

Программа вступительного экзамена

при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

по дисциплине:

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

I. Пояснительная записка

Программа вступительного экзамена при приеме на обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по коллоидной химии, разработана в соответствии с государственными образовательными стандартами высшего образования уровней *специалист, магистр*.

Цель испытаний – определить способность поступающих использовать теоретические основы разделов коллоидной химии при решении профессиональных задач.

Вступительный экзамен по специальной дисциплине проводится в устной форме по вопросам программы. Поступающим предлагаются два основных вопроса из программы, на подготовку ответов отводится один час, тезисы ответа записываются поступающими на бланках ответа. Помимо основных вопросов члены комиссии могут задать поступающим дополнительные вопросы, не требующие длительной подготовки.

II. Программа вступительных испытаний

1. Основные понятия и определения коллоидной химии.

Исторический обзор развития коллоидной химии как науки о дисперсных системах и явлениях, происходящих на поверхностях раздела фаз. Основные особенности дисперсных и коллоидных систем. Классификация дисперсных систем по размеру частиц, агрегатному состоянию фаз, взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды (лиофобные и лиофильные системы), характеру межчастичного взаимодействия (свободнодисперсные (бесструктурные) и связнодисперсные (структурированные) системы). Характеристики дисперсной фазы – размер частиц, дисперсность, удельная поверхность. Нанодисперсные системы и их классификация. Растворы высокомолекулярных соединений. Значение коллоидной химии для различных областей науки и техники.

2. Поверхностные явления.

Термодинамические характеристики поверхностей. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкостей (химическая природа вещества, температура, природа граничащих фаз, наличие примесей, заряд поверхности, кривизна поверхности жидкости). Методы определения поверхностного натяжения (метод отрыва кольца – метод Дю-Нуи, метод втягивания пластины – метод Вильгельми, метод капиллярного поднятия жидкости, метод наибольшего давления образования пузырьков, метод счета капель – сталагмометрия). Количественное изучение свойств поверхностного слоя. Метод избыточных величин (метод Гиббса). Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Адсорбция. Определение адсорбции. Уравнение адсорбции Гиббса. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Адсорбция поверхностно-активных веществ.

Адгезия, смачивание и растекание. Работа адгезии и когезии. Краевой угол смачивания. Закон Юнга. Классификация случаев контактного взаимодействия жидкостей с поверхностью (несмачивание, смачивание, полное смачивание и растекание). Зависимость смачиваемости от свойств твердой поверхности (связь краевого угла смачивания с коэффициентом шероховатости поверхности. Влияние химической природы поверхности, деформаций поверхности). Гистерезис смачивания. Коэффициент растекания. Правило Антонова. Избирательное смачивание и его практическое значение.

Капиллярные явления. Капиллярное давление, его связь с поверхностным натяжением и кривизной поверхности. Закон Лапласа и его практическое значение.

3. Адсорбция поверхностно-активных веществ.

Адсорбция на границе раствор – газ. Главное следствие адсорбции ПАВ – уменьшение поверхностного натяжения растворителя. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ. Уравнение Шишковского. Влияние длины углеводородной цепи на поверхностную активность ПАВ. Уравнение Гиббса. Работа адсорбции. Поверхностно-инактивные вещества. Предельная адсорбция. Уравнение адсорбции Ленгмюра.

Адсорбционные слои нерастворимых ПАВ. Типы поверхностных пленок (газообразные G-пленки; жидкорастянутые L₂-пленки; жидкие L₁-пленки; твердые, или S-пленки). Методы получения пленок Ленгмюра-Блоджетт и их практическое использование.

4. Электроповерхностные и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Поверхностный заряд. Строение двойного электрического слоя (ДЭС). Электрический потенциал и плотность заряда в ДЭС. Влияние электролитов на ДЭС. Электрокинетические явления. Электрофорез. Электрокинетический потенциал. Электроосмос. Электрокапиллярные явления.

Броуновское движение. Теория Эйнштейна-Смолуховского. Осмотическое давление. Седиментация в дисперсных системах. Закон Стокса. Кривые седиментации. Диффузия в коллоидных системах. Седиментационно-диффузное равновесие.

5. Оптические свойства дисперсных систем.

Зависимость явлений, происходящих при падении света на дисперсную систему (прохождение света, преломление, отражение, рассеяние, поглощение) от длины волны света и размера частиц. Рэлеевское рассеяние света малыми частицами. Закон Рэля и зависимость интенсивности рассеянного света от параметров, входящих в уравнение. Рассеяние поляризованного и неполяризованного света. Турбидиметрия и нефелометрия. Ультрамикроскопия. Электронная микроскопия. Оптические свойства коллоидных систем, способных к поглощению света. Окраска коллоидных растворов. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

6. Агрегативная стабильность дисперсных систем. Коагуляция. Теория ДЛФО.

Общие вопросы устойчивости дисперсных систем. Седиментационная и агрегативная устойчивости систем. Лиофильные и лиофобные системы: самопроизвольное образование одних и необходимость стабилизации других. Критерий лиофильности систем по Ребиндеру-Щукину. Растворы коллоидных ПАВ и ВМС как лиофильные системы. Процессы в дисперсных системах, обусловленные агрегативной неустойчивостью: изотермическая перегонка, коалесценция, коагуляция.

Получение лиофобных дисперсных систем. Методы диспергирования. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Физико-химическое диспергирование осадков (пептизация). Гомогенная и гетерогенная конденсация. Метастабильное состояние. Энергия образования зародыша новой фазы, критический радиус зародыша. Две стадии образования новой фазы (теория Гиббса-Фольмера) – нуклеация (зародышеобразование) и рост частиц. Примеры получения дисперсных систем методами физической и химической конденсации. Кинетика коагуляции лиофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Уравнение скорости коагуляции, константа скорости и время половинной коагуляции. Зависимость числа частиц разного порядка от времени. Агрегативная устойчивость лиофобных систем. Факторы устойчивости лиофобных систем. Основные положения теории ДЛФО. Расклинивающее давление и его составляющие: молекулярная, электростатическая, структурная. Электролитная коагуляция; нейтрализационная и концентрационная коагуляции. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди (закон Дерягина). Структурно-механический барьер по Ребиндеру. Формирование связнодисперсных структур. Особенности дисперсных систем, стабилизированных ВМС и ПАВ.

Методы очистки промышленных суспензий, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем.

7. Типы дисперсных систем.

Системы с жидкой дисперсионной фазой. Лиозоли, жидкие кристаллы, суспензии. Стабилизация и коагуляция золь и суспензий в водных и органических средах. Золь-гель переход как способ получения новых материалов. Осаждение, фильтрация суспензий и использование коагулянтов, флокулянтов и ПАВ. Технические суспензии и пасты минеральных и органических веществ. Эмульсии, их классификация. Стабилизация эмульсий ПАВ, ВМС и порошками. Обращение фаз эмульсий. Определение типа эмульсий. Разрушение эмульсий. Деэмульгаторы. Эмульсии в природе, технике и химической технологии. Пены, их стабилизация и разрушение. Тонкие пленки (серые, черные). Поверхностное натяжение тонких пленок. Эффекты Гиббса и Марангони-Гиббса.

Системы с газообразной дисперсионной средой. Аэрозоли: дымы, пыли, туманы. Системы с твердой дисперсионной средой. Факторы стабилизации в системах с твердой дисперсионной средой. Высокопористые материалы - адсорбенты и катализаторы. Пенопласты, пенобетон, пеностекло. Наполненные и закристаллизованные стекла и эмали. Наполненные полимеры, композиционные материалы. Металлические сплавы.

8. ПАВ и мицеллообразование

Общая характеристика и классификация ПАВ по молекулярному строению (анион-, катионактивные, амфолитные, неионогенные, низко-, высокомолекулярные) и по механизму действия (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества). Био-ПАВ (белки, ферменты, липиды). Представление о гидрофильно-липофильном балансе молекул ПАВ. Биоразлагаемость и токсичность ПАВ. Образование мицелл в водных растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), методы определения. Термодинамика мицеллообразования. Зависимость ККМ от длины углеводородной цепи в молекуле мицеллообразующего ПАВ. 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. Мицеллярный каталитический эффект. Морфологическое разнообразие систем на основе ПАВ – везикулы, нано- и микроэмульсии, жидкие кристаллы. Практические приложения систем на основе ПАВ (в химии, медицине, нефтедобыче, биологии).

9. Физико-химическая механика дисперсных систем

Структурообразование в дисперсных системах. Формирование структур в различных дисперсных системах (наносистемах) как частный случай коагуляции.

Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры; взаимные переходы. Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия. Реологические параметры. Реологические модели (Гука, Сен-Венана – Кулона, Ньютона, Кельвина и Максвелла). Принципы моделирования реологических свойств тел. Упруговязкое, вязкоупругое, вязкопластическое тела. Время релаксации напряжения и деформации. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам.

Методы измерения вязкости. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Уравнение Эйнштейна. Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем. Характеристики прочности структуры. Зависимость вязкости от напряжения сдвига. Полная реологическая кривая. Гели (студни); синерезис. Золь-гель технология неорганических материалов как контролируемый переход от свободнодисперсной системы (золя) к связнодисперсной (гелю) и материалу. Эффект Ребиндера. Связь прочности с поверхностной энергией (уравнение Гриффитса). Адсорбционное влияние среды на пластичность и прочность твердых тел и материалов. Эффект Ребиндера; основные факторы, определяющих формы и интенсивность его проявления: термодинамический, структурный, кинетический. Роль эффекта Ребиндера в геологических процессах, использование в технике.

10. Коллоидная химия и охрана окружающей среды

Методы разрушения дисперсных систем (коагуляция, коалесценция, флокуляция, механические методы). Разрушение аэрозолей. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ, от токсичных веществ; использование для этой цели процессов адсорбции, ионного обмена, коагуляции.

III. Критерии оценки знаний

Отлично	Демонстрирует глубокие, специализированные знания по материалам дисциплины
Хорошо	Знает материал дисциплины, но допускает некоторые ошибки
Удовлетворительно	Демонстрирует фрагментарное, не систематическое знание материала дисциплины
Неудовлетворительно	Не имеет знаний по материалам дисциплины

Минимальное количество баллов, подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания:

- при поступлении в рамках контрольных цифр – *хорошо*,
- при поступлении по договорам об оказании платных образовательных услуг – *удовлетворительно*.

IV. Рекомендуемая литература

1. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. М.: Высшая школа. 2004. 3-е изд. 445 с.
2. Б.Д. Сумм. Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2007. 2-е изд. 240 с.
3. Д.А. Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. Санкт-Петербург: Лань. 2010. 4-е изд. 416 с.
4. Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс. 2004. 4-е изд. 463 с.
5. М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. Коллоидная химия. Санкт-Петербург: Лань. 2010. 5-е изд. 336 с.
6. В.В. Назаров. Коллоидная химия. М.: ДеЛи плюс. 2015. 250 с.
7. П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа. 2007. 2-е изд. 319 с.
8. К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. Под ред. Б.Д. Сумма. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.
9. В.Н. Вережников, И.И. Гермашева, М.Ю. Крысин. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: учебное пособие. СПб.: Лань. 2015. 304 с.
10. К. Миттел. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир. 1980. 420 с.
11. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. Коллоидные поверхностно-активные вещества. 1966. М.: Мир. 319 с.
12. Е.Е. Бибик. Реология дисперсных систем. Л.: Химия. 1995. 385 с.

Составитель:

Захарова Люция Ярулловна,
доктор химических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
Высокоорганизованных сред

Рецензент программы:

Мустафина Асия Рафаэлевна,
доктор химических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
Физико-химии супрамолекулярных систем