

ПРОГРАММА КУРСА «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

для студентов IV к. Химического факультета МГУ

Составители: в.н.с., д.х.н. Н.М. Задымова и проф., д.х.н. З.Н. Скворцова.

Программа рассмотрена и одобрена членами методической комиссии кафедры: зав. кафедрой, проф. В.Г. Сергеевым, зам. зав. кафедрой по учебной работе ст. преп. М.В. Потешновой, проф. В.Н. Матвеевко, доц. Н.И. Ивановой, доц. Е.А. Карпушкиным, доц. Л.И. Лопатиной, доц. О.А. Соболевой, ст. преп. Е.В. Породенко, ст. преп А.Е. Харловым, в.н.с. В.Д. Должиковой, в.н.с. П.В. Проценко, в.н.с. В.Ю. Траскиным.

Тема 1. Введение

Предмет коллоидной химии; основные разделы и направления, объекты и цели изучения. Дисперсные системы, их количественные характеристики: размеры частиц дисперсной фазы, дисперсность, удельная поверхность. Классификация дисперсных систем: по размерам частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по концентрации. Свободно- и связнодисперсные системы. Понятие о термодинамически устойчивых (лиофильных) и термодинамически неустойчивых (лиофобных) дисперсных системах. Универсальность дисперсного состояния вещества. Особенности нанодисперсного состояния вещества. Наноматериалы.

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

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Броуновское движение. Диффузия в коллоидных системах; уравнение Эйнштейна-Смолуховского.

Оптические свойства коллоидных систем. Закон светорассеяния Рэлея, условия его применимости.

Тема 2. Термодинамика поверхностных явлений.

Граница раздела фаз жидкость/газ. Удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение). Методы описания термодинамических свойств поверхности. Метод избыточных термодинамических величин

(Гиббс): физическая поверхность разрыва и геометрическая разделяющая поверхность. Поверхностные избытки термодинамических функций: внутренней энергии, свободных энергий Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и энтропии. Обоснование выбора геометрической разделяющей поверхности; эквимолекулярная поверхность. Влияние температуры на поверхностное натяжение и удельные избыточные термодинамические функции поверхностного слоя. Критическая температура.

Типы взаимодействия между молекулами (атомами); особенности дисперсионных взаимодействий. Взаимодействия в дисперсных системах. Основы теории Гамакера и де-Бура. Энергия взаимодействия двух макрофаз, разделенных тонкими прослойками различной природы (в расчете на единицу площади). Константа Гамакера. Сложная константа Гамакера. Энергия взаимодействия частиц.

Поверхность раздела между конденсированными фазами в двухкомпонентных системах, межфазное натяжение. Работы когезии и адгезии. Дисперсионная и недисперсионная составляющие поверхностного и межфазного натяжения, работ когезии и адгезии. Уравнение Джирифалко и Гуда. Правило Антонова. Влияние температуры на межфазное натяжение в двухкомпонентных системах.

Тема 3. Смачивание и капиллярные явления

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

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. Кривизна поверхности; ее знак. Вывод уравнения Юнга-Лапласа. Капиллярное поднятие жидкости, уравнение Жюрена, капиллярная постоянная жидкости. Капиллярные эффекты в жидких менисках между частицами.

Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Закон Кельвина. Капиллярная конденсация. Влияние дисперсности на растворимость твердых частиц (закон Гиббса-Оствальда-Фрейндлиха). Изотермическая перегонка в дисперсных системах.

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

Методы определения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел (для низко- и высокоэнергетических 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 межфазную энергию. 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 поверхностно-инактивных веществ. Поверхностная активность. Анализ уравнения Гиббса в случае положительной и отрицательной адсорбции. Относительность понятия «поверхностная активность».

Уравнение Шишковского. Изотерма адсорбции ПАВ на границе вода-воздух. Совместное решение уравнений Гиббса и Шишковского. Вывод уравнения Ленгмюра для локализованной адсорбции. Адсорбционная активность. Физический смысл констант уравнения Шишковского. Строение адсорбционных монослоев растворимых ПАВ. Расчет размеров молекул ПАВ.

Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность. Правило Дюкло-Траубе, его экспериментальное подтверждение и теоретическое обоснование. Стандартная свободная энергия адсорбции. Гидрофобный эффект при адсорбции ПАВ из водных растворов.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей.

Адсорбция ПАВ из растворов на поверхности твердых тел. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Модифицирующее действие ПАВ:

гидрофилизация и гидрофобизация твердой поверхности. Управление смачиванием с помощью ПАВ. Флотация.

Нанесенные монослои нерастворимых ПАВ на границе раздела вода/воздух; Весы Лэнгмюра. Поверхностное (двумерное) давление. Изотермы двумерного давления. Уравнения состояния монослоев. Основные типы пленок: газообразные, жидкорастянутые, жидкие, твердые. Количественные характеристики изотерм сжатия. Пленки Лэнгмюра-Блоджетт.

Классификация органических ПАВ по молекулярному строению (анионные, катионные, неионогенные, амфотерные). Природные ПАВ. Лекарственные вещества как ПАВ. Понятие о гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ) молекул ПАВ. Воздействие ПАВ на окружающую среду. Проблема биоразлагаемости ПАВ.

Тема 5. Термодинамически устойчивые (лиофильные) дисперсные системы.

Самопроизвольное диспергирование макрофаз: критерий самопроизвольного диспергирования (по Ребиндеру-Щукину).

Критические эмульсии как термодинамически устойчивые дисперсные системы.

Образование мицелл в водных растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), методы ее определения. Зависимости ККМ от длины углеводородной цепи молекул неионогенных и ионогенных ПАВ. Двойная фазовая диаграмма для системы ионогенное ПАВ – вода. Точка Крафта. Точка помутнения для водных растворов неионогенных ПАВ. Свободная энергия Гиббса мицеллообразования для ионогенного и неионогенного ПАВ. Гидрофобный эффект при мицеллообразовании ПАВ в водных растворах. Основные количественные характеристики мицелл ионогенных и неионогенных ПАВ (размер, число агрегации, степень ионизации, степень гидратации).

Влияние концентрации ПАВ на строение мицелл. Жидкокристаллические системы.

Мицеллообразование в неполярных средах; механизм самоорганизации ПАВ.

Солюбилизация в водных растворах мицеллообразующих ПАВ. Солюбилизационная емкость мицелл. Термодинамика солюбилизации.

Микроэмульсии, условия получения и свойства. Классификация по Винзору.

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

Тема 6. Термодинамически неустойчивые (лиофобные) дисперсные системы

Получение лиофобных дисперсных систем. Диспергационные методы, связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел.

Конденсационные методы. Термодинамика гомогенного образования дисперсных частиц при фазовых переходах (по Гиббсу, Фольмеру). Работа образования зародышей новой фазы, зависимость размера критического зародыша от метастабильности исходной фазы. Работа образования критического зародыша при кристаллизации из растворов и расплавов, при конденсации пересыщенного пара, при кипении. Кинетика образования и роста частиц новой фазы. Определение межфазной энергии при изучении частоты образования зародышей новой фазы.

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

Методы регулирования размеров частиц в дисперсных системах.

Тема 7. Электроповерхностные явления в дисперсных системах.

Двойной электрический слой (ДЭС); причины его образования на поверхности раздела твердая частица – раствор электролита. Модели строения ДЭС. Модель плоского конденсатора (Гельмгольц). Теория Гуи-Чепмена. Уравнение Пуассона-Больцмана. Влияние потенциала твердой поверхности, концентрации электролита в растворе и заряда ионов на изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности. Роль специфической адсорбции ионов на твердой поверхности. Теория Штерна-Грэма.

Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы течения и оседания. Электрокинетический потенциал; граница скольжения. Вывод уравнения Гельмгольца-Смолуховского. Экспериментальное

определение электрокинетического потенциала. Практические приложения электрокинетических явлений.

Влияние индифферентных и неиндифферентных электролитов на строение ДЭС. Перезарядка поверхности. Изоэлектрическая точка. Закономерности ионного обмена между двойным слоем и объемом раствора при введении электролитов. Роль специфической адсорбции; лиотропные ряды.

Ионный обмен в природных коллоидных системах и технике.

Тема 8. Агрегативная и седиментационная устойчивость лиофобных дисперсных систем.

Механизмы эволюции дисперсных систем – коагуляция, коалесценция, изотермическая перегонка. Изменение энергии Гельмгольца в процессах коалесценции, коагуляции и изотермической перегонки.

Расклинивающее давление и его составляющие. Молекулярная составляющая расклинивающего давления для симметричных и несимметричных пленок. Электростатическая составляющая расклинивающего давления. Теория ДЛФО.

Эффекты Гиббса и Марангони, их роль в агрегативной устойчивости тонких пленок. Роль гидродинамических эффектов в устойчивости пленок.

Структурно-механический барьер по Ребиндеру как сильный фактор стабилизации дисперсных систем.

Седиментационная устойчивость дисперсных систем. Связь агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем. Седиментационно-диффузионное равновесие. Седиментационный анализ.

Тема 9. Различные типы лиофобных дисперсных систем.

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

Пены. Классификация и строение пен. Кратность пен. Капиллярные эффекты в пенах. Седиментационная неустойчивость (синерезис). Факторы агрегативной устойчивости пен. Первичные и вторичные (ньютоновские) черные пленки. Практические применения пен.

Эмульсии. Классификация. Получение эмульсий. Принципы выбора эмульгатора для стабилизации прямых и обратных эмульсий. Роль гидрофильно-липофильного баланса молекулы ПАВ в стабилизации эмульсий. Факторы агрегативной устойчивости эмульсий. Обращение фаз. Твердые эмульгаторы; эмульсии Пикеринга. Разрушение эмульсий.

Золи. Закономерности коагуляции гидрозолей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Коагуляция электролитами зольей, содержащих сильно заряженные частицы дисперсной фазы (концентрационная коагуляция). Эмпирическое правило Шульце-Гарди и его теоретическое обоснование в рамках теории ДЛФО. Коагуляция электролитами зольей, содержащих слабозаряженные частицы дисперсной фазы (нейтрализационная коагуляция). Критерий Эйлера-Корфа. Зоны коагуляции.

Обратимость процесса коагуляции. Пептизация. Псевдолиофильные (квазиравновесные) системы.

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

Обзор методов дисперсионного анализа.

Тема 10. Структурообразование в дисперсных системах.

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.

Физико-химические методы регулирования структурно-механических свойств дисперсных систем на различных стадиях их формирования.

Тема 11. Реологические свойства дисперсных систем.

Реология. Методы реологических испытаний и основные реологические характеристики. Реологические модели Гука, Ньютона, Кулона, Бингама, Максвелла, Кельвина. Время релаксации.

Свободнодисперсные системы как ньютоновские жидкости. Влияние концентрации частиц дисперсной фазы на вязкость (закон Эйнштейна). Аномалия вязкости для систем с анизометричными частицами. Дифференциальная и эффективная вязкости.

Реологические свойства связнодисперсных (структурированных) систем. Полная реологическая кривая, ее описание на основе реологических моделей.

Тема 12. Поверхностные явления и механические свойства твердых тел. Эффект Ребиндера.

Разрушение и измельчение (диспергирование) твердых тел как физико-химический процесс образования новой поверхности. Связь прочности и поверхностной энергии твердых тел. Уравнение Гриффитса, условие самопроизвольного распространения трещин.

Эффект Ребиндера – изменение прочности и пластичности как следствие снижения поверхностной энергии твердых тел. Термодинамические, кинетические и структурные условия проявления эффекта Ребиндера: влияние химической природы твердых тел и жидкостей, условий деформации и структуры твердого тела на степень проявления эффекта. Эффект Ребиндера в природных и технологических процессах (примеры).

Коллоквиумы:

1К – темы 1 и 2

2К – темы 3 и 4

3К – тема 5

4К – темы 6 и 7

5К – темы 8, 9

6К – темы 10, 11 и 12

Литература

Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 2012

Практикум по коллоидной химии. под ред. В.Г. Куличихина. 2014

Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 2010

Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии 2004

Б.Д. Сумм. Основы коллоидной химии. 2006.

Программа составлена в 2019 г.