

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра общей химии и хроматографии

РАБОЧИЕ ПРОГРАММЫ
спецкурсов

"Физико-химические методы исследования",
"Теория растворов",
"Основы статистической термодинамики",
"Физико-химические применения газовой хроматографии",

Для студентов дневного и вечернего отделений
специальности "Химия"

Составители: ст. преп. В. Н. Овчинникова, доц. К. В. Егорова

© В. Н. Овчинникова ,
К. В. Егорова, 1994

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретическая часть

1. Термохимия. Предмет и задачи термохимии. Закон Гесса, его использование для расчетов тепловых эффектов. Тепловые эффекты образования, сгорания, растворения, смешения. Теплоемкости веществ, методы определения, единицы измерения теплоты. Термометрический параметр. Термометр Бекмана. Термометр сопротивления.

Основы калориметрии. Устройство и типы калориметров. Тепловая постоянная калориметра и ее определение. Методика измерений в калориметрах с изотермической оболочкой. Обработка результатов калориметрического опыта. Графический метод. Расчет поправки на теплообмен. Источники погрешностей и степень точности результатов калориметрического опыта. Калориметрия как физико-химический метод исследования. Исследование межмолекулярного взаимодействия в растворах. Определение состава продуктов реакции методом термометрического титрования.

2. Рефрактометрия. Теоретические основы рефрактометрического исследования. Сущность метода. Показатель преломления. Дисперсия вещества и молекулярная рефракция. Уравнение Лорентц-Лоренца. Аппаратура для рефрактометрических измерений. Измерение показателя преломления. Типы рефрактометров, схема устройства рефрактометров. Использование рефрактометрии для физико-химического исследования. Анализ двух- и трехкомпонентных систем. Определение чистоты идентификации и исследование строения вещества. Межмолекулярное взаимодействие в растворах. Рефракция растворов. Изучение водородной связи в соединениях.

3. Дипольметрия. Дипольные моменты молекул. Диэлектрическая проницаемость вещества. Поляризуемость молекул. Уравнение Клаузиуса-Моссоти. Атомная, ориентационная и деформационная поляризации. Уравнение Дебая. Природа дипольного момента. Экспериментальное определение дипольных моментов: метод Дебая для газовой фазы и разбавленных растворов. Влияние растворителей. Формулы Гедестранда и Онаангера. Техника расчета дипольных моментов. Моменты связей и групп. Векторная аддитивная схема расчета.

Практическая часть

1. Изучение зависимости интегральной теплоты растворения солей от концентрации и определения первой и полной интегральных теплот растворения.
2. Изучение электропроводности водных и неводных растворов.
3. Сольватация. Рефракция растворов.
4. Термометрическое титрование и определение состава комплекса.

Библиографический список

1. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М.: Изд. АН СССР, 1959.
2. Герасимов Я. И., Гейдех В. А. Термодинамика растворов. МГУ, 1980.
3. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Т. 1, 2. М., 1973.
4. Исаматов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.
5. Шахпаранов М. И. Межмолекулярные взаимодействия. МГУ, 1972.
6. Гурьянова Е. Н. Донорно-акцепторное взаимодействие. М., 1973.
7. Терентьев В. А. Термодинамика водородной связи. Саратов: Изд. СГУ, 1973.
8. Вигдергауз М. С., Егорова К. В. Физико-химические применения хроматографии: Уч. пособие. Кугу, 1985.
9. Скуратов С. М. и др. Термохимия. Части 1 и 2. МГУ, 1966.
10. Терентьев В. А. Люсев В. Ю. Межмолекулярные взаимодействия в растворе: Уч. пособие. СамГУ, 1992.

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Теоретическая часть

Основные этапы развития теории растворов: теории Вант-Гоффа, Аррениуса, учения Ломоносова, Менделеева, Усанович.

Растворы. Понятие. Природа и роль растворителя. Классификация растворителей. Водные и неводные растворы. Взаимная растворимость жидкостей.

Термодинамика растворов. Парциальные величины. Однородные функции, теорема Эйлера. Основное уравнение парциальных величин. Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема. Методы определения парциальных м. в.

Идеальные растворы. Зависимость химического потенциала от состава и температуры раствора. Изменение термодинамических потенциалов и энтропии преобразования моля бинарного раствора. Относительное понижение упругости пара. Закон Рауля и Генри.

Реальные растворы. Причины отклонения свойств реальных растворов от идеальных.

Активности компонентов растворов. Методы определения коэффициентов активности (прямые и косвенные). Значение и недостатки метода активности.

Энтальпия растворов. Интегральные и дифференциальные теплоты растворения. Энтальпия смешения. Калориметрический и хроматографический методы определения энтальпий реакций растворения. Регулярные и атермальные растворы. Уравнение Бирсона. Теории Гилдебранда-Скэтчарда.

Структура растворов. Наличие ближнего порядка.

Молекулярное и межмолекулярное взаимодействие в растворах. Роль диэлектрической постоянной растворителя. Электропроводность водных и неводных растворов.

Сольватация. Образование водородной связи. Рефракция растворов. Комплексы с переносом заряда. Изменение показателя преломления, плотности, электропроводности и других свойств растворов при взаимодействии компонентов раствора. Калориметрическое титрование. Энергия и природа образующихся связей.

Практическая часть

1. Определение коэффициента активности компонентов раствора по температуре кипения раствора.
2. Термометрическое титрование и определение состава комплекса.
3. Рефракция вещества и раствора.
4. Определение диэлектрической проницаемости и дипольного момента химического соединения.
5. Статистическая обработка результатов опыта.

Библиографический список

1. Скуратов С. М. Термохимия. Т.1,2. М.: МГУ, 1966.
2. Попов М. М. Термохимия и калориметрия.
3. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Ч.1.
4. Практикум по физической химии. / Под ред. Горбачева С. В. 1974.
5. Барковский В. Ф. и др. Физико-химические методы анализа. М., 1972.
6. Иоффе Б. В. Руководство по рефрактометрии для химиков. ЛГУ, 1956.
7. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы.
8. Минкин В. И. Дипольные моменты в органической химии. М., 1968.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М., 1967.
10. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М., 1968.

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Задачи статистической термодинамики, отличие метода интерпретации термодинамических функций в классической (феноменологической) термодинамике и статистической физике.

Элементы теории вероятностей. Случайные величины, средние значения случайных величин. Теоремы о средних, отклонения от средних, дисперсия, абсолютная и относительная флуктуация. Функция распределения, определение, типы наиболее распространенных функций распределения. Вероятность, сложение, умножение вероятностей. Условие нормировки вероятностей.

Элементы статистической механики. Микро- и макросостояние. Описание

состояния с помощью обобщенных координат, импульсов и скоростей. Свободные и несвободные, стационарные и консервативные системы. Число степеней свободы. Фазовые пространства, подпространства. Фазовая точка и фазовая траектория. Элемент объема фазового пространства.

Основные положения статистической термодинамики. Ансамбль систем. Статистическое (термодинамическое) равновесие, условие равновесия. Метод Гиббса. Вычисление средних по ансамблю. Эргодическая гипотеза. Большое каноническое и микроканоническое распределение Гиббса. Фазовый интеграл. Формулировка теоремы Лиувилля: принцип сохранения фазового объема и принцип равной вероятности.

Термодинамика идеального газа. Метод ячеек Больцмана. Способы распределения по состояниям. Сумма по состояниям. Распределение молекул по значениям скоростей, импульсов и энергии (уравнение Максвелла-Больцмана). Вывод распределения Максвелла, графическое изображение, определение наиболее вероятных величин. Число активных столкновений молекул.

Квантово-механическая модель вещества в статистической физике. Принцип детального равновесия. Принцип неразличимости частиц, соотношение неопределенности Гейзенберга, единица объема фазового пространства. Число столкновений для заданного интервала значений энергии. Спин. Бозоны и фермионы. Статистика Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Условия вырождения статистик.

Статистические аналоги. Статистический аналог первого и второго начала термодинамики. Внутренняя энергия, работа, статистическая температура. Вероятностное определение энтропии. Свойства энтропии как статистического аналога: аддитивность, изменение неравновесного и равновесного состояния изолированных систем. Статистическое обоснование третьего закона термодинамики.

Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. Статистическая сумма по состояниям для поступательного движения молекул, зависимость от внешних параметров системы. Вращение молекул, задача о жестком ротаторе и реальной молекуле. Вычисление вращательной суммы по состояниям. Колебание ядер, задача о гармоническом осцилляторе и реальной молекуле. Вычисление колебательной суммы по состояниям. Расположение вращательных и колебательных уровней энергии. Сумма по электронным состояниям атома и молекулы с разным типом конфигураций. Полная сумма по состояниям атомов и молекул, ее свойства, учет вырождения энергетических уровней.

Выражение термодинамических функций через полные молекулярные суммы по состояниям (теплосемкость, энтальпия, внутренняя энергия, ионизационный и ионизационный потенциал, энтропия). Сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Расчет химического и адсорбционного равновесия по статистическим суммам. Химический потенциал, константы химического равновесия.

Библиографический список

1. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. 2 изд. М., Высшая школа, 1982. 456 с.
2. Годиер И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГИТТЛ, 1957.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Основы газовой хроматографии как метода физико-химических измерений. Исторические сведения. Физико-химические характеристики веществ, определяемые с помощью газовой хроматографии. Физико-химические основы хроматографического процесса, связь основных характеристик с параметрами хроматографических зон (время удерживания, форма, дисперсия и контуры хроматографических пиков). Влияние адсорбции на поверхности неподвижной жидкости и твердого носителя на удерживание. Полное уравнение ВЭТТ. Требования, предъявляемые к измерительной аппаратуре, погрешности хроматографических методов определения физико-химических величин.

Изучение термодинамики сорбции. Коэффициенты сорбции Генри, константы равновесия K_1 и K_2 , их связь с величинами удерживания. Расчет стандартных величин свободной энергии, энтальпии и энтропии сорбции. Определение коэффициентов активности сорбата в неподвижной фазе. Учет влияния неидеальности газовой фазы с помощью вириальных поправок. Избыточные термодинамические функции сорбции, расчет на основе коэффициентов активности и функций испарения сорбатов. Интерполяционные величины удерживания, логарифмический индекс Ковача, линейные и универсальные индексы удерживания. Определение на их основе термодинамических функций сорбции. Корреляционные уравнения в хроматографии, понятие о четно-нечетном эффекте.

Особенности сорбции жидкими кристаллами, влияние упорядоченности структуры на хроматографическое удерживание и селективность. Полинарные сорбенты, прогнозирование удерживания сорбатов и селективности неподвижной фазы. Определение констант устойчивости комплексов. Изучение изотерм сорбции, метод Глюкауфа. Изучение кинетики химических реакций, специфические методы исследования каталитических процессов с использованием хроматографической аппаратуры.

Определение физико-химических свойств газов. Влияние давления на величины удерживания, равновесные характеристики при повышенном давлении. Расчет вторых вириальных коэффициентов в уравнении газового состояния на основе абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания. Давление насыщенного пара и теплота испарения веществ, температура кипения. Изучение коэффициентов диффузии в газовой и жидкой фазах, порах адсорбентов.

Хроматографическое определение свойств жидкостей и твердых тел. Методы определения молекулярной массы сорбатов, высокомолекулярных и малолетучих соединений. Расчет диэлектрической проницаемости и дипольных моментов веществ. Плотность веществ, удельная поверхность твердых тел, температура фазовых переходов.

Библиографический список

1. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 351 с.
2. Вигдергауз М. С., Егорова К. В. Физико-химические применения газовой хроматографии. Куйбышев, 1985. 55 с.
3. Вигдергауз М. С., Исамйлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970.
4. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.

Редактор Г. В. Ильясова
Техн. редактор И. С. Колышева
Корректор Н. П. Барина

ЛР N 020316 от 28.11.91 г.

Подписано в печать 16.09.94. Формат 60x84/16. Бумага белая оберточная. Печать оперативная. Объем 0,5 печ. л., 0,46 уч.-изд. л. Тираж 150 экз.

Заказ N

Изд-во "Самарский университет", 443011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1.

Группа множительной техники Самарского госуниверситета, 443011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1.