Занятия проводятся путем решения конкретных задач в аудитории.

Лабораторные работы выполняются на лабораторном оборудовании в соответствии с методиками, приведенными в указаниях к выполнению работ, и направлены на приобретения знаний различных видов анализов, умений и навыков грамотно обращаться с химическими реактивами, навыков самостоятельно определять количественные характеристики химических реакций, на владение методами правильной обработки полученных результатов.

Большое значение по закреплению и совершенствованию знаний имеет самостоятельная работа студентов. Информацию о всех видах самостоятельной работы студенты получают на занятиях.

Контроль усвоения материала дисциплины производится проверкой контрольных работ, тестов, устных опросов. Освоение дисциплины оценивается на экзамене.

Вид учебных занятий	Деятельность студента
Лекция	Написание конспекта лекций: кратко, схематично, последовательно фиксировать основные положения, выводы,
	формулировки, обобщения; пометить важные мысли, выделять ключевые слова, термины. Проверка терминов, понятий с помощью энциклопедий, словарей, справочников с выписыванием толкований в тетрадь. Обозначение вопросов, терминов, материала, которые вызывают трудности, поиск ответов в рекомендуемой литературе. Если самостоятельно не удастся разобраться в материале, необходимо сформулировать вопрос и задать преподавателю на лекции, на практическом занятии или на консультации.
Практические занятия	Конспектирование рекомендуемых источников. Работа с конспектом лекций, подготовка ответов к контрольным вопросам, просмотр рекомендуемой литературы. Прослушивание аудио- и видеозаписей по заданной теме, выполнение расчетно-графических заданий, решение задач по алгоритму
Лабораторные работы	Лабораторные работы позволяют научиться применять теоретические знания, полученные на лекции при решении конкретных задач. Чтобы наиболее рационально и полно использовать все возможности лабораторных для подготовки к ним необходимо: следует разобрать лекцию по соответствующей теме, ознакомиться с соответствующим разделом учебника, проработать дополнительную литературу и источники, решить задачи и выполнить другие письменные задания.
Самостоятельная работа	Самостоятельная работа студентов способствует глубокому усвоению учебного материала и развитию навыков самообразования. Самостоятельная работа предполагает следующие составляющие: <ul style="list-style-type: none"> - работа с текстами: учебниками, справочниками, дополнительной литературой, а также проработка конспектов лекций; - выполнение домашних заданий и расчетов; - работа над темами для самостоятельного изучения; - участие в работе студенческих научных конференций, олимпиад; - подготовка к промежуточной аттестации
Подготовка к зачёту	Готовиться к промежуточной аттестации следует систематически, в течение всего семестра. Интенсивная подготовка должна начаться не позднее, чем за месяц—полтора до промежуточной аттестации. Данные перед экзаменом три дня эффективнее всего использовать для повторения и систематизации материала.