

# Программа курса лекций «Экспериментальные методы химической термодинамики» (2-й семестр 2014 г.)

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела
1	Введение	Значение экспериментальных данных о свойствах веществ и процессов для химической термодинамики. Общие характеристики и особенности экспериментов, применяющихся в термодинамических исследованиях. Прямые и косвенные, статические и динамические методы изучения термодинамических свойств. Представления о классе точности измерений в термометрии, тензометрии, гравиметрии, калориметрии, при определении времени, электрических величин; характерные особенности конструирования и использования соответствующих приборов. Измерение, как стационарный, термодинамически неравновесный процесс. Описание динамики релаксации системы при измерении ее свойств. Интегрирующие и дифференцирующие измерительные приборы.
2	Метод электродвижущих сил (эдс) и его применение для исследований термодинамических свойств неорганических веществ.	Концентрационные относительно электродов гальванические элементы. Представление о потенциалообразующем процессе. Химическое и электрохимическое равновесие, понятие об электрохимическом потенциале. Правильно разомкнутый гальванический элемент и корректное измерение величины эдс. Равновесные электродные потенциалы и поляризация электродов в ходе термодинамического эксперимента. Токи обмена. Связь между величинами эдс и термодинамическими функциями. Схемы электрохимических элементов для определения парциальных и интегральных термодинамических функций. Использование фазовых диаграмм при составлении концентрационных электрохимических элементов.
3	Использование концентрационных элементов с жидкими электролитами в термодинамических экспериментах	Электрохимические элементы с жидкими электролитами. Критерии корректного применения метода эдс в термодинамических исследованиях. Анализ погрешностей измерений за счет протекание неконтролируемых химических реакций, обменных процессов, диспропорционирования потенциалообразующих ионов в растворах электролитов, самопроизвольного разряда электрохимического элемента (метод Вагнера и Вернера). Конструкции гальванических элементов с жидкими электролитами.
4	Использование концентрационных элементов с твердыми электролитами в термодинамических экспериментах	Преимущества элементов с твердыми электролитами. Основные типы твердых электролитов с кислородной и фторидной проводимостью. Другие анионпроводящие твердые электролиты. Уровень проводимости и ионное число переноса – как основные критерии выбора твердых электролитов в термодинамических экспериментах. Корректный выбор электродов сравнения и фазового состава исследуемого электрода. Обратимость используемых электродов. Элементы с разделенным и неразделенным газовым пространством. Использование твердых катионпроводящих электролитов на примере стекол и бета-глинозема. Конструкции гальванических элементов с твердыми электролитами.
5	Динамические электрохимические методы изучения термодинамических свойств металлических сплавов	Метод мгновенного фиксирования эдс (МФЭ) - принципиальные основы метода, кинетика установления равновесного значения величины эдс в электрохимическом элементе, способы фиксирования величины эдс до начала обменного взаимодействия в элементе. Организация эксперимента в методе МФЭ. Анализ осциллограмм. Метод снятия стационарных вольтамперных и хронопотенциометрических кривых. Основные достоинства и недостатки метода эдс. Точность определения термодинамических свойств веществ методом эдс в сравнении с другими экспериментальными методами.

6	Потенциометрия с ионоселективными электродами (ИСЭ)	Назначение ионоселективных электродов (ИСЭ); устройство электрохимической ячейки с ИСЭ; величина типичной воспроизводимости ЭДС у ячеек с ИСЭ; вид формулы Нернста и уравнения Никольского Эйзенмана;
7	Электродноактивные материалы и их селективность	Твердая мембрана (монокристалл; мембрана, полученная литьем или спеканием; поликристаллическая; гетерогенная.); стеклянная; жидкий ионообменник; жидкостная с нейтральным переносчиком (напр. валиномицин);
8	Мембранная модель и мембранный потенциал	Граничный потенциал $E_B$ (Доннана); градиент электростатического потенциала и концентрации ионов как движущие силы транспорта ионов; девять модельных допущений; уравнение Нернста Планка; диффузионный потенциал $E_D$ ; общее выражение для $E_D$ ; формула Гендерсона для $E_D$ ; представление мембранного потенциала через $E_B$ , $E_D$ ; потенциал идеальной мембраны (формула Нернста)
9	Твердые мембранные электроды	Требования к материалам твердых мембран; примеры материалов твердых мембран; условие применимости формулы Нернста для мембраны $AgCl$ ;
10	Жидкостные мембранные электроды (ЖМЭ) на основе жидких ионообменников и на основе нейтральных переносчиков (НП)	Общая характеристика состава ЖМЭ на основе жидких ионообменников; описание структуры и состава ЖМЭ на основе НП; требования к структуре НП; примеры НП; селективность пары валиномицин/ $K^+$ относительно других ионов
11	Стеклянные электроды (СЭ)	Состав мембраны СЭ; потенциалопределяющие ионы для СЭ;
12	Примеры электрохимических ячеек с ИСЭ	Вывод выражения ЭДС (электродвижущей силы) ячейки с $Na^+$ -ИСЭ, $Cl^-$ -ИСЭ с помощью потенциалопределяющей реакции; вывод выражения ЭДС ячейки с $Mg^{2+}$ -ИСЭ, $Cl^-$ -ИСЭ с помощью формулы Нернста; вывод выражения ЭДС ячейки с жидкостным соединением и парой стеклянных электродов
13	Коэффициенты селективности ионоселективных мембран	Потенциал электрода при наличии в растворе «мешающих» ионов; формулы Никольского -Эйзенмана, Бака, Нагеле для ЭДС
14	Обработка результатов эксперимента в потенциометрии с ИСЭ	Термодинамическая модель Питцера; выражение для среднеионного коэффициента активности в растворе одного и смешанного электролита в модели Питцера; модель Питцера-Симонсона, выражение для среднеионного коэффициента активности в растворе одного электролита в модели Питцера-Симонсона
15	Метод давления пара	Теоретические основы метода давления пара. Статический вариант метода давления пара, основные типы манометров. Эбулеометрия, эбулеометр Свентославского. Метод точек росы и кипения. Метод переноса. Изопиестический метод. Метод Лэнгмюра, метод Кнудсена.
16	Метод гетерогенных химических реакций.	Основы метода, особенности и области применения; примеры использования для определения термодинамических свойств индивидуальных оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов, растворов и гетерогенных смесей
17	Обзор некоторых оригинальных методик и приборов, разработанных в лаборатории химической термодинамики МГУ	Определение молекулярной массы веществ в паре с помощью селектора молекулярных скоростей и по диаграммам направленности эффузионных источников молекулярных пучков. Измерение сверхнизких давлений и концентраций щелочных элементов в парах методом поверхностной ионизации (метод «вспышки»). Использование электролиза с горячим катодом для кулонометрического синтеза соединений и сплавов в вакууме и изучения их термодинамических свойств. Измерения давлений паров в приборе с магнитной подвеской эффузионно-торсионной камеры в вакууме.

### **Литература:**

1. Э. Ангерер. Техника физического эксперимента. Физ-мат.лит. 1962, 452с.
2. А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Гейдерих, И.Б. Куценок «Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем». М., ИЦК «Академкнига», 2003 г.
3. В.А. Гейдерих, А.В. Никольская, И.А. Васильева в кн. «Соединения переменного состава» под ред. Б.Ф. Ормонт. Л., Химия, 1969. С. 210-261.
4. А.Г. Морачевский «Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем». М., Металлургия, 1987 г., с.30-37.
5. К. Камман "Работа с ионселективными электродами" , "Мир", М., 1980
6. В. Морф, "Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт", "Мир", М., 1985.
7. Р. Бейтс, Определение рН. Теория и практика , "Химия" , Л., 1972
8. К. Pitzer, G. Mayorga, J. Phys. Chem., v.77, 2300, 1973.
9. А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская «Термодинамика равновесия жидкость-пар». Л.: Химия, 1989.
10. Э.Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим «Равновесие между жидкостью и паром». М.: ИЛ, 1962.
11. А.Н. Несмеянов «Давление пара химических элементов». М., «Издательство Академии наук СССР», 1961.
12. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия. М., Металлургия.1982.гл.П.
13. А.Г. Морачевский, М.С. Кохацкая. Прикладная химическая термодинамика. С-П. Политехнич. университет. 2008.
14. Г.Ф. Воронин. Исследование состава пара при помощи селектора молекулярных скоростей. ЖФХ, 1970, т. 44, №12, с.3033.
15. Л.Н. Блудова, Г.Ф. Воронин, Я.И. Герасимов. Кулонометрический синтез соединений натрия с мышьяком. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, №5, с.1090.
- 16 G.F.Voronin. Use of directional patterns of molecular beams in mass-spectrometric investigations of vapours of complex molecular composition. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physecs. 1982, v.43, pp.1-15.
17. Г.Ф.Воронин, Т.И. Горшкова, Н.А. Кульчицкий, Н.М. Мухамеджанова. Измерение сверхнизких давлений пара щелочных элементов при исследовании термодинамических свойств сплавов. 1974, т.48, №12, с.2944.

### **Темы и вопросы для подготовки к экзамену:**

1. Упрощенная линейная модель описание динамики процесса измерения термодинамических свойств системы. Зависимость результатов измерения от свойств измерительного прибора. Приборы интегрирующие и дифференцирующие.
2. Установление химического и электрохимического равновесия в концентрационных гальванических элементах. Связь между величинами эдс и термодинамическими функциями. Определение парциальных и интегральных термодинамических свойств методом эдс. Составление гальванических элементов, исходя из строения фазовой диаграммы исследуемых веществ.
3. Критерии корректного применения метода эдс при термодинамических исследованиях с помощью концентрационных элементов с жидким электролитом. Обменные реакции, препятствующие измерению равновесных величин эдс. Анализ погрешностей определения термодинамических свойств методом Вагнера и Вернера. Привести примеры возможных и невозможных исследований, проводимых методом эдс с жидким электролитом. Объяснить причины.
4. Преимущества элементов с твердыми электролитами по сравнению с элементами с жидкими электролитами. Выбор твердых электролитов для использования в элементах

- при исследовании термодинамических свойств неорганических веществ. Состав исследуемых электродов и электродов сравнения. Электрохимические элементы с разделенным и не разделенным газовым пространством.
5. Преимущества и недостатки электрохимических методов изучения термодинамических свойств неорганических веществ по сравнению с другими экспериментальными методами. Как убедиться в получении равновесных термодинамических данных методом эдс. Границы применимости метода эдс.
  6. Возможные схемы гальванических элементов для изучения термодинамических свойств антимонида индия, InSb и магнетита, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Обоснуйте Ваш выбор. Запишите потенциалобразующие реакции электрохимических элементов. Предложите конструкцию электрохимических элементов. Опишите условия проведения эксперимента.
  7. Классификация ионоселективных электродов (ИСЭ) по типу электродноактивного материала. Примеры ИСЭ каждого типа.
  8. Составляющие слагаемые мембранного потенциала. Допущения в мембранной модели ионоселективных электродов (ИСЭ).
  9. Выражение для граничного потенциала E<sub>B</sub> (Доннана) в случае одно типа ионов. E<sub>B</sub> для идеальной мембраны.
  10. Уравнение потока Нернста-Планка. Общее выражение для диффузионного потенциала E<sub>D</sub>. Диффузионный потенциал идеальной мембраны.
  11. Приближение Гендерсона для диффузионного потенциала.
  12. Мембранный потенциал. Случай одного типа ионов. Формула Нернста.
  13. Жидкостные мембранные электроды на основе нейтральных переносчиков. Требования к структурным и кинетическим свойствам их материалов-переносчиков.
  14. Выражение для ЭДС электрохимической ячейки с ионоселективными электродами (ИСЭ) со схемой  $Cl^- - ИСЭ \mid MgCl_2 + H_2O \mid Mg^{2+} - ИСЭ$ . Вывод с помощью формулы Нернста.
  15. Методы экспериментального исследования равновесия между конденсированной фазой и паром: эбулиометрия, статический метод, метод точек росы и кипения, метод переноса, изопиестический метод, методы Лэнгмюра и Кнудсена.
  16. Какие отличия методов гетерогенных химических реакций от других экспериментальных методов, в которых тоже используются гетерогенные системы?