

ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ

ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

для студентов IV к. Химического факультета МГУ

Программа рассмотрена и одобрена членами методической комиссии кафедры: проф. З.Н. Скворцовой, доц. В.Д. Должиковой, доц. Л.И. Лопатиной, доц. О.А. Соболевой, ст. преп. Е.В. Породенко, ст. преп. М.В. Потешновой, ст. преп. А.Е.Харловым. Под редакцией доц. Н.И.Ивановой.

Тема 1. ВВЕДЕНИЕ.

Определение, основные разделы и направления коллоидной химии, объекты и цели изучения. Дисперсные системы (ДС), определение, количественные характеристики дисперсности: дисперсность, удельная поверхность. Классификация дисперсных систем: по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по концентрации. Понятие о термодинамически устойчивых (лиофильных) и термодинамически неустойчивых (лиофобных) ДС. Особенности нанодисперсного (коллоидного) состояния вещества. Универсальность дисперсного состояния вещества. Определяющая роль поверхностных явлений в дисперсных системах.

Взаимосвязь коллоидной химии с другими химическими дисциплинами, с физикой, биологией, геологией, почвоведением, медициной. Значение коллоидной химии в охране окружающей среды.

ЧАСТЬ 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ.

Тема 2. Термодинамика поверхностных явлений.

Граница раздела фаз жидкость/газ, её силовое поле. Удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение). Термодинамические свойства поверхности. Понятие о методе слоя конечной толщины. Метод избыточных термодинамических функций поверхностного слоя (по Гиббсу). Физическая поверхность разрыва и геометрическая разделяющая поверхность. Выбор геометрической разделяющей поверхности. Поверхностные избытки термодинамических функций: внутренней энергии, свободной энергии Гиббса,

Гельмгольца, энтальпии и энтропии. Влияние температуры на избыточные термодинамические функции поверхностного слоя однокомпонентных жидкостей на границе с насыщенным паром. Критическая температура (по Менделееву). Удельная поверхностная энергия и её связь с теплотой сублимации, внутренним давлением, модулем Юнга, идеальной прочностью твёрдого тела.

Поверхностная энергия и взаимодействия между молекулами (атомами, ионами) в конденсированной фазе. Работа когезии. Составляющие межмолекулярного взаимодействия, их вклад в поверхностное натяжение жидкостей. Особенности дисперсионных взаимодействий. Основы теории Де-Бура-Гамакера. Константа Гамакера.

Поверхность раздела между конденсированными фазами в двух компонентных системах. Межфазное натяжение, работа адгезии. Правило Антонова; условия его применения. Дисперсионная составляющая межфазной поверхностной энергии. Сложная константа Гамакера.

Тема 3. Смачивание и капиллярные явления.

Краевой угол смачивания. Вывод уравнения Юнга. Термодинамические условия несмачивания, смачивания и растекания. Влияние шероховатости и химической неоднородности твердой поверхности на смачивание. Гистерезис смачивания.

Избирательное смачивание. Гидрофильные и гидрофобные поверхности твердых тел. Удельная теплота смачивания как количественная характеристика гидрофильности и гидрофобности твердых тел и порошков.

Капиллярные явления. Капиллярное давление. Вывод уравнения Лапласа. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена, капиллярная постоянная жидкости. Капиллярная стягивающая сила, возникающая между частицами при наличии смачивающей жидкости.

Зависимость давления пара и растворимости от кривизны поверхности (радиуса частиц дисперсной фазы). Вывод закона Томсона (Кельвина). Капиллярная конденсация. Процессы изотермической перегонки в дисперсных системах.

Основные методы измерения поверхностного натяжения на легко подвижных границах раздела фаз. Статические, полустатические и динамические методы.

Поверхностная энергия твёрдых тел. Высоко- и низкоэнергетические поверхности. Методы определения свободной поверхностной энергии твердых тел, в том числе неполярных поверхностей. Оценка поверхностной и межфазной энергии из закона Томсона (Кельвина).

Тема 4. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границах раздела фаз различной природы.

Адсорбция. Избыток массы компонентов в поверхностном слое по Гиббсу. Выбор разделяющей поверхности. Вывод уравнения Гиббса для двухфазной двухкомпонентной системы. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от концентрации поверхностно-активных и инактивных веществ. «Несимметричность» изотерм поверхностного натяжения для поверхностно-активных и инактивных веществ.

Поверхностная активность. Анализ уравнения Гиббса в случае положительной и отрицательной адсорбции. Относительность понятия «поверхностная активность».

Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Правило Дюкло–Траубе, его теоретическое обоснование. Условие равновесия адсорбционного слоя и объема раствора. Работа адсорбции. Движущая сила процесса адсорбции.

Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в широком интервале концентраций. Анализ уравнения Шишковского, в области больших и малых концентраций ПАВ. Предельные значения снижения поверхностного натяжения при адсорбции углеводородных и фторорганических ПАВ на границе раздела водный раствор ПАВ/воздух.

Адсорбция растворимых ПАВ на границе раздела раствор ПАВ/воздух. Уравнение Ленгмюра. Адсорбционная активность ПАВ. Взаимосвязь поверхностной и адсорбционной активности. Строение адсорбционных монослоев растворимых

ПАВ; уравнение состояния идеального двухмерного газа. Определение молекулярных констант растворимых поверхностно-активных веществ (площади поперечного сечения и осевой длины молекулы ПАВ)

Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ (слои Ленгмюра). Весы Ленгмюра. Поверхностное (двухмерное) давление. Изотермы двухмерного давления: уравнения состояния для идеального газа; учёт площади, занимаемой одной молекулой, и притяжения между ними. Состояния мономолекулярных плёнок: газообразные, растянутые жидкие, конденсированные жидкие, твердые плёнки. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Масло- и водорастворимые ПАВ. Поверхностная активность ПАВ на границе раздела жидкость-жидкость. Уравнение Гиббса. Природа адсорбции ПАВ из водной и углеводородной фаз на межфазной поверхности. Понятие о гидрофильно-липофильном балансе ПАВ (ГЛБ). Возможность значительного снижения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость-жидкость.

Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Экспериментальное определение адсорбции на поверхности твёрдого тела в зависимости от концентрации ПАВ. Строение адсорбционных слоёв на границе раздела твёрдая поверхность/раствор ПАВ в зависимости от природы контактирующих фаз. Хемосорбция ПАВ.

Применение ПАВ для управления процессами смачивания. Зависимость краевого угла смачивания от концентрации ПАВ в растворе. Модифицирующее действие ПАВ: гидрофилизация и гидрофобизация твердой поверхности, регулирование избирательного смачивания твердых тел с помощью водо- и маслорастворимых ПАВ. Коллоидно-химические основы флотации.

Классификация органических ПАВ по молекулярному строению: ионогенные (анион- и катионактивные, амфолитные), неионогенные. Высокомолекулярные ПАВ (примеры, отличия от низкомолекулярных ПАВ). Проблема биоразлагаемости ПАВ.

Классификация ПАВ по механизму их действия (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества).

Тема 5. Электроповерхностные явления в дисперсных системах.

Причины образования двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности раздела твердая частица дисперсной фазы - раствор электролита. Условие равновесия между заряженной поверхностью и раствором. Строение ДЭС: модель плоского конденсатора (Гельмгольц). Теория Гуи-Чепмена. Диффузная часть двойного слоя. Влияние потенциальной (электростатической) и кинетической (тепловой) энергии на распределение ионов в диффузной части. Уравнение Пуассона-Больцмана для плоской границы раздела фаз. Влияние потенциала твёрдой поверхности, концентрации и заряда ионов электролита в растворе на изменение потенциала в зависимости от расстояния от твёрдой поверхности. Роль специфической адсорбции ионов на твёрдой поверхности. Теория Штерна-Грэма. Строение мицелл гидрозолей.

Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы течения и оседания. Электрокинетический потенциал; граница скольжения. Вывод уравнения Гельмгольца-Смолуховского для электрофореза и электроосмоса. Экспериментальное определение электрокинетического потенциала. Понятие о токе и потенциале протекания. Эффект Дорна. Практические приложения электрокинетических явлений.

Влияние индифферентных электролитов на строение ДЭС на границе раздела частица дисперсной фазы/дисперсионная среда. Закономерности ионного обмена между двойным слоем и объёмом раствора при введении индифферентных электролитов. Роль специфической адсорбции; лиотропные ряды. Изменение знака заряда ζ - потенциала при свехэквиалентной адсорбции противоионов. Ионный обмен в природных коллоидных системах и технике.

Влияние неиндифферентных электролитов на строение ДЭС. Зависимость термодинамического и электрокинетического потенциалов от концентрации ионов в растворе. Изоэлектрическая точка. Точка нулевого заряда поверхности.

ЧАСТЬ II. ОБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Тема 6. Получение дисперсных систем.

Термодинамически устойчивые (лиофильные) и термодинамически неустойчивые (лиофобные) ДС: диспергационные и конденсационные методы получения.

Термодинамически устойчивые дисперсные системы. Самопроизвольное диспергирование контактирующих макрофаз. Изменение свободной энергии монодисперсной системы в зависимости от размера частиц и удельной межфазной поверхностной энергии; условие возникновения минимума свободной энергии. Критерий самопроизвольного диспергирования объёмных фаз по Ребиндеру-Щукину. Роль флуктуаций на легкоподвижной границе раздела фаз при самопроизвольном образовании дисперсной системы. Критические эмульсии как пример такой термодинамически устойчивой дисперсной системы.

Образование мицелл в водных растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), методы определения. Зависимость ККМ от длины углеводородной цепи в молекуле мицеллообразующего ПАВ. Диаграмма фазового состояния мицеллообразующего ионогенного ПАВ; точка Крафта. Изменение свободной энергии Гиббса мицеллообразования для неионогенного и ионогенного ПАВ. Энтропийная природа мицеллообразования ПАВ в водных растворах, тепловые эффекты. Влияние различных факторов на величину ККМ. Основные методы определения ККМ.

Влияние концентрации ПАВ на строение мицелл. Жидкокристаллические системы.

Мицеллообразование в неполярных средах. Природа сил при образовании обратных мицелл.

Солюбилизация в растворах мицеллообразующих ПАВ. Образование микроэмульсий. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем.

Практические приложения мицеллярных систем и микроэмульсий (в химии, нефтедобыче, биологии).

Термодинамически неустойчивые (лиофобные) дисперсные системы.

Диспергационные методы получения термодинамически неустойчивых дисперсных систем, связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел.

Конденсационные способы получения дисперсных систем: химические и физические методы получения дисперсных систем (золей, эмульсий, пен, аэрозолей).

Основы термодинамики гомогенного образования зародышей новой фазы (по Гиббсу, Фольмеру). Работа образования зародышей новой фазы, зависимость от величины пересыщения и размера критического зародыша. Работа образования критического зародыша при конденсации из пересыщенного пара, кристаллизации из растворов и расплавов. Кинетика образования и роста зародышей новой фазы в метастабильных системах. Частота образования зародышей новой фазы. Оценка предэкспоненциального множителя при конденсации пара и кристаллизации из раствора и расплава. Оценка межфазной энергии на границе раздела твёрдое тело-раствор и твёрдое тело-расплав. Методы регулирования размеров частиц в дисперсных системах.

Гетерогенное образование новой фазы: влияние смачивания и шероховатости поверхности на работу образования частиц новой фазы.

Основные химические реакции, ведущие к образованию дисперсных систем. Условие получения дисперсных систем с заданной дисперсностью и монодисперсных систем. Использование адсорбционных модификаторов при кристаллизации из растворов.

Тема 7. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем; методы дисперсионного анализа.

Броуновское движение. Основы теории Эйнштейна-Смолуховского. Диффузия в коллоидных системах. Законы Фика, коэффициент диффузии.

Седиментация. Седиментационно-диффузионное равновесие, определение числа Авогадро. Седиментационный анализ суспензий и эмульсий. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам.

Рассеяние света в коллоидных системах. Закон светорассеяния Рэлея, условия его применимости. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Коэффициент экстинкции, оптическая плотность дисперсной системы. Поглощение света и окраска дисперсных систем. Оптические методы измерения размеров и формы дисперсных частиц (нефелометрия, метод «спектра мутности», ультрамикроскопия, фотон-корреляционная спектроскопия).

ЧАСТЬ III. УСТОЙЧИВОСТЬ И ЭВОЛЮЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Тема 8. Агрегативная устойчивость дисперсных систем.

Седиментационная и агрегативная устойчивость ДС. Роль теплового движения в устойчивости дисперсных систем. Изменение энергии Гельмгольца в процессах коагуляции, коалесценции, изотермической перегонки. Пептизация и условие термодинамической устойчивости дисперсных систем к коагуляции.

Тонкие пленки и их роль в устойчивости дисперсных систем. Понятие о расклинивающем давлении. Расклинивающее давление и свободная энергия плёнки, зависимость от толщины плёнки.

Составляющие расклинивающего давления. Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах, молекулярная составляющая расклинивающего давления для симметричных и несимметричных пленок. Сложная константа Гамакера. Электростатическая составляющая расклинивающего давления. Распределение потенциала между двумя заряженными поверхностями. Определение потенциала и избыточной плотности заряда в центре зазора. Электростатическая составляющая расклинивающего давления для сильно и слабозаряженных коллоидных частиц.

Основы теории устойчивости Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Изменение избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от

толщины пленки. Потенциальный барьер, вторичный и первичный минимумы на зависимости этих величин от толщины плёнки.

Условие потери системой агрегативной устойчивости для сильно и слабозаряженных коллоидных частиц.

Факторы стабилизации дисперсных систем: электростатическая, адсорбционная и структурная составляющие расклинивающего давления, эффекты Гиббса и Марангони и их роль в устойчивости тонких пленок. Роль гидродинамических эффектов в устойчивости пленок.

Структурно-механический барьер по Ребиндеру. Роль структуры адсорбционных слоев и лиофилизации поверхности частиц в устойчивости дисперсных систем. Условие термодинамической устойчивости к коагуляции частиц дисперсной фазы, стабилизированных структурно-механическим барьером.

Аэрозоли. Классификация. Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей. Седиментация аэрозолей. Электрические свойства аэрозолей, причины возникновения заряда на поверхности частиц. Практическое использование аэрозолей. Аэрозоли и охрана окружающей среды.

Пены и пенные пленки. Классификация и строение пен. Кратность пен. Условие равновесия плёнки с каналом Гиббса-Плато. Первичные и вторичные (ньютоновские) черные пленки. Влияние концентрации ПАВ и электролитов на устойчивость плёнок. Процессы, ведущие к изменению структуры и разрушению пен. Практическое применение пен.

Эмульсии и эмульсионные пленки. Классификация и методы определения типа эмульсий. Эмульгаторы, принципы выбора ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий. Влияние ГЛБ молекулы ПАВ на тип образующейся эмульсии. Обращение фаз. Твердые эмульгаторы. Разрушение эмульсий. Практическое применение эмульсий.

Золи. Закономерности коагуляции. Природа агрегативной устойчивости зольей. Коагуляция зольей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Порог коагуляции; правило Шульце-Гарди. Коагуляция

золей, содержащих сильнозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (концентрационная коагуляция). Условие исчезновения потенциального барьера. Теоретическое обоснование правила Шульце-Гарди.

Коагуляция зелей, содержащих слабозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (нейтрализационная коагуляция). Критерий Эйлера-Корфа и его обоснование в теории ДЛФО. Зоны коагуляции.

Кинетика коагуляции. Понятие о кинетике быстрой и медленной коагуляции. Быстрая коагуляция по Смолуховскому. Флокуляция, гетерокоагуляция, адагуляция (определения, примеры).

ЧАСТЬ IV. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ.

Тема 9. Структурообразование в дисперсных системах.

Возникновение и развитие пространственных структур в дисперсных системах. Природа контактов между частицами образующихся структур.

Коагуляционные структуры. Условия их образования. Прочность единичного коагуляционного контакта. Механические свойства структур с коагуляционным типом контакта. Явление тиксотропии.

Кристаллизационные структуры. Процессы, приводящие к образованию кристаллизационных (фазовых) контактов. Прочность кристаллизационных структур.

Методы регулирования структурно-механических свойств дисперсных систем на различных стадиях их формирования.

Тема 10. Реологические свойства дисперсных систем.

Основные понятия реологии. Упругость, вязкость, пластичность. Модель упруго-вязкого тела Максвелла. Релаксация напряжений. Период релаксации. Модель вязкоупругого тела Кельвина. Упругое последствие. Модель Бингама. Предельное напряжение сдвига. Дифференциальная и эффективная вязкость. Реологические свойства связнодисперсных систем. Полная реологическая кривая систем с коагуляционным типом контактов.

Реологические свойства свободнодисперсных систем. Влияние концентрации и формы частиц дисперсной фазы на закономерности течения (закон Эйнштейна). Аномалия вязкости.

Тема 11. Физико-химические явления в процессах деформации и разрушения твердых тел. Эффект Ребиндера.

Влияние природы жидкой фазы на прочность и пластичность твердых тел – эффект Ребиндера. Теория Гриффитса, условие самопроизвольного распространения трещин. Влияние химической природы твердого тела и среды на проявление адсорбционного понижения прочности.

Основные формы проявления эффекта: понижение прочности и облегчения пластического деформирования твердого тела. Зависимость формы проявления эффекта Ребиндера от реальной структуры твёрдого тела и условий проведения эксперимента. Практическое использование эффекта Ребиндера.

ЛИТЕРАТУРА.

1 коллоквиум. Темы 1 – 3.

Основная литература.

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 7-е издание. Юрайт. 2013. Введение, Гл. I.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 2010. Гл. I, V.
3. Практикум по коллоидной химии. Под ред. В.Г. Куличихина. М. Вузовский учебник. 2012. Гл.1, III.

Дополнительная литература.

1. П.А. Ребиндер. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Наука. 1979. Статьи 1, 2, 4, 5.
Физико-химическая механика. 1979. Статья 20.
2. Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания. М. Наука. 1976. Гл. I.
3. В.И. Ролдугин . Физико-химия поверхности. ИД Интеллект, 2011. Гл.1, 4.

2 коллоквиум. Темы 4, 5.

Основная литература.

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 7-е издание. Юрайт. 2013. Гл. II, III, IV.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 2010. Гл. VI, VII, XI, XII.
3. Практикум по коллоидной химии. Под ред. В.Г. Куличихина. М. Вузовский учебник. 2012. Гл. II, IV.

Дополнительная литература.

1. П.А. Ребиндер. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Наука. 1979. Статья 7.
2. В.И. Ролдугин . Физико-химия поверхности. ИД Интеллект, 2011. Гл. 2, 3, 9.

3 коллоквиум. Темы 6, 7.

Основная литература.

- 1 Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 7-е издание. Юрайт. 2013. Гл. V, VI.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 2010. Химия. Гл. II, XVII.
3. Практикум по коллоидной химии. Под ред. В.Г. Куличихина. М. Вузовский учебник. 2012. Гл. V, VI, VII.

Дополнительная литература.

1. С.С. Воюцкий. Курс коллоидной химии. Высшая школа. 1976. Гл. III, VIII, X, XI, XII.
2. А.И. Русанов. Мицеллообразование в растворах ПАВ. С-Петербург. Химия. 1992. Гл. I.
3. К. Миттел (ред.) Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М. Мир. 1980.

4 коллоквиум. Темы 8 - 11.

Основная литература.

- 1 Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 7-е издание. Юрайт. 2013. Гл. VII, VIII, IX.

2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 2010. Химия. Гл. III, XIII, XIV, XV.
3. Практикум по коллоидной химии. Под ред. В.Г. Куличихина. М. Вузовский учебник. 2012. Гл. VIII, IX, X, XI.

Дополнительная литература.

1. П.А. Ребиндер. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Наука. 1979. Статьи 14, 18, 20.
2. В.Н. Измайлова, П.А. Ребиндер. Структурообразование в белковых системах. М. Наука. 1974. Гл. III.
3. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. 1985. Гл. II, III, VIII.
4. В.В. Яминский, В.А. Пчелин, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М. Химия. 1982. Гл. V.
5. В.Н. Измайлова, Г.П. Ямпольская, Б.Д. Сумм. Поверхностные явления в белковых системах. М. Химия. 1988.

Дополнительная литература ко всему курсу

Д. Израелашвили. Межмолекулярные и поверхностные силы. Научный мир . 2011.

В.И. Ролдугин . Физико-химия поверхности. ИД Интеллект, 2011.

А. Адамсон. Физическая химия поверхностей М. Мир. 1979.

Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М. «Альянс». 2004.

Б.Д. Сумм. Основы коллоидной химии. 4-е издание М. «Академия». 2013.