

Программа коллоквиумов по коллоидной химии для студентов группы 410гр.

Максимальное число баллов 120.

Тема 1. Введение (8 баллов).

Предмет коллоидной химии. Основные направления современной коллоидной химии. 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 и неустойчивых дисперсных системах. Особенности нанодисперсного (коллоидного) состояния вещества. Взаимосвязь коллоидной химии с другими химическими дисциплинами, с физикой, биологией, геологией, медициной.

Тема 2. Термодинамика поверхностных явлений (10 баллов).

Свободная поверхностная энергия границы раздела фаз. Поверхностное натяжение. Поверхностная энергия и взаимодействия между молекулами (атомами, ионами) в конденсированной фазе. Работа когезии.

Основы термодинамики поверхностных явлений (по Гиббсу). Термодинамические характеристики поверхностного слоя: полная энергия, свободная энергия, энтропия. Влияние температуры на термодинамические параметры поверхностного слоя индивидуальных жидкостей. Критическая температура.

Поверхность раздела между конденсированными фазами. Работа адгезии, ее связь с характеристиками межмолекулярного взаимодействия. Правило Антонова.

Тема 3. Смачивание и капиллярные явления (12 баллов).

Смачивание. Краевой угол. Вывод уравнения Юнга. Термодинамические условия смачивания и растекания на твердых и жидких поверхностях. Влияние шероховатости и химической неоднородности твердой поверхности на смачивание. Избирательное смачивание.

Капиллярные явления. Капиллярное давление. Вывод уравнения Лапласа для сферических поверхностей, общая форма уравнения для капиллярного давления. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена. Капиллярная длина. Роль капиллярных явлений в биологии, медицине, технологии.

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

Методы измерения поверхностного натяжения жидкостей и определения поверхностной энергии твердых тел.

Тема 4. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) (14 баллов).

Адсорбция как самопроизвольный процесс концентрирования веществ в поверхности раздела фаз. Вывод уравнения Гиббса.

Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Классификация органических ПАВ по молекулярному строению: ионогенные (анион- и катионактивные, цвиттерионные), неионогенные. Понятие о гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ). Высокомолекулярные ПАВ (примеры, отличия от низкомолекулярных ПАВ). Природные ПАВ. Проблема биоразлагаемости ПАВ.

Поверхностная активность. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Уравнение Шишковского. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Правило Дюкло-Траубе.

Адсорбция водорастворимых ПАВ. Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. Условие равновесия адсорбционного слоя и объема раствора. Работа адсорбции. Теоретическое обоснование правила Дюкло-Траубе. Движущая сила процесса адсорбции. Расчет размеров молекул.

Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ. Поверхностное (двухмерное) давление. Весы Ленгмюра. Изотермы двухмерного давления: уравнения состояния для идеального и реального газов. Ленгмюровские пленки как модели организованных структур. Пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей. Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Применение ПАВ для управления смачиванием твердых тел.

Тема 5. Получение и свойства термодинамически устойчивых дисперсных систем (10 баллов).

Термодинамически устойчивые и неустойчивые дисперсные системы: конденсационные и диспергационные методы получения.

Самопроизвольное диспергирование макрофаз: критерий самопроизвольного диспергирования (по Ребиндеру-Щукину), примеры (критические эмульсии, микроэмульсии).

Образование мицелл в водных растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Основные методы определения ККМ. Факторы, влияющие на величину ККМ. Термодинамика мицеллообразования: энтропийная природа мицеллообразования ПАВ в водных растворах, тепловые эффекты. Диаграмма фазовых состояний; точка Крафта.

Влияние концентрации ПАВ на строение мицелл. Жидкокристаллические системы.

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

Солюбилизация в прямых и обратных мицеллах, зависимость от температуры и концентрации. Солюбилизация в технологических процессах (моющее действие, эмульсионная полимеризация, мицеллярный катализ).

Микроэмульсии как пример термодинамически устойчивых дисперсных систем; условия их образования. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем. Практические приложения мицеллярных систем и микроэмульсий (в химии, нефтедобыче, медицине).

Тема 6. Получение лиофобных дисперсных систем (8 баллов).

Диспергационные методы получения лиофобных 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 размера критического зародыша и работы его образования от метастабильности исходной макрофазы. 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 свойства дисперсных систем. Седиментационная устойчивость (6 балла).

Седиментация и диффузия в дисперсных системах, коэффициент диффузии. Седиментационно-диффузионное равновесие. Броуновское движение в дисперсных системах. Основы теории Эйнштейна-Смолуховского. Седиментационная устойчивость дисперсных систем.

Седиментационный анализ суспензий и эмульсий. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам.

Тема 8. Оптические свойства дисперсных систем (4 балла).

Рассеяние света в коллоидных системах. Закон светорассеяния Рэлея, условия его применимости. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Окраска дисперсных систем. Оптические методы измерения размера дисперсных частиц (нефелометрия, метод «спектра мутности», ультрамикроскопия, динамическое светорассеяние).

Тема 9. Электроповерхностные явления в дисперсных системах (12 баллов).

Двойной электрический слой (ДЭС). Причины образования ДЭС на поверхности раздела твердое тело-раствор. Модели строения ДЭС (Гельмгольца, Гуи-Чепмена, Штерна). Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС. Изменение потенциала в плотной и диффузной части в зависимости от расстояния от поверхности для сильно и слабо заряженных поверхностей.

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 мицеллы гидрофобного золя. Влияние концентрации и природы электролита на строение ДЭС и величину электрокинетического потенциала. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах. Ионный обмен. Лиотропные ряды.

Тема 10. Агрегативная устойчивость дисперсных систем (20 баллов).

Агрегативная устойчивость дисперсных систем. Изменение свободной энергии в процессах коалесценции, коагуляции, изотермической перегонки и при распаде агрегатов, состоящих из частиц коллоидного размера; условие пептизации.

Тонкие пленки. Понятие о расклинивающем давлении. Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах, молекулярная составляющая расклинивающего давления для симметричных и несимметричных пленок. Сложная константа Гамакера. 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. Условия потери системой агрегативной устойчивости.

Факторы стабилизации дисперсных систем: электростатическая, адсорбционная, стерическая 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 сильный фактор стабилизации дисперсных систем. Роль реологических свойств адсорбционных слоев и лиофилизации поверхности частиц в устойчивости дисперсных систем.

Золи. Закономерности коагуляции. Коагуляция гидрозолей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Порог коагуляции;

правило Шульце-Гарди. Приложение теории ДЛФО к коагуляции лиофобных золь. Коагуляция сильнозаряженных золь электролитами (концентрационная коагуляция). Условие исчезновения потенциального барьера. Коагуляция слабозаряженных золь электролитами (нейтрализационная коагуляция). Влияние концентрации электролита на устойчивость дисперсной системы. Зоны коагуляции. Обратимость процесса коагуляции; пептизация.

Кинетика коагуляции. Понятие о кинетике быстрой и медленной коагуляции.

Пены и пенные пленки. Классификация и строение пен. Кратность пен. Первичные и вторичные (ньютоновские) черные пленки. Двусторонние пленки белков и липидов. Влияние электролитов на толщину пленки. Процессы, ведущие к изменению структуры и разрушению пен.

Эмульсии и эмульсионные пленки. Классификация и методы определения типа эмульсий. Эмульгаторы, принципы выбора ПАВ для стабилизации прямых и обратных эмульсий. Обращение фаз. Твердые эмульгаторы. Разрушение эмульсий. Практическое применение эмульсий.

Тема 11. Структурообразование в дисперсных системах (8 баллов).

Возникновение и развитие пространственных структур в дисперсных системах. Природа контактов между частицами образующихся структур. Коагуляционные структуры. Условия их образования. Прочность коагуляционных структур; явление тиксотропии. Кристаллизационные структуры. Процессы, приводящие к образованию кристаллизационных контактов. Прочность кристаллизационных структур.

Влияние среды на прочность и пластичность твердых тел - эффект Ребиндера.

Тема 12. Реологические свойства дисперсных систем (8 баллов).

Реология как метод изучения структурно-механических свойств дисперсных систем. Основные понятия реологии: упругость, вязкость, пластичность. Модель упруго-вязкого поведения (Максвелла). Релаксация напряжений. Период релаксации. Модель вязкоупругого поведения (Кельвина). Упругое последствие. Модель Бингама. Предельное напряжение сдвига.

Реологические свойства свободнодисперсных систем. Влияние концентрации и формы частиц дисперсной фазы на закономерности течения (закон Эйнштейна). Аномалия вязкости. Реологические свойства связнодисперсных систем. Полная реологическая кривая систем с коагуляционным типом контактов.

1 коллоквиум. Темы 1 – 3.

2 коллоквиум. Темы 4 .

3 коллоквиум. Тема 5-6.

4 коллоквиум. Темы 7 – 9.

5 коллоквиум. Тема 10.

6 коллоквиум. Темы 11-12.

ЛИТЕРАТУРА.

Основная литература:

1. Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. Высшая школа. 2007. (2009, 2011, 2014, 2015).
2. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Куличихина В.Г. Вузовский учебник. 2012 (2014)
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л. Химия. 1995.

Дополнительная литература:

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей -М.: Мир, 1979.
2. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008.
3. Berg J.C. An Introduction to Interfaces & Colloids. The Bridge to Nanoscience. 2010 (2012, 2014, 2015)
4. J. N.Israelachvili Intermolecular and Surface Forces. Second ed.- USA: Academic Press., 1991.
5. А.И.Русанов Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С-Петербург. Химия, 1992.
6. К.Миттел (ред.) Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М. Мир. 1980.