

**Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова**

**Химический факультет**

**ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ  
ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

**для студентов IV к. Химического факультета МГУ**

**МОСКВА 2008 г.**

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), ст преп. В.Д. Должиковой, проф. В.Н. Матвеевко, проф. А.В. Перцовым, ст.преп. Е.В Породенко, ст.преп. А.В.Синевой

## **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 лиофильных и лиофобных дисперсных системах. Особенности нанодисперсного (коллоидного) состояния вещества. Универсальность дисперсного состояния вещества. Определяющая роль поверхностных явлений в коллоидной химии.

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. Понятие о методе слоя конечной толщины. Метод избыточных термодинамических функций поверхностного слоя (по Гиббсу). Поверхность разрыва и разделяющая поверхность. Термодинамические характеристики поверхностного слоя: полная энергия, свободная энергия и энтропия. Влияние температуры на избыточные термодинамические функции поверхностного слоя индивидуальных жидкостей. Критическая температура.

Поверхностная энергия и взаимодействия между молекулами (атомами, ионами) в конденсированной фазе. Работа когезии. Дисперсионные и недисперсионные взаимодействия в полярных и неполярных фазах. Константа Гамакера.

Поверхность раздела между конденсированными фазами. Работа адгезии, ее связь с характеристиками межмолекулярного взаимодействия. Сложная константа Гамакера. Правило Антонова; условия его применения.

### **Тема 3. Смачивание и капиллярные явления.**

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

Избирательное смачивание. Гидрофильность и гидрофобность поверхности твердых тел; количественные характеристики гидрофильности и гидрофобности твердых тел и порошков.

Капиллярные явления. Капиллярное давление. Вывод уравнения Лапласа для сферических поверхностей, общая форма. 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 поверхностной энергии твердых тел.

#### **Тема 4. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ).**

Адсорбция как процесс концентрирования веществ в поверхности раздела фаз. Величина адсорбции как избыточное количество вещества в поверхностном слое (по Гиббсу). Выбор разделяющей поверхности. Вывод уравнения Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

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

Адсорбция растворимых ПАВ. Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. Условие равновесия адсорбционного слоя и объема раствора. Работа адсорбции. Теоретическое обоснование правила Дюкло-Траубе. Движущая сила процесса адсорбции. Строение адсорбционных монослоев растворимых ПАВ и расчет размеров молекул.

Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ. Поверхностное (двухмерное) давление. Весы Ленгмюра. 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. 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. Значение ГЛБ. 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 твердое тело-раствор. Условие равновесия между заряженной поверхностью и раствором электролита. 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 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 (индифферентные и неиндифферентные электролиты) на строение ДЭС и

величину электрокинетического потенциала. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах. Основы ионного обмена. Лиотропные ряды.

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

### **Тема 6. Получение и свойства дисперсных систем.**

Лиофильные и лиофобные дисперсные системы: конденсационные и диспергационные методы получения.

Лиофильные системы. 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. Зависимость ККМ от строения молекул ПАВ. 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.

Микроэмульсии как пример лиофильных дисперсных систем; условия их образования. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем.

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

Лиофобные системы. 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 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 лиофобных дисперсных систем.**

Седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсных систем. Изменение энергии Гельмгольца 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 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.

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. 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. Приложение теории ДЛФО к коагуляции лиофобных зольей. Коагуляция сильнозаряженных зольей электролитами (концентрационная коагуляция). Условие исчезновения потенциального барьера. Теоретическое обоснование правила Шульце-Гарди. Коагуляция слабозаряженных зольей электролитами (нейтрализационная коагуляция). Критерий коагуляции (критерий Эйлера-Корфа). Влияние концентрации электролита на

устойчивость дисперсной системы. Зоны коагуляции. Обратимость процесса коагуляции; пептизация.

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 коагуляционных структур; явление тиксотропии.

Кристаллизационные структуры. Процессы, приводящие к образованию кристаллизационных 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 среды 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. 2007. Высшая школа. Введение, Гл. I.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. Гл. I, V.

*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. 2007. Высшая школа. Гл. II, III, IV.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. Гл. VI, VII, XI, XII.

### *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. 2007. Высшая школа. Гл. V, VI.
2. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. 1995. Химия. Гл. II, XVII.

### *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.

### *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 по 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». 2006.*