

**Методические указания
для подготовки аспирантов,
обучающихся по дисциплинам
«Кинетика и механизм электрохимических процессов» и
«Определение термодинамических величин в растворе
и кристаллическом состоянии»**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Методические указания для подготовки аспирантов, обучающихся по дисциплинам «Кинетика и механизм электрохимических процессов» и «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии»

УДК 544.4: 544.6

Составители:

М.И. Базанов, Н.М. Березина, А.И. Лыткин, А.В. Волков,
Г.Г. Горболетова, Н.В. Чернявская.

Методические указания для подготовки аспирантов, обучающихся по дисциплинам «Кинетика и механизм электрохимических процессов» и «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии» / сост.: М.И. Базанов [и др.]; Иван. гос. хим. технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 60 с.

Методические указания разработаны для аспирантов, проходящих обучение в аспирантуре Ивановского государственного химико-технологического университета по специальности 02.00.04 – «Физическая химия (химические науки)» по дисциплинам «Кинетика и механизм электрохимических процессов» и «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии».

Представлено описание применяемого оборудования, порядок выполнения эксперимента. Даны указания по обработке экспериментальных данных, рекомендации и задания по самостоятельной внеаудиторной работе аспирантов.

Рекомендованы соискателям ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Рецензент

доктор химических наук, доцент Ю.В. Поленов
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Оглавление

1. Паспорт научной специальности	4
2. Содержание лекционных курсов.....	5
2.1. Содержание лекционного курса дисциплины «Кинетика и механизм электрохимических процессов».....	5
2.2. Содержание лекционного курса дисциплины «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии»	6
3. Самостоятельная работа	9
4. Лабораторно-практические занятия. Техника выполнения эксперимента.....	10
4.1. Метод инверсионной вольтамперометрии.....	10
4.2. Метод циклической вольтамперометрии.....	17
4.3. Метод прямой калориметрии.....	26
4.4. Метод бомбовой калориметрии сгорания.....	37
5. Темы докладов и рефератов.....	46
6. Примерные вопросы для подготовки к зачету.....	48
Библиографический список.....	52
Список литературы по дисциплине «Кинетика и механизм электрохимических процессов».....	53
Список литературы по дисциплине «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии».....	54

1. ПАСПОРТ НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Формула специальности

Физическая химия – раздел химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях; о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

Теоретической основой физической химии являются общие законы физической науки. Она включает учение о строении молекул вещества, химическую термодинамику и химическую кинетику.

Области исследований

1) экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ;

2) экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов;

3) определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

4) теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;

5) изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений;

6) неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах;

7) макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

8) динамика элементарного акта при химических превращениях.

9) элементарные реакции с участием активных частиц;

10) связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции;

11) физико-химические основы процессов химической технологии.

Отрасль наук: химические науки.

2. СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИОННЫХ КУРСОВ

2.1. Содержание лекционного курса дисциплины

«Кинетика и механизм электрохимических процессов»

Лекция 1. Электрохимия как междисциплинарная наука. Краткие сведения об электрохимических методах.

Лекция 2. Теория строения двойного электрического слоя и электрохимической кинетики.

Теория строения двойного электрического слоя (ДЭС) на твердых поверхностях. Механизмы образования и строения двойного электрического слоя в отсутствие специфической адсорбции. Строение ДЭС в условиях специфической адсорбции. Общие закономерности адсорбции ПАВ на электродах. Электрокапиллярный метод исследования ДЭС. Уравнение Фрумкина. Исследования ДЭС методом измерения емкости. Зависимость емкости от потенциала, влияние адсорбции ПАВ на емкость ДЭС. Потенциалы нулевого заряда. Приведенная шкала потенциалов.

Лекция 3. Кинетика электродных процессов.

Общие понятия кинетики электродных процессов, электродная поляризация. Скорость электродных процессов, способы ее выражения. Основы теории электрохимического перенапряжения. Зависимость энергии активации электрохимической реакции от электродного потенциала. Кинетическое уравнение для катодного процесса. Кинетические параметры электрохимического перенапряжения (плотность тока обмена, коэффициент переноса). Уравнение Тафеля. Безбарьерные и безактивационные электродные реакции. Методы исследования природы поляризации. Основы теории совмещенных реакций. Построение результирующей поляризационной кривой и разложение ее на составляющие.

Лекция 4. Основы процесса электрохимического выделения водорода и электровосстановления молекулярного кислорода.

Зависимость перенапряжения от условий электролиза, состава раствора и материала электрода. Стадийность процесса выделения водорода. Природа водородного перенапряжения на различных металлах. Перенапряжение при катодном выделении металлов из растворов простых и комплексных солей.

Влияние ПАВ на перенапряжение и структуру катодных осадков металлов. Условия катодного осаждения сплавов.

Поляризационные явления при анодном растворении металлов с образованием хорошо растворимых соединений. Природа пассивирующих пленок. Общая анодная потенциостатическая поляризационная кривая, ее анализ. Электролиз.

Лекция 5. Современные методы исследования кинетики электродных процессов с участием порфириновых соединений и их структурных аналогов.

Метод вращающегося дискового электрода с кольцом. Особенности гидродинамики и массы переноса вблизи вращающегося диска. Коэффициент эффективности в системе диск-кольцо. Конструкция электродной системы и техника эксперимента. Пастовые электроды. Расчет констант скоростей параллельно-последовательных стадий электрохимических процессов. Изменение кинетических параметров процесса электровосстановления кислорода от природы электродного материала, рН, присутствия посторонних ионов. Электрохимическое поведение электродов, содержащих органические комплексы (фталоцианины, порфирины и др. макрогетероциклические соединения).

2.2. Содержание лекционного курса дисциплины «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии»

Лекция 1. Химия координационных соединений как раздел физической химии.

Основные положения химии комплексных соединений, характеристики координационных соединений. Основные объекты исследования: комплексоны, аминокислоты, пептиды. Связь структуры и термодинамических характеристик комплексов.

Лекция 2. Экспериментальные методы определения констант устойчивости.

Спектрофотометрический, потенциометрический, полярографический метод. Методы расчета констант устойчивости: аналитический, графический, компьютерный. Влияние ионной силы на константы устойчивости.

Лекция 3. Экспериментальные методы определения энтальпий реакций комплексообразования.

Тепловые эффекты реакций комплексообразования. Изменение энтропии и теплоемкости в реакциях комплексообразования. Влияние ионной силы и температуры на термодинамические характеристики реакций комплексообразования.

Связь теплового эффекта, энергии Гиббса и энтропии реакций комплексообразования со структурой комплексов.

Лекция 4. Определение стандартных энтальпий образования кристаллических соединений и ионов в растворах.

Использование метода бомбовой калориметрии сгорания для определения стандартных термодинамических характеристик органических соединений различного строения в кристаллическом состоянии и определения энергии сгорания органических лигандов и их комплексов с металлами.

Расчетные методы определения стандартных энтальпий сгорания и образования органических соединений.

Определение стандартных энтальпий образования ионов и ионизированных частиц из данных калориметрии растворения.

3. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

а) по дисциплине «Кинетика и механизм электрохимических процессов»

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Количество часов
1	Электрохимия как междисциплинарная наука	2
2	Теория строения двойного электрического слоя и электрохимической кинетики	8
3	Кинетика электродных процессов	8
4	Основы процесса электрохимического выделения водорода и электровосстановления молекулярного кислорода	11
5	Современные методы исследования кинетики электродных процессов с участием порфириновых соединений и их структурных аналогов	15
6	Электровосстановление порфиринов и металлопорфиринов	12
7	Электрохимическое окисление порфиринов и металлопорфиринов	15
8	Электрокатализ порфиринами	11
9	Подготовка реферата на заданную тему	12
10	Подготовка и выступление с докладом на кафедральном семинаре	14
	ИТОГО:	108

б) по дисциплине «*Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии*»

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Количество часов
1	Химия координационных соединений как раздел физической химии	2
2	Методы расчета равновесий и построение диаграмм	11
3	Экспериментальные методы определения констант устойчивости	15
4	Определение стандартных энтальпий образования кристаллических соединений и ионов в растворах	11
5	Экспериментальные методы определения энтальпий реакций комплексообразования	15
6	Методы расчета стандартных энтальпий из данных по теплотам сгорания	8
7	Использование метода бомбовой калориметрии сгорания для определения стандартных термодинамических характеристик органических соединений различного строения в кристаллическом состоянии и определения энергии сгорания органических лигандов и их комплексов с металлами	9
8	Методики и подходы к корреляциям между структурой комплекса и его термодинамическими характеристиками. Предсказательные положения	11
9	Подготовка реферата на заданную тему	12
10	Подготовка и выступление с докладом на кафедральном семинаре	14
	ИТОГО:	108

4. ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

4.1. Метод инверсионной вольтамперометрии

Электрохимия — раздел химической науки, в котором рассматриваются системы и межфазные границы при протекании через них электрического тока, исследуются процессы в проводниках, на электродах (из металлов или полупроводников, включая графит) и в ионных проводниках (электролитах). Электрохимия исследует процессы окисления и восстановления, протекающие на пространственно разделённых электродах, перенос ионов и электронов.

При проведении исследований и анализа состава вещества часто необходимо определение низких концентраций. В этих случаях применяют методы концентрирования веществ в сочетании с высокочувствительными инструментальными методами анализа.

Сущность метода инверсионной вольтамперометрии заключается в выделении электролизом определяемого элемента из очень разбавленного раствора на стационарном индикаторном электроде (чаще всего на ртутной капле или тонкой пленке ртути) с последующим анодным растворением полученной амальгамы и регистрацией вольт-амперной кривой. Процесс электролиза (накопления) проводят при постоянном потенциале, соответствующем предельному току (E_p), в перемешиваемом растворе фонового электролита. Анодное окисление полученной амальгамы осуществляют при линейноменяющемся потенциале.

Существенными преимуществами инверсионных электрохимических методов перед другими методами определения следовых количеств неорганических и органических веществ в растворах являются:

- возможность определения значительного числа неорганических и органических веществ;

- возможность одновременного определения нескольких компонентов в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элементов.

- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических веществ уровня 10^{-9} – 10^{-10} М;

- высокая селективность метода и хорошие метрологические характеристики методик на их основе;

- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений.

Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации в рамках *метода инверсионной вольтамперометрии* выглядит следующим образом [1]:

$$I_d = k \cdot D \cdot S \cdot t \cdot v^{1/2} \cdot C, \quad (1)$$

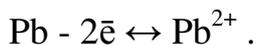
где C – концентрация деполяризатора; D – коэффициент диффузии деполяризатора; S – площадь индикаторного электрода; t – время накопления; v – скорость развертки потенциала; k – коэффициент пропорциональности.

При соблюдении постоянства всех параметров в процессе измерения уравнение (1) можно привести к виду:

$$I_d = k \cdot C,$$

где k – постоянная величина в данных условиях.

Если в процессе электролиза определяемое вещество накапливали в виде продукта восстановления (например, $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$), то при развертке потенциала регистрируют анодный ток окисления полученного продукта:



Этот вариант метода называют *анодной инверсионной вольтамперометрией*. Существует второй вариант метода – катодная инверсионная вольтамперометрия. В этом случае вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец можно концентрировать в виде MnO_2 при потенциале предельного тока окисления марганца (II) до марганца (IV). Включив развертку потенциала в направлении

более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта [1].

Качественный анализ методом инверсионной вольтамперометрии

Природу деполяризатора отражает потенциал пика его окисления (восстановления), таким образом, зная потенциалы пиков веществ в данных условиях можно идентифицировать качественный состав анализируемого объекта. Метод инверсионной вольтамперометрии пригоден для определения нескольких веществ при совместном присутствии. В этом случае электролиз ведут при потенциале предельного тока наиболее трудно восстанавливаемого вещества. При правильном выборе фонового электролита на инверсионной вольтамперограмме можно наблюдать отдельные пики компонентов смеси (рис.1).

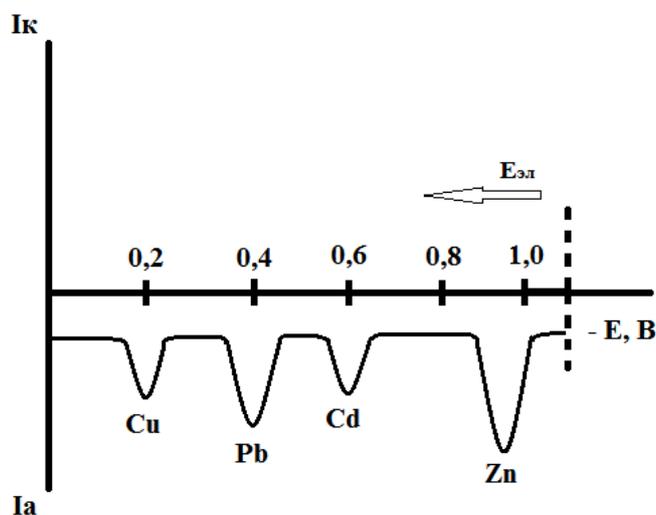


Рис.1. Инверсионная вольтамперограмма пробы речной воды (индикаторный электрод – ртутно-графитовый) [1]

Количественный анализ методом инверсионной вольтамперометрии

Метод калибровочного графика. Прежде чем приступить к снятию вольтамперограмм раствора с неизвестной концентрацией определяемого вещества, снимают вольтамперограммы ряда растворов с точно известной концентрацией данного вещества. Строят калибровочный график, откладывая

по оси ординат высоты пиков эталонных растворов, а по оси абсцисс – соответствующие концентрации. Затем снимают вольтамперограмму исследуемого раствора и, определив высоту пика (при той же чувствительности), находят по графику концентрацию анализируемого вещества. Вольтамперограмма определяемого вещества должна быть снята в тех же условиях, что и вольтамперограммы эталонных растворов. Состав эталонных растворов должен быть по возможности близок к составу анализируемого раствора.

Метод стандарта. Метод стандарта отличается от метода калибровочного графика тем, что здесь готовят только один эталонный раствор, снимают его вольтамперограмму и вольтамперограмму анализируемого раствора и рассчитывают концентрацию определяемого вещества.

В отличие от условий, принятых в методе калибровочных кривых, в этом случае эталонный раствор готовят каждый раз. Применение метода стандарта возможно лишь тогда, когда строго соблюдается пропорциональность между диффузионным током и концентрацией в широком диапазоне концентраций.

Если концентрация определяемого иона приблизительно известна, то готовят стандартный раствор этого иона более или менее близкой концентрации, причем состав и концентрация фона должны быть такими же, как в анализируемом растворе.

Преимущество метода стандарта перед методом калибровочных кривых в том, что здесь легче создать одинаковые условия при измерении вольтамперограмм стандартного (эталонного) и анализируемого растворов, так как вольтамперограммы снимают почти одновременно (друг за другом).

Обычно снимают вольтамперограмму стандартного раствора, затем при той же чувствительности – вольтамперограмму анализируемого раствора. Зная концентрацию стандартного раствора ($C_{ст}$) и определив высоты пиков стандартного ($h_{ст}$) и анализируемого (h_x) растворов, можно рассчитать концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_x}{h_{cm}}.$$

Метод добавок. Сначала снимают вольтамперограмму анализируемого раствора, затем в этот же электролизер добавляют стандартный раствор определяемого иона с точно известной концентрацией с таким расчетом, чтобы пик вырос примерно вдвое. Снимают вольтамперограмму в тех же условиях и делают расчет по формулам:

$$\frac{C_x}{C_{\text{э}}} = \frac{h_x}{h_{cm}},$$

$h_{\text{ст}} = h_{\text{общ}} - h_x$, где $h_{\text{общ}}$ – суммарная высота пика определяемого вещества в анализируемом и добавляемом растворах; $C_{\text{э}}$ – концентрация стандартного раствора добавляемого иона, возникающая в электролизере.

Концентрацию определяемого иона, введенного в электролизер в виде стандартного раствора, вычисляют по формуле:

$$C_{\text{э}} = \frac{C_{cm} \cdot V_{cm}}{V_{cm} + V_x},$$

где $V_{\text{ст}}$ – объем стандартного раствора, добавленного в электролизер; V_x – объем анализируемого раствора в электролизере; $C_{\text{ст}}$ – первоначальная концентрация стандартного раствора.

Суммарная формула для расчета неизвестной концентрации имеет вид:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot V_{cm}}{V_{cm} + V_x} \frac{h_x}{h_{\text{общ}} - h_x}.$$

Преимущество метода добавок перед методом стандарта и методом калибровочных кривых в том, что он позволяет наиболее полно учесть влияние примесей при анализе реальных объектов.

Способы измерения высоты пика. Большинство зависимостей в инверсионной вольтамперометрии регистрируются в форме пиков. Измерение высоты пика можно проводить любым из способов, изображенных на рис. 2. В каждой серии опытов способ измерения должен быть одним и тем же.

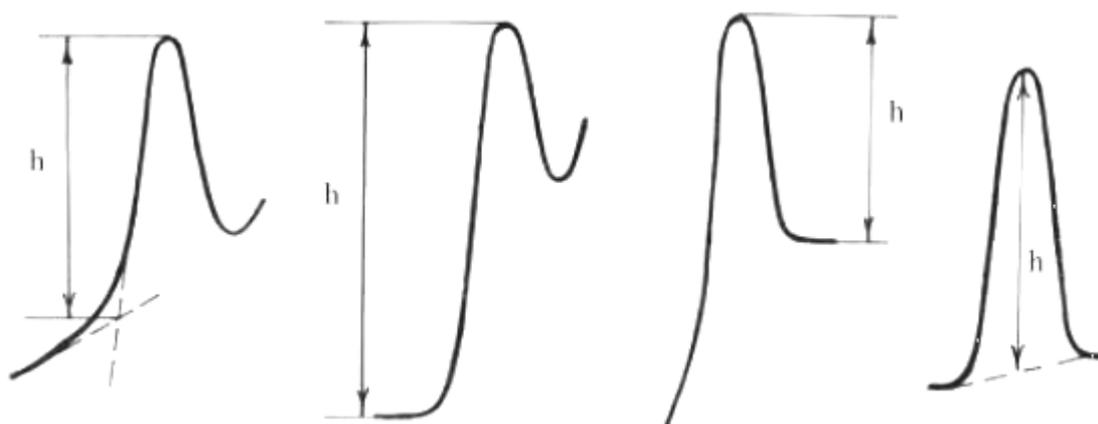


Рис. 2. Измерение высоты пика в методе инверсионной вольтамперометрии

Точность способов замера, изображенных на рис. 2, очень близка, однако выбор конкретного способа зависит от формы кривой. Поскольку пики при растворении осадка имеют различную форму (они несимметричны) и прямая пропорциональность строго выполняется в основном между количеством вещества на электроде и площадью пика, то расшифровка пика путем измерения его высоты является приближенной. Более точные результаты, особенно в случае искаженных, широких и плоских пиков, дает измерение площади под пиком.

Работа 1. Качественное и количественное определение ионов металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) методом инверсионной вольтамперометрии

Оборудование и реактивы. Работа проводится на приборе Экотест-ВА («Эконикс-Эксперт», г.Москва) в двухэлектродной ячейке. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, индикаторный электрод – графитовый либо стеклоуглеродный, фоновый электролит – 0,1 М КСl. Стандартные растворы солей Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с концентрациями от 0,05...0,25 М.

Условия определения

Очистка	Подготовка1	Подготовка2	Накопление	Мешалка	Удержание	Диапазон	Развертка
100 мВ	100	100	-1400	10	400 мВ	2 мА/200мА	Скорость 50 мВ/с
20 с	0	0	20	-	-	-	Начало 1400 мВ
							Конец 100 мВ

Примечание. 0,25 М ZnSO₄, 0,05 М CdSO₄, 0,05 М Pb(NO₃)₂, 0,1 М CuSO₄.

Выполнение работы. В полярографическую ячейку вносят 5 мл раствора фонового электролита и снимают вольтамперограмму. Затем в ячейку с фоновым электролитом вносят аликвоту 1 мл 0,05 М раствора Pb(NO₃)₂ и снимают вольтамперограмму, на которой наблюдают характерный пик. Затем в ячейку вносят аликвоту 1 мл того же раствора. На вольтамперограмме наблюдают увеличение интенсивности пика, обусловленного увеличением концентрации определяемого раствора. Затем вносят еще 1 мл раствора Pb(NO₃)₂ и снова снимают вольтамперограмму. Общий объем аликвоты Pb(NO₃)₂ должен составлять 3 мл. Строят график зависимости $I = f(E)$.

Рассчитывают концентрацию Pb(NO₃)₂ в ячейке по формуле:

$$C_i = C \cdot V_{ал} / V_k,$$

где C – исходная концентрация раствора Pb(NO₃)₂; $V_{ал}$ – объем аликвоты; V – объем колбы.

Строят график зависимости $I = f(C)$.

Аналогично проводят определение Zn²⁺. В этом случае вносят по 0,5 мл раствора ZnSO₄ 4 раза. Общий объем добавленного раствора ZnSO₄ должен составлять 2 мл. Строят зависимости $I = f(E)$ и $I = f(C)$.

Аналогично проводят определение Co²⁺. В этом случае вносят по 0,5 мл раствора CoSO₄ 4 раза. Общий объем добавленного раствора CoSO₄ должен составлять 2 мл. Строят зависимости $I = f(E)$ и $I = f(C)$.

Аналогично проводят определение Cd^{2+} . В этом случае вносят по 1 мл раствора CdSO_4 3 раза. Общий объем добавленного раствора CdSO_4 должен составлять 3 мл. Строят зависимости $I = f(E)$ и $I = f(C)$.

Аналогично проводят определение Cu^{2+} . В этом случае вносят по 1 мл раствора CuSO_4 4 раза. Общий объем добавленного раствора CuSO_4 должен составлять 4 мл. Строят зависимости $I = f(E)$ и $I = f(C)$.

Затем снимают вольтамперограмму анализируемого раствора. Определяют состав смеси и концентрацию присутствующих катионов в растворе.

4.2. Метод циклической вольтамперометрии

Из электрохимических методов наиболее широко при исследовании окислительно-восстановительных свойств порфиринов применяются вольтамперометрический метод. Циклическая вольтамперометрия является одним из самых универсальных и широко используемых методов для изучения электрохимических реакций. В данном методе потенциал рабочего электрода линейно изменяется во времени от значения E_1 до E_2 и обратно. Скорость сканирования потенциала в прямом и обратном направлениях одна и та же, так что форма поляризующего сигнала (напряжения) представляет собой равнобедренный треугольник. При этом фиксируется ток, протекающий через изучаемую систему, как функция от потенциала. Важными параметрами циклических вольтамперограмм являются потенциалы и токи катодного и анодного пиков (E_{pc} , E_{pa} , I_{pc} , I_{pa}).

Для нернстовских (обратимых) систем:

Формальный потенциал обратимой редокс-системы определяется выражением (2):

$$E^{o'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}. \quad (2)$$

Ток пика прямого сканирования для обратимой циклической вольтамперограммы теоретически описывается уравнением Рэндлса–Шевчика (3) [2-3]:

$$I_p = 0,4463nFS \left[\frac{nF}{RT} \right]^{1/2} CD^{1/2}v^{1/2} \quad (3)$$

При 25 °С:

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} SCD^{1/2}v^{1/2} \quad (4)$$

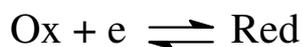
где I_p выражается в мА; n – общее число электронов, участвующих в электродной реакции; S – площадь поверхности электрода, см²; C – концентрация электроактивного вещества, моль·л⁻¹; D – коэффициент диффузии электроактивного вещества, см²·с⁻¹; v – скорость сканирования, В·с⁻¹.

Ток пика является функцией от потенциала развертки. Согласно уравнению (4), ток пика пропорционален квадратному корню из скорости сканирования, что указывает на процесс, контролируемый диффузией, т.е. скорость переноса электрона контролируется скоростью подачи реагента к электроду.

Для обратимого гетерогенного переноса электрона существуют следующие критерии:

- при 25 °С: $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 60/n$ мВ и не зависит от скорости сканирования v ;
- при 25 °С: для прямого сканирования $|E_p - E_{p/2}| = 56/n$ мВ, где $E_{p/2}$ – потенциал полупика, при котором $I = I_p/2$;
- $I_{pc}/I_{pa} = 1$;
- I_p пропорционален $v^{1/2}$.

Для квазиобратимого одностадийного, одноэлектронного процесса:



формы волны и разность потенциалов ΔE_p представляют собой функции скорости сканирования v , гетерогенной константы скорости k_o , коэффициента переноса α , потенциала переключения E_s . Показано, что если E_s находится за

катодным пиком на $90/n$ мВ, эффект E_s мал. В этом случае I, E -кривые являются функциями безразмерных параметров α и ψ , где ψ определяется как

$$\psi = \frac{\left(\frac{D_o}{D_R}\right)^{\alpha/2} k_o}{\left(\frac{\pi D_o F v}{RT}\right)^{1/2}}. \quad (5)$$

Для $0,3 < \alpha < 0,7$, значение ΔE_p почти не зависит от α , а зависит только от ψ . Исходя из уравнения (4), можно определить гетерогенную константу скорости k_o , если знать ψ , D_o , D_R . Параметр ψ может быть найден по зависимости разности потенциалов ΔE_p от параметра ψ , описанного Николсоном [4].

Для необратимых систем

Выражение тока и потенциала пика для необратимого одноэлектронного процесса [5]:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 n \alpha^{1/2} S C D^{1/2} v^{1/2}; \quad (6)$$

$$E_p = E^{o'} - \frac{RT}{\alpha} \left[0,780 + \ln\left(\frac{D_o^{1/2}}{k_o}\right) + \ln\left(\frac{\alpha F v}{RT}\right)^{1/2} \right]; \quad (7)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1,857 RT}{\alpha F} \quad (8)$$

$$\text{при } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad |E_p - E_{p/2}| = \frac{47,7}{\alpha}. \quad (9)$$

Для необратимой волны E_p представляет собой функцию скорости сканирования, смещаясь (для процесса восстановления) в отрицательную сторону на $30/\alpha$ мВ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ с увеличением скорости развертки v в десять раз.

В случае n -электронного процесса, имеющего необратимый гетерогенный одноэлектронный перенос как скорость-определяющую первую стадию, уравнения (7)-(9) применяются без изменения, а уравнение, описывающее ток пика (6), применяется при умножении правой части на n .

Важно отметить, что зависимость потенциалов пиков восстановления или окисления от скорости сканирования является хорошим индикатором для определения степени обратимости электродной реакции. С ростом скорости

сканирования для обратимых реакций положение потенциалов пиков сохраняется, а для квазиобратимых или необратимых реакций потенциалы пика восстановления смещаются в катодную область, а потенциалы пика окисления – в анодную.

Электровосстановление кислорода в водных растворах является сложной многоэлектронной реакцией, протекающей по двум основным направлениям: первое состоит в переносе двух электронов с образованием пероксида водорода в кислой среде и пероксид-иона – в щелочной, второе – четырех электронов с образованием воды (табл. 2).

Таблица 2

Возможные пути восстановления кислорода в водном растворе [6]

Путь	В кислой среде	В щелочной среде
Двухэлектронный	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$	$O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^-$
	$E^\circ = 0,682 \text{ В}$	$E^\circ = 0,076 \text{ В}$
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow 3OH^-$
	$E^\circ = 1,776 \text{ В}$	$E^\circ = 0,867 \text{ В}$
	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	
	(химическое разложение)	
Четырехэлектронный	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$
	$E^\circ = 1,229 \text{ В}$	$E^\circ = 0,401 \text{ В}$

Примечание. Значения E° приведены относительно стандартного водородного электрода.

Работа 2. Определение электрохимических характеристик и электрокаталитической активности органических соединений методом циклической вольтамперометрии

Оборудование и реактивы. Работа выполняется на аппаратно-программном комплексе для регистрации циклических вольт-амперных кривых и автоматической обработкой экспериментальных данных (на базе потенциостата Р-30J) в трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2:

электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод, поляризующий электрод – платиновый электрод и рабочий электрод – углеграфитовый стержень. Электролит – водный раствор 0,1 М КОН.

Активный слой: углерод технический элементный П-514 (ГОСТ 7885-86) (УТЭ), этиловый спирт, 6 % суспензия фторопласта марки ФП-4Д, катализатор (органическое соединение).

Выполнение работы

Приготовление активной массы: взвешивание навески катализатора и углеродистого материала для создания определенной постоянной концентрации катализатора. Например, 14 мг катализатора и 100 мг УТЭ; навеска катализатора и углеродистого материала переносится в стеклянный стакан, содержащий 1 мл этилового спирта; перемешивание на ультразвуковой установке в течение 5 минут с последующим добавлением 0,5 мл 6 % суспензии фторопласта; высушивание массу при температуре 298,15 К в течение 24 часов до пластилинообразного состояния и далее наносят на основу рабочего электрода.

Методика измерения циклических вольтамперограмм

Циклические вольтамперограммы снимают на установке, представленной на рис. 3. Собирают ячейку, как показано на рис. 4. Вносят в ячейку 75 мл раствора электролита. Режимы поляризации рабочего электрода устанавливаются с использованием потенциостата и персонального компьютера. Регистрацию I, E -кривых производят с помощью компьютера.

Измерение I, E -кривых в диапазоне потенциалов от +0,5 до -1,5 В проводят в следующей последовательности:

- 1) отдувка электролита аргоном (30 минут), погружение в ячейку рабочего электрода с нанесенным слоем активной массы (рис. 4) и циклирование в атмосфере аргона до установления стационарного состояния (не менее 30 минут);

2) измерение I, E -кривых для различных скоростей сканирования потенциала 5, 10, 20, 50, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$;

3) измерение I, E -кривых для различных диапазонов крайних катодных и анодных значений;

4) ввод в электролит кислорода до полного насыщения электролита.

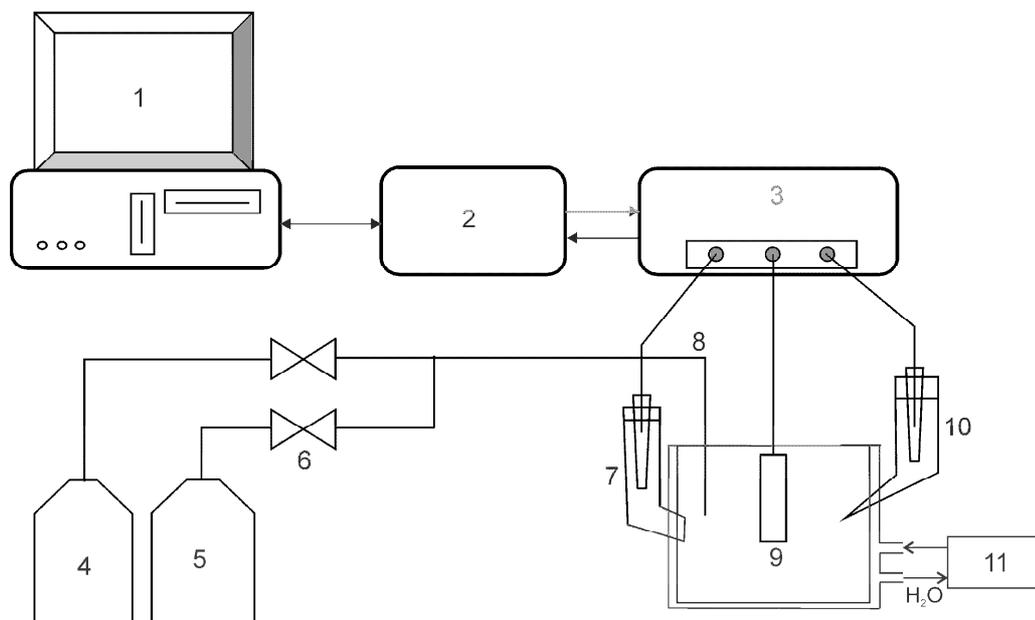


Рис. 3. Схема потенциодинамической установки: 1 – персональный компьютер; 2 – интерфейсный блок; 3 – потенциостат Р-30J; 4 – баллон с инертным газом; 5 – баллон с кислородом; 6 – вентили тонкой регулировки; 7 – поляризующий электрод; 8 – капилляр для ввода газа; 9 – рабочий электрод; 10 – электрод сравнения; 11 – термостат

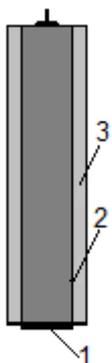


Рис. 4. Строение рабочего электрода:

1 – активная масса;

2 – углеграфитовый стержень;

3 – изолирующий слой (фторопласт или термоусадочная трубка)

Обработка результатов. Строят зависимости $I = f(E)$ для всех режимов измерений. Фиксация потенциалов катодных ($E_{\text{кат}}$) и анодных ($E_{\text{ан}}$) максимумов для электродных процессов осуществляется с точностью $\pm 0,01$ В. Примеры полученных экспериментальных результатов и расчетных данных представлены на рис. 5–8 и в табл. 3–4.

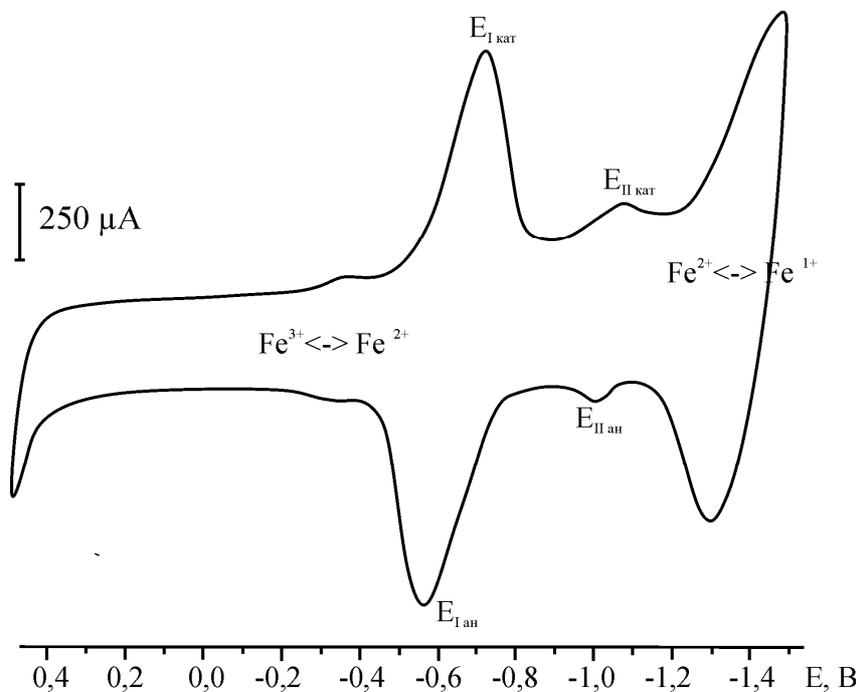


Рис. 5. I, E -зависимость для электрода, модифицированного $(\text{Fe}(m\text{-Ph})_4\text{P})_2\text{O}$ в среде Ag при скорости сканирования $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

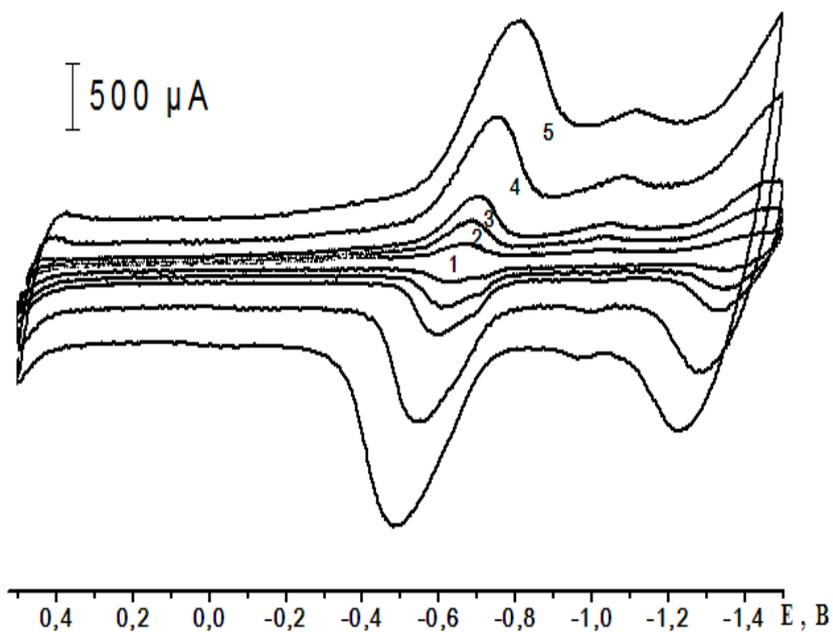


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы для электрода, содержащего $(\text{Fe}(ms\text{-Ph})_4\text{P})_2\text{O}$, в растворе 0.1М КОН при различных скоростях сканирования, $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100

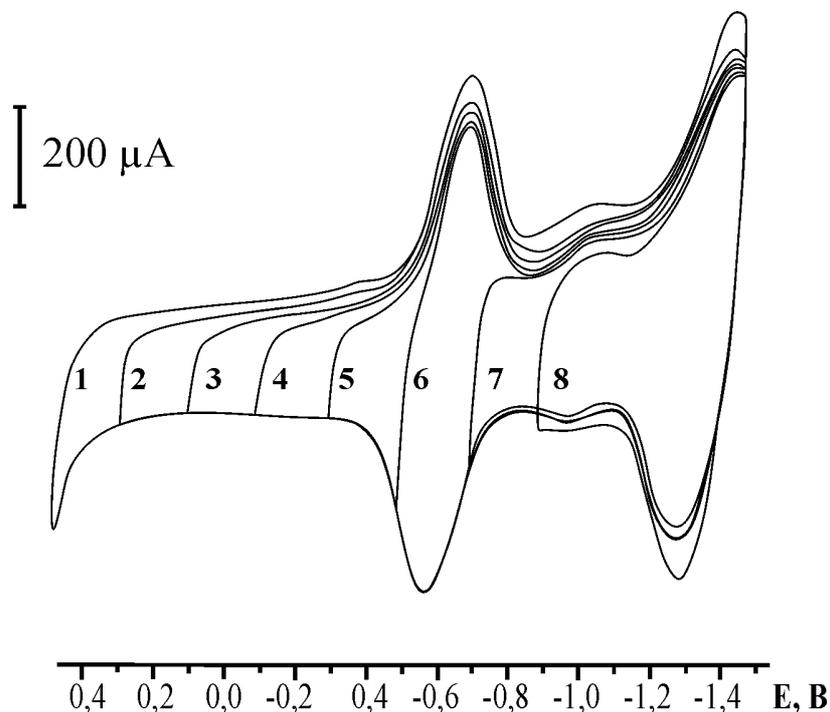


Рис. 7. I, E -зависимости для электрода с нанесением $(\text{Fe}(ms\text{-Ph})_4\text{P})_2\text{O}$ при различных диапазонах измерений по потенциалу, В: 1 – (0,5...-1,5); 2 – (0,3...-1,5); 3 – (0,1...-1,5); 4 – (-0,1...-1,5); 5 – (-0,3...-1,5); 6 – (-0,5...-1,5); 7 – (-0,7...-1,5); 8 – (-0,9...-1,5). Скорость сканирования $20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Аг.

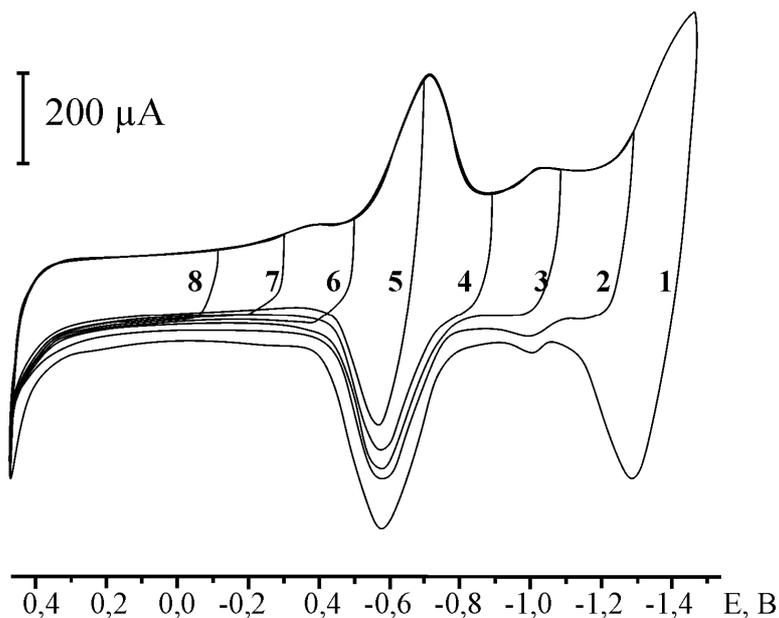


Рис. 8. I, E -зависимости для электрода с нанесением $(\text{Fe}(ms\text{-Ph})_4\text{P})_2\text{O}$ при различных диапазонах измерений по потенциалу, В: 1 – (0,5...-1,5); 2 – (0,5...-

1,3); 3 – (0,5...-1,1); 4 – (0,5...-0,9); 5 – (0,5...-0,7); 6 – (0,5...-0,5); 7 – (0,5...-0,3); 8 – (0,5...-0,1). Скорость сканирования 20 мВ·с⁻¹. Ar.

Таблица 3

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электродов с нанесением порфирина при скорости сканирования 20 мВ·с⁻¹

Соединение	Fe ³⁺ ↔ Fe ²⁺ Fe ²⁺ ↔ Fe ¹⁺			Процесс I L ↔ L ⁻			Процесс II L ⁻ ↔ L ²⁻		
	E _{кат} , В	E _{ан} , В	E _{red/ox} , В	E _{кат} ^I , В	E _{ан} ^I , В	E _{red/ox} ^I , В	E _{кат} ^{II} , В	E _{ан} ^{II} , В	E _{red/ox} ^{II} , В
(Fe(<i>ms</i> -Ph) ₄ P) ₂ O	-0,39 -1,40	-0,34 -1,26	-0,37 -1,33	-0,67	- 0,57	-0,62	-1,05	-1,00	-1,03

При введении в электролит газообразного кислорода (рис. 9) на катодной части *I*,*E*-зависимости наблюдается дополнительный интенсивный максимум тока в области потенциалов -0,1...-0,4 В, который отвечает процессу электровосстановления молекулярного кислорода.

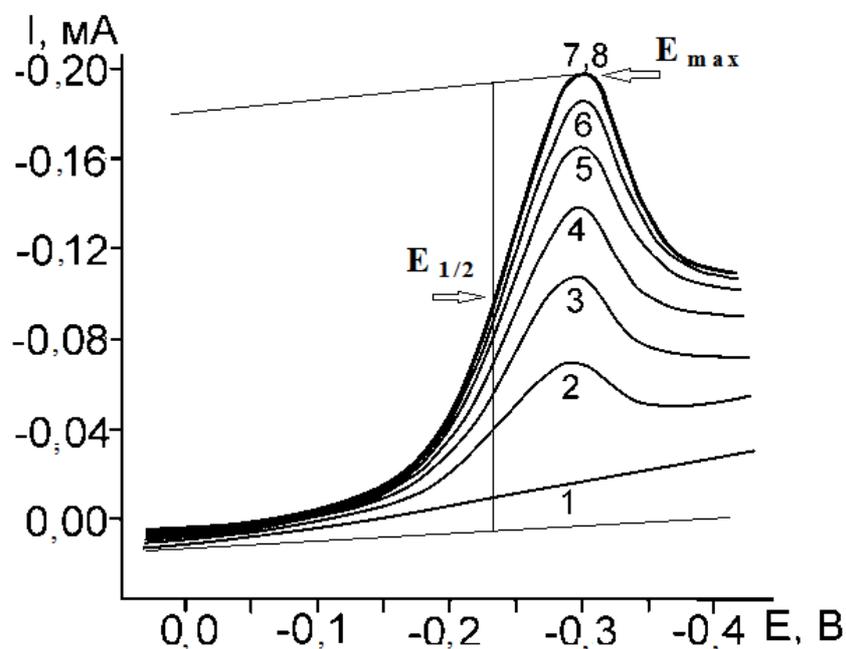


Рис. 9. Фрагменты катодной части *I*,*E*-кривых при насыщении раствора кислородом от времени циклирования, мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 55; 8 – 60.

Записывают значения $E_{\max}(\text{O}_2)$ и $E_{1/2}(\text{O}_2)$ для исследуемого соединения (табл. 4), рассчитывают n . Сравнивают с полученными результатами для системы без катализатора (УТЭ).

Таблица 4

Значения $E_{\max}(\text{O}_2)$ и $E_{1/2}(\text{O}_2)$ для исследуемого соединения

Соединение	$E_{\max}(\text{O}_2)$, В	$E_{1/2}(\text{O}_2)$, В
УТЭ	-0,40	-0,30
$(\text{Fe}(ms\text{-Ph})_4\text{P})_2\text{O}$	-0,34	-0,27

Затем аккуратно разбирают и промывают электрохимическую ячейку. Очищают и промывают электроды.

4.3. Метод прямой калориметрии

Изучение тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов является задачей термохимии – одного из разделов химической термодинамики. Основным экспериментальным методом в термохимии, с помощью которого измеряются тепловые эффекты, является калориметрия. Калориметрия – это совокупность методов и средств измерения тепловых эффектов, сопровождающих различные физические, химические и биологические процессы.

Применяемые в калориметрии методы измерений и аппаратура необычайно разнообразны, поскольку подход к решению калориметрических задач диктуется исследуемым процессом и условиями его проведения. Определение количества теплоты, выделившейся (или поглотившейся) в том или ином процессе, проводят в специальном приборе – калориметре. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется все тепло, подлежащее измерению, называют калориметрической системой. Калориметрические измерения, как правило, состоят в наблюдении за изменением температуры калориметрической системы во время опыта. Часто в целях сокращения термин «калориметрическая система» условно заменяют термином «калориметр», который, таким образом, употребляется в двух

смыслах. Создание полной классификации калориметров вряд ли возможно ввиду многообразия как приборов, так и калориметрических методов. Поэтому основы калориметрии излагают, обычно рассматривая наиболее типичные и распространенные калориметры. Их часто различают по назначению, рабочему интервалу температур, числу реакционных камер и т.д. Собственно калориметр, как правило, означает сосуд, в котором происходят измеряемые тепловые явления. Выделяющаяся или поглощающаяся в этом сосуде теплота вызывает изменение температуры калориметра, вследствие чего возникает теплообмен с внешней средой. Теплообмен имеет место между поверхностью калориметрического сосуда (внутренней оболочкой) и поверхностью полости (внешней оболочкой), в которой помещен этот сосуд. Тепловой поток Q , который устанавливается между обеими оболочками тем больше, чем больше разность температур ΔT и чем больше теплопроводность среды, их разделяющей. При постоянном температурном режиме $Q = k \cdot \Delta T$. В этом уравнении, напоминающем закон Ома, k представляет основную характеристику используемого прибора и может служить для классификации различных типов калориметров. Именно тепловые условия работы калориметров являются общим признаком их классификации.

С этой точки зрения и исходя из анализа работ по калориметрии и микрокалориметрии, наиболее распространена следующая классификация калориметров: адиабатические, изотермические (с постоянной температурой), диатермические (с переменной температурой), теплопроводящие и проточные (по тепловым условиям измерений и взаимодействию реакционной камеры с внешней средой).

Специфика научных термохимических исследований такова, что наиболее распространенными в лабораторной практике до сих пор остаются калориметры с переменной температурой. Количество теплоты Q определяется по изменению температуры калориметрической системы: $Q = W \cdot \Delta T$, где W – тепловое значение калориметра (т.е. количество теплоты, необходимое для его нагревания на 1 К), найденное предварительно в градуировочных опытах; ΔT –

изменение температуры во время опыта. Калориметрический опыт состоит из трех периодов. В начальном периоде устанавливается равномерное изменение температуры, вызванное регулируемым теплообменом с оболочкой и побочными тепловыми процессами в калориметре, так называемый температурный ход калориметра. Главный период начинается с момента ввода теплоты в калориметр и характеризуется быстрым и неравномерным изменением его температуры. В конечном периоде опыта, по завершении изучаемого процесса, температурный ход калориметра снова становится равномерным. В калориметрах с изотермической оболочкой (иногда называемых изопериболическими калориметрами) температура оболочки поддерживается постоянной (с точностью до $\pm 0,001$ °C и выше), а температуры калориметрической системы измеряют через равные промежутки времени. В таких калориметрах поправка на теплообмен довольно значительна (несколько процентов от ΔT), но может быть вычислена достаточно точно. Они применяются при изучении энтальпий сравнительно быстрых процессов (сгорание, растворение и т. д.), в которых продолжительность главного периода опыта 10–20 мин. Для исследования тепловых эффектов длительных процессов (от часа и более) используют преимущественно калориметры с адиабатной оболочкой, температура которой поддерживается возможно более близкой к температуре калориметра. При этом значительно уменьшается поправка на теплообмен, обусловленная в данном случае только неточностью поддержания адиабатных условий.

Существуют различные типы калориметров переменной температуры, отличающиеся конструкцией, способом измерений, назначением и т.д. В жидкостных калориметрах основной частью является калориметрический сосуд, наполненный жидкостью, в который помещают реакционную камеру для проведения исследуемого процесса. В качестве калориметрической жидкости обычно служит чистая вода, если измерения проводят в области комнатных температур. Но нередко применяют водные растворы или органические жидкости.

Для определения возможных систематических погрешностей, присущих калориметрической системе, необходимо проведение измерений тепловых эффектов реакций стабильных, хорошо изученных и неоднократно испытанных веществ. Наиболее широкое применение в реакционной калориметрии находят высокочистые образцы хлорида калия (эндотермические реакции растворения), что объясняется их доступностью и относительной простотой подготовки калориметрических образцов.

Работа 3. Определение энтальпии растворения хлорида калия в воде при температуре 298,15 К

Оборудование и реактивы. Измерение тепловых эффектов проводится на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура – время [7]. В качестве датчика температуры используется термистор КМТ –14.

Стеклянные ампулы объемом 1 мл.

Пипетка вместимостью 40 – 50 мл.

Хлорид калия KCl, к.

Описание калориметрической установки

Основными элементами калориметрической установки являются: калориметрическая ячейка; цепь измерения тока при калибровке; цепь измерения температуры; а также система, обеспечивающая высокоточные температуры при проведении калориметрических измерений. На рис. 10 представлена реакционная ячейка калориметра. Калориметрическая ячейка помещается в термостат и удерживается там с помощью крышки 5. Сама калориметрическая ячейка состоит из внутреннего тонкостенного стакана 13, выполненного из тантала, полный объем которого ≈ 50 мл; наружного стакана 14; крышки 7 с накидной гайкой 8; уплотнителя 2;тефлоновой вставки 1, которая является одновременно держателем чехла термистора 12, и нагревателя 3. Мешалка 9 закреплена на оси 10, имеющей тепловой затвор, выполненный из

текстолита 6. Стеклоанная ампула с реагентом 11 закрепляется в держателе, расположенном на конце мешалки.

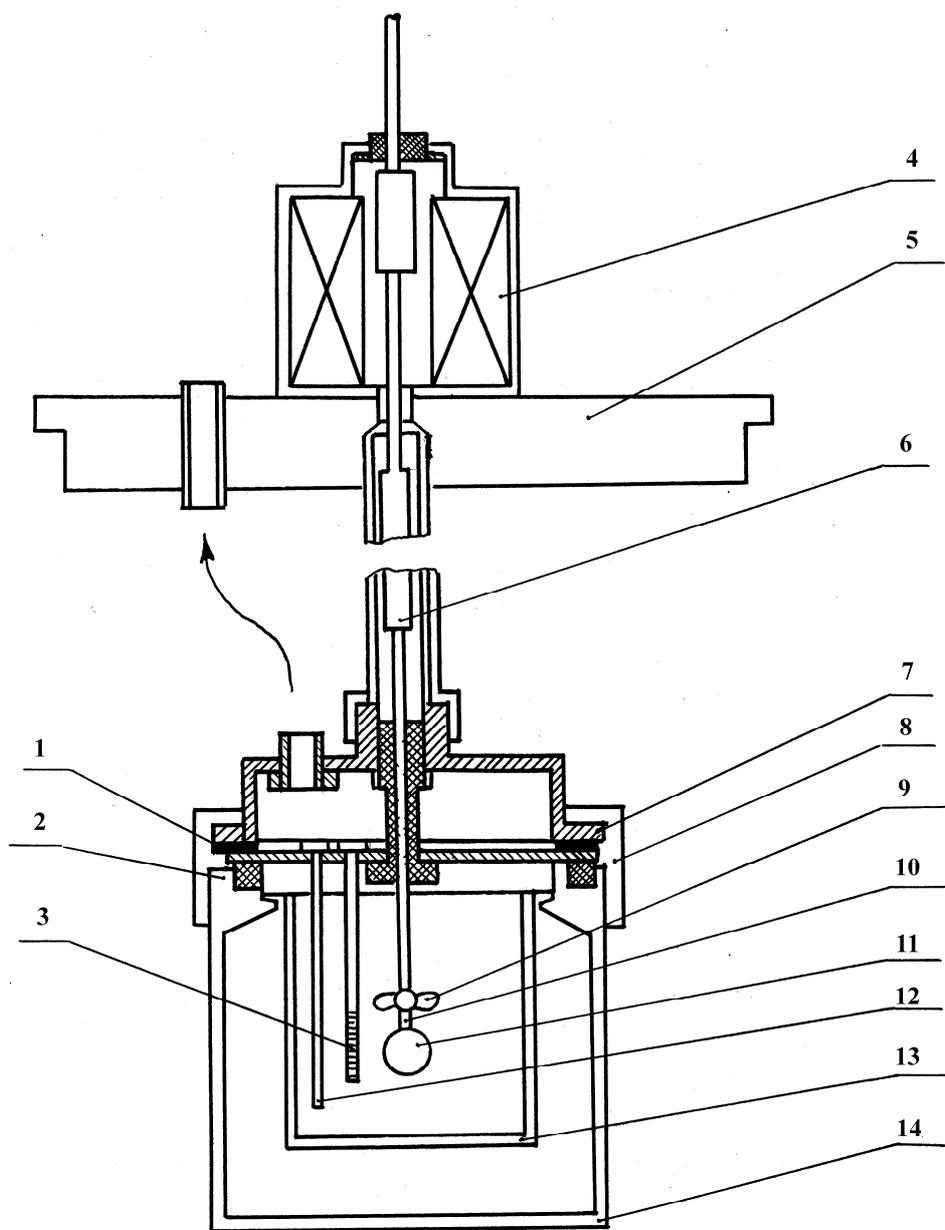


Рис. 10. Схематический чертеж ячейки калориметра (в разрезе)

При смешении растворов, находящихся в стеклянной ампуле и реакционном стакане, протекает химическая реакция. Изменение температуры в ходе реакции фиксируется термистором КМТ-14, который помещен в танталовый чехол, заполненный сплавом Вуда. Датчик такой конструкции малоинерционный и, в то же время, нечувствителен к тепловым шумам.

Мешалка, корпус защитного чехла термистора и защитного чехла нагревателя выполнены из тантала. Калибровочный нагреватель 3 представляет собой константановую спираль, имеющую хороший тепловой контакт с корпусом чехла. Была использована конструкция нагревателя в металлическом чехле с заполнением силиконовым маслом. Температурный коэффициент константана достаточно мал ($< 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), поэтому при изменении температуры на 0,1–0,5 К сопротивление нагревателя считалось постоянным. Теплоотвод по токопроводящим проводам очень мал вследствие того, что переход от проводников тока большого диаметра к нагревателю осуществляется через спирали медных проводов очень малого сечения, проходящих сквозь втулки из силиконовой резины, которые герметично закрывают пространство, где находится константановая спираль, а с другой стороны, являются одновременно держателями токопроводящих проводов большого сечения. Сопротивление нагревателя при 25 °С составляет 106,22 Ом.

Ампула, помещенная в калориметрическую ячейку, разбивается об дно ячейки при надавливании на ось мешалки. Это становится возможным благодаря пружине 4 закрепленной над крышкой (5) в цилиндре из нержавеющей стали, герметично закрывающийся крышкой.

Цепь регистрации измерения температуры в калориметрической ячейке представлена на рис. 11. Сопротивление термистора измеряется мостовой схемой прибора Р-3009, питание которого осуществляется от стабилизатора постоянного тока П-36-1. Изменение сопротивления датчика температуры приводит к нарушению баланса моста постоянного тока (Р-3009). Ток в измерительной диагонали моста усиливается усилителем 6ПВ и регистрируется самопишущим прибором КСП4-011. Магазин сопротивлений R_d согласует параметры усилителя и КСП, что позволяет при любых значениях теплового эффекта в пределах от 0,2...100 кДж использовать всю ширину листа самописца. Термостатирование калориметрической ячейки осуществляется с помощью термостата УТУ-2М. Датчиком температуры является медный термометр сопротивления ТПС (100 Ом). Сигнал разбаланса мостовой схемы

прибора Р-3003 подавался на входные контакты цепи ВРТ-3. Посредством термисторного блока происходит управление мощностью в цепи нагревателя термостата (12 Ом). Мощность в нагрузке регулировалась ЛАТРОм и подбиралась опытным путем. Точность поддержания температуры была не менее $\pm 0,005$ °С. Работа схемы контролировалась по ртутно-стеклянному термометру с ценой деления 0,01 °С.

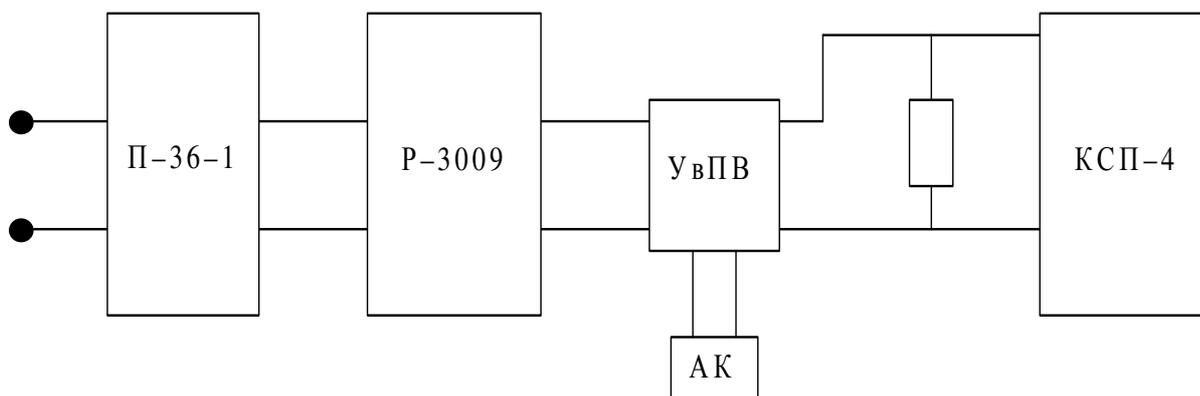


Рис. 11. Схема регистрации температуры ячейки

Цепь измерения тока при калибровке (рис. 12) питается от стабилизатора напряжения постоянного тока П-4105. Рабочий ток устанавливается регулировочным сопротивлением ($R_{пер}$). Для обеспечения стабильного режима работы источника питания во время работы калориметрической установки, постоянный ток непрерывно протекает через тренировочное сопротивление ($R_{трени}$). При замыкании цепи калибровки с помощью реле ток переключается на цепь калибровочного нагревателя ($R_{нагр}$) и одновременно включается частотомер – хронометр Ф-5137, измеряющий время протекания тока с точностью $1 \cdot 10^{-3}$ с. При размыкании сети калибровки выключается хронометр. Сила тока в цепи нагревателя измерялась цифровым калибровочным прибором Щ-1518 по падению напряжения на катушке сопротивления Р-321 (10 Ом). Комбинированный прибор Щ-1518 позволяет одновременно измерять как падение напряжения на стандартной катушке сопротивления, так и падение напряжения на нагревателе ($R_{нагр}$), что дает возможность с высокой точностью рассчитать мощность нагревателя.

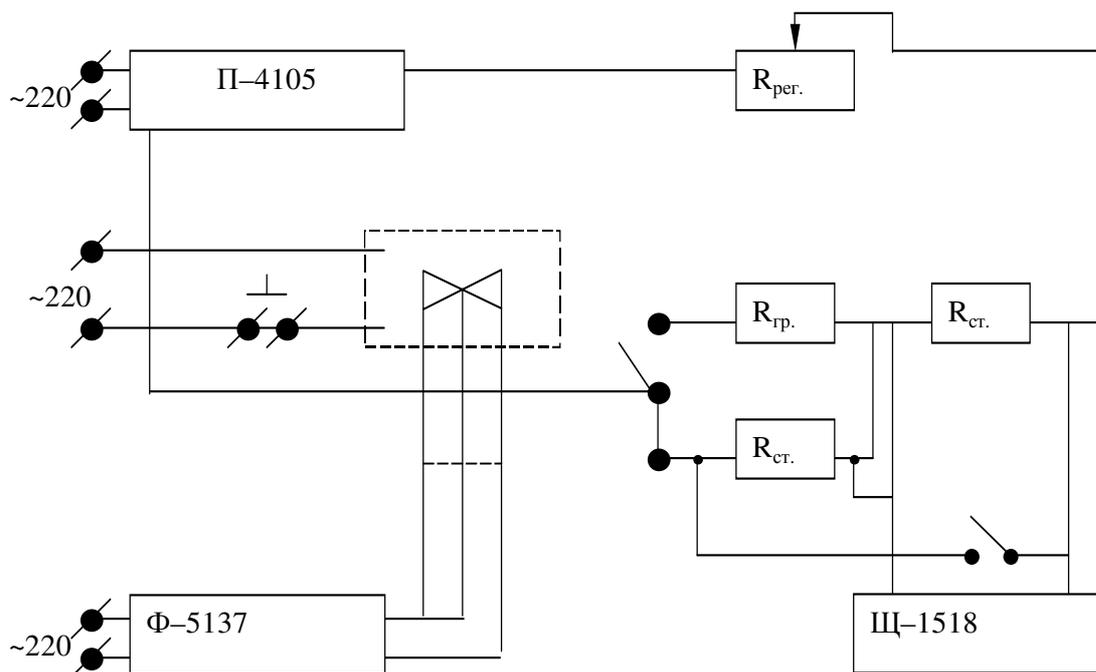


Рис. 12. Схема калибровки электрическим током

Выполнение работы

Приготовление реактива: Препарат KCl очищается двукратной перекристаллизацией реактива марки «х.ч.» из дистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивается в сушильном шкафу при 150–170 °С до постоянной массы.

Проведение и расчет calorиметрического опыта

В реакционный стакан calorиметра калиброванной пипеткой вместимостью 40–50 мл заливается дистиллированная вода. Кристаллический хлорид калия KCl помещается в стеклянную ампулу. Запаянная ампула закрепляется в держателе мешалки, и реакционный стакан закрывается крышкой. После того как накидная гайка завернута, calorиметрическая ячейка помещается в водяной термостат для установления заданной температуры. Увеличение скорости подъема температуры в реакционном стакане до температуры проведения опыта достигается включением калибровочного нагревателя. Перед началом проведения калибровки система выдерживается

20–25 минут для достижения стационарного режима теплообмена. При этом температура калориметрической ячейки должна быть несколько ниже температуры оболочки. В течение 2–4 минут записывается предварительный период калибровки (отрезок «ав» на рис. 13). Далее в течение 15–30 секунд через калибровочный нагреватель пропускается ток (отрезок «bc»), после чего записывается заключительный период калибровки (отрезок «cd»). В случае измерения эндоэффектов в точке «d» разбивается ампула, записывается главный период опыта (отрезок «de») и температурный ход заключительного периода опыта. Затем проводится вторая калибровка электрическим током. При измерении тепловых эффектов средняя температура в опытах и калибровках должна оставаться постоянной.

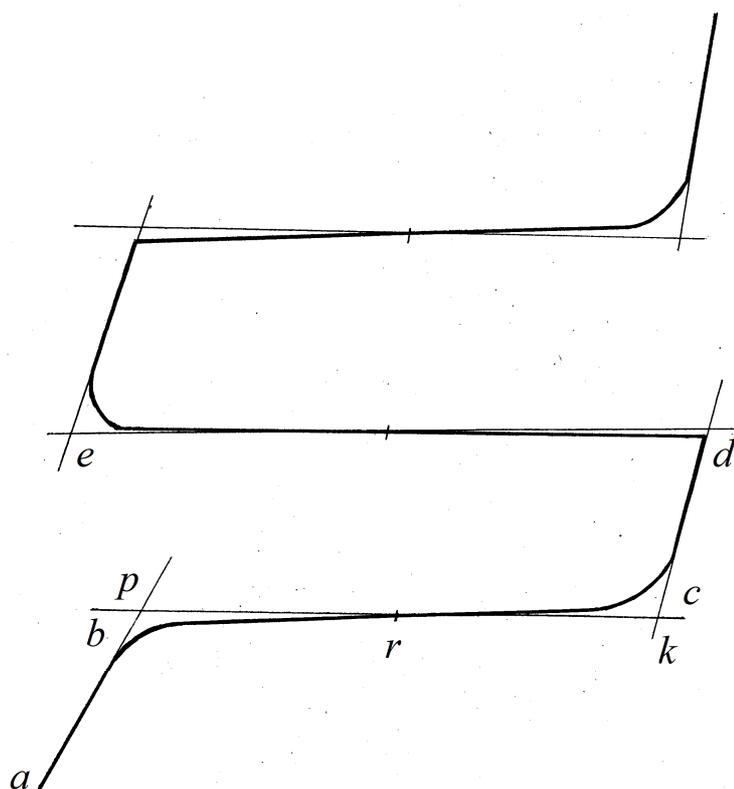


Рис. 13. Кривая калориметрического опыта

Отрезок «rk» прямой, проведенной через середину отрезка «bc» (точка r) параллельно оси температуры до пересечения с продолжением температурного хода начального и конечного периодов калибровки, будет истинной величиной

перепада температуры с учетом поправки на теплообмен (Δt) в первой калибровке. Аналогично рассчитываются значения (Δt) в опыте и во второй калибровке $\Delta t = \Delta l$ на рис. 13.

Тепловой эффект опыта определяется по формуле, Дж:

$$Q = IU\tau \frac{\Delta l_{on}}{\Delta l_{кал}}, \quad (10)$$

где I – ток калибровки; U – напряжение на нагревателе; τ – время действия тока; Δl_{on} , $\Delta l_{кал}$ – перепад температуры в опыте и в калибровке (в условных единицах длины)

или
$$Q = I^2 R \tau \frac{\Delta l_{on}}{\Delta l_{кал}},$$

где I – ток калибровки; R – сопротивление калибровочного нагревателя; τ – время действия тока; Δl_{on} , $\Delta l_{кал}$ – перепад температуры в опыте и в калибровке (в условных единицах длины).

Наиболее вероятное значение Q находят как среднее арифметическое из 2-х калибровок.

Пример расчета калориметрического опыта.

Навеска $m(\text{KCl}) = 0,02290$ г.

Первая калибровка: $I = 0,06193$ А, $t = 18,418$ с, $\Delta l_{кал(1)} = 170,5$ мм.

Вторая калибровка: $I = 0,06193$ А, $t = 10,453$ с, $\Delta l_{кал(2)} = 96,5$ мм.

$\Delta l_{on} = 121,0$ мм.

Сопротивление калибровочного нагревателя $106,22$ Ом.

Тепловой эффект опыта на моль KCl рассчитывается для первой и второй калибровок по формуле:

$$\Delta H = I^2 R \frac{\Delta l_{on}}{\Delta l_{кал}} \tau \frac{M(\text{KCl})}{m(\text{KCl})},$$

$$\Delta H_1 = 0,06193^2 \cdot 106,22 \frac{121,0}{170,5} 18,418 \frac{74,55}{0,02290} = 17335 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_2 = 0,06193^2 \cdot 106,22 \frac{121,0}{96,5} 10,453 \frac{74,55}{0,02290} = 17382 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{cp}} = 17359 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Определение $\Delta_{\text{sol}}H$ ($\text{KCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) проводится в области различных разбавлений и пересчитывается на бесконечное разведение с использованием данных [8]. Установка считается пригодной для измерений, если определенная на ней величина $\Delta_{\text{sol}}H_{298,15}$ ($\text{KCl}\cdot\infty\text{H}_2\text{O}$) отличается от стандартной не более чем на 0,3 %. В качестве стандартной используется величина $\Delta_{\text{sol}}H_{298,15}$ ($\text{KCl}\cdot\infty\text{H}_2\text{O}$) = 17,247 кДж·моль⁻¹ по данным [9] и $\Delta_{\text{sol}}H_{298,15}$ ($\text{KCl}\cdot\infty\text{H}_2\text{O}$) = 17,22±0,04 кДж·моль⁻¹ [10].

В табл. 5. приведены энтальпии растворения KCl в воде, измеренные при 298,15 К. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [9], что говорит об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Таблица 5

Теплоты растворения KCl_(к) в воде при 25 °С

Навеска KCl, г	Разведение n моль H ₂ O / моль KCl	$\Delta_{\text{sol}}H$ (nH ₂ O), кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{dil}}H$ (nH ₂ O- -∞H ₂ O), кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O})$, кДж·моль ⁻¹	Среднее значение $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O})$, кДж·моль ⁻¹
0,01680	10500	17,512	0,130	17,382	17,254±0,062
0,01810	9800	17,491	0,131	17,360	
0,01835	9700	17,209	0,132	17,077	
0,01845	9600	17,394	0,128	17,266	
0,02055	8600	17,338	0,140	17,198	
0,02290	7700	17,359	0,145	17,214	
0,02295	7700	17,433	0,146	17,287	
0,02295	7700	17,440	0,146	17,294	
0,02375	7500	17,391	0,147	17,244	
0,02415	7300	17,367	0,148	17,19	

4.3. Метод бомбовой калориметрии сгорания

Бомбовая калориметрия дает возможность определения теплоты образования многих соединений. Теплотой образования (ΔH_f) называется изменение энтальпии при образовании соединения в стандартном состоянии (при давлении 1 атм и температуре 298 К) из исходных элементов, которые также находятся в стандартных состояниях.

Теплоты сгорания исследуемого соединения измеряют в жидкостном калориметре типа В-08-МА (рис.14) с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой.

Калориметрическая бомба является центральным узлом калориметра. В ней протекает изучаемая реакция и выделяется измеряемая энергия. К калориметрической бомбе, предназначенной для сгорания органических веществ, предъявляется ряд требований. Прежде всего, она должна быть газонепроницаемой и механически прочной при высоких давлениях. Начальное давление кислорода в бомбе $2,9 \cdot 10^6$ Па, но необходимо учитывать, что в момент быстрого сгорания вещества давление газов в бомбе значительно увеличивается. Другим требованием является стойкость материала корпуса бомбы и имеющихся в ней деталей к коррозии при воздействии как исходных веществ, так и продуктов реакции. Для кислород- и азотсодержащих органических соединений основными продуктами реакции сгорания являются H_2O , CO_2 , N_2 , HNO_3 . Азотная кислота может воздействовать на материал корпуса бомбы и на имеющиеся в ней детали.

Кроме того, герметизация бомбы должна достигаться без больших усилий, вентили для впуска и выпуска газов должны быть просты и надежны в работе, электроды, необходимые для зажигания вещества, должны быть хорошо изолированы.

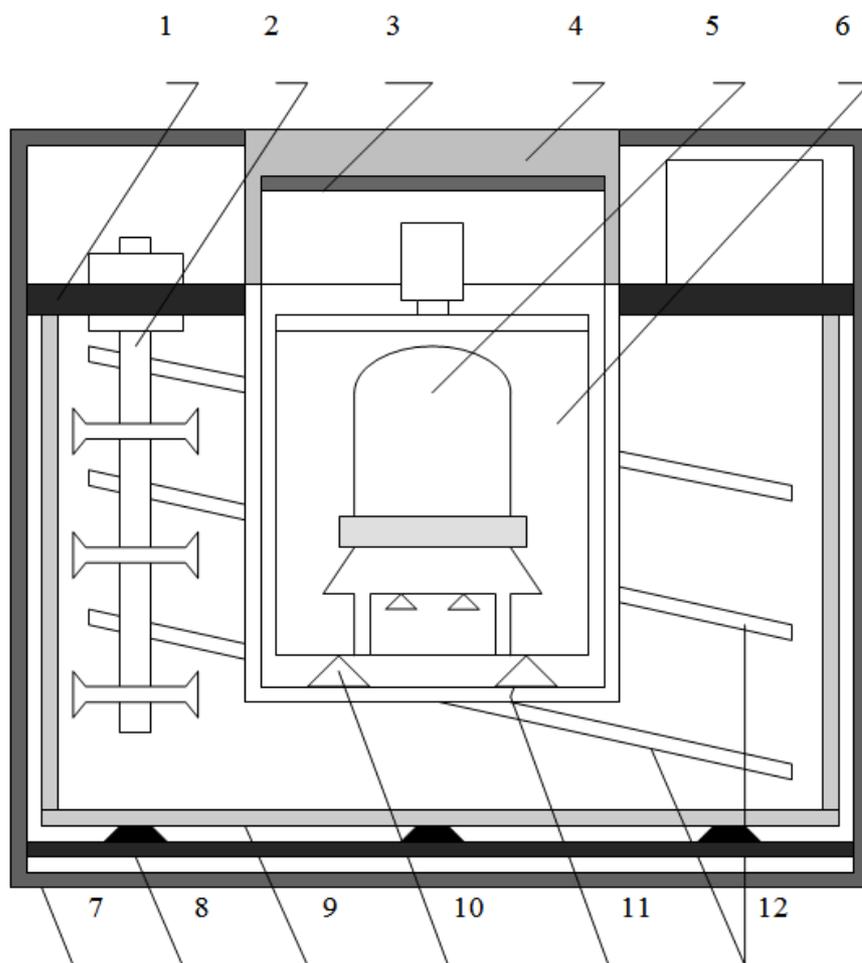


Рис. 14. Калориметр В-08-МА: 1 – плита текстолитовая верхняя; 2 – мешалка оболочки; 3 – прокладка из пенопласта; 4 – крышка эбонитовая; 5 – калориметрическая бомба; 6 – калориметрический сосуд; 7 – кожух; 8 – плита текстолитовая нижняя; 9 – оболочка; 10 – подставка; 11 – гнездо сосуда; 12 – змеевик.

Конструкция бомбы, используемая в калориметре В-08-МА, представлена на рис.15. Бомба перевернутая, самоуплотняющаяся состоит из полированного внутри корпуса 2 из нержавеющей стали, крышки 3, гайки накидной 4 с тремя ножками, предназначенными для фиксации бомбы в калориметрическом сосуде, контргайки 5, кольца металлического 6 и прокладки резиновой 7. Накидная гайка завинчивается вручную, а окончательное уплотнение осуществляется за счет давления кислорода внутри бомбы. Через входной клапан 8 бомба заполняется кислородом, через выходной клапан 9 выпускаются

газы после сгорания исследуемого вещества. Наличие двух клапанов облегчает промывание бомбы током кислорода, а также позволяет производить полную очистку внутреннего объема бомбы от газообразных продуктов реакции при анализе отработанных газов на CO_2 .

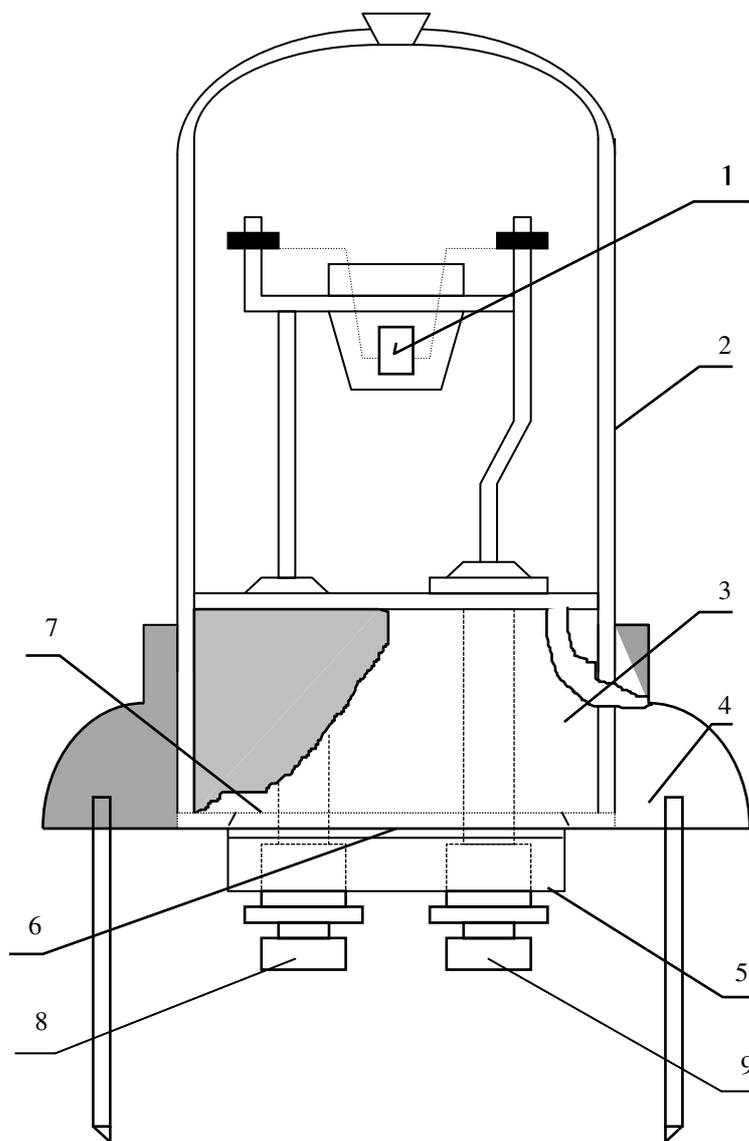


Рис. 15. Бомба

калориметрическая:

- 1 – исследуемое вещество;
- 2 – корпус;
- 3 – крышка;
- 4 – гайка накидная;
- 5 – контргайка;
- 6 – кольцо металлическое;
- 7 – прокладка резиновая;
- 8 – клапан впускной;
- 9 – клапан выпускной

Измерительная схема калориметра. В работе используется усовершенствованная измерительная схема (рис.16) [11-13].

Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрируют с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Для измерения напряжения разбаланса моста (P-4053) используют универсальный цифровой вольтметр Щ-31. Питательное напряжение мостовой

схемы (стабилизатор П-4105) составляет $2,00000 \pm 2 \cdot 10^{-5}$ В, и его необходимо контролировать до и после проведения опыта.

Количество сжигаемого вещества выбирают таким образом, чтобы перепад температуры в калориметрическом опыте соответствовал перепаду температуры при сжигании стандартного вещества.

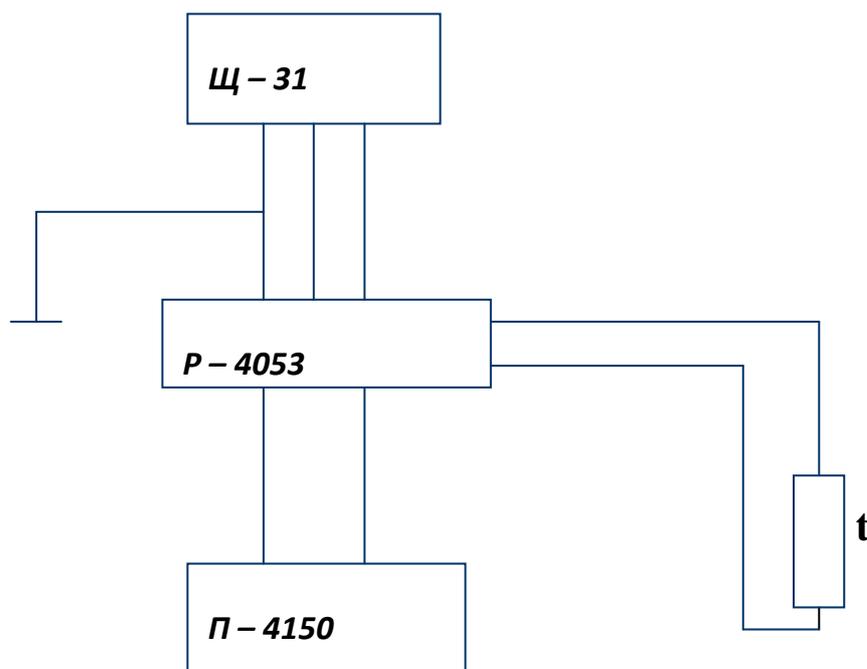


Рис. 16. Измерительная схема калориметра

Измерительная схема имеет разрешающую способность регистратора температуры до 0,01 % (перепад температуры при измерении теплоты сгорания ~ 1000 мкВ по шкале цифрового вольтметра, чувствительность прибора 0,1 мкВ).

Работа 3. Определение теплот сгорания и образования органических соединений

Оборудование и реактивы. Работа выполняется на жидкостном калориметре типа В-08-МА со стационарной калориметрической бомбой. Баллон с кислородом и кислородная магистраль для заправки бомбы.

Выполнение работы

Подготовка образцов. Исследуемое вещество высушивают при определенной для каждого образца температуре, прессуют в виде таблетки и вновь подвергают обезвоживанию при той же температуре.

Подготовка к выполнению эксперимента. Навеску исследуемого образца помещают в платиновый тигель. Платиновый тигель с навеской образца устанавливают в калориметрической бомбе, в которую вводят $1,00 \text{ см}^3$ дистиллированной воды для насыщения ее объема водяными парами. Бомбу наполняют кислородом до давления $2,9 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Калориметрический сосуд заполняют постоянным количеством дистиллированной воды $2988 \pm 0,001 \text{ г}$, которую взвешивают на весах.

Инициирование реакции сгорания проводят путем разряда конденсатора на медную проволоку (диаметром $0,1 \text{ мм}$), удельная теплота сгорания которой составляла $2510 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$. Температура термостата в течение всего опыта должна быть выше температуры воды в калориметрическом сосуде во избежание конденсации паров воды из калориметрического сосуда на поверхности внутренней оболочки. После загрузки калориметра включают цепь автоматического термостатирования внешней водяной оболочки термостата, подогревают воду в калориметрическом сосуде с помощью электрического нагревателя до температуры, близкой к начальной (298 К). После установления температурного равновесия в калориметрической системе ($35\text{--}40 \text{ мин}$) начинают калориметрический опыт.

Проведение калориметрического опыта

Калориметрический опыт состоит из трех периодов, в течение которых через каждые 30 секунд производят измерение температуры воды в калориметрическом сосуде, т.е. фиксируют показания цифрового вольтметра Щ-31, характеризующего напряжение разбаланса мостовой измерительной схемы.

В начальном периоде опыта производят 10 измерений температуры, по которым вычисляют температурный ход калориметрической системы. В момент 11 -го отсчета зажигают вещество. Главный период включает 20 отсчетов.

Конечный период – 15 отсчетов, по ним находят конечный температурный ход калориметрической системы. Кривая изменения температуры калориметра представлена на рис. 17.

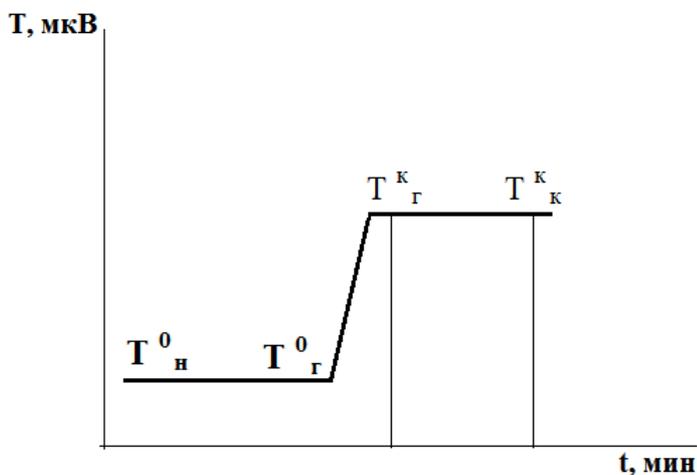


Рис. 17. Кривая изменения температуры: $T^0_н$ – начальная температура начального периода; $T^0_г$ – начальная температура главного периода; $T^к_г$ – конечная температура главного периода; $T^к_к$ – конечная температура конечного периода

После окончания калориметрического опыта калориметр разбирают, извлекают калориметрическую бомбу и присоединяют ее к системе из поглотительных трубок для определения диоксида углерода по методике Россини [14]. Внутренние стенки и детали бомбы тщательно обмывают дистиллированной водой. Промывные воды анализируют на содержание HNO_3 . С электродов снимают кусочки несгоревшей проволоки, которые затем сушат и взвешивают. Массу сгоревшей проволоки определяют по разности массы проволоки, взятой для опыта, и массы несгоревших кусочков. Так как в серии опытов используется одинаковая навеска проволоки, поправка на теплоту сгорания проволоки изменяется незначительно и принята равной $2 \cdot 10^{-3}$ кДж. Затем все детали бомбы и тигель промывают этиловым спиртом, дистиллированной водой и тщательно просушивают при открытых клапанах.

Определение энергетического эквивалента калориметрической системы

Энергетический эквивалент калориметра определяют путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного компонента $(99,995 \pm 0,001) \%$ при доверительной вероятности 0,95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным $(26434,4 \pm 4,5) \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ при приведении к массе в вакууме. Указанное значение теплоты сгорания действительно для стандартных условий сжигания:

1) реакция горения отнесена к 298 К;

2) брикет сжигали в бомбе постоянного объема 325 см^3 при давлении кислорода $2,9 \cdot 10^6 \text{ Па}$ и температуре 298 К;

3) масса бензойной кислоты в килограммах равна трехкратному объему бомбы в кубических метрах;

4) масса воды, помещенной в бомбу до сжигания, равна трехкратному объему бомбы в кубических метрах.

При отклонении от четырех вышеперечисленных условий значение теплоты сгорания бензойной кислоты умножают на коэффициент F , вычисляемый по формуле (11) [15]:

$$F = 1 + 10^{-6} [2,03943 \cdot 10^{-4} \cdot (P - 2,94199 \cdot 10^6) = 42 \left(\frac{m_{\text{б.к.}}}{V - 3} \right) + 30 \left(\frac{m_{\text{в}}}{V - 3} \right) - 45(T - 298)], \quad (11)$$

где: P – начальное давление кислорода в бомбе, Па; $m_{\text{б.к.}}$ – масса бензойной кислоты, кг; $m_{\text{в}}$ – масса воды, помещенной в бомбу, кг; V – объем воды ($0,325 \text{ м}^3$); T – температура, к которой отнесена реакция, К.

Измеряемая в калориметрическом опыте величина – изменение температуры (ΔT) требует дополнительной корректировки вследствие того, что калориметрический сосуд обменивается энергией с оболочкой калориметра. Величина искажения изменения температуры, называемая поправкой на теплообмен, суммируется с измеренным значением подъема температуры. Эта

сумма называется исправленным подъемом температуры калориметра ($\Delta T_{\text{испр}}$). Поправку на теплообмен (δ) при определении энергетического эквивалента калориметра и во всех последующих измерениях рассчитывали по формуле Ренье-Пфаундлера [16]:

$$\delta = \frac{q^k - q^h}{t^k - t^h} \left[\frac{T^k + T^h}{2} + \sum_n^{n-1} T - n \cdot t^h \right] + n \cdot q^h, \quad (12)$$

где: q^k, q^h – температурный ход (скорость изменения температуры) в начальном и конечном периодах опыта; t^k, t^h – среднее значение температуры в начальном и конечном периодах; T^k, T^h – конечные значения температуры в начальном и главном периодах; n – число отсчетов температуры в главном периоде.

Энергетический эквивалент калориметра (W):

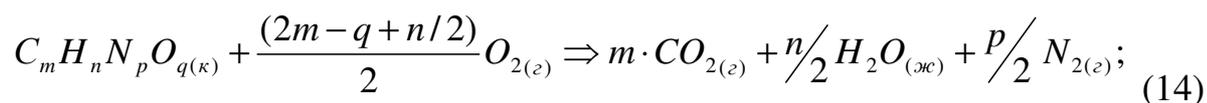
$$W = \frac{q_{\text{б.к.}} \cdot m_{\text{б.к.}} \cdot q_{\text{в.в.}} \cdot m_{\text{в.в.}}}{\Delta T + \delta}, \quad (13)$$

где: ΔT – подъем температуры, В; $q_{\text{б.к.}}$ – теплота сгорания бензойной кислоты, кДж·г⁻¹; $m_{\text{б.к.}}$ – масса навески бензойной кислоты, г; $q_{\text{в.в.}}$ – теплота сгорания медной проволоки, кДж·г⁻¹; $m_{\text{в.в.}}$ – масса медной проволоки, г.

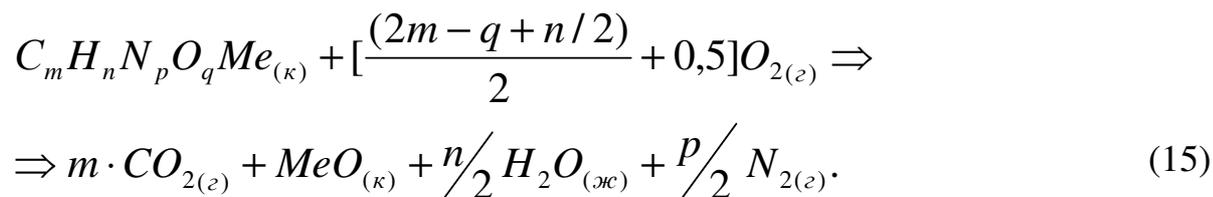
*Методика расчета теплот сгорания и образования
по экспериментальным данным*

Значения энергии сгорания изучаемых соединений отнесены к реакциям сгорания, которые можно представить двумя простыми схемами:

для органических соединений:



для комплексов:



Входящий в состав соединения азот в результате реакции сгорания выделяется в свободном виде (N_2), и лишь небольшая его часть обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты, образующейся по уравнению:



Тепловой эффект реакции (15) при 298,15 К и разведении 1:500 H_2O равен 64,0 кДж·моль⁻¹ [16]. При расчете величины $\Delta_c U^B$ вводится соответствующая поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты.

Для трудносгораемых соединений, в качестве вспомогательного вещества использовали бензойную кислоту. Поэтому при расчете энергии сгорания учитывали поправку на теплоту сгорания бензойной кислоты.

Энергию сгорания исследованных соединений определяют по формуле:

$$-\Delta U_{(к., 298K)}^B = \frac{[W \cdot \Delta T_{испр} - q_{в.в} - q_{HNO_3} - Q_{б.к} \cdot m_{б.к}]M}{m}, \quad (17)$$

где W – энергетический эквивалент калориметра, кДж·В⁻¹; $\Delta T_{испр}$ – исправленный подъем температуры, В; $q_{в.в}$ – поправка на теплоту сгорания медной проволоки, кДж; q_{HNO_3} – поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты, кДж; $Q_{б.к}$ – теплота сгорания бензойной кислоты, кДж·г⁻¹; $m_{б.к}$ – масса навески бензойной кислоты, г; M – молярная масса исследуемого соединения, г·моль⁻¹; m – масса исследуемого образца, г.

Величина $\Delta_c U^B$, полученная в результате эксперимента, относится к изотермической реакции сгорания исследуемых соединений в реальных условиях протекания процесса. Для расчета изменения внутренней энергии реакции сгорания вещества в стандартных условиях, то есть когда все исходные вещества и продукты сгорания находятся при давлении $1 \cdot 10^5$ Па и температуре

298 К, определяют поправку Уошберна, которая учитывает тепловые эффекты процессов компримирования газовой и жидкой фазы бомбы, растворение CO_2 и O_2 в жидкой фазе бомбы, испарение воды в газовую фазу бомбы.

Расчет поправки (П) производят по методике, предложенной Прозеном [17-18], по уравнению (18):

$$П = \frac{0,3Pm}{\Delta_c U^B} \left[-1 + \frac{1,1(n - 2 \cdot q)}{4m} - \frac{2}{P} \right], \quad (18)$$

где $\Delta_c U^B$ – теплота сгорания исследуемого соединения, кДж·моль⁻¹; m , n , q – соответственно количество атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле; P – начальное давление кислорода в бомбе, атм.

Стандартную энтальпию сгорания ($\Delta_c H^0$) исследуемых соединений вычисляют из соотношения:

$$\Delta_c H^0 = \Delta_c U^0 + \Delta nRT, \quad (19)$$

где Δn – изменение количества молей газа в химическом уравнении для процесса сгорания веществ.

Стандартную энтальпию образования ($\Delta_f H^0$) органических соединений рассчитывают по формуле:

$$\Delta_f H(C_m H_n N_p O_{q,k,298K}) = m \cdot \Delta_f H^0(CO_{2,e,298K}) + \frac{b}{2} \Delta_f H^0(H_2O_{ж,298K}) - \Delta_c H^0(C_m H_n N_p O_{q,r,298K}). \quad (20)$$

5. ТЕМЫ ДОКЛАДОВ И РЕФЕРАТОВ

Дисциплина «Кинетика и механизм электрохимических процессов»

Темы докладов

1. Новые электрохимические процессы. Современное состояние.
2. Адсорбция органических молекул на электродах.
3. Кинетика реакций на границе раздела металл-раствор.
4. Перспективы в области электрокатализа реакций кислорода.

5. Особенности электрохимического поведения электродов, модифицированных металлопорфиринами в водно-щелочных растворах и органических растворителях.

6. Особенности электрохимического поведения электродов, модифицированных металлопорфиринами в неводных и кислых средах.

Темы рефератов

1. Прикладная электрохимия.

2. Теория строения двойного слоя на полупроводниковых электродах.

3. Межфазные границы в зоне контакта электрода и электролита.

4. Оценка электрохимической активности катализаторов процесса электровосстановления молекулярного кислорода на основе метода циклической вольтамперометрии.

5. Методы электрохимических исследований. Использование метода циклической вольтамперометрии для исследования электрохимических свойств органических комплексов.

6. Основные особенности электрокатализа комплексами порфиринов в неводных, кислых и водно-щелочных средах.

7. Основные закономерности электрокатализа комплексами порфиринов в неводных, кислых и водно-щелочных средах.

Дисциплина «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии»

Темы докладов

1. Сравнительная характеристика методов и методик определения констант устойчивости комплексов.

2. Особенности термодинамических определений энтальпий процессов комплексообразования различных типов лигандов и индивидуальных соединений.

3. Корреляционные зависимости между термодинамическими характеристиками комплексов и их структурой.

Темы рефератов

1. Методы экспериментального определения и расчета термодинамических характеристик ионов и индивидуальных веществ при стандартных условиях.
2. Влияние ионной силы и природы электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

6. ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАЧЕТУ

Примерные вопросы для подготовки к зачету по дисциплине

«Кинетика и механизм электрохимических процессов»

1. Фарадеевские и нефарадеевские процессы.
2. Моделирование двойного электрического слоя.
3. Электрохимическое равновесие на границе раздела металл-раствор.
4. Выражение электродного потенциала при электродном равновесии.
5. Общая характеристика электрохимических процессов.
6. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса.
7. Зависимость скорости реакции переноса электрона от температуры.
8. Концентрационное перенапряжение.
9. Электрохимическое перенапряжение.
10. Температурно-кинетический метод определения природы электродной поляризации.
11. Механизм электровосстановления молекулярного кислорода.
12. Кинетика восстановления молекулярного кислорода.
13. Электровосстановление порфиринов и металлопорфиринов.
14. Электрохимические окисление порфиринов и металлопорфиринов.
15. Электрокатализ реакции восстановления кислорода порфириновыми металлокомплексами.

Примерные вопросы для подготовки к зачету по дисциплине «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии»

1. Термодинамика растворов электролитов. Теплоты и энергии Гиббса образования электролита и ионов в растворе. Изменение энергии Гиббса и энтропии ионов в растворе. Методы определения $\Delta_f H$, $\Delta_f G$, S_f ионов в растворе. Среднеионная активность. Стандартные состояния.

2. Зависимость тепловых эффектов, констант устойчивости от ионной силы и температуры. Уравнение с одним индивидуальным параметром (уравнение Дэвис, уравнение Васильева). Уравнение изобары химической реакции.

3. Равновесия процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования. Ступенчатые равновесия в растворе. Экспериментальные методы определения констант устойчивости. Методы расчета констант устойчивости: аналитический, графический, компьютерный.

4. Определение состава и устойчивости комплексов спектрофотометрическим методом. Определение числа частиц в растворе. Определение состава комплексов в растворе (программа «FTMT» алгоритм программы). Метод изомолярных серий. Метод молярных отношений.

5. Определение состава комплекса по способу Адамовича, Бабко. Способ Комаря для определения молярного коэффициента поглощения. Функции образования Бьеррума. Расчет констант устойчивости с использованием функции образования n' . Степень образования α_c и функция закомплексованности ϕ . Расчетные функции Фронеуса и Ледена. Взаимосвязь между n' , α_c , ϕ . Метод сдвига равновесия. Применение метода конкурирующего лиганда для исследования комплексов высокой устойчивости.

6. Определение состава и устойчивости комплексов потенциометрическим методом. Метод Бодлендера. Методы исследования ступенчатого комплексообразования. Метод Я. Бьеррума. Метод Ледена. Метод Фронеуса. Анализ кривых нейтрализации. Определение типов

образующихся комплексов и их констант образования из кривых нейтрализации. Определение констант устойчивости путем применения вспомогательных комплексов.

7. Определение состава и устойчивости комплексов полярографическим методом. Определение констант устойчивости образования комплексов из полярографических данных при ступенчатом комплексообразовании по методу Деформа и Юма. Определение констант устойчивости образования комплексов при ступенчатом комплексообразовании по Рингбому и Эрикссону. Прямой метод. Косвенный метод с применением индикаторного иона. Полярографическое поведение цис- и транс изомеров.

Компьютерная обработка экспериментальных данных для расчета констант устойчивости и других термодинамических характеристик из спектрофотометрических, термохимических и рН - метрических измерений.

8. Аппаратура и методика обработки потенциметрических, спектрофотометрических и калориметрических измерений. Основные типы калориметров, используемые для определения теплот реакций в растворах. Методика расчета результатов калориметрического опыта. Вычисления погрешности определяемых величин. Определение стандартных энтальпий образования ионов и ионизированных частиц из данных калориметрии растворения.

9. Метод бомбовой калориметрии сгорания, его особенности. Типы калориметров, их классификация. Сравнительная характеристика калориметров и различных типов калориметрических бомб. Использование метода бомбовой калориметрии сгорания для определения стандартных термодинамических характеристик органических соединений различного строения в кристаллическом состоянии. Использование метода бомбовой калориметрии сгорания для определения энергии сгорания органических лигандов и их комплексов с металлами. Расчетные методы определения стандартных энтальпий сгорания и образования. Определение стандартных энтальпий

образования ионов и ионизированных частиц из данных калориметрии растворения.

10. Алгоритмы компьютерных программ для расчета состава, тепловых эффектов, констант кислотно-основного взаимодействия и ступенчатого комплексообразования («RRSU», « AFTMT», «рН – метр ,» «HEAT»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф.Выдра, К. Штулик. – М.: Мир, 1980.– 470 с.
2. Randles, J.E.B. A cathode ray polarograph. Part II. The current-voltage curves / J.E.B. Randles // *Trans Faraday Soc.* – 1948. – V. 44. – P. 327–338.
3. Sevcik, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage / A. Sevcik // *Collect Czech Chem Commun.* – 1948. – V. 13. – P. 349–377.
4. Nicholson, R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics / R.S. Nicholson // *Analytical Chemistry.* – 1965. – V. 37. – № 11. – P. 1351–1355.
5. Bard, A.J. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications* / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – New York: JOHN WILEY & SONS, INC, 2000. – 850 p.
6. Masa, J. Oxygen reduction reaction using N₄-metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design / J. Masa, K. Ozoemena, W. Schuhmann, J.H. Zagal // *J. Porphyrins and Phtalocyanines.* – 2012. – V. 16. – P. 761–784.
7. Черников, В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: дис.... канд. хим. наук: 02.00.04 / Черников Виктор Владимирович. – Иваново, 1988. – 161 с.
8. Мищенко, К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1968. – С. 351.
9. Archer, D. G. Thermodynamic properties of the KCl+H₂O system / D. G. Archer // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1999. – V. 28. – N 1. – P. 1–16.
10. Wadso, I., Goldberg, R.N. // *Pure Appl. Chem.* –2001. –V. 73. – P. 1625.
11. Волков, А.В. Энтальпии образования L-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе / А.В. Волков, О.В. Платонычева, О.Н. Крутова, В.Б. Градусов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2009. –Т.52. – Вып. 4. – С. 7–10.

12. Васильев, В.П. Стандартные энтальпии сгорания и образования иминодиуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот / В.П.Васильев, В.А. Бородин, С.Б. Копнышев // Журн. физ. химии. – 1988. – Т.62. – N 8. – С. 2243.
13. Васильев, В.П. Стандартные энтальпии образования некоторых краун-эфиров / В.П. Васильев, В.А. Бородин, С.Б. Копнышев // Журн. физ. химии. – 1992. – Т.66. – В.4. – С. 1104.
14. Rossini, F.D. Experimental thermochemistry // Ed. by F.D. Rossini. – N.Y. L.: Wiley, 1956. – Chapter 1. – P. 89.
15. Олейник, Б.Н. Точная калориметрия / Б.Н. Олейник. - М.: Изд-во стандартов, 1973. – 208 С.
16. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко и др. – М.: ВИНТИ, 1965–1971. Вып. III. – С.83.
17. Prosen, E.J. Some experimental data of the heats of combustion of benzoic acid and carbon (graphite)/ E.J. Prosen, F.D. Rossini //J. Res. Nat. Bur. Standarts. – 1944. -- V.33. – P.439;
18. Александров, Ю.И. Приведение теплоты сгорания органических веществ общей формулы $C_aH_bO_2$ к стандартным термодинамическим условиям / Ю.И. Александров, Б.Н. Олейник, Т.Р. Усвяцева // Труды метрологических институтов СССР. – М.: Л.: Изд-во стандартов, 1971. – В.29. (189). – С.155.

Список литературы по дисциплине

«Кинетика и механизм электрохимических процессов»

1. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. 3-е изд., исправл. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.
2. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия. / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. 2-е изд., перераб. – М.: Химия; КолосС, 2006. – 672 с.
3. Электрохимия / Ф. Миомандр; // пер. с франц. В.Н. Грасевича; под ред. Ю.Д. Гамбурга, В.А. Сафанова. – М.: Техносфера, 2008. – 360с.
4. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / К.А. Аскарлов и др. М.: Наука, 1989. 127–181 с.

5. Тарасевич, М.Р. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина. – М.: Наука, 1982. – 168с.
6. Тарасевич, М.Р. Электрохимия порфиринов / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина, В.А. Богдановская. – М.: Наука, 1991. – 312 с.
7. Скундин, А.М. Химические источники тока: 210 лет / А.М. Скундин, Г.Я. Воронков. – М.: Поколение, 2010. – 352 с.
8. Masa, J. Oxygen reduction reaction using N_4 -metallomacrocyclis catalysts: fundamentals on rational catalyst design / J. Masa, K. Ozoemena, W. Schuhmann and J. H. Zagal // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2012. – N 16. – P. 761–784.
9. Bard, Allen J. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. – New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons. 2nd ed., 2000. – 833p.
10. Kadish, K.M. Metalloporphyrins in Non-aqueous Media: Database of Redox Potentials / K.M. Kadish, G. Royal, E. Van Caemelbecke, L. Gueletti // In: The porphyrin handbook. (Ed. By Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) New York: Acad. Press, 2000. V. 9. – P. 1–219.
11. Compton, R.G. Understanding Voltammetry / R.G. Compton, C.E. Banks // 2nd Edition. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010. – 444 p.

Список литературы по дисциплине

*«Определение термодинамических величин в растворе
и кристаллическом состоянии»*

1. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – Тула: Аквариус, 2014. – 660 с.
2. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. - М.: Химия, 2012. – 840 с.
3. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дэфэй // М.: Бином, 2009. – 533 с.

4. Харнед, Г. Физическая химия растворов электролитов/ Г. Харнед, Б. Оуен. - М.: Изд-во иностр. лит., 1952. – 627 с.
5. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов/ В.П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1983. – 317 с.
6. Хартли, Ф. Равновесие в растворах/ Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
7. Россотти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах/ Ф. Россотти, Х. Россотти. – М.: Мир, 1965. – С.552.
8. Шлефер, Г.Л. Комплексообразование в растворах / Г.Л. Шлефер. – М.: Химия, 1964. – С. 378.
9. Бородин, В.А. Математические задачи химической термодинамики: сборник / В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 219–226.
10. Яцимирский, К.Б. Введение в бионеорганическую химию / К.Б. Яцимирский. – Киев: Наукова думка, 1976. – 144 с.
11. Спектрофотометрические методы в химии комплексных соединений. Под ред. В.П. Вдовенко. – М.: Химия, 1964. – 268 с.
12. Скуратов, С.М. Термохимия: учеб. пособие для хим. фак-ов ун-тов. Ч. 1,2 / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964, 1966. – 736 с.
13. Олейник, Б.Н. Точная калориметрия / Б.Н. Олейник. Изд. 2-е; перераб. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 208 с.

Методические указания для подготовки аспирантов, обучающихся по дисциплинам «Кинетика и механизм электрохимических процессов» и «Определение термодинамических величин в растворе и кристаллическом состоянии»

Составители: **Базанов Михаил Иванович, Березина Надежда Михайловна, Лыткин Александр Иванович** и др.

Техн. редактор **О.А. Соловьева**
Подписано в печать. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 3,26. Уч. изд. л. 3,61. Тираж 50 экз. Заказ

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7