

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"  
Химический факультет

**УТВЕРЖДАЮ**

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011\_г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**  
**«Экспериментальные методы химической термодинамики»**  
**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 020100 «ХИМИЯ»**

Квалификация (степень) выпускника  
магистр

Форма обучения очная

Москва  
2011

Программа дисциплины «**Экспериментальные методы химической термодинамики**» составлена с требованиями ОС, самостоятельно устанавливаемым Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова, к структуре и результатам освоения основных образовательных программ магистратуры по профессиональному циклу по специальности «Химия», а также задачами, стоящими перед Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова по реализации Программы развития МГУ.

### **Лекторы.**

Доктор химических наук, профессор Воронин Геннадий Федорович, кафедра физической химии химического факультета МГУ, voronin@td.chem.msu.ru, тел. (495)939-12-05

Кандидат химических наук, с.н.с. Дружинина Анна Ивановна, кафедра физической химии химического факультета МГУ, annchved@yandex.ru, тел. (495)939-16-37

Кандидат химических наук, с.н.с. Емелина Анна Людвиговна, кафедра физической химии химического факультета МГУ, emelina.anna.70@gmail.com, тел. (495)939-22-80

Кандидат химических наук, н.с. Коваленко Никита Андреевич, кафедра физической химии химического факультета МГУ, Nik-Kovalenko@yandex.ru, тел. (495)939-22-80

Кандидат химических наук, вед.н.с. Куценко Илья Борисович, кафедра физической химии химического факультета МГУ, ibk@td.chem.msu.ru, тел. (495)939-22-80

Кандидат химических наук, с.н.с. Мамонтов Михаил Николаевич, кафедра физической химии химического факультета МГУ, mmn@td.chem.msu.ru, тел. (495)939-22-80

Кандидат химических наук, доцент Тифлова Людмила Александровна, кафедра физической химии химического факультета МГУ, tiphlova@thermo.chem.msu.ru, тел. (495)939-16-37

### **Аннотация**

Программа курса «**Экспериментальные методы химической термодинамики**» предназначена для студентов 1-го курса магистратуры (1,2-й семестры), специализирующихся на кафедре физической химии в лаборатории химической термодинамики. В курсе рассматриваются теоретические основы экспериментальных методов, возможности и ограничения различных способов измерения термодинамических свойств, аппаратное оформление эксперимента. Курс сопровождается выполнением экспериментальных задач спецпрактикума (см. программу спецпрактикума) с использованием оригинального и серийного оборудования, в том числе, оборудования ЦКП МГУ.

### **1. Цели и задачи освоения дисциплины.**

**Цель:** обучение методам экспериментального определения термодинамических свойств веществ.

**Задачи:** ознакомить учащихся с существующими методами экспериментального определения термодинамических свойств индивидуальных веществ и растворов в твердых, жидких, газообразных и гетерогенных состояниях; научить их методам статистической обработки результатов измерений термодинамических свойств; дать представление о планировании термодинамического эксперимента и стандартизации термодинамических данных.

### **2. Место дисциплины в структуре образовательной программы**

1. Дисциплина является обязательной.
2. Вариативная часть, блок химических дисциплин

3. Программа данного курса логически и методически связана с освоенными ранее студентами курсами физической химии, химической технологии, физическим практикумом. Она предусматривает всю полноту усвоения указанных курсов, умение студента на качественно новом уровне применять интегральные знания, полученные при освоении указанных дисциплин.

### 3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины:

**3.1. Компетенции, необходимые для освоения дисциплины (по ФГОС бакалавра).**  
ОНК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-10

**3.2. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины.**  
М-ИК-2, М-ИК-3, М-ИК-4, М-СК-2, М-СК-4, М-ПК-4; М-ПК-5, СПК-1, СПК-2

**3.3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины**  
В результате освоения дисциплины студент должен

**Знать:** современные методы экспериментального определения термодинамических свойств фаз систем разной размерности, их возможности и ограничения, способы использования результатов измерений.

**Уметь:**  
планировать эксперимент для получения максимального объема информации из ограниченного числа измерений, обрабатывать полученные данные с использованием современных вычислительных средств;

**Владеть:**  
навыками работы на оригинальном и серийном научном оборудовании.

**Приобрести опыт деятельности:**  
в измерении и обработке экспериментальных данных, на основании которых могут быть получены значения термодинамических свойств фаз систем разной компонентности.

### 4. Содержание и структура дисциплины.

4.1. **Содержание разделов дисциплины** (К – коллоквиум, Т – проверочная самостоятельная работа (тест), РК - рубежная контрольная работа, ДЗ – домашнее задание, РГЗ – расчетно-графическое задание)

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела	Форма текущего контроля
1	Общие положения	Роль эксперимента в химической термодинамике. Особенности изучения равновесных состояний системы. Принципы измерения термодинамических свойств веществ, общие характеристики экспериментальных методов. Понятие точности измерения свойств и основные источники ошибок, критерии надежности определения термодинамических свойств.	Т

2	Термохимия: термометрия и реакционная калориметрия	<p>Температура в равновесной термодинамике (нулевой закон). Проблема измерения температуры. Термометрические параметры и требования, предъявляемые к ним. Виды термометров, используемых в калориметрии и ряде других экспериментальных методов термодинамики (газовые термометры, жидкостные термометры, термометр сопротивления, термисторы, термопары, кварцевые термометры).</p> <p>Температурные шкалы. Принцип построения и уравнение температурной шкалы. Эмпирические шкалы. Термодинамическая шкала, абсолютная термодинамическая температура. Шкала идеально-газового термометра как способ реализации абсолютной термодинамической шкалы. Международная практическая температурная шкала, МТШ-90.</p>	Т
		<p>Калориметрия как основной метод экспериментальной термохимии. Задачи калориметрии. Представление о некалориметрических методах определения термохимических величин.</p> <p>Теория теплообмена как теоретическая основа калориметрии. Закон охлаждения Ньютона и область его применимости. Основные факторы теплообмена (теплопроводность, конвекция, тепловое излучение) и их роль в калориметрах. Учет влияния других факторов на теплообмен в калориметрах (испарения калориметрической жидкости, трения мешалки о жидкость, измерительного тока термометра сопротивления и др.).</p>	
		<p>Устройство калориметра. Различные классификации калориметров (по методам измерений, по режиму работы, по конструкционному устройству). Общие принципы калориметрических измерений. Метод сравнительных измерений. Тепловое значение калориметра. Способы градуировки калориметра. Теплообмен калориметра со средой. Температурный ход калориметра в начальном, главном и конечном периодах калориметрического опыта. Константа охлаждения калориметра. Расчет поправки на теплообмен в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой (формула Реньо-Пфаундлера-Усова) и в калориметре с адиабатической оболочкой.</p>	
		<p>Методы определения теплот сгорания (бомбовая калориметрия, проточный метод). Примеры калориметров для определения теплот сгорания. Определение энергий сгорания органических веществ, содержащих С, Н, О, N, S, галоиды, бор и другие элементы. Проблема полноты сгорания и методы анализа продуктов реакций. Приведение полученных экспериментальных данных к стандартным условиям. Вычисление стандарт-</p>	

		<p>ных энтальпий образования по энтальпиям сгорания.</p> <p>Фторная и хлорная калориметрия. Особенности аппаратуры, методики проведения опытов. Анализ продуктов сгорания. Примеры задач, решаемых этими методами.</p> <p>Термокинетика. Принцип метода двойного калориметра.</p> <p>Калориметрия растворения. Особенности термохимии реакций, протекающих в жидкой среде. Определение энтальпий растворения, разбавления, смешения и др. Аппаратура, используемая для этих измерений. Использование данных по энтальпиям реакций, растворения и разбавления в термохимических расчетах. Понятие об энтальпиях образования ионов в бесконечно разбавленном растворе. Использование теории Дебая-Хюккеля для расчета энтальпий разбавления.</p> <p>Теплопроводящие калориметры. Теплообмен в теплопроводящих калориметрах. Микрокалориметрия. Примеры микрокалориметрических измерений</p>	
3	Адиабатическая калориметрия	<p>Теплоемкости: изохорная, изобарная, при давлении насыщенного пара. Экспериментальное определение теплоемкости. Определение истинной теплоемкости. Методы нагрева вещества в калориметрах. Определение средней теплоемкости (метод смешения).</p> <p>Теплообмен калориметра. Способы исключения теплообмена, используемые при измерении теплоемкости. Метод измерения вводимого количества теплоты и температуры.</p> <p>Периоды калориметрического опыта. Определение начальной и конечной температур опыта</p> <p>Факторы, влияющие на точность определения теплоемкости методом вакуумной адиабатической калориметрии. Оценка систематической и случайной погрешности измерения теплоемкости.</p> <p>Определение теплоемкости жидкостей и растворов.</p> <p>Определение теплоемкости газов и паров.</p> <p>Определение теплот фазовых переходов методом адиабатической калориметрии. Калориметрические и некалориметрические методы определения теплот фазовых переходов.</p>	К
4	Дифференциальная сканирующая калориметрия	<p>Теоретические основы метода: нулевое, первое, второе приближения. Аппаратурное оформление метода ДСК. Деконволюция сигнала ДСК: коррекция по температуре, теплоте, тепловому потоку. Анализ экспериментальных данных ДСК: классификация аномалий на кривых ДСК, определение параметров аномалий на кривых ДСК.</p>	Т

		Практическое применение метода ДСК: измерение тепловых эффектов, измерение теплоемкости, расчет температурного вклада в энтальпию, оценка энтропии, построение фазовых диаграмм, определение суммарного содержания примесей в образце	
5	Метод электродвижущих сил (ЭДС) и его применение для исследований термодинамических свойств неорганических веществ	<p>Концентрационные относительно электродов гальванические элементы. Представление о потенциалобразующем 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. Значение фазовых диаграмм при составлении концентрационных электрохимических элементов.</p> <p>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 потенциалобразующих ионов в растворах электролитов, самопроизвольного разряда электрохимического элемента (метод Вагнера и Вернера). Конструкции гальванических элементов с жидкими электролитами.</p> <p>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.</p> <p>Динамические электрохимические методы. 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</p>	Т

		и недостатки метода эдс. Точность определения термодинамических свойств веществ методом эдс в сравнении с другими экспериментальными методами.	
6	Потенциометрия. Исследование растворов электролитов	Типы электрохимических ячеек для определения термодинамических свойств растворов электролитов. Особенности измерений термодинамических свойств растворов в ячейках с ионо-селективными электродами (ИСЭ). Конструкционные особенности ячейки и способы обработки полученных данных. Определение среднеионных коэффициентов активности методом ЭДС с ИСЭ. Определение констант реакций комплексообразования (устойчивости комплексов) с помощью ИСЭ.	
7	Методы давления пара	Термодинамические основы методов давления пара. Статические и динамические измерения. Методы измерения низких и сверхнизких давлений. Метод молекулярных пучков. Определение молекулярного состава паров. Эффузионные источники молекулярных пучков. Методы детектирования. Детектирование паров методом ЭДС. Электрохимические цепи с горячим катодом. Кулонометрический синтез соединений и растворов. Методы детектирования с помощью поверхностной ионизации атомов. Эффузионный метод Кнудсена. Метод Лэнгмюра.	
8	Определение констант распределения веществ между двумя жидкими фазами	Теоретические основы процессов жидкофазной экстракции. Два способа описания экстракционных равновесий: с помощью химических реакций и диаграмм состояний. Изотермические сечения фазовых диаграмм и кривые распределения. Планирование эксперимента и обработка его результатов.	Т

#### 4.2. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 6 зачетных единицы (216 часов), из них 74 аудиторных (лекции и семинары), самостоятельная работа – 142 часа.

Вид работы	Семестр		Всего
	1	2	
<b>Общая трудоёмкость, акад. часов</b>	144	72	216
<b>Аудиторная работа:</b>	38	36	74
Лекции, акад. часов	20	18	38
Семинары, акад. часов	18	18	36
Лабораторные работы, акад. часов	0	0	0
<b>Самостоятельная работа, акад. часов</b>	106	36	142
<b>Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзамен)</b>	экзамен	зачет	Экзамен, зачет

## Разделы дисциплины по семестрам

№ раз-дела	Наименование раздела	Количество часов			
		Всего	Аудиторная работа		Самостоятель-ная работа
			Л	ПЗ	
1	Общие положения	6	2	0	4
2	Термохимия: термометрия и реакционная калориметрия	32	12	6	14
3	Адиабатическая калориметрия	16	2	4	10
4	Дифференциальная сканирующая калориметрия	16	4	4	8
5	Метод электродвижущих сил (ЭДС) и его применение для исследований термодинамических свойств неорганических веществ	12	2	4	6
6	Потенциометрия. Исследование растворов электролитов	18	4	6	8
7	Метод давления пара	24	4	6	14
8	Определение констант распределения веществ между двумя фазами	20	2	6	12
9	Статистическая обработка результатов измерений термодинамических свойств	18	6	0	12
10	Подготовка реферата	18	0	0	18
11	Подготовка к экзамену	36	0	0	36
	Итого:	216	38	36	142

## Практические занятия

№ раз-дела	Тема занятий	Кол-во часов
2	Обработка результатов измерений растворной калориметрии. Составление термохимических циклов	4
	Определение энтальпии реакции дегидратации методом термогравиметрии и ДСК	2
3	Способы обработки результатов измерений теплоемкости индивидуального вещества методом адиабатической калориметрии	4
4	Способы обработки результатов измерений теплоемкости индивидуального вещества методом ДСК	2
	Обработка результатов измерений температуры и энтальпии фазового перехода методом ДСК	2
5	Электрохимические ячейки разного типа; способы обработки результатов измерений ЭДС	4
6	Определение параметров различных термодинамических мо-	6



	делей при обработке потенциометрических данных	
7	Обработка данных, полученных эффузионным методом Кнудсена	3
	Обработка данных, полученных статическим методом давления пара и методом переноса	3
5,8	Определение констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрических измерений	3
	Определение констант устойчивости комплексов по результатам измерений коэффициентов распределения веществ между фазами	3

### Темы рефератов

1. Комбинированные методы измерения термодинамических свойств
2. Исследование сверхпроводящих фаз в системе Y-Ba-Cu-O методом ЭДС с кислород- и фтор-ионными электролитами
3. Исследование сплавов методами ЭДС и Кнудсена на примере бинарных систем
4. Особенности планирования эксперимента при изучении трёхкомпонентных сплавов методами ЭДС и Кнудсена
5. Особенности обработки экспериментальных данных при определении констант комплексообразования в экстракционных системах
6. Использование ортогональных полиномов при планировании и обработке результатов эксперимента
7. Использование сплайн-функций при аппроксимации результатов измерений

### Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раз-дела	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1-9	Подготовка к семинарским и лекционным занятиям	60
	Дополнительные темы, не рассмотренные на лекциях: Расплавная калориметрия Теория теплоемкости кристаллических фаз Общие положения теории теплопроводности конденсированных фаз	28
10	Подготовка реферата	18
11	Подготовка к экзамену	36

## 5. Образовательные технологии

Преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

Интерактивные образовательные технологии, используемые в аудиторных занятиях

Семестр	Вид занятия	Интерактивные образовательные технологии	Кол-во часов
8,9	Лекции	мультимедийный проектор, DEMODATA, презентации	40
Итого			40

## 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

### Вариант теста по разделам I-IV

Термический параметр уменьшается с ростом температуры для

- A. Платинового термометра сопротивления
  - B. Гелиевого газового термометра
  - C. Германиевого термистора
  - D. Платино-родиевой термопары
1. Известный роман Р.Брэдли называется «451° по Фаренгейту». Какова абсолютная термодинамическая температура горения бумаги, упомянутая в названии?
    - A. 637.52 К
    - B. 974.67 К
    - C. 910.67 К
    - D. 505.93 К
  2. Какой термометр используется для реализации МТШ-90 в области от 3 К до тройной точки водорода
    - A. Платино-нейзильберовая термопара
    - B. Гелиевый газовый термометр постоянного давления
    - C. Платиновый термометр сопротивления
    - D. Гелиевый газовый термометр постоянного объема
  3. Основным температурным интервалом термодинамической шкалы является
    - A. 0 К – 273.15 К
    - B. 0 К – 273.16 К
    - C. 273.15 – 373.15 К
    - D. 0 К – 373.15 К
  4. Теплообмен в калориметре за счет свободной конвекции слоя воздуха между внешними стенками калориметрического сосуда и внутренними стенками оболочки
    - A. увеличивается с ростом толщины слоя воздуха
    - B. уменьшается с ростом толщины слоя воздуха
    - C. не зависит от толщины слоя воздуха
    - D. нельзя установить однозначную зависимость от толщины слоя воздуха
  5. Теплообмен в калориметре за счет теплопроводности слоя воздуха между внешними стенками калориметрического сосуда и внутренними стенками оболочки
    - A. увеличивается с ростом толщины слоя воздуха
    - B. уменьшается с ростом толщины слоя воздуха
    - C. не зависит от толщины слоя воздуха
    - D. нельзя установить однозначную зависимость от толщины слоя воздуха
  6. Изопериболическим калориметром называется
    - A. калориметр постоянной температуры
    - B. калориметр переменной температуры с адиабатической оболочкой
    - C. калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой
    - D. теплопроводящий калориметр
  7. Ледяным калориметром Бунзена является
    - A. калориметр постоянной температуры
    - B. калориметр переменной температуры с адиабатической оболочкой
    - C. калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой
    - D. теплопроводящий калориметр
  9. В англоязычной научной литературе эффективная теплоемкость калориметра называется
    - A. тепловое значение
    - B. энергетический эквивалент

- C. водяное число  
D. водяной эквивалент
10. Если тепловое значение калориметра определяется для начального состояния системы, то тепловой эффект реакции относится
- A. к начальной температуре главного периода калориметрического опыта
  - B. к конечной температуре главного периода калориметрического опыта
  - C. к начальной температуре начального периода опыта
  - D. к конечной температуре конечного периода калориметрического опыта
11. Поправка Уошберна к энергии сгорания вводится для того, чтобы привести экспериментальные данные к
- A. стандартной температуре и такому состоянию веществ, в котором отсутствуют растворы газов в воде и водяной пар
  - B. стандартному давлению
  - C. стандартной температуре и давлению
  - D. стандартному давлению и такому состоянию веществ, в котором отсутствуют растворы газов в воде и водяной пар
12. Одной из особенностей метода фторной калориметрии по сравнению с кислородной является
- A. проведение реакций в проточном калориметре
  - B. Поджигание вещества током через проволоку для инициирования реакции
  - C. использование электрической калибровки
  - D. использование двухкамерных бомб для предотвращения самопроизвольной реакции между реагентами до начала главного периода опыта
13. В калориметрии растворения не может быть измерена величина интегральной энтальпии
- A. полной интегральной энтальпии
  - B. промежуточной энтальпии растворения
  - C. энтальпии смешения
  - D. энтальпии разбавления
14. Изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя называется
- A. полной интегральной энтальпией растворения
  - B. последней энтальпией растворения
  - C. первой интегральной энтальпией растворения
  - D. теоретической энтальпией растворения
15. Специфической особенностью микрокалориметров (теплопроводящих) является
- A. малый размер калориметрического сосуда
  - B. высокая теплопроводность между калориметром и оболочкой и малая термическая инертность
  - C. адиабатичность калориметра
  - D. изотермичность калориметра
16. Выделившаяся теплота ( $\Delta H < 0$ ) в калориметрической камере в теплопроводящем калориметре компенсируется
- A. за счет эффекта Джоуля
  - B. за счет эффекта Зеебека с помощью батареи термопар
  - C. за счет эффекта Пельтье с помощью батареи термопар
  - D. за счет проведения эндотермической реакции
17. При определении мощности тепловыделения как функции времени в двойном калориметре вводятся
- A. поправка Уошберна
  - B. поправка на теплообмен по Реньо-Пфаундлеру –Усову
  - C. Поправка на неидентичность блоков и термическую инертность блоков
  - D. поправка на компенсирующий эффект Пельтье

18. Метод дроп-калориметрии используется для
- определения теплоемкости и теплот фазовых переходов
  - определения промежуточных энтальпий растворения
  - калориметрического титрования
  - исследования термокинетики
19. Дифференциальный метод Джоуля используется для измерений удельной теплоемкости
- газов и паров
  - растворов
  - твердых тел и жидкостей при низких температурах
  - твердых тел и жидкостей при высоких температурах
20. Как найти энтальпию образования  $\text{CaV}_2\text{O}_6$  из следующих данных:
- $\text{V}_2\text{O}_5 (\text{тв}) + 2\text{HCl} (\text{р-р}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{р-р}) = 2\text{V}(\text{OH})_4\text{Cl} (\text{р-р})$
  - $\text{CaV}_2\text{O}_6 (\text{тв}) + 4\text{HCl} (\text{р-р}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{р-р}) = \text{CaCl}_2 (\text{р-р}) + 2\text{V}(\text{OH})_4\text{Cl} (\text{р-р})$
  - $2\text{V} (\text{тв}) + 2.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{V}_2\text{O}_5 (\text{тв})$
  - $\text{Ca} (\text{тв}) + 0.5\text{O}_2 (\text{г}) = \text{CaO} (\text{тв})$
  - $\text{CaO} (\text{тв}) + 2\text{HCl} (\text{р-р}) = \text{CaCl}_2 (\text{р-р}) + \text{H}_2\text{O} (\text{р-р})$
- $\Delta_f H (\text{CaV}_2\text{O}_6) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$
  - $\Delta_f H (\text{CaV}_2\text{O}_6) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_5$
  - $\Delta_f H (\text{CaV}_2\text{O}_6) = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$
  - $\Delta_f H (\text{CaV}_2\text{O}_6) = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_5$

### Вопросы для подготовки к экзамену и зачету

- Теория теплообмена как теоретическая основа калориметрии. Закон охлаждения Ньютона и область его применимости. Основные факторы теплообмена
- Температурные шкалы. Принцип построения и уравнение температурной шкалы. Эмпирические шкалы
- Проблема измерения температуры. Термометрические параметры. Термометры, используемые в калориметрии. Международная практическая температурная шкала. МТШ-90
- Различные классификации калориметров. Общие принципы калориметрических измерений. Теплопроводящие калориметры. Микрокалориметрия. Примеры микрокалориметрических определений
- Метод сравнительных измерений. Тепловое значение калориметра. Способы калибровки (градуировки) калориметра
- Калориметрия растворения. Особенности термохимии реакций, протекающих в жидкой среде. Определение энтальпий растворения, разбавления, смешения; использование этих данных в термохимических расчетах.
- Фторная и хлорная калориметрия. Особенности аппаратуры, методики проведения опытов, анализов продуктов сгорания
- Методы определения теплот сгорания (бомбовая калориметрия, проточный метод). Определение энергий сгорания органических веществ. Проблема полноты сгорания и методы анализа продуктов реакции
- Температурный ход калориметра в начальном, главном и конечном периодах калориметрического опыта. Константа охлаждения калориметра. Расчет поправки на теплообмен в изопериболическом калориметре (формула Реньо-Пфаундлера- Усова)
- Экспериментальное определение теплоемкости твердых веществ. Способы аппроксимации экспериментальных данных
- Экспериментальное определение теплоемкости жидкостей и газов.
- Типы фазовых переходов и экспериментальное определение теплот фазовых превращений.

13. Теоретические основы метода дифференциальной сканирующей калориметрии.
14. Требования к стандартам для калибровки ДСК. Коррекция по температуре, по теплоте, по тепловому потоку
15. Применение метода ДСК для изучения фазовых равновесий в бинарных системах: теория и практика
16. Стеклование. Постановка эксперимента и интерпретация результатов измерений
17. Применение калориметрии для определения кинетических параметров. Неизотермическая кинетика; решение обратной задачи
18. Типы электрохимических цепей. Определение стандартных энергий Гиббса, энтальпий и энтропий реакций методом ЭДС с твердыми электролитами с униполярной проводимостью
19. Электрохимические равновесия, требования к конструкции гальванического элемента при определении термодинамических свойств. Токи обмена
20. Схемы электрохимических элементов для определения парциальных и интегральных термодинамических функций. Значение фазовых диаграмм при составлении концентрационных электрохимических элементов
21. Электрохимические элементы с жидкими электролитами. Источники погрешностей измерений, их учет
22. Электрохимические элементы с твердыми электролитами. Основные критерии выбора твердых электролитов в термодинамических экспериментах
23. Электрохимические элементы с разделенным и неразделенным газовым пространством. Использование твердых катионпроводящих электролитов на примере стекол и бета-глинозема
24. Определение среднеионных коэффициентов активности потенциометрическим методом с ионоселективными электродами
25. Определение констант реакций комплексообразования (устойчивости комплексов) с помощью ИСЭ
26. Теоретические основы процессов жидкофазной экстракции. Два способа описания экстракционных равновесий: с помощью химических реакций и диаграмм состояний
27. Теоретические основы эффузионного метода Кнудсена
28. Испарение с открытой поверхности (метод Лэнгмюра)
29. Метод молекулярных пучков. Определение молекулярного состава паров. Эффузионные источники молекулярных пучков
30. Способы определения состава пара. Масс-спектрометрия
31. Изопиестический метод определения активности летучего компонента
32. Статический вариант метода измерения давления пара
33. Измерение коллигативных свойств как метод определения активности компонентов раствора

## **7. Учебно-методическое обеспечение дисциплины**

### **7.1. Основная литература**

- Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценок И. Б.. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. Москва: Академкнига. 2003.
- Киселева И. А., Огородова Л. П. Термохимия минералов и неорганических материалов, Москва, Научный мир, 1997
- Колесов В. П. Основы термохимии. М. МГУ. 1996.
- Хеммингер В., Хене Т.. Калориметрия. Теория и практика. М. Наука. 1989.
- Васильев В. П. Термодинамика растворов электролитов. М. Наука. 1983.

Леонидов В. Я., Медведев В. А.. Фторная калориметрия. М. Наука. 1978.  
Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.. Термохимия. Ч. 1. 2, М.: МГУ. 1966.  
Попов М. М.. Термометрия и калориметрия. М. МГУ, 1954.

#### 7.2. Дополнительная литература.

Zhao J.-C. Methods for Phase Diagram Determination. Elsevier, 2007, Chapter 5  
Hohne G., Hemminger W. Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Springer. 2003.  
Brown M., Gallagher P. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. 1998  
Hemminger W., Hohne G. Calorimetry. Fundamentals and Practice. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1984  
А.М.Евсеев, Г.Ф.Воронин. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. гл. 1. Экспериментальное исследование термодинамических свойств сплавов. Изд-во МГУ, 1966.  
Кальвэ Э., Прат А.. Микрокалориметрия. М. Иностранная литература. 1963.  
Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. Издательство Академии Наук СССР. 1961.

#### 7.3. Периодические издания

McGlashan, M.L. The international temperature scale of 1990 (ITS-90) // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. p. 653-663  
Berman R.G., Brown T.H. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  // J. Petrol., 1988, **29**(2), 445  
Berman R.G., Brown T.H. Heat capacity of minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ : representation, estimation, and high temperature extrapolation // Contrib. Mineral Petrol., 1985, **89**, 168

#### 7.4. Интернет-ресурсы

ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>, <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/> .  
NIST <http://www.nist.gov>

#### 7.5. Методические указания к лабораторным работам

Агеев Е.П., Успенская И.А., Богачев А.Г., Жирякова М.В., Каргов С.И., Коробов М.В., Ланин С.Н., Майорова А.Ф., Мельханова С.В., Попов А.А. Практикум по физической химии. Термодинамика. Т.1. Разделы I,II. М.: Академия, 2010

Методическая разработка к спецпрактикуму по экспериментальным методам химической термодинамики. Ротапринт хим. ф ак-та МГУ. 1978

#### 7.6. Методические указания к практическим занятиям по методу ДСК расположены на сайте <http://td.chem.msu.ru/>

#### 7.7. Методические указания к самостоятельной работе расположены на сайте <http://td.chem.msu.ru/>

7.8. Программное обеспечение современных информационно-коммуникационных технологий

программа для обработки данных низкотемпературной адиабатической калориметрии (Cp\_appr) расположена на сайте <http://td.chem.msu.ru/>

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

Компьютерный класс лаборатории химической термодинамики (кол-во посадочных мест – 10), мультимедийный проектор, документ-камера Wolfvision VZ-8 plus. Имеется лицензионное программное обеспечение Matlab, собственные программный продукт - Cp\_appr.