

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений
и растворов высокомолекулярных соединений**

Направление подготовки 020100 «Химия»

Магистерская программа «Биотехнология»

Квалификация (степень) выпускника **магистр**

Учебный курс

А.П. ЧУПАХИН

Новосибирск
2013

Чупахин А. П. Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений: Учебный курс / Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 2013.

Учебный курс представляет собой изложение целей курса «Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений», места этой дисциплины в структуре магистерской программы, компетенций обучающегося, формируемых в результате освоения дисциплины, структуру и тематический план курса, примеры самостоятельных и контрольных заданий и тем экзаменационных рефератов, учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины. Учебный курс предназначен для магистрантов факультета естественных наук (специальности химия и биология).

Учебный курс разработан в рамках *Программы развития НИУ-НГУ*.

1. Организационно-методический раздел

1.1. Название дисциплины:

«Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений». Реализуется в рамках магистерской программы «Биотехнология», направление «Химия» 020100, относится к дисциплинам базовой части профессионального цикла (М.3)

1.2 Цели и задачи курса

Дисциплина «Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений» предназначена для студентов 1-го курса магистратуры химического отделения факультета естественных наук НГУ, обучающихся по магистерской программе «биотехнология».

Основной целью освоения дисциплины является изучение основ физики и химии поверхностных явлений и размерных эффектов и их проявлений в природе и технологии, и выработка умений применить полученные знания в последующей профессиональной деятельности.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи:

– получение студентами знаний о строении и состоянии высокодисперсных фаз и поверхностных слоев веществ, различных по типу химической связи (межмолекулярный, ионный, металлический, ковалентный);

– получение студентами знаний о влиянии степени полимеризации, размерности и характера полимерной частицы (линейные, разветвленные, клубки, глобулы, мицеллы, пленки и др.) на их свойства, информации о современных подходах к описанию таких систем и процессов с их участием;

– формирование у студентов представлений о коллоидных системах и высокомолекулярных соединениях и процессах с их участием с единых позиций, объединяющих строение низкомолекулярных, высокомолекулярных и конденсированных веществ и их растворов на микроскопическом уровне и их термодинамическое и кинетическое описание;

– формирование понимания как общности поверхностных явлений, так и специфики их проявлений в конкретных системах в зависимости от конкретной системы (молеку-

лярные – ионные – металлические; низко- и высокомолекулярные; индивидуальные вещества – смеси – растворы);

– получение студентами знаний о способах получения высокодисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений;

– формирование у студентов представлений о возможностях использования особенностей высокодисперсных фаз и коллоидных растворов в технологии, прежде всего – в биотехнологии;

– выработка умений использовать приобретенные знания в процессе последующей профессиональной деятельности для решения исследовательских, производственных, педагогических и иных задач.

1.3. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина «Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений» является частью магистерской программы «Биотехнология» по направлению «Химия» 020100 на факультете естественных наук. Её освоение предусматривает наличие у магистрантов базовой подготовки по направлениям «Химия» или «Биология» на уровне бакалавриата. Курс базируется на знаниях обучающимися дисциплин естественного цикла общеобразовательной программы подготовки (математические и физические дисциплины, химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, биохимия). Дисциплина преподаётся параллельно с такими дисциплинами как «Биокатализ и биокаталитические технологии», «Аналитическое обеспечение биотехнологических процессов и разработок», «Нанотехнологии в биотехнологии», «Основы материаловедения для конструирования биотехнологической аппаратуры» и другими, а также научно-исследовательской работой магистрантов

1.4. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений»

Общекультурные компетенции

ОК-3: овладение английским языком в области профессиональной деятельности и межличностного общения (**ОК-3**) – достигается написанием реферата по оригинальным публикациям;

ОК-4: понимание философских концепций естествознания, роли естественных наук (химии в том числе) в выработке научного мировоззрения.

Профессиональные компетенции

в научно-исследовательской деятельности:

ПК-1: получение представлений об актуальных направлениях исследований в современной теоретической и экспериментальной химии (синтез и применение веществ в наноструктурных технологиях, исследования в критических условиях, химия жизненных процессов, химия и экология и другие;

ПК-2: знание основных этапов и закономерностей развития химической науки, понимание объективной необходимости возникновения новых направлений, наличие представления о системе фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, форм и методов научного познания, их роли в общеобразовательной профессиональной подготовке химиков;

ПК-3: владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (в соответствии с профильной направленностью магистерской диссертации);

ПК-4: умение анализировать научную литературу с целью выбора направления исследования по предлагаемой научным руководителем теме и самостоятельно составлять план исследования;

ПК-5: способность анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения;

ПК-6: наличие опыта профессионального участия в научных дискуссиях.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

знать строение поверхностных слоев, частиц малого размера и границ раздела фаз;

знать классификацию дисперсных систем, высокомолекулярных соединений (ВМС), сорбентов и поверхностно-активных веществ (ПАВ);

знать способы получения дисперсных систем;

уметь применять термодинамический подход к описанию капиллярных и поверхностных эффектов, адсорбции, смачиваемости, зародышеобразованию при фазовых переходах 1-го рода;

уметь применять представления о двойном электрическом слое и электрокинетический подход для описания строения мицелл, явлений электрофореза, электроосмоса и других;

владеть современными подходами к описанию термодинамических, гидродинамических и кинетических явлений в растворах высокомолекулярных соединений;

владеть представлениями о единстве поверхностных явлений и их специфике для различных по природе систем;

уметь использовать полученные при изучении дисциплины знания и умения в своей профессиональной научно-исследовательской и педагогической деятельности.

1.4. Формы контроля

Текущий контроль

На семинарах проводятся блиц-опросы и письменные блиц-тесты (по 3-5 мин) по контрольным вопросам, сформулированным в разделе 2.4.

Итоговый контроль

Экзамен по курсу проводится в форме написания реферата по последним научным публикациям, непосредственно относящимся к теме научно-исследовательской работы магистранта, и его защиты при активном участии всех обучающихся.

2. Структура и содержание дисциплины

Многие новые технологии, в том числе биотехнологии, основаны или включают получение или использование высокодисперсных веществ или полимеров, включая биополимеры. Курс «Основы химии коллоидных систем, поверхностных явлений и растворов высокомолекулярных соединений» объединяет разнородные, на первый взгляд, явления и системы. Он включает такие сформировавшиеся разделы физической химии, как термодинамика поверхностных явлений, представления о двойном электрическом слое на границе раздела дисперсных частиц и другие устоявшиеся разделы физики и химии, описывающие главные, фундаментальные закономерности поверхностных явлений и свойств высокомолекулярных соединений (ВМС). Новизна и оригинальность курса состоит в том, что на основе этих представлений с единых позиций проводится рассмотрение развивающихся новых различных направлений физики, химии, молекулярной биологии и технологии, основанных на этих поверхностных явлениях: фрактальный подход к описанию размерности полимеров; переход «клубок – глобула»; новый класс пористых металлоорганических и ковалентных кристаллических полимерных каркасов (MOFs и COFs) и процессы с их участием; химические последствия механической обработки биоматериалов; новые методы получения высокодисперсных веществ, включая гетерогенные наноразмерные системы; химические реакции в микрогетерогенных (включая наноразмерные) системах, в том числе получение «квантовых точек», и др.

Не менее 30 процентов аудиторных занятий проводится в интерактивных формах (лекции и семинары в диалоговом режиме, блиц-опросы, разбор конкретных ситуаций, групповой разбор результатов самостоятельной домашней работы и т. п.). Экзамен по

курсу проводится в форме написания реферата по последним научным публикациям, непосредственно относящимся к теме научно-исследовательской работы магистранта, и его защиты при активном участии всех обучающихся.

Занятия проводятся в виде лекций, семинаров и защиты магистрантами итогового (экзаменационного) реферата.

2.1. Тематический план курса (распределение часов)

Наименование разделов и тем	Количество часов			
	Лекции	Семинары	Самост. работа	Всего часов
Тема 1. Строение поверхностных слоев и частиц малого размера (наночастиц)	2	2	3	7
Тема 2. Поверхности раздела фаз и особенности их строения	2	2	3	7
Тема 3. Термодинамический подход к описанию поверхности	2	2	3	7
Тема 4. Термодинамика границ раздела фаз и новые классы сорбентов	2	3	3	8
Тема 5. Поверхностные явления и механические свойства твердых тел	2	3	3	8
Тема 6. Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ)	2	2	3	7
Тема 7. Электроповерхностные явления в дисперсных системах	2	2	3	7
Тема 8. Коллоидные (дисперсные) системы	2	2	4	8
Тема 9. Термодинамика гомогенного и гетерогенного образования коллоидных частиц при фазовых переходах 1-го рода	2	4	3	9
Тема 10. Устойчивость коллоидных систем	2	2	3	7
Тема 11. Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)	2	2	4	8
Тема 12. Электрохимические аспекты растворов ВМС	2	2	3	7
Тема 13. Способы получения высокодисперсных веществ	2	2	2	6
Тема 14. Методы исследования поверхности и высокодисперсных частиц	2	2	2	6
Тема 15. Химические реакции в микрогетерогенных системах, квантовые точки	2	2	2	6
Подготовка к экзамену	–	–	36	36
Итого по курсу	30	34	80	144

Общая трудоемкость курса составляет 144 академических часа (4 зачетных единицы).

2.2. Содержание отдельных разделов и тем

Тема 1. Строение поверхностных слоев и частиц малого размера (наночастиц)

Поверхность и поверхностные слои веществ с ионными, металлическими, ковалентными и межмолекулярными связями. Кристалличность и аморфность малых частиц. Межзеренные и межкристаллитные границы, их когерентность, малоугловые и большеугловые границы зерен.

Тема 2. Поверхности раздела фаз и особенности их строения

Поверхности раздела систем жидкость – газ, твердое – газ, жидкость – жидкость, твердое – жидкость, твердое – твердое. Первичные и вторичные частицы, агрегаты, агломераты. 1D, 2D и 3D-частицы. Линейные, разветвленные полимеры. Применение теории фракталов к описанию полимеров и морфологии твердых частиц. Дисперсное состояние – совокупность измельченной фазы или сверхкрупных молекул вещества?

Тема 3. Термодинамический подход к описанию поверхности

Избыточные термодинамические функции. Уравнения Лапласа и Кельвина (Томсона). Физические проявления капиллярных и поверхностных эффектов: изменения давления пара, температур плавления и кипения. Зависимость давления пара от кривизны поверхности жидкости. Закон Томсона. Капиллярная конденсация. Зависимость растворимости от кривизны поверхности дисперсных частиц (закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха). Равновесная форма кристаллов (закон Гиббса – Кюри – Вульфа).

Тема 4. Термодинамика границ раздела фаз и новые классы сорбентов

Адсорбция, смачиваемость, растекаемость. Изотермы Гиббса, Лэнгмюра, Брунауэра – Эммета – Теллера и другие изотермы. Пористость и классификации сорбентов. Сорбция, интеркаляция и соединения включения. Новые классы микро- и мезопористых веществ: кристаллические полимерные металлоорганические (MOFs) и ковалентные (COFs) каркасы.

Тема 5. Поверхностные явления и механические свойства твердых тел

Разрушение и измельчение (диспергирование) твердых тел как физико-химический процесс образования новой поверхности. Теория Гриффитса, условие самопроизвольного распространения трещин. Дефектообразование при диспергировании. Механическая активация и механохимия. Воздействие механической обработки на полимеры и биоматериалы. Эффект Ребиндера. Основы физико-химической механики.

Тема 6. Органические поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Классификация ПАВ по молекулярному строению (анионо- и катионоактивные, неионогенные, амфолитные); области применения ПАВ. Высокомолекулярные ПАВ (примеры, отличия от низкомолекулярных ПАВ). Проблема биоразлагаемости ПАВ. Классификация ПАВ по механизму их действия (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества). Понятие о гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ) молекул ПАВ.

Тема 7. Электроповерхностные явления в дисперсных системах

Двойной электрический слой (ДЭС). Причины образования ДЭС. Термодинамическое равновесие поверхности раздела фаз с учетом электрической энергии. Модели строения ДЭС (теории Гельмгольца, Гуи – Чепмена, Штерна, Грэма). Изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности для сильно и слабо заряженных поверхностей; влияние концентрации и заряда ионов электролита. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы течения и оседания; теория Гельмгольца – Смолуховского. Электрокинетический потенциал; граница скольжения. Методы определения электрокинетического потенциала. Строение мицеллы гидрофобного золя. Влияние концентрации и природы электролита на величину и знак заряда коллоидных частиц. Основы ионного обмена. Лиотропные ряды. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах; методы определения изоэлектрической точки. Практические приложения электрокинетических явлений. Электрокапиллярные явления: капиллярный осмос

Тема 8. Коллоидные (дисперсные) системы

Лиофобные, лиофильные дисперсные системы. Диспергационные методы получения дисперсных систем (золей, эмульсий, пен, аэрозолей). Роль ПАВ в процессах получения дисперсных систем. Связь работы диспергирования с поверхностной энергией твердых тел. Использование эффекта Ребиндера для уменьшения работы диспергирования. Процессы диспергирования в природе и технике. Конденсационные способы получения дисперсных систем. Механохимические методы получения дисперсных систем. Образование золой в процессе химических реакций.

Тема 9. Термодинамика гомогенного и гетерогенного образования коллоидных частиц при фазовых переходах 1-го рода

Теория Гиббса – Фольмера. Работа образования зародышей новой фазы. Гомогенное и гетерогенное зарождение. Рост новой фазы. Образование частиц дисперсной фазы в процессах кристаллизации из растворов, конденсации пересыщенного пара, при кипении. Выделение фаз при распаде твердых растворов, бинадальный и спинодальный распад. Выделение дисперсных фаз при внутреннем окислении и восстановлении твердых ве-

ществ, термоллизе, фотолизе и других реакциях твердых веществ. Методы регулирования размеров частиц в дисперсных системах.

Тема 10. Устойчивость коллоидных систем

Агрегативная и седиментационная устойчивость коллоидных систем. Коагуляция золей электролитами. Порог коагуляции; зависимость критической концентрации электролита от размера и заряда коагулирующего иона (правило Шульце – Гарди). Антагонизм и синергизм в действии электролитов на процесс коагуляции.

Тема 11. Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)

Макромолекулы в растворах. Термодинамический критерий растворимости и доказательство термодинамической равновесности растворов. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель. Критические температуры растворения. Неограниченное и ограниченное набухание. Термодинамическое поведение макромолекул в растворе и его особенности по сравнению с поведением молекул низкомолекулярных веществ. Отклонения от идеальности и их причины. Определение среднечисловой молекулярной массы из данных по осмотическому давлению растворов полимеров. Зависимость растворимости от молекулярной массы. Физико-химические основы фракционирования полимеров. Светорассеивание как метод определения средневесовой молекулярной массы полимеров. Определение размеров макромолекул. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрия как метод определения средневязкостной молекулярной массы. Диффузия макромолекул в растворах. Седиментация макромолекул (ультрацентрифугирование). Определение молекулярных масс методами ультрацентрифугирования и диффузии.

Тема 12. Электрохимические аспекты растворов ВМС

Ионизирующиеся макромолекулы (полиэлектролиты). Химические и физико-химические особенности поведения ионизирующихся макромолекул (поликислот, полиоснований и их солей). Количественные характеристики силы поликислот и полиоснований. Электростатическая энергия ионизированных макромолекул. Специфическое связывание противоионов. Кооперативные конформационные превращения ионизирующихся полипептидов в растворах. Изоэлектрическая и изоионная точка. Амфотерные полиэлектролиты. Концентрированные растворы полимеров и гели. Ассоциация макромолекул в концентрированных растворах и структурообразование. Жидкокристаллическое состояние жесткоцепных полимеров. Лиотропные жидкокристаллические системы и их фазовые

диаграммы. Особенности реологических и механических свойств концентрированных растворов.

Тема 13. Способы получения высокодисперсных веществ

Конденсационные методы, от малого – к большому: конденсация из пара, кристаллизация, замена растворителя, химические реакции, включения в поры из пара или раствора. Диспергационные методы, от большого – к малому: механическое измельчение, ультразвуковое диспергирование и сонохимические реакции, механическая активация и механохимические реакции, химические реакции, включения в поры из твердого состояния (твердофазное растекание). Комбинированные методы: из низкотемпературной плазмы при высокочастотном разряде, лазерная абляция, включения в поры из раствора.

Тема 14. Методы исследования поверхности и высокодисперсных частиц

Световая микроскопия (поляризационная, фазовый контраст, интерференционный контраст, конфокальная). Методы, основанные на рассеянии света: ультрамикроскопия, турбидиметрия, нефелометрия. Определение распределения дисперсных частиц по размерам. Электронная микроскопия растровая (сканирующая), просвечивающая, высокого разрешения. Атомно-силовая микроскопия. Электронная спектроскопия: спектры поглощения, отражения, люминесценции. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия. Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия. Колебательная спектроскопия (поглощения, отражения, многократно нарушенного полного внутреннего отражения, комбинационного рассеяния). Методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей и электронов: электронография, малоугловое рентгеновское рассеяние, метод EXAFS. Реологические методы, вискозиметрия. Седиментационные методы.

Тема 15. Химические реакции в микрогетерогенных системах, квантовые точки

Реакции в аэрозолях. Реакции в микроэмульсиях. Реакции в макро-, мезо- и микропорах твердых сорбентов. Квантовые точки.

16. Дополнительные темы для самостоятельной работы (связанной с конкретной темой НИР магистранта (по выбору магистранта и преподавателя))

16.1. Вещество и материал

Управление процессами получения материалов, формирования, обработки и разрушения твердых тел и материалов с заданными свойствами и структурой как фундаментальная научная проблема.

Процессы образования порошков, дисперсных систем и структур в них.

Механическое измельчение; роль активных сред.

Высокотемпературное упруго-деформационное измельчение полимеров.

Химические методы получения дисперсий; управление формой и размером частиц дисперсной фазы.

Особенности наноструктур.

Золь-гель переходы.

Коагуляционное и конденсационно-кристаллизационное структурообразование.

Процессы спекания: закономерности, механизмы и кинетика.

Механические свойства и реологические характеристики дисперсных структур.

Композиционные материалы.

Обработка поверхности. Элементы физико-химической гидродинамики.

16.2. Прочность идеальных и реальных твердых тел

Теоретическая прочность бездефектных твердых тел. Связь прочности, упругих постоянных и поверхностной энергии с характеристиками межатомных взаимодействий. Роль дефектов структуры в процессе разрушения.

Связь прочности и поверхностной энергии реальных твердых тел.

Теория Гриффитса. Критический размер трещины разрушения. Механизмы докритического роста трещин.

Физико-химическая механика трения и износа.

16.3. Эффект Ребиндера: термодинамические, кинетические и структурные условия проявления эффекта

Определение эффекта Ребиндера. Формы его проявления.

Термодинамические условия понижения прочности твердых тел в присутствии жидких сред.

Связь прочности с теплотой смешения.. Конкретные примеры адсорбционного понижения прочности твердых тел различной природы.

Зависимость степени проявления эффекта Ребиндера от температуры и скорости деформации.

Понятие о кинетической теории разрушения (уравнение Журкова).

Структурные факторы (роль дефектов структуры: микротрещин, границ зерен, дислокаций).

16.4. Межзеренное внедрение жидкостей в поликристаллы

Границы зерен в поликристаллах. Зависимость энергии границ от разориентировки зерен. Специальные границы. Связь между углами в тройных стыках зерен и энергиями границ (соотношение Херринга).

Термодинамическое условие межзеренного смачивания (уравнение Гиббса – Смита).

Влияние напряженного состояния и температуры на межзеренное смачивание.

Условие образования связной сети смоченных границ.

Элементы теории перколяции: типы задач, порог перколяции, критические индексы, коррелированные задачи. Области приложений перколяционных моделей в коллоидной химии и физико-химической механике.

Понятие о фракталах. Определение фрактальной размерности. Области приложений фрактального подхода в коллоидной химии и физико-химической механике.

16.5. Пластифицирование твердых тел поверхностно-активными средами

Механизмы ползучести кристаллов в присутствии жидкой фазы.

Дислокационные механизмы пластифицирования твердых тел поверхностно-активными средами.

Эффект Иоффе.

Рекристаллизационная ползучесть как форма эффекта Ребиндера.

Структура жидких межзеренных прослоек.

Параметры в уравнениях скорости деформации по механизму рекристаллизационной ползучести.

Влияние состава раствора на скорость рекристаллизационной ползучести.

2.3. Виды работы

По курсу предусмотрены лекции, семинарские занятия (подробный план приведен ниже), и самостоятельная работа студента, заканчивающаяся написанием и защитой итогового экзаменационного реферата по теме, непосредственно связанной с исследовательской работой конкретного магистранта.

Вопросы к семинарам

Семинар 1

Виды поверхности: идеальные и дефектные грани кристалла; ступени; внутренние поверхности (стенки пор). Роль типа химической связи (ионная, металлическая, ковалентная, межмолекулярная) в строении поверхностей и поверхностных слоев. Границы кристаллитов, блоков, зерен. Малоугловые и большеугловые границы зерен. Роль краевых и винтовых дислокаций в свойствах поверхности. Особенности строения малых частиц.

Семинар 2

Поверхности раздела систем жидкость – газ, твердое – газ, жидкость – жидкость, твердое – жидкость, твердое – твердое. Когерентные, полукогерентные, некогерентные границы. Первичные и вторичные частицы, агрегаты, агломераты. 1D, 2D и 3D-частицы. Сорбция: адсорбция и абсорбция; физическая адсорбция и хемосорбция. Соединения включения: клатраты, интеркаляты. Дисперсное состояние – совокупность измельченной фазы или сверхкрупных молекул вещества?

Семинар 3

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). 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. Работа адгезии и межфазное натяжение. 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 кри-

визны поверхности (радиуса частиц) на давление насыщенного пара и растворимость веществ. Вывод закона Томсона (Кельвина). Капиллярная конденсация.

Семинар 4

Адсорбция как процесс самопроизвольного концентрирования на границе раздела фаз веществ, снижающих межфазное натяжение. Вывод уравнения Гиббса для двухфазной двухкомпонентной системы. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. 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. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от концентрации поверхностно-активных и инактивных веществ. Поверхностная активность. Относительность понятия «поверхностная активность».

Семинар 5

Влияние природы жидкой фазы на прочность и пластичность твердых тел – эффект Ребиндера. Эффект Иоффе. Эффект Роско. 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.

Семинар 6

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. 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). Адсорбция ПАВ на поверхности раздела несмешивающихся жидкостей. Правило уравнивания полярностей Ребиндера. Поверхностная активность ПАВ на границе раздела жидкость-жидкость. По-

нятие 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).

Семинар 7

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.

Семинар 8

Типы дисперсных систем: аэрозоли, лиозоли, эмульсии, взвеси, суспензии, пены и т. п. Ксерогели и аэрогели.

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).

Семинар 9

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.

Фазообразование. 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. Эпитаксия и топотаксия. Термодинамика и кинетика фазовых переходов 1-го рода, их особенности для малых частиц и дисперсных систем.

Семинар 10

Седиментационная и агрегативная устойчивость 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. Молекулярные взаимодействия в дисперсных системах, молекулярная составляющая расклинивающего давления для симметричных и несимметричных пленок. 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.

Структурно-механический барьер по Ребиндеру как самый сильный фактор стабилизации дисперсных систем. Роль структуры адсорбционных слоев и лиофилизации поверхности частиц в устойчивости дисперсных систем.

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. Обращение фаз. Твердые эмульгаторы. Разрушение эмульсий.

Семинар 11

Золи. Закономерности коагуляции. Коагуляция гидрозолей электролитами. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Порог коагуляции; правило Шульце-Гарди. Коагуляция зелей, содержащих сильнозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (концентрационная коагуляция). Условие исчезновения потенциального барьера. Теоретическое обоснование правила Шульце-Гарди. Коагуляция зелей, содержащих слабозаряженные частицы дисперсной фазы, электролитами (нейтрализационная коагуляция). Критерий Эйлера-Корфа. Зоны коагуляции.

Семинар 12

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.

Семинар 13

Диспергационные и конденсационные методы получения: конденсация из пара, кристаллизация, замена растворителя, химические реакции, включения в поры из пара или раствора. Диспергационные методы, от большого – к малому: механическое измельчение, ультразвуковое диспергирование и сонохимические реакции, механическая активация и механохимические реакции, химические реакции, включения в поры из твердого состояния (твердофазное растекание). Комбинированные методы: из низкотемпературной плазмы при высокочастотном разряде, лазерная абляция, включения в поры из раствора и другие.

Семинар 14

Седиментационный анализ суспензий и эмульсий. Оптические методы измерения размеров и формы дисперсных частиц (нефелометрия, метод «спектра мутности», ультрамикроскопия, фотон-корреляционная спектроскопия). Электронная микроскопия растровая (сканирующая), просвечивающая, высокого разрешения. Атомно-силовая микроскопия. Электронная спектроскопия: спектры поглощения, отражения, люминесценции. Рент-

генофотозлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия. Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия. Колебательная спектроскопия (поглощения, отражения, многократно нарушенного полного внутреннего отражения, комбинационного рассеяния). Методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей и электронов: электронография, малоугловое рентгеновское рассеяние, метод EXAFS. Реологические методы, вискозиметрия.

Семинар 15

Особенности различных типов химических реакций в дисперсных системах. Проявление особенностей химических свойств, связанных с поверхностными явлениями и/или размерными эффектами в системах и процессах, исследуемых магистрантами.

2.4. Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы

1. Классификация дисперсных систем. Роль дисперсных систем в природе, технике и медицине.
2. Удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение); энергия когезии и энергия адгезии.
3. Удельная свободная поверхностная энергия, ее связь с характером межмолекулярных взаимодействий в объеме конденсированной фазы.
4. Поверхностная энергия и энергия взаимодействия молекул (атомов, ионов) в объеме конденсированной фазы. Энергия когезии.
5. Энергия (работа) когезии. Ее связь с поверхностным натяжением. Энергия (работа) адгезии, ее влияние на межфазное натяжение.
6. Граница раздела конденсированных фаз; межфазное натяжение; работа адгезии.
7. Смачивание. Краевой угол. Условия смачивания и растекания.
8. Термодинамическое условие смачивания (или несмачивания) твердых поверхностей.
9. Избирательное смачивание. Гидрофильные и гидрофобные поверхности; характеристики гидрофильности и гидрофобности.
10. Капиллярное давление. Закон Лапласа.
11. Капиллярные явления: капиллярное поднятие.

12. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Поверхностная активность.
13. Адсорбция из растворов. Уравнение Гиббса.
14. Изотермы поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.
15. Мономолекулярная адсорбция по Ленгмюру. Уравнение изотермы адсорбции.
16. Строение адсорбционных слоев ПАВ. Определение молекулярных размеров ПАВ.
17. Гидрофобизация и гидрофилизация поверхности твердых тел с помощью ПАВ.
18. Лиофильные дисперсные системы; условия их образования при самопроизвольном диспергировании макрофаз.
19. Мицеллообразование в водных растворах ПАВ. Солюбилизация.
20. Образование мицелл ПАВ в органических растворителях. Солюбилизация.
21. Строение двойного электрического слоя. Строение мицеллы лиофобных зольей.
22. Двойной электрический слой (ДЭС); на границе раздела фаз; причины его возникновения.
23. Электрокинетические явления; электрокинетический (ζ -) потенциал, его определение.
24. Влияние индифферентных электролитов на строение двойного электрического слоя и скорость электрофореза.
25. Электрокинетические явления. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для скорости электрофоретического (электроосмотического) переноса.
26. Агрегативная и седиментационная устойчивость дисперсных систем; самопроизвольные процессы, приводящие к их разрушению.
27. Основы современной теории коагуляции зольей электролитами (теория ДЛФО).
28. Коагуляция зольей электролитами. Порог коагуляции, правило Шульце-Гарди.
29. Перезарядка коллоидных частиц под действием электролитов. Зоны устойчивости и коагуляции зольей.
30. Флокуляция зольей полиэлектролитами.

31. Факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем.
32. Структурно-механический барьер (по Ребиндеру) как фактор стабилизации дисперсных систем.
33. Структуры с коагуляционными контактами. Природа сил сцепления в таких контактах; условия их образования. Тиксотропия.
34. Структуры с фазовыми контактами (конденсационно-кристаллизационные). Природа сил сцепления в таких контактах; условия их образования.
35. Основы реологии. Модели упругого, вязкого и пластичного поведения твердых тел.
36. Реологические свойства свободнодисперсных систем. Уравнение Эйнштейна. Аномалия вязкости.
37. Реологические свойства связнодисперсных систем с коагуляционной структурой. Кривые течения.
38. Седиментация и диффузия в дисперсных системах. Седиментационный анализ дисперсных систем.
39. Высокомолекулярные соединения (ВМС); методы получения; классы; кристаллические и аморфные полимеры.
40. Механизмы гибкости макромолекул. Свободно-сочлененная и персистентная цепи.
41. Сегмент Куна и персистентная длина. Размеры макромолекулярного клубка.
42. Растворы полимеров; механизмы набухания и растворения; принципы выбора растворителей.
43. Разбавленные растворы; относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость.
44. Термомеханическая кривая полимеров; релаксационные (физические) состояния.
45. Механизмы подвижности макромолекул; понятия о зацеплениях и рептации в трубке.
46. Вискозиметрический метод определения молекулярных масс полимеров; вириальные коэффициенты; константа Хаггинса; уравнение Марка-Куна-Хоувинка.

47. Определение молекулярных масс методом светорассеяния.
48. Реология растворов и расплавов полимеров. Методы измерения реологических характеристик.
49. Вязкоупругость. Зависимость вязкости от скорости сдвига, молекулярной массы полимера, концентрации в растворе.
50. Принципы создания полимерных матриц для трансдермального введения лекарственных препаратов.
51. Наноккомпозиты на основе полимерных матриц.
52. Понятия о зацеплениях; рептация в трубке.
53. Растворы полимеров; понятие о «кроссовере».
54. Идеальная полимерная цепи; \square -условия.
55. Реология полимера; модель Максвелла.
56. Реология полимеров; модель Кельвина-Фойхта.
57. Вискозиметрия растворов полимеров; уравнение Пуазейля.

3. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

3.1. Каждую тему лекций сопровождает подготовленная и постоянно обновляющаяся презентация.

3.2. Примерные темы рефератов

Тема реферата каждого магистранта выбирается так, чтобы она соответствовала максимальному пересечению изучаемого курса и его научно-исследовательской работы. Реферат выполняется по последним публикациям в периодической научной литературе, в том числе и предпочтительно по публикациям на английском языке.

1. Строение поверхности ... (исследуемого вещества)
2. Строение наноразмерных частиц ... (исследуемого вещества)
3. Термодинамика растворов ... (исследуемого вещества)
4. Устойчивость коллоидных растворов ... (исследуемого вещества)
5. Реакционная способность наноразмерного ... (исследуемого вещества)
6. Двойной электрический слой в системе ... (исследуемой системе)
7. Образование и рост зародышей в системе ... (исследуемой системе)
8. Способы получения высокодисперсных частиц... (исследуемого вещества)
9. Способы получения растворов... (исследуемого ВМС)

10. Химические реакции в... (исследуемой микрогетерогенной системе)
11. Методы исследования... (исследуемой системы)
12. Применение метода (используемого магистрантом в НИР) для изучения (такой-то микрогетерогенной системы, или раствора некоторого ВМС и т. п.)

Экзамен проводится в форме доклада – защиты представленного магистрантом реферата при активном участии остальных обучающихся, преподавателя курса, и желательно – научного руководителя магистранта. Список примерных тем для рефератов приведен выше в п. 3.2.

3.3. Список основной литературы:

1. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
2. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1995. 399 с.
3. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Альянс, 2009. 462 с.
4. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М. – Нижний Новгород, изд. Нижегородского госуниверситета – «Академия», 2003. 367 с.
5. *Киреев В.В.* Высокомолекулярные соединения: М.: Высш. шк., 1992. 511 с.

Список дополнительной литературы:

1. *Сумм Б.Д.* Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2007. 238 с.
2. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
3. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
4. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
5. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука. 1978. 368 с.
6. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах ПАВ. С-Петербург: Химия, 1992. Гл. 1, 2, 3.
7. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Книжный дом университет «КДУ», 2009. 333 с.
8. *Кулезнев В.Н.* Химия и физика полимеров. / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. М.: КолосС, 2007. 367 с.
9. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.*; пер. с англ. А.А. Аэрова. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 303 с.

10. Поверхностно-активные вещества и полимеры в растворах / *К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман*. Пер. с англ. Г.П. Ямпольской; под ред. Б.Д. Сумма. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

11. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер ; пер.с нем. К. М. Горбуновой, под ред. К. М. Горбуновой, А. А. Чернова. М.: Наука, 1986. 205 с.

12. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров, М., Химия, 1978

13. *Шур А.М.* Высокомолекулярные соединения, Учебник 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981

14. *Регель В. Р., А. И. Слущкер, Э. Е. Томашевский.* Кинетическая природа прочности твердых тел. « Наука », М., 1974.

15. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхности твёрдых тел. М.: Мир. 1986.

16. Микроэмульсии. Структура и динамика. (Под ред. С. Е. Фриберга и П. Ботореля). М.: Мир. 1990.

17. Поверхностно-активные вещества. Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л.: Химия. 1979. 376 с.

18. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976.

Интернет-ресурсы:

1. Интернет-представительство Факультета естественных наук НГУ («Методические пособия») – <http://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>

2. Интернет-представительство кафедры общей химии ФЕН НГУ – www.fen.nsu.ru/genchem

3. Электронная библиотека учебных материалов по химии химического факультета МГУ – <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary>

4. Сайт кафедры коллоидной химии МГУ
<http://www.chem.msu.ru/rus/chair/colloid.html>

5. Портал тестирования ММЦ НГУ <http://bench.nsu.ru/>

6. Интернет-портал фундаментального химического образования России – www.chem.msu.ru

7. Химический Интернет-портал – www.chemport.ru

8. Научно-популярный портал – www.elementy.ru

4. Материально-техническое обеспечение дисциплины.

- Планшетный ноутбук, медиа-проектор, экран.
- Программное обеспечение для демонстрации слайд-презентаций.

Учебный курс составлен в соответствии с требованиями ФГОС ВПО по направлению «020100 Химия», а также в соответствии с Образовательным стандартом высшего профессионального образования, принятым в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». Используются учебно-методические материалы кафедры коллоидной химии Химического факультета Московского государственного университета.

Автор:

Чупахин Алексей Павлович,
к.х.н., доц., проф. кафедры общей химии НГУ