

ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ
ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ
для студентов IV к. ФФФХИ

1 коллоквиум.

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.

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. 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.

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 смачивающего мениска.

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. Оценка свободной поверхностной энергии твердых тел, в том числе неполярных поверхностей. Оценка поверхностной и межфазной энергии из закона Томсона (Кельвина).

2 коллоквиум.

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.

Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в широком интервале концентраций. Уравнение Шишковского, линейные и логарифмические участки изотерм поверхностного натяжения. Предельные значения снижения поверхностного натяжения при адсорбции углеводородных и фторорганических ПАВ.

Понятие о поверхностной активности. 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.

Адсорбция растворимых ПАВ на границе раздела водный раствор ПАВ/воздух. Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. 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 и реального газов. Основные типы пленок: газообразные, жидкорастянутые, жидкие, твердые. Условия перехода пленки от одного типа к другому. Пленки Ленгмюра-Блоджетт. Перенос монослоев на твердые подложки. Практическое использование пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей.

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

Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел.

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

Применение ПАВ для управления процессами смачивания. Зависимость краевого угла 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).

3 КОЛЛОКВИУМ.

Электроповерхностные явления в дисперсных системах.

Двойной электрический слой (ДЭС), его роль в электрокинетических явлениях и устойчивости дисперсных систем. 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). Теория Гуи-Чепмена. Диффузная часть двойного слоя. Влияние потенциальной (электростатической) и кинетической (тепловой) энергии на распределение ионов в диффузной части. Уравнение Пуассона-Больцмана для плоского слоя. 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.

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

Влияние электролитов на строение ДЭС и электрокинетические явления. Влияние неиндифферентных электролитов на строение на строение ДЭС и электрокинетический потенциал. Зависимость термодинамического и электрокинетического потенциалов от концентрации ионов в растворе. Изоэлектрическая точка.

Влияние индифферентных электролитов на строение на строение ДЭС. Закономерности ионного обмена между двойным слоем и объёмом раствора при введении индифферентных электролитов. Роль специфической адсорбции; лиотропные ряды. Изменение знака заряда ζ - потенциала при сверхэквивалентной адсорбции противоионов.

Ионный обмен в природных коллоидных системах и технике.

4 коллоквиум

ОБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 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 термодинамически устойчивых дисперсных систем.

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 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. 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.

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

Диффузия в коллоидных системах. Законы Фика, коэффициент диффузии. Броуновское движение. Основы теории Эйнштейна-Смолуховского. Седиментация. Седиментационно-диффузионное равновесие, время установления седиментационно-диффузионного равновесия, 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. Экстинкция, 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).

5 коллоквиум.

Устойчивость и эволюция дисперсных систем.

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. Энергия притяжения и сила взаимодействия двух сферических частиц на расстояниях, близких к молекулярным.

Электростатическая составляющая расклинивающего давления. Распределение потенциала между двумя заряженными поверхностями. Решение уравнения Пуассона-Больцмана 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. Условие потери системой агрегативной устойчивости.

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 полной 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.

Основы теории стабилизации и коагуляции гидрофобных зольей электролитами Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Зависимость избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от толщины плёнки. Потенциальный барьер, вторичный и первичный минимумы на зависимости избыточной свободной энергии плёнки от её толщины.

Коагуляция зольей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Порог коагуляции; правило Шульце-Гарди. Коагуляция зольей, содержащих сильнозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (концентрационная коагуляция). Условие исчезновения потенциального барьера. Теоретическое обоснование правила Шульце-Гарди. Коагуляция зольей, 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).

6 КОЛЛОКВИУМ

Основы физико-химической механики.

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.

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.

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.

Основная литература:

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия: Учеб. для вузов. М.: Высш. шк. 2004.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Лань. 2010.
3. Практикум по коллоидной химии. Под ред. В.Г. Куличихина. М. Вузовский учебник. 2013.

Дополнительная литература:

1. С.С. Воюцкий. Курс коллоидной химии. Высшая школа. 1976.
2. Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М. «Альянс». 2004.
3. Б.Д. Сумм. Основы коллоидной химии. М. «Академия». 2009.