

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра фізичної хімії

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан хімічного факультету

Олег КАЛУГІН

“31” серпня 2023р.

Робоча програма навчальної дисципліни

Фізична хімія неводних розчинів

рівень вищої освіти магістр

галузь знань 10 Природничі науки

спеціальність 102 – хімія

освітня програма освітньо-наукова програма «Хімія»

спеціалізація —

вид дисципліни обов'язкова

факультет хімічний

2023/ 2024 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження Вченою радою хімічного факультету
30 серпня 2023 року, протокол № 8

РОЗРОБНИК ПРОГРАМИ:

Микола МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН, д. х. н., професор ЗВО кафедри фізичної хімії хімічного факультету

Програму схвалено на засіданні кафедри фізичної хімії

Протокол № 1 від 28 серпня 2023 року

Завідувач кафедри фізичної хімії



(підпис)

Микола МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Програму погоджено з гарантом освітньо-наукової програми “Хімія”

Гарант освітньо-наукової програми “Хімія”



(підпис)

Микола МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Програму погоджено з гарантом освітньо-професійної програми “Хімія”

Гарант освітньо-професійної програми “Хімія”



(підпис)

Андрій ДОРОШЕНКО

Програму погоджено методичною комісією хімічного факультету

Протокол № 1 від 29 серпня 2023 року,

Голова методичної комісії хімічного факультету



(підпис)

Павло ЄФІМОВ

ВСТУП

Програма навчальної дисципліни “Фізична хімія неводних розчинів” складена відповідно до освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми підготовки магістрів; спеціальність: 102 – хімія.

1. Опис навчальної дисципліни

1.1. Мета викладання навчальної дисципліни

Метою викладання дисципліни є надання студентам уявлення щодо основних властивостей неводних (здебільшого – органічних) розчинників, особливостей їх впливу на хімічну рівновагу та швидкість хімічних реакцій, на розчинність, оптичні та транспортні властивості розчинених сполук, на перебіг електрохімічних процесів у розчинах та на властивості електрохімічних елементів. Неводні розчини широко використовуються як у препаративній хімії та наукових дослідженнях, так і у аналітичній практиці (рідинна хроматографія, титрування) та сучасних технологіях, включаючи процеси полімеризації, синтези наночастинок, тощо.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни є навчити студентів

- знати основні властивості найпоширеніших неводних розчинників, способи їх очищення та їх токсичні властивості;
- класифікувати будь-які розчинники за допомогою кількісних параметрів;
- проводити визначення рН неводних розчинів, створювати буферні розчини в органічних розчинниках;
- визначати та інтерпретувати транспортні властивості іонів у неводних розчинниках;
- користуючись навчальною та довідковою літературою, передбачати властивості розчинів електролітів та неелектролітів у розчинниках різної хімічної природи;
- правильно обирати необхідний розчинник для модифікування властивостей органічних та неорганічних речовин (розчинність, термодинамічну реакційну здатність, швидкість перебігу хімічних реакцій тощо);
- раціонально обирати розчинник, необхідний для проведення тієї чи іншої аналітичної операції, зокрема, у титриметричному аналізі та екстракції.

1.3. Кількість кредитів: 3.

1.4. Загальна кількість годин: 90

1.5. Характеристика навчальної дисципліни

Нормативна	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й	1-й
Семестр	
2-й	2-й
Лекції	
16 год.	4 год.

Лабораторні заняття	
32 год.	8 год.
Самостійна робота	
42 год.	78 год.
Індивідуальні завдання	
Не передбачені	

В умовах воєнного стану розподіл часу наступний:

Денна форма навчання:

Лекції – дистанційне навчання, 16 год.

Лабораторні – аудиторне навчання, 32 год.

Заочна форма навчання:

Лекції – дистанційне навчання, 4 год.

Лабораторні – аудиторне навчання, 8 год.

У разі необхідності – цілком дистанційна форма навчання.

1.6. Заплановані результати навчання

P1. Знати та розуміти наукові концепції та сучасні теорії хімії, а також фундаментальні основи суміжних наук.

P2. Глибоко розуміти основні факти, концепції, принципи і теорії, що стосуються предметної області, опанованої у ході магістерської програми, використовувати їх для розв'язання складних задач і проблем, а також проведення досліджень з відповідного напрямку хімії.

P3. Застосовувати отримані знання і розуміння для вирішення нових якісних та кількісних задач хімії.

P5. Володіти методами комп'ютерного моделювання структури, параметрів і динаміки хімічних систем.

P6. Знати методологію та організації наукового дослідження.

P7. Вільно спілкуватися англійською та (за можливості) іншою іноземною мовою з професійних питань, усно і письмово презентувати результати досліджень з хімії іноземною мовою, брати участь в обговоренні проблем хімії.

P11. Складати технічне завдання до проекту, розподіляти час, організувати свою роботу і роботу колективу, складати звіт.

P14. Інтерпретувати експериментально отримані дані та співвідносити їх з відповідними теоріями в хімії. P15. Володіння загальною методологією здійснення наукового дослідження.

Знати: найважливіші фізико-хімічні параметри та класифікацію неводних розчинників за різними показниками, основні підходи до очищення розчинників та контролю їх якості, сучасні уявлення щодо полярності розчинника, універсальної та специфічної сольватації іонів та молекул, сольватохромії, загальну схему дисоціації електролітів та транспортні властивості іонів у розчинах, особливості кислотно-основних рівноваг у органічних розчинниках різного типу та принципи кількісного співставлення констант рівноваг у різних розчинниках, основні чинники впливу рідкого середовища на швидкість хімічних реакцій, можливості управління хімічними та електрохімічними процесами за допомогою розчинника;

Вміти: раціонально обирати розчинник для вирішення поточної хімічної проблеми; проводити виміри ЕРС та електричної провідності, а також визначення рН в неводних

розчинах; правильно уявляти собі стан неелектролітів та електролітів різних типів (іонофори, іоногени) у будь-якому розчиннику; напівкількісно прогнозувати зміни у значеннях констант рівноваг та швидкостей реакцій, що можуть відбутися при зміні розчинника.

2. Тематичний план навчальної дисципліни

Тема 1. Загальні властивості та особливості рідинної фази.

Рідинний стан речовини. Важливість рідинної фази як середовища для проведення хімічних та фізико-хімічних процесів. Вода як рідина з незвичайними властивостями. Неводні розчинники. Їх застосування у різноманітних процесах. Розчинник як засіб регулювання хімічних процесів. Головні особливості рідинного стану, різноманітність рідин: неорганічні та органічні рідини. Застосування неводних розчинів в органічному, неорганічному та колоїдному синтезі, в хімічному аналізі та хроматографії, в хімії полімерів та нанохімії, в потенціометрії, полярографії, інших напрямках електрохімії, в фотофізиці, технології. Механізми впливу розчинника на властивості розчинених речовин, на стан рівноваги та на швидкість хімічних реакцій.

Тема 2. Найважливіші фізико-хімічні характеристики та класифікація неводних розчинників.

Дипольний момент молекул та відносна діелектрична проникність розчинника як фактори впливу на хімічні процеси. В'язкість розчину та її вплив на транспортні властивості іонів та молекул, на швидкість хімічних реакцій та процеси випромінювання світла розчиненими молекулами (іонами). Полярність та кислотно-основні властивості розчинників. Неорганічні розчинники. Внутрішній тиск рідини та густина енергії когезії. Водневі зв'язки. Класифікація органічних розчинників. ДВЗ – розчинники (або гідроксилмістячі, нівелюючі, маскуючі) та полярні НДВЗ – розчинники (диференціюючі, дипольярні апротонні) розчинники. Донорні числа. Катіонофільні (протофільні) та катіонофобні (протофобні) розчинники. Акцепторні числа. Непольярні розчинники. Поняття про сольватацію. Кислі та основні розчинники. Сольватація іонів та молекул. Донорність, акцепторність, «ацидність», «базитність». Низькотемпературні іонні рідини (RTIL) – «зелені розчинники».

Тема 3. Вплив розчинників на електронні спектри поглинання. Сольватохромія. Шкали полярності розчинників.

Поглинання світла як внутрішньомолекулярний процес. Діаграма Яблонського. Принцип Франка–Кондона. Квантованість внутрішнього енергетичного стану молекули. Енергетичні рівні та поглинання світла. Смуги поглинання. Збуджений електронний стан та випромінювання. Вплив полярності розчинника на положення смуги поглинання. Сольватохромія. Позитивна та негативна сольватохромія. Вплив розчинника на смуги випромінювання. Сольватофлуорохромія. Сольватохромні індикатори полярності. Шкала полярності Дімрота–Райхардта. Барвники Райхардта та параметр Райхардта розчинника. Нормалізований параметр Райхардта. Інші шкали.

Тема 4. Очищення розчинників та заходи безпеки при роботі з ними.

Приклади очищення найбільш поширених розчинників. Типові домішки, їх вплив на результати роботи з використання органічних розчинників. Основні принципи очищення розчинників. Виникнення домішок та їх вплив на перебіг хімічних процесів – приклади.

Причини хімічної нестабільності органічних розчинників. Визначення домішок води титруванням за Карлом Фішером. Шкідливість органічних розчинників. Основні правила безпеки та охорона праці при роботі з неводними розчинниками.

Тема 5. Електроліти у розчинах. Дисоціація електролітів-іонофорів.

Поняття про електроліти. Електролітична дисоціація. Сильні та слабкі електроліти. Істинні електроліти (іонофори) та псевдоелектроліти (іоногени). Сольватація іонів у розчинниках різної природи. Роль розчинника в дисоціації електролітів. Вплив полярності та інших властивостей розчинника на розчинність іонофорів. Рівняння Борна. Енергія сольватації. Сольватація у газовій фазі. Іонні радіуси. Сольватна оболонка. Уявлення Френка і Вена. Ко-сфера Герні. Теорії електролітів. Загальна схема дисоціації електроліта за Ізмайловим. Іонізація та дисоціація. Дисоціація іонофорів (солей) та закономірності впливу на неї полярності та інших властивостей розчинника. Різновиди іонних пар (двійників). Водневий зв'язок у іонних двійниках. Уявлення Вальдена щодо диференціюючі розчинників. Уявлення Фуосса та Крауса щодо іонних трійників. Стан іонофорів у розчинах в залежності від полярності розчинника.

Тема 6. Транспортні властивості іонів у неводних розчинах.

Механізм переносу струму. Іонні рухливості та в'язкість розчинників. Числа Пісаржевського–Вальдена. Правило Вальдена, його теоретичне обґрунтування, корисність та обмеженість, причини відхилення від нього. Добуток Вальдена як функція полярності розчинника; рівняння Шкодіна–Меженного. Естафетний механізм електропровідності в ДВС-розчинниках.

Тема 7. Протолітичні рівноваги у розчинах.

Стан іону водню у розчинах. Особливості сольватації іону H^+ у різних розчинниках. Автопротоліз. Автоіонізація розчинників. Шкали рН у полярних неводних розчинниках та перебіг протолітичних реакцій в органічних розчинниках. Буферні системи та вимірювання рН. Функція Гаммета та інші функції кислотності у сильно кислих та лужних середовищах. Специфіка розчинників, що не є донорами Н-зв'язків: особливості реакцій в гідроксид-містячих (ДВС) та так звані апротонних (НДВС) розчинниках; гомота гетероспряження. Кислотні та основні реагенти, що використовуються у неводних середовищах. Вплив іонної асоціації на протолітичні рівноваги. Рівноваги в кислих та основних розчинниках. Рівноваги у льодяній оцтовій кислоті. Особливості протолітичних взаємодій у малополярних розчинниках. Криптанна та інші подібні шкали кислотності у малополярних розчинниках. Константи дисоціації кислот в органічних розчинах. Кислотність та основність у газовій фазі. Диференціююча дія органічних розчинників. Залежність ρ -константи Гаммета від природи розчинника. Кислотність в газовій фазі. Суперкислоти – діелектрично контрольовані кислоти.

Тема 8. Електрохімічні елементи та редокс-процеси у неводних середовищах.

Електрохімічні елементи у неводних розчинах. ЕРС стандартного електрохімічного кола та енергія сольватації іонів H^+ та Cl^- . Стандартні електродні потенціали у неводних розчинах. «Ряд активностей металів» та залежність його від природи неводного розчинника. Випадки порушення традиційної (такої, що спостерігається у воді) послідовності значень E^o у неводних розчинниках та причина цього явища. Розчини

електронів. Полярнографія. Хімічні джерела струму. Застосування неводних розчинників для виділення металів з розчинів.

Тема 9. Сольватація та розчинність неелектролітів.

Вплив розчинника на розчинність неелектролітів. Закономірності розчинності рідин, твердих тіл та газів в розчинниках різної природи. Рівняння Генрі. Рівняння Шредера. Гідрофобність та гідрофільність – кількісні критерії. Розчинність фуллеренів. Сольватація вільних радикалів. Розчинність електролітів. Сольватація в газовій фазі. Коефіцієнти активності переносу. Екстракція. Константи розподілу неелектролітів між водою та органічними розчинниками. Інкременти груп.

Тема 10. Вплив розчинника на швидкість хімічних реакцій.

Вплив в'язкості та полярності розчинника на швидкість хімічної реакції. Сольватація активованого комплексу; реакція Меншуткіна. Іонні реакції: правила Хьюза–Інгольда та рівняння Скетчарда. Специфічні взаємодії з розчинником як фактор впливу на швидкість хімічних реакцій. Швидкість кислотно-основних та інших взаємодій.

Тема 11. Співставлення констант рівноваг у різних розчинниках.

Коефіцієнти активності переносу іонів та молекул та засоби визначення цих параметрів. Співставлення значень констант хімічних рівноваг у різних розчинниках та прогнозування констант рівноваг за допомогою коефіцієнтів активності переносу. Прогнозування зміни добутку розчинності малорозчинної солі при зміні розчинника. Співставлення констант дисоціації солей та кислот у різних розчинниках. Теорія Бренстеда. Теорія Ізмайлова. Рівняння Бренстеда–Ізмайлова. Константи дисоціації кислот в органічних розчинах. Диференціююча дія розчинників, її класифікація та причини. Титрування сумішей кислот та основ у диференціюючих розчинниках. Єдина шкала кислотності (рН).

4. Теми лабораторних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денне	Заочне
1	Кінетика реакцій у неводних розчинах	6	—
2	Потенціометричне титрування у диференціюючих	6	—
3	Потенціометричне визначення константи дисоціації органічної кислоти у водно-органічному розчиннику	8	3
4	Фотометричне визначення константи дисоціації індикатора в неводному розчиннику	6	2
5	Кондуктометричне визначення константи дисоціації електроліту в неводному розчиннику	8	3

<i>Разом</i>	32	8
--------------	----	---

5. Завдання для самостійної роботи

Назва теми	Кількість годин	
	Денне	Заочне
<u>Загальні властивості та особливості рідинної фази.</u> Зрозуміти специфіку неорганічних та органічних речовин різних типів, знати основні фізичні параметри розчинників.	6	18
<u>Вплив розчинників на електронні спектри поглинання.</u> <u>Сольватохромія.</u> Шкали полярності розчинників. Вивчити основні принципи сольватохромних ефектів, позитивної та негативної сольватохромії. Ознайомитись з уявленнями щодо полярності. Параметр Райхардта. Інші шкали полярності.	6	10
<u>Транспортні властивості іонів у неводних розчинах.</u> Знати основні закономірності впливу розчинника на швидкість переміщення іонів, правило Вальдена та причини відхилення від нього.	6	10
<u>Вплив розчинника на швидкість хімічних реакцій.</u> Знати основні закономірності: правило Хьюза–Інгольда, рівняння Скетчарда.	6	10
<u>Електрохімічні елементи та редокс-процеси у неводних середовищах.</u> Знати основні закономірності залежності стандартних потенціалів від природи розчинника; вплив розчинника на «ряд активностей».	6	10
<u>Сольватація та розчинність неелектролітів.</u> Ознайомитися з основними чинниками сольватації молекул, розподілу між водою та органічними розчинниками.	6	10
<u>Співставлення констант рівноваг у різних розчинниках.</u> Вміти користатися коефіцієнтами активності переносу у даний розчинник зі стандартного розчинника; мати уявлення щодо розділення внесків на борнівські та не електростатичні.	6	10
<i>Разом</i>	42	78

6. Індивідуальні завдання

Не передбачено навчальним планом.

7. Методи навчання

Лекції, лабораторні роботи, колоквиуми, контрольна робота, екзамен

8. Методи контролю

Колоквіуми, контрольна робота, екзамен. Екзамен складається в zoom та moodle з автентифікацією здобувача у режимі відео конференції.

9. Схема нарахування балів

2-й семестр

Виконання лабораторних робіт та складання колоквіумів за відповідними темами	Колоквіум	Екзамен (письмовий)	Сума
40	20	40	100
Разом: 60 балів		40 балів	100 балів

Умовою допуску до екзамену є обов'язкове виконання всіх лабораторних робіт та складання завдань на всіх колоквіумах, а також розв'язання задач та написання контрольної роботи. Рейтинг кожної роботи, термін її виконання та подання оформлених робіт визначається викладачем, який веде практичні заняття. Студент, який успішно вивчав навчальну дисципліну і протягом семестру виконав усі завдання, передбачені робочою програмою навчальної дисципліни, і набрав при цьому не менше 56 балів, за рішенням кафедри може отримати 40 додаткових (заохочувальних) балів та бути звільненим від семестрового екзамену з навчальної дисципліни з одержанням оцінки «відмінно».

Критерії оцінювання навчальних досягнень

Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка за національною шкалою
90 – 100	Зараховано
70-89	Зараховано
50-69	Зараховано
1-49	Незараховано

Методичне забезпечення

1. Робоча програма навчальної дисципліни.
2. Підручники, навчальні посібники.
3. Описи лабораторних робіт.

10. Рекомендована література

1. Reichardt C.. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd updated and enlarged ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003. 629 p.
2. Isutsu K. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002. 330 p.
3. Н. О. Мчедлов-Петросян. Жидкофазные электролитные и лиофильные нанодисперсные системы. Укр. хим. журн. 2013. Т. 79. № 11. С. 3-26.
4. Kütt A., Selberg S., Kaljurand I., Tshepelevitsh S., Heering A., Darnell A., Kaupmees K., Piirsalu M., Leito I. pKa values in organic chemistry – Making maximum use of the available data. Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 3738-3748.
5. Wang Z., Gao F., Ji P., Cheng J.-P.. Unexpected solvation-stabilisation of ions in a protic ionic liquid: insights disclosed by a bond energetic study. Chem. Sci. 2018. 9, 3538-3543.
6. Cox B.G. Acids and Bases. Solvent Effects on Acid-Base Strength. - Oxford: Oxford University Press. 2013.
7. Reichardt, C. Solvation Effects in Organic Chemistry: A Short Historical Overview. J. Org. Chem. 2022. V. 87. P.1616–1629.