

**Дополнение «Физическая химия растворов и коллоидных
(ультрадисперсных) систем»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

1. Общие свойства растворов

Способы выражения концентраций компонентов в растворах. Идеальные растворы. Энтальпия и энтропия образования, химические потенциалы компонентов идеального раствора. Давление насыщенного пара жидких растворов, законы Рауля и Генри. Неидеальные растворы и их свойства. Химические потенциалы.

Стандартные состояния для химических потенциалов компонентов неидеальных растворов. Активности компонентов. Коэффициенты активности и их определение. Уравнение Гиббса—Дюгема. Парциальные мольные величины, их определение на примере бинарных систем.

Коллигативные свойства растворов. Изменение температуры замерзания растворов, криоскопия. Осмотические явления.

Растворы электролитов. Ион-дипольное взаимодействие. Степень диссоциации. Активность и среднеионные коэффициенты активности в растворах электролитов. Основные положения и выводы теории Дебая, потенциал ионной атмосферы. Уравнение Дебая—Хюккеля. Многокомпонентные растворы электролитов, правило Харнеда.

2. Электрохимия растворов

Электропроводность растворов электролитов; удельная и эквивалентная электропроводность. Зависимость электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов. Числа переноса, подвижность ионов и закон Кольрауша. Электрофоретический и релаксационный эффекты. Закон Фарадея.

Условия электрохимического равновесия на границе раздела фаз и в электрохимической цепи. Термодинамика гальванического элемента. Электродвижущая сила, связь с энергией Гиббса и энтропией реакции в элементе.

Понятие электродного потенциала, водородная шкала, связь с константой равновесия. Уравнение Нернста. Полуэлементы сравнения, диффузионный потенциал, цепи с переносом и без переноса. Определение

концентраций компонентов и коэффициентов активности на основе измерений ЭДС цепей.

3. Сложные равновесия в растворах

Равновесия комплексообразования в растворе, константы образования (полные, частные). Связь констант с термодинамическими характеристиками процесса, энтальпийный и энтропийный вклады. Влияние температуры на константу равновесия. Влияние сольватации.

Способы определения констант равновесий: метод растворимости, из измерений ЭДС цепей с переносом, из спектрофотометрических данных. Вспомогательные функции (доли форм, функция Ледена, функция образования (Бьеррума, среднее лигандное число)).

Ступенчатое замещение лигандов, константы замещения. Закономерности комплексообразования: ступенчатые эффекты (полный, статистический, лиганд-эффект); хелат- и макроциклический (клеточный) эффекты; деление на классы А и Б.

Кинетика комплексообразования: основные механизмы.

Кислотно-основные равновесия, в том числе многоступенчатые. Константы диссоциации, протонирования, основности. Буферные системы, расчет рН для буферных систем. Влияние рН раствора на глубину комплексообразования на примере ЭДТА.

4. Коллоидные (ультрадисперсные) системы.

Дисперсность. Классификация дисперсных систем. Наночастицы и кластеры. Получение дисперсных систем диспергационными и конденсационными методами. Броуновское движение. Теория Эйнштейна-Смолуховского. Диффузия сферических и несферических частицы. Осмос. Седиментационно-диффузионное равновесие.

Рассеяние света малыми частицами (по Рэлею). Рассеяние света на флуктуациях концентрации (по Дебаю). Статическое и динамическое рассеяние (теоретические основы). Абсорбция света и окраска коллоидных систем. Основы теории Ми.

Дисперсионный анализ коллоидных систем. Понятие эффективной сферы. Полидисперсность и ее критерии. Среднечисленный, среднеповерхностный, средневесовой, z-усредненный диаметры и другие молекулярно-массовые характеристики распределения частиц.

Методы определения размеров частиц. Криоскопия, осмометрия, эбулиоскопия. Ситовой, седиментационный, вискозиметрический и хроматографический методы. Определение гидродинамического диаметра фотон-корреляционной спектроскопией. Определение молекулярной массы (метод Дебая).

Методы определения концентрации частиц. Ультрамикроскопия (стационарная и проточная). Счетчик Култера. Микроскопия (оптическая и электронная).

Уравнение адсорбции Гиббса. Метод слоя конечной толщины. Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Поверхностная активность. Адсорбция поверхностно-активных веществ. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Экспериментальные методы определения поверхностного и межфазного натяжений.

Теории двойного электрического слоя. Теория Гельмгольца. Классическая теория Гуи-Чепмена. Модифицированная теория Гуи. Теория специфической адсорбции Штерна. Электрокинетический потенциал. Электроосмос. Электрофорез. Экспериментальные методы определения электрокинетического потенциала.

Основные положения устойчивости дисперсных систем. Коагуляция под действием электролитов. Кинетика быстрой коагуляции (по Смолуховскому). Теория устойчивости ДЛФО. Стерическая и осмотическая составляющие расклинивающего давления. Кинетика медленной коагуляции (теория Фукса). Обратимость коагуляции (пептизация, редиспергирование).

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Температурная область мицеллообразования. Точка Крафта. Точка помутнения. Основные факторы, влияющие на ККМ. Мицеллообразование в неводных средах. Теоретическое описание мицеллообразования. Квазихимический и псевдофазовые подходы (по А.И. Русанову).

Полиморфизм мицелл. Условия упаковки монослоя ПАВ в мицеллах различной формы (по Дж. Израелашвили). Гидрофобный эффект. Электростатика обратной мицеллы (специфика двойного электрического слоя в обратных мицеллах). Мицеллы и супрамолекулярная химия.

Солубилизационная емкость. Способы описания солубилизации (геометрический подход). Локализация солубилизаторов. Сольватохромные эффекты в мицеллах. Мицеллы в процессах разделения и концентрирования

веществ. Особенности мицелл как нанореакторов. Специфика протекания химических реакций в мицеллах. Синтез наночастиц в мицеллах.

5. Экстракция

Основные понятия и количественные характеристики разделения и концентрирования, коэффициенты распределения и разделения. Место и роль разделения и концентрирования в анализе и технологии. Классификация методов разделения и концентрирования.

Основы термодинамики экстракционных равновесий (количественное описание). Основные типы экстракционных реакций и выражения для коэффициентов распределения через константы равновесий, влияние основных факторов (рН, концентрации экстрагента, комплексообразования в водной фазе).

Катионообменная экстракция; анионообменная экстракция; координационная экстракция; экстракция внутрикомплексных соединений. Гидратно-сольватный механизм. Экстракция смесями экстрагентов (бинарная экстракция).

Нетрадиционные способы жидкостной экстракции (жидкомембранная, трехфазная, мицеллярная экстракции, экстракция твердыми экстрагентами, супрамолекулами т. д.). Экстракционные методы в химии, анализе и технологии благородных металлов. Преимущества и недостатки жидкостной экстракции по сравнению с другими методами разделение и концентрирования.

Литература

1. Д. А. Фридрихсберг «Курс коллоидной химии» Л.: Химия, 1984. 367с.
2. Е. Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А. Амелина «Коллоидная химия» М.: Высшая школа. 2004. 444 с.
3. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура «Коллоидные поверхностно-активные вещества» М.: Мир. 1966. 260 с.
4. А.И. Русанов «Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ» СПб: Химия, 1992. 280 с.
5. «Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии» /Под ред. К.Л. Мителла М.: Мир. 1980. 598 с.
6. Г.Р. Кройт «Наука о коллоидах» М., Издатинлит, 1955. 538 с.
7. В.Н. Цветков «Жесткоцепные полимерные молекулы» Л.: Наука. 1986. 380 с.
8. «Микроэмульсии. Структура и динамика.» / Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 320 с.
9. Л. М. Гиндин «Экстракционные процессы и их применение». М.: Наука, 1984.

10. Меретуков. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. 1985. Москва: Металлургия.
11. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991. 255 с.
12. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
13. А. Мицуике. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 151 с.
14. Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
15. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. 1978. Новосибирск: Наука.
16. Бек М., Надьпал М. Исследование комплексообразования новейшими методами. 1989. Москва: Мир.
17. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. 1983. Москва: Мир.
18. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Т. 1.
19. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 1966. Новосибирск: Наука.
20. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. ИЛ, М., 1963.
21. И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. Электрохимия. М, «Мир», 1977.

Составили:

д.х.н. Булавченко А.И.

д.х.н. Миронов И.В.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН