

ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ

ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

для студентов IV к. Химического факультета МГУ

Программа переработана доц.Н.И. Ивановой, доц. Л.И. Лопатиной, доц. О.А. Соболевой и одобрена членами методической комиссии: зав. кафедрой, проф. В.Г. Куличихиным (председатель комиссии), доц. В.Д. Должиковой, доц. С.М. Левачевым, проф. В.Н. Матвеевко, ст.преп. А.В.Синевой, ст.преп. А.Е.Харловым.

Тема 1. ВВЕДЕНИЕ.

Предмет коллоидной химии. Основные разделы и направления коллоидной химии, объекты и цели изучения. Классификация дисперсных систем: по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по концентрации. Количественные характеристики дисперсности: дисперсность, радиус кривизны, удельная поверхность. Понятие о термодинамически устойчивых (лиофильных) и термодинамически неустойчивых (лиофобных) дисперсных системах (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.

Свободная поверхностная энергия границы раздела фаз. Поверхностные силы. 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 поверхностное натяжение и избыточные термодинамические функции поверхностного слоя индивидуальных жидкостей. Критическая температура (по Менделееву).

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. Константа Гамакера.

Поверхность раздела между конденсированными фазами. Работа адгезии и межфазное натяжение. Правило Антонова; условия его применения. Сложная константа Гамакера.

Тема 3. Смачивание и капиллярные явления.

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

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 для сферической поверхности и общий случай. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена, капиллярная постоянная жидкости.

Влияние кривизны поверхности (радиуса частиц) на давление насыщенного пара и растворимость веществ. Вывод закона Томсона (Кельвина). Капиллярная конденсация. Процессы изотермической перегонки в дисперсных системах.

Основные методы измерения поверхностного натяжения жидкостей. Статические, полустатические и динамические методы.

Определение свободной поверхностной энергии твердых тел, в том числе неполярных поверхностей.

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

Адсорбция как процесс самопроизвольного концентрирования на границе раздела фаз веществ, снижающих межфазное натяжение. Вывод уравнения Гиббса для двухфазной двухкомпонентной системы. Выбор разделяющей поверхности. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от концентрации поверхностно-активных и инактивных веществ. Поверхностная активность. Относительность понятия «поверхностная активность». Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ. Уравнение Шишковского, предельные значения снижения поверхностного натяжения при адсорбции углеводородных и фторорганических ПАВ. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Правило Дюкло - Траубе.

Адсорбция растворимых ПАВ. Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. Адсорбционная активность ПАВ. Взаимосвязь поверхностной и адсорбционной активности. Условие равновесия адсорбционного слоя и объема раствора. Работа адсорбции. Движущая сила процесса адсорбции. Строение адсорбционных монослоев растворимых ПАВ и расчет размеров молекул.

Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ (слои Ленгмюра). Весы Ленгмюра. Поверхностное (двухмерное) давление. Изотермы двухмерного давления: уравнения состояния для идеального и реального газов. Основные типы пленок: газообразные, жидкорастянутые, жидкие, твердые. Условия перехода пленки от одного типа к другому. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Поверхностная активность ПАВ на границе раздела жидкость-жидкость. Понятие о гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ).

Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Модифицирующее действие ПАВ: гидрофилизация и гидрофобизация твердой поверхности. Применение ПАВ для управления процессами смачивания и избирательного смачивания твердых тел.

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.

Двойной электрический слой (ДЭС). Причины образования ДЭС на поверхности раздела твердая частица дисперсной фазы-раствор электролита. Условие равновесия между заряженной поверхностью и раствором. Строение ДЭС: модель плоского конденсатора (Гельмгольц); учет теплового движения ионов (модель Гуи-Чепмена); роль химической природы ионов (теория Штерна-Гельмгольца). Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС. Изменение потенциала в плотной и диффузной части в зависимости от расстояния

от твердой поверхности для сильно и слабо заряженных поверхностей и от концентрации и заряда ионов электролита. Ионный обмен. Лиотропные ряды.

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

Строение мицелл гидрозолей. Влияние индифферентных электролитов на строение на строение ДЭС, роль специфической адсорбции на границе раздела фаз в дисперсных системах. Изменение термодинамического и электрокинетического потенциалов твердой поверхности в зависимости от концентрации неиндифферентных электролитов.

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

Тема 6. Получение и свойства 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 от размера частиц и удельной межфазной поверхностной энергии. Условие и критерий самопроизвольного диспергирования по Ребиндеру-Щукину. Роль флуктуаций на легкоподвижной границе раздела фаз при самопроизвольном образовании дисперсной системы. Критические эмульсии как пример термодинамически устойчивых дисперсных систем.

Образование мицелл в водных растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Диаграмма фазового состояния мицеллообразующего ПАВ; точка Крафта. Изменение свободной энергии Гиббса в процессе мицеллообразования 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. Образование новой фазы при конденсации из пересыщенного пара, кристаллизации из растворов и расплавов. Кинетика образования и роста зародышей новой фазы в

метастабильных системах. Методы регулирования размеров частиц в дисперсных системах.

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

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

Седиментация и диффузия в дисперсных системах, коэффициент диффузии. Седиментационно-диффузионное равновесие, определение числа Авогадро. Броуновское движение в дисперсных системах. Основы теории Эйнштейна-Смолуховского. 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. 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. 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. Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах,

молекулярная составляющая расклинивающего давления для симметричных и несимметричных пленок. Сложная константа Гамакера. Энергия притяжения и сила взаимодействия двух сферических частиц на расстояниях, близких к молекулярным.

Электростатическая составляющая расклинивающего давления для сильно и слабозаряженных коллоидных частиц. Основы теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Изменение избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от толщины пленки. Влияние концентрации электролитов на величину избыточной свободной энергии и расклинивающего давления плёнки.

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 как самый сильный фактор стабилизации дисперсных систем. Роль структуры адсорбционных слоев и лиофилизации поверхности частиц в устойчивости дисперсных систем.

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. Первичные и вторичные (ньютоновские) черные пленки. Влияние электролитов на толщину пленки. Условие равновесия плёнки с каналом Гиббса-Плато. 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. Роль ГЛБ молекулы ПАВ в стабилизации эмульсий. Обращение

фаз. Твердые эмульгаторы. Разрушение эмульсий. Практическое применение эмульсий.

Золи. Закономерности коагуляции. Коагуляция гидрозолей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Порог коагуляции; правило Шульце-Гарди. Теория устойчивости лиофобных золь Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Коагуляция золь, содержащих сильнозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (концентрационная коагуляция). Условие исчезновения потенциального барьера. Теоретическое обоснование правила Шульце-Гарди. Коагуляция золь, содержащих слабозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (нейтрализационная коагуляция). Критерий Эйлера-Корфа. 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.

Роль реальной структуры и внешних условий в проявлении эффектов адсорбционного влияния среды на механические свойства твердых тел. Основные формы проявления эффекта: изменение прочности и пластичности как следствие снижения поверхностной энергии твердых тел. Практическое использование эффекта Ребиндера.

ЛИТЕРАТУРА.

1 коллоквиум. Темы 1 – 3.

Основная литература.

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 6-е издание. Юрайт. 2012. Введение, Гл. I.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. 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.

2 коллоквиум. Темы 4, 5.

Основная литература.

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 2008. Высшая школа. Гл. II, III, IV.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. 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.

3 коллоквиум. Темы 6, 7.

Основная литература.

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 2008. Высшая школа. Гл. V, VI.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. 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. 2007. Высшая школа. Гл. VII, VIII, IX.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. 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

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. М. «Академия». 2009.