

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева



А.А. Щербина

20 dd г.

ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

ПО СПЕЦИАЛЬНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ

1.4.10. Коллоидная химия

Москва 2022 г

Программа составлена профессором кафедры коллоидной химии, д.х.н. Назаровым В.В. и доцентом кафедры коллоидной химии, к.х.н. Киенской К.И.

Программа рассмотрена и одобрена на заседании кафедры коллоидной химии «26» апреля 2022 г. протокол № 12.

Общие положения

Программа вступительных испытаний по научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия разработана с учетом требований к поступающим, определёнными правилами приема.

Цель проведения экзамена - оценка уровня знаний поступающих в области научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия для отбора наиболее подготовленных поступающих для обучения по программам подготовки научных и научно- педагогических кадров в аспирантуре.

Задачей вступительного испытания в аспирантуру является оценка уровня владения специальной дисциплиной, в том числе способность поступающего понимать и переводить тексты по выбранной научной специальности на иностранном языке, умение анализировать содержание прочитанного на иностранном языке.

Разделы программы

1. Форма проведения вступительного испытания.
2. Язык проведения вступительного испытания.
3. Содержание вступительного испытания.
4. Структурированное по разделам (областям) содержание вступительного испытания.
5. Шкала оценивания и фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания вступительного испытания
6. Типовые задания, вопросы, иные материалы для проведения вступительного испытания.
7. Рекомендуемая литература для подготовки к вступительному испытанию.

1. Форма проведения вступительного испытания.

Вступительное испытание проводится в устной форме.

2. Язык проведения вступительного испытания.

Язык проведения экзамена – русский.

3. Содержание вступительного испытания.

1. Оценка соответствия содержания ответа вопросу в экзаменационном билете, оценка владение понятийным аппаратом, аргументированность выводов и доказательств, ясность, четкость и логика изложения материала.

2. Применение полученных теоретических знаний к решению практических вопросов химической технологии, способность к аналитической деятельности; системность мышления и систематичность знания, гибкость и самостоятельность мышления.

4. Структурированное по разделам (предметным областям) содержание вступительного испытания.

Модуль 1. Предмет и признаки объектов коллоидной химии

Коллоидная химия - наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Основные поверхностные явления: адгезия и смачивание, капиллярность, адсорбция, электрические явления на поверхностях и др.

Основные признаки дисперсных систем - гетерогенность и дисперсность; поверхностная энергия; количественные характеристики дисперсности. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Классификация свободнодисперсных систем по размерам частиц и по взаимодействию между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Роль поверхностных явлений и дисперсных систем в природе, промышленности и, в частности, химической технологии.

Модуль 2. Термодинамика поверхностных явлений

Общая характеристика поверхностной энергии. Поверхностная энергия в общем уравнении 1-го и 2-го начал термодинамики. Поверхностное натяжение как мера энергии Гиббса межфазной поверхности. Поверхностное натяжение - характеристика природы соприкасающихся фаз и их взаимодействия. Свойства поверхностей жидких и твердых тел. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для внутренней удельной поверхностной энергии (полной поверхностной энергии). Зависимость энергетических параметров поверхности от температуры. Процессы самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

Адсорбция и поверхностное натяжение. Связь величины адсорбции с параметрами системы: изотерма, изопикна и изостера адсорбции. Метод избытков Гиббса. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Гиббсовская адсорбция. Частное выражение уравнения Гиббса. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

Адгезия, смачивание и растекание жидкостей. Адгезия и когезия. Природа сил межфазного взаимодействия. Уравнение Дюпре для работы адгезии. Смачивание и краевой угол. Закон Юнга. Связь работы адгезии с краевым углом (уравнение Дюпре - Юнга). Лиофильные и лиофобные поверхности. Методы

определения краевых углов. Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на смачивание. Растекание жидкостей. Коэффициент растекания по Гаркинсу. Эффект Марангони. Межфазное натяжение на границе между взаимно-насыщенными жидкостями и правило Антонова. Практическое значение адгезии, смачивания и растекания.

Дисперсность и термодинамические свойства тел. Правило фаз Гиббса и дисперсность. Влияние кривизны поверхности на внутреннее давление тел (уравнение Лапласа). Поверхностная энергия и равновесные формы тел. Принцип Гиббса-Кюри. Закон Вульфа. Капиллярные явления (уравнение Жюрена), их роль в природе и технологии. Методы определения поверхностного натяжения. Зависимость термодинамической реакционной способности от дисперсности. Уравнение Кельвина. Влияние дисперсности на растворимость, константу равновесия химической реакции, температуру фазового перехода.

Получение дисперсных систем. Методы диспергирования. Уравнение Ребиндера для работы диспергирования. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера). Гомогенная и гетерогенная конденсация. Метастабильное состояние. Энергия Гиббса образования зародыша новой фазы, критический радиус зародыша. Две стадии образования новой фазы. Связь кинетики образования новой фазы с пересыщением. Управление дисперсностью при гомогенной конденсации. Примеры получения дисперсных систем методами физической и химической конденсации.

Модуль 3. Адсорбционные равновесия

Классификация механизмов адсорбции (физическая адсорбция, хемосорбция и ионообменная адсорбция). Природа адсорбционных сил. Особенности составляющих сил Ван-дер-Ваальса (ориентационных, индукционных и дисперсионных) при адсорбции. Уравнение для потенциальной энергии взаимодействия атома (молекулы) с поверхностью тела.

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Закон Генри. Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и его анализ. Определение констант этого уравнения (линейная форма уравнения Ленгмюра). Уравнение Фрейндлиха. Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), уравнение изотермы адсорбции, его анализ. Линейная форма уравнения БЭТ и расчет его констант. Определение удельной поверхности методом БЭТ.

Адсорбция газов и паров на пористых материалах. Количественные характеристики пористых материалов. Пористые тела корпускулярной, кристаллической и губчатой структуры, методы их получения. Классификация пор по Дубинину и ее взаимосвязь с теориями адсорбции.

Теория капиллярной конденсации. Капиллярно-конденсационный гистерезис. Расчет интегральной и дифференциальной кривых распределения объема пор по размерам.

Особенности адсорбции на микропористых материалах. Потенциальная теория Поляни. Адсорбционный потенциал. Характеристическая кривая адсорбции. Температурная инвариантность и аффинность характеристических кривых. Обобщенное уравнение теории Дубинина объемного заполнения микропор, частные случаи этого уравнения (уравнение Дубинина-Радущкевича). Адсорбция газов и паров в химической технологии.

Адсорбция поверхностно-активных веществ. Влияние строения молекул ПАВ на поверхностную активность, правило Дюкло - Траубе. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора при соблюдении закона Генри и уравнения Ленгмюра. Уравнение Шишковского. Уравнения состояния газообразных поверхностных (адсорбционных) пленок. Типы поверхностных пленок и определение их характеристик. Весы Ленгмюра. Факторы, определяющие агрегатное состояние адсорбционных пленок. Определение строения адсорбционного слоя и размеров молекул ПАВ.

Модуль 4. Электрические явления на поверхности

Двойной электрический слой (ДЭС), механизмы образования ДЭС. Соотношения между электрическим потенциалом и поверхностным натяжением (уравнения Липпмана). Электрокапиллярные кривые и определение параметров ДЭС по этим кривым.

Общие представления о теориях строения ДЭС. Теория Гуи – Чепмена. Уравнение Пуассона-Больцмана для диффузной части ДЭС и его решение. Толщина диффузного слоя и влияние на нее различных факторов. Двойной электрический слой по теории Штерна, перезарядка поверхности. Примеры образования ДЭС. Мицеллы и их строение.

Четыре вида электрокинетических явлений. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для скорости переноса при электроосмосе и электрофорезе. Эффекты, не учитываемые этим уравнением (поверхностная проводимость, электрофоретическое торможение, релаксационный эффект). Практическое использование электрокинетических явлений.

Модуль 5. Кинетические свойства дисперсных систем

Основы седиментационного анализа. Связь скорости осаждения частиц с их размером. Условия соблюдения закона Стокса. Седиментационный анализ

полидисперсных систем. Кривая седиментации. Кривые распределения частиц по радиусам. Экспериментальные методы в седиментационном анализе.

Молекулярно-кинетическая природа броуновского движения. Связь между среднеквадратичным сдвигом частиц и коэффициентом диффузии (закон Эйнштейна - Смолуховского). Экспериментальная проверка закона Эйнштейна - Смолуховского. Следствия из теории броуновского движения.

Седиментационно-диффузионное равновесие, гипсометрический закон. Седиментационная устойчивость дисперсных систем.

Модуль 6. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

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.

Лиофильные дисперсные системы. Классификация и общая характеристика поверхностно-активных веществ. Термодинамика и механизм мицеллообразования. Строение мицелл ПАВ. Солюбилизация. Основные факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ. Применение ПАВ.

Лиофобные дисперсные системы. Факторы устойчивости лиофобных систем. Быстрая и медленная коагуляция. Кинетика коагуляции по Смолуховскому. Определение скорости и времени половинной коагуляции. Зависимость числа частиц разного порядка от времени.

Основные положения теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (ДЛФО). Расклинивающее давление и его составляющие. Энергия электростатического отталкивания при взаимодействии слабозаряженных поверхностей. Силы и энергия притяжения. Общее уравнение для энергии взаимодействия дисперсных частиц. Потенциальные кривые взаимодействия частиц в ионостабилизированных дисперсных системах. Потенциальный барьер и его зависимость от толщины диффузного слоя. Коагуляция в первом и втором минимумах. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция. Порог быстрой коагуляции. Правило Шульце-Гарди. Закон Дерягина. Стабилизация дисперсных систем высокомолекулярными соединениями (ВМС) и ПАВ. Методы очистки промышленных и бытовых стоков, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем.

Модуль 7. Структурообразование и структурно-механические свойства дисперсных систем

Типы структур, образующихся в агрегативно-устойчивых и агрегативно-неустойчивых дисперсных системах. Жидкокристаллическое состояние агрегативно-устойчивых дисперсных систем.

Возникновение объемных структур в агрегативно-неустойчивых (лиофобных) дисперсных системах. Взаимосвязь между видом потенциальной кривой взаимодействия частиц (по теории ДЛФО) и типом возникающих структур. Коагуляционно-тиксотропные и конденсационно-кристаллизационные структуры. Переход одних структур в другие. Теория структурообразования (физико-химическая механика) как основа получения новых материалов.

Реологический метод исследования дисперсных систем. Основные понятия и идеальные законы реологии. Моделирование реологических свойств тел. Модель Максвелла, модель Кельвина-Фойгта, модель Бингама.

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам. Ньютоновские и неньютоновские жидкости. Псевдопластические и дилатантные жидкости и твердообразные тела. Вязкость жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем. Уравнения Эйнштейна, Штаудингера, Марка-Куна-Хаувинка. Реологические свойства структурированных жидкообразных и твердообразных систем.

8. Заключение

Поверхностные явления и дисперсные системы в химической технологии. Коллоидная химия и охрана окружающей среды.

5. Критерии оценки.

Билет состоит из 2 вопросов, каждый из вопросов оценивается в 40 баллов. Ответы на дополнительные вопросы оцениваются в 20 баллов.

Шкала оценивания:

Ответ на вопросы билета	Всестороннее, систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Систематическое и глубокое знание материала, усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Не систематическое знание материала, не до конца усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии	Не систематическое знание материала, практически не усвоил взаимосвязь основных понятий физической химии
Количество баллов	40	30	20	10

6. Примерный перечень вопросов для экзамена

1. При каких условиях соблюдается закон Стокса? Каковы вид и назначение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам? Во сколько раз изменится скорость седиментации частиц в поле тяжести при увеличении их радиуса в 2 раза?

2. Дайте определение избыточной (гиббсовской) адсорбции. В каких случаях можно пренебречь различием между величинами избыточной и абсолютной адсорбции? Что означает отрицательная избыточная адсорбция? Какова взаимосвязь поверхностной активности ПАВ с его константой Генри?

3. Каковы причины поднятия (опускания) жидкостей в капиллярах? Почему в капиллярах пар конденсируется при давлениях более низких, чем на плоской поверхности? Во сколько раз изменится высота поднятия жидкости в капилляре, если краевой угол уменьшится с 60° до 0° ?

4. При каких условиях применимо уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра? В какое уравнение оно превращается в области низких давлений (низких концентраций)? Объясните физический смысл констант уравнения Ленгмюра. Какие термодинамические и геометрические характеристики можно рассчитать, зная эти константы?

5. При каких условиях выполняется уравнение БЭТ? Как определяют константы этого уравнения? Объясните физический смысл констант уравнения БЭТ. Какие адсорбаты используют при определении удельной поверхности адсорбентов методом БЭТ и при каких условиях проводят измерения?

6. При каких условиях наблюдается капиллярная конденсация? Как рассчитываются кривые распределения пор по размерам из данных капиллярной конденсации и каково их назначение? Почему при этих расчетах используется изотерма десорбции?

7. Каковы особенности адсорбции на микропористых адсорбентах и какая теория используется для описания адсорбции на этих сорбентах? Что означает аффинность характеристических кривых? Как определить общий объем пор у микропористого адсорбента?

8. Как выглядит зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ в области низких концентраций последнего? Сформулируйте правило Дюкло–Траубе. Почему оно обращается при переходе к неполярным растворителям?

9. При каких условиях соблюдается закон Стокса? Каковы вид и назначение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам? Во сколько раз изменится скорость седиментации частиц в поле тяжести при увеличении их радиуса в 2 раза?

10. Каким параметром характеризуют интенсивность броуновского движения? Во сколько раз изменится этот параметр, если радиус частицы возрастет в 4 раза (при постоянстве остальных условий)? При каких условиях возникает седиментационно-диффузионное равновесие?

11. Нарисуйте кривые течения и эффективной вязкости для жидкообразной и твердообразной дисперсных систем с коагуляционной структурой. Объясните, чем обусловлено появление отдельных участков на этих кривых. Какова природа такого явления как ползучесть?

12. Назовите два основных класса структур первого типа, образующихся в дисперсных системах (классификация Ребиндера). Чем они отличаются друг от друга? Проиллюстрируйте это потенциальными кривыми парного взаимодействия частиц в соответствии с теорией ДЛФО. Каким методом выявляют структурно-механические свойства структурированных дисперсных систем? Перечислите эти свойства.

13. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам? Проиллюстрируйте классификацию типичными кривыми течения. Чем обусловлены такие явления как тиксотропия, дилатансия, реопексия, ползучесть?

14. В чем заключается принципиальное отличие лиофильной дисперсной системы от лиофобной? По какому критерию их различают? Чем отличается электролитная концентрационная коагуляция от нейтрализационной? В каких условиях выполняются правила Эйлера–Корфа и Шульце–Гарди?

15. При каких условиях медленная коагуляция переходит в быструю? Проиллюстрируйте, как связана скорость коагуляции с видом потенциальной кривой парного взаимодействия частиц в соответствии с теорией ДЛФО? Как изменится порог быстрой коагуляции при переходе от NaNO_3 к Na_2SO_4 при коагуляции слабозаряженного золя с отрицательным зарядом частиц?

16. Из каких составляющих складывается расклинивающее давление при парном взаимодействии частиц дисперсной фазы? Приведите типичный вид потенциальной кривой парного взаимодействия частиц в соответствии с теорией ДЛФО.

17. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала? От каких параметров зависит критический радиус зародыша новой фазы? Как можно регулировать размеры частиц лиофобных дисперсных систем, получаемых методом конденсации?

18. Методы определения ККМ. Какие факторы и как влияют на ККМ в водных растворах коллоидных ПАВ? Что собой представляет явление солюбилизации?

19. При каких условиях применимо уравнение Гельмгольца–Смолуховского для скорости электрофореза? Какое явление называют перезарядкой поверхности? Какие изменения в структуре ДЭС происходят в результате перезарядки?

20. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам? Проиллюстрируйте классификацию типичными кривыми течения. Чем обусловлены такие явления как тиксотропия, дилатансия, реопексия, ползучесть?

7. Список рекомендуемой литературы

1. Назаров В.В. Коллоидная химия. - М.: «ДеЛи плюс», 2015. – 250 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М. : ООО ТИД «Альянс», 2009. - 464 с.
3. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей. – СПб.: Издательство «Лань», 2013. – 240 с.
4. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – 2-е изд., испр. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 568 с.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 398 с.