

Н. А. Смирнова

КАФЕДРЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ – 90 ЛЕТ

Кафедра физической химии была образована в Петербургском университете в 1914 г. Предпосылкой ее создания явились проводившиеся ранее крупные физико-химические исследования Д. И. Менделеева, Д. П. Коновалова, Н. А. Меншуткина, М. С. Вревского. Первым заведующим кафедрой стал Михаил Степанович Вревский, автор классических работ по термодинамике растворов, непосредственный продолжатель исследований Д. П. Коновалова. За работы по термодинамике ему в 1927 г. была присуждена одна из первых Ленинских премий, он был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР.

С 1929 г., после кончины М. С. Вревского, кафедрой руководил Иван Иванович Жуков, член-корреспондент АН СССР, выдающийся ученый в области электрокинетических явлений, создатель крупной школы химиков-коллоидников. Кафедра в эти годы называлась «кафедра физической и коллоидной химии»; в 1939 г. она разделилась на две самостоятельные: физической химии и коллоидной химии. С этого времени в течение полувека кафедру возглавлял академик Борис Петрович Никольский, один из крупнейших российских физико-химиков XX столетия [1].

Исследования процессов ионного обмена, теории стеклянного электрода, начатые Б. П. Никольским в 1930-е годы, послужили основой для развития в дальнейшем важнейших работ кафедры по ионометрии, теории и практике рН-метрии, оксидометрии, новых направлений в изучении ионного обмена. В послевоенные годы в деятельности Б. П. Никольского большое место занимали исследования и разработки в области радиохимии, радиохимических производств, получения обогащенного урана и плутония. Он по совместительству заведовал отделом в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина, обеспечивал применение различных физико-химических методов в решении радиохимических проблем. В 1968 г. был избран действительным членом АН СССР, ему было присвоено звание Героя Социалистического труда, присуждены Ленинская и Государственные премии. В своих разносторонних исследованиях и преподавании физической химии Б. П. Никольский всегда опирался на термодинамику; на термодинамической основе построен и написанный им вместе с сотрудниками кафедры учебник по физической химии [2]. Физическую химию растворов он считал основным предметом своих интересов.

В 1988 г. Борис Петрович передал заведование кафедрой профессору Алексею Георгиевичу Морачевскому, специалисту в области термодинамики растворов, теории фазовых равновесий. С 1997 г. кафедрой заведует член-корреспондент РАН, профессор Наталия Александровна Смирнова, ведущая исследования в области молекулярной теории растворов, термодинамики фазовых равновесий, сложных флюидных систем.

В настоящее время кафедра и отдел физической химии представляют собой крупное и единое подразделение Учебно-научного центра химии СПбГУ. В него входят 5 лабораторий НИИХ: электрохимии стекла (заведующий проф. А. М. Писаревский), ионного обмена (заведующая доц. Н. С. Григорова), ионометрии (заведующий докт. хим. наук. К. Н. Михельсон), растворов электролитов (заведующий проф. А. А. Пендин), физической химии флюидных систем (заведующий проф. А. И. Викторов). Научно-педагогический коллектив включает 11 докторов и 30 кандидатов наук. На кафедре функционируют общий практикум физической химии и специальные практикумы по профилю каждой лаборатории. На базе лаборатории растворов неэлектролитов, в последние годы наиболее крупной на кафедре, утверждена ведущая научная школа РФ «Термодинамика и молекулярно-статистическая теория сложных флюидных систем» (руководитель проф. Н. А. Смирнова). Опираясь на современные экспериментальные и теоретические подходы, для новых объектов школа развивает традиционное для

Санкт-Петербургского университета направление химической науки – учение о растворах и гетерогенных системах.

Работы кафедры внесли значительный вклад в развитие таких направлений химии, как: теория ионного обмена (Б. П. Никольский, Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Л. К. Архангельский);

теория и практика ионометрии, рН-метрии, оксредметрии (Б. П. Никольский, Г. П. Авсевич, М. М. Шульц, Е. А. Матерова, О. К. Стефанова, Н. В. Пешехонова, А. А. Белюстин, А. М. Писаревский, К. Н. Михельсон, А. И. Парфенов и др.);

исследования комплексообразования и сольватации в растворах электролитов (Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин);

термодинамика растворов неэлектролитов (М. С. Вревский, А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, В. П. Белоусов и др.);

теория фазовых равновесий в многокомпонентных системах, изучение равновесий жидкость-пар (А. В. Сторонкин, И. Н. Бушмакин, А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Н. В. Лутугина);

молекулярно-статистическая теория растворов, сложных флюидных систем, включая жидкокристаллические системы, развитие компьютерных методов изучения флюидов (Н. А. Смирнова, Е. П. Соколова, А. И. Викторов, Е. М. Пиотровская и др.).

Достижения в названных областях обобщены в ряде монографий, написанных сотрудниками кафедры [3-12].

Остановимся на некоторых конкретных результатах научных исследований, осуществленных в лабораториях кафедры.

Лаборатория электрохимии стекла была организована в 1956 г., и в течение многих лет руководил ею Михаил Михайлович Шульц, действительный член РАН, Герой Социалистического Труда, дважды лауреат Государственной премии. В настоящее время ее возглавляет проф. А. М. Писаревский. Лаборатория стояла во главе деятельности по созданию отечественных средств рН-метрии, был налажен массовый выпуск стеклянных электродов (СЭ) и измерительных приборов. Работы проводились в сотрудничестве с конструкторским бюро в Тбилиси, выпуск продукции происходил на заводе измерительных приборов в Гомеле (теперь выпуск электродов и оборудования ведут многие мелкие фирмы). Широкое практическое применение результатов исследований лаборатории определяется тем, что измерения кислотности среды (рН), концентрации ионов натрия, лития и других проводятся в огромных масштабах во многих отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, медицине, для решения проблем экологии и т.д. За разработку теории стеклянного электрода сотрудникам лаборатории была присуждена Государственная премия (Б. П. Никольский, М. М. Шульц, А. А. Белюстин, А. И. Парфенов). Работы лаборатории неоднократно отмечались премиями Ленинградского – Санкт-Петербургского университета.

Научно-исследовательская работа лаборатории ведется в двух основных направлениях:

теория функционирования и механизм действия СЭ, термодинамические, кинетические и структурные аспекты электродной селективности ионо- и электропроводящих стеклянных мембран; прикладные вопросы рН-метрии, ионометрии и оксредметрии;

взаимодействие стекла с раствором, свойства поверхностных слоев стекла.

Основные результаты работ первого направления следующие:

1) дано термодинамическое описание электрохимических свойств стеклянных мембран; развита теория селективности электродных ионных функций мембран, определяемой такими факторами, как ионные равновесия на границе фаз и механизм диффузионных процессов в поверхностном слое мембраны; селективность электродных ионных функций характеризуется коэффициентом, объединяющим в себе параметры упомянутых равновесных и диффузионных процессов;

2) выработаны представления о селективности редоксметрических измерений, определяемой выбором материала электрода, с позиций теории ионообменных реакций, электрохимической кинетики, электрохимии полупроводников;

3) создана и развивается система представлений о зависимости электродных свойств стекол от состава исходного стекла и измененного поверхностного слоя;

4) разработаны ионо- и электроноселективные сенсоры (электроды) и анализаторы на их основе; в числе крупных достижений – СЭ с металлическим твердым контактом и редокс-метрические СЭ. В недавнее время были предложены оригинальные устройства для потенциометрического определения химической потребности в кислороде, измерения остаточного активного хлора и др.

Главным результатом работ второго названного выше направления является концепция ионной взаимодиффузии, облегченной гидролизом силикатной сетки, позволившая описать универсальным образом взаимодействие стекол различного состава с растворами в широком диапазоне условий. Выработана система представлений о концентрационном распределении компонентов стекла в поверхностном слое и их структурной роли.

Избранные публикации (см. также [1, с. 196–218; 3; 4]):

Belyustin A. A., Pisarevsky A. M., Lepnev G. P., Sergeyev A. S., Shultz M. M. Glass electrodes – a new generation // *Sensors & Actuators B*. 1992. Vol. 10. P. 61–66.

Полозова И. П., Писаревский А. М., Шестакова А. С. Потенциометрическое определение озона и перекиси водорода в рамках иодометрического анализа // *Журн. прикл. химии*. 1994. Т. 67, № 5. С. 785–789.

Belyustin A. A., Shultz M. M. The dependence of the electrode properties of glasses on their composition. The second approximation: taking into account ion mobilities in the surface layers // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996. Bd 100, N 9. S. 1508–1511.

Киприанов А. А. Проводимость поверхностных слоев натриево-алюмосиликатного стекла, обработанного водными растворами // *Физ. и хим. стекла*. 1996. Т. 22, № 2. С. 187–193.

Belyustin A. A. Silver ion response as a test for the multilayer model of glass electrodes // *Electroanalysis*. 1999. Vol. 11, N 10–11. P. 799–803.

Писаревский А. М., Полозова И. П. Роль материала индикаторного электрода в редокс-измерениях // *Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия*. 2000. Вып. 3 (№ 20). С. 92–102.

Стефанова О. К., Писаревский А. М., Бelyustin A. A., Бобров В. С., Лепнев Г. П., Шульц М. М. Об устойчивости потенциалов стеклянных электродов // *Там же*. С. 48–57.

Карпутина Н. Г., Киприанов А. А. Электродные свойства некоторых фторсодержащих щелочно-силикатных стекол // *Физика и химия стекла*. 2001. Т. 27, № 1. С. 101–107.

Лаборатория ионного обмена оформилась как самостоятельное подразделение отдела в 1956 г. Возглавила ее проф. Е. А. Матерова, которую в 1974 г. сменила проф. Ф. А. Белинская (обе они – непосредственные ученики Б. П. Никольского). В 2001 г. Ф. А. Белинская передала руководство лаборатории доц. Н. С. Григоровой.

Ф. А. Белинская сформировала новое направление работ лаборатории – синтез и физико-химическое исследование неорганических ионообменных материалов. Получили признание предложенная ею модель ступенчатого обмена, исследования полимерной сурьмяной кислоты.

Лаборатория ведет широкие исследования в области теории и практики ионного обмена, в частности включающие: разработку моделей для описания ионообменных равновесий на полифункциональных ионитах; изучение механизма обмена ионов на органических ионитах – смолах; создание новых синтетических неорганических сорбентов с высокой селективностью.

В лаборатории были созданы лекарственные препараты противорадиационного действия «ферроцин» и «полисурьмин», рекомендованные Минздравом РФ как средства защиты организма человека и животных при отравлениях радионуклидами цезия, рубидия, таллия, а также стронция, бария, свинца, кадмия и ртути. Ферроцин нашел применение для оказания неотложной помощи пострадавшим в Чернобыльской катастрофе и ликвидаторам. Среди последних работ прикладного значения – изучение поглощения подвижных форм ртути золой тепловых электростанций с целью их иммобилизации в илах и почвах (грант INTAS).

Работы лаборатории были отмечены премией Ленинградского университета в 1988 г.

Избранные публикации (см. также [5]):

Кисельгоф Г. В., Григорова Н. С., Белинская Ф. А. Изучение возможности использования сорбентов для очистки сточных вод теплоэлектростанций // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 70, № 11. С. 1827–1832.

Белинская Ф. А. Иониты и ионообменные процессы в природе, науке, технике // Ионный обмен и ионометрия / Под ред. Ф. А. Белинской. СПб., 2000. Вып. 10. С. 7–49.

Григорова Н. С. Особенности неорганических ионообменных материалов, полученных твердофазным синтезом, на примере производных кристаллической сурьмяной кислоты // Там же. С. 84–95.

Григорова Н. С. Особенности поведения неорганических ионитов на основе кислородных соединений сурьмы в окислительно-восстановительных средах // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2000. Вып. 3 (№ 20). С. 83–91.

Shiryaeva I.M., Victorov A.I. Equilibrium of ion-exchange polymeric membrane with aqueous salt solution and its thermodynamic modeling // Fluid Phase Equilibria. 2001. Vol. 180. P. 115–138.

Лаборатория ионометрии выделилась из состава лаборатории ионного обмена в 1979 г. Первым ее руководителем была проф. Е. А. Матерова. С 1984 по 1990 г. ее возглавляла лауреат Государственной премии, проф. О. К. Стефанова. В настоящее время ею заведует доктор химических наук К. Н. Михельсон.

Основное направление исследований – разработка и изучение мембранных ионоселективных электродов (ИСЭ) – потенциометрических сенсоров ионов в различных средах. Речь идет об ИСЭ на основе мембран, содержащих нейтральные и заряженные ионофоры, которые растворены в органическом растворителе и инкорпорированы в полимерную матрицу. Ионофоры избирательно связывают ионы анализируемого образца, чем и обусловлена селективность электродов. Созданы мембранные электроды для определения концентрации ионов калия, кальция, магния, нитратов, карбонатов, оксалатов, некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и др. Они позволяют проводить быстрый и неразрушающий контроль концентрации ионов в самых разнообразных средах – технологические растворы, водопроводная вода, сточные воды, овощи и другие продукты сельского хозяйства, кровь и другие жидкости, важные для клинического анализа, и т.п. Создание стеклянных и мембранных ИСЭ – это по сути единый комплекс исследований. Работы в этой области были дважды отмечены Государственными премиями, несколько раз премиями Санкт-Петербургского университета.

Был разработан новый уникальный метод прямого измерения констант химических равновесий в мембранах реальных ИСЭ – метод составных мембран, который ныне успешно и активно применяется в мировой практике ионометрии; развит метод компьютерного моделирования электродного потенциала и селективности, учитывающий специфику химических взаимодействий в реальных мембранах.

Другое направление исследований – создание нового вида оптических сенсоров, основанных на эффекте усиленного поверхностью комбинационного рассеяния света (УПКР). Идея состоит в том, чтобы прочно сорбировать на поверхности металла (обычно серебра) бифункциональный лиганд, который содержит УПКР-активный фрагмент и фрагмент, образующий комплекс с анализируемыми частицами, причем оба фрагмента связаны системой сопряженных связей. В результате можно с высокой чувствительностью измерять концентрацию частиц, не имеющих собственный комбинационный спектр. Для оценки перспективности лигандов проводятся расчеты *ab initio*.

Работы лаборатории отмечены присуждением 1-й премии СПбГУ в 1999 г.

Избранные публикации (см. также [3; 5]):

Макаров А. А., Денисова А. С., Мюнд Л. А. Адсорбция и переориентация молекул 2,2'-бипиридила на поверхности серебра по данным спектров усиленного поверхностью комбинационного рассеяния // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, № 7. С. 1091–1094.

Маркузина Н. Н., Мительсон К. Н., Молодкина Е. В., Левенстам А. Калийселективные твердоконтактные электроды на основе электропроводящих полимеров // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 3. С. 409–412.

Shvarev A. E., Rantsan D. A., Mikhelson K. N. Potassium-selective conductometric sensor // *Sensors & Actuators B*. 2001. Vol. 76. P. 500–505.

Shultz M. M., Stefanova O. K., Mokrov S. B., Mikhelson K. N. Potentiometric estimation of the stability constants of ion-ionophore complexes in ion-selective membranes by sandwich membrane method: theory, advantages, and limitations // *Analytical Chemistry*. 2002. Vol. 74, N 3. P. 510–517.

Денисова А. С., Лысинова М. Б. Комплексообразование в системе 1,10-фенантролин – LiClO_4 (NaClO_4) – ацетон по данным ИК спектроскопии // *Журн. орг. химии*. 2002. Т. 72, № 6. С. 881–891.

Grekovich A. L., Mikhelson K. N. An anomalous behavior of anion-exchange membranes with low concentrations of quaternary ammonium sites: an apparent selectivity to bicarbonate and phosphate, and its true nature // *Electroanalysis*. 2002. Vol. 14, N 19–20. P. 1391–1396.

Mikhelson K. N. Numeric simulation of ion-site association effects in ion-selective electrode response // *Electroanalysis*. 2003. Vol. 15, N 15–16. P. 1236–1243.

Лаборатория растворов электролитов была образована в 1956 г. Ее первым руководителем был доц. М. С. Захарьевский. В 1965–1989 гг. лабораторией заведовал проф. В. В. Пальчевский, в настоящее время ею руководит проф. А. А. Пендин.

Основная тематика исследований – химические равновесия в жидких растворах окислительно-восстановительных систем, органических и неорганических. В число изучаемых объектов входили растворы фенантизиновых красителей, ализарина, метиленового синего и др., системы на основе лабильных комплексов железа, церия, хрома, кадмия с разнообразными органическими и неорганическими лигандами. Были выполнены обширные исследования соединений ферроценового ряда, заметные успехи достигнуты в изучении физико-химических свойств металлопорфиринов. Рассмотрение окислительно-восстановительных и ионообменных равновесий в системах редоксит–раствор послужило толчком к созданию новых электродных систем. Окислительно-восстановительные системы производных хинона и гидрохинона применяются в новом поколении стационарных электродных систем на основе полимер-графитовых композитов.

Главные направления исследований связаны с процессами гидратации и сольватации в растворах электролитов; процессами диффузии и электромиграции электролитов в графите; анализом физико-химических свойств металлопорфиринов и оценкой их применимости в качестве электрохимических и оптических сенсоров.

Избранные публикации (см. также [6]):

Карабаев С. О., Пендин А. А. Эффекты избирательной сольватации ионов и неэлектролитов в бинарных растворителях. Бишкек, 2001.

Лемеш М. В., Пендин А. А., Трофимов М. А. Гальванический элемент для исследования процессов интеркаляции–деинтеркаляции графита в серной кислоте // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4: Физика, химия*. 2003. Вып. 3 (№ 20). С. 22–27.

Абакумова Р. А., Валиотти М. Б., Васильева О. Е., Копылова Е. А., Шумилова Г. И., Михельсон К. Н. рН-чувствительность порфиринсодержащего пленочного электрода // *Журн. орг. химии*. 2003. Т. 73, № 2. С. 322–330.

Лаборатория физической химии флюидных систем, до 2005 г. называвшаяся лабораторией растворов неэлектролитов, была организована в 1965 г. Ее руководителем в течение 30 лет был проф. А. Г. Морачевский. С 2005 г. ею заведует проф. А. И. Викторов.

В 1977 г. в лабораторию растворов неэлектролитов вошла лаборатория ректификации – одно из первых сформировавшихся на кафедре научных подразделений. Его создатель проф. И. Н. Бушмакин внес заметный вклад в теорию ректификации и совершенствования методов исследования фазовых равновесий (прибором Бушмакина для изучения равновесия жидкость–пар широко пользуются до настоящих дней). Среди учеников И. Н. Бушмакина, продолживших его работы, проф. Н. В. Лутугина, доц. П. Я. Молоденко, доц. О. Ф. Коваличев, которые долгие годы трудились на кафедре. После кончины И. Н. Бушмакина в 1962 г. лабораторией ректификации руководила проф. Н. В. Лутугина.

Лаборатория растворов неэлектролитов осуществляла широкие исследования в области физической химии растворов. При этом круг объектов в настоящее время уже не ограничивается неэлектролитами, а включает сложные флюидные системы разного типа. На базе лаборатории действует ведущая научная школа РФ «Термодинамика и молекулярно-статистическая теория сложных флюидных систем», руководит которой член-корреспондент РАН, проф. Н. А. Смирнова.

Для работ лаборатории характерны активное использование методов статистической термодинамики и сочетание фундаментальных исследований с их нацеленностью на решение крупных прикладных задач. В ранних работах прикладная цель состояла в получении данных, необходимых для оптимизации процессов разделения веществ, – ректификации, жидкостной и надкритической экстракции, абсорбции. Позднее круг задач расширился, включив, в частности, моделирование условий осаждения асфальтенов из нефтей, расчеты свойств метана, адсорбированного в порах каменного угля, и др. О связи исследований с решением прикладных задач свидетельствует многолетнее, продолжавшееся до начала 1990-х годов, сотрудничество коллектива с такими крупными проектными институтами, как ГИАП, Гипрокаучук, Нефтехим, Пластполимер, Институт нефти и газа имени И. М. Губкина и др. В последнее десятилетие проекты прикладного значения, выполняемые коллективом, поддерживались известными иностранными фирмами (Procter & Gamble, Schlumberger, Air Products & Chemicals и др.).

Основные направления работ лаборатории следующие.

Модели молекулярных флюидов и расчеты фазовых равновесий. Были развиты квазирешеточные модели однородных растворов и поверхностных слоев, учитывающие геометрические характеристики молекул и наличие в них различных групп, возможность специфических взаимодействий. В 1980-е годы А. И. Викторовым и Н. А. Смирновой была предложена дырочная квазихимическая модель (ДМ), которая обобщала известные к тому времени квазирешеточные подходы; полученное уравнение состояния давало возможность описать как жидкие, так и газообразные системы с ассоциирующими компонентами, охватывая широкий диапазон температур и давлений. На основе ДМ, с добавлением электростатического вклада, разработаны методы моделирования водно-органических растворов слабых электролитов, включая системы с химическими превращениями.

Структура и фазовое поведение систем с надмолекулярной организацией (мицеллярные растворы, растворы асфальтенов, полимерные гели). Исследован широкий набор свойств мицеллярных растворов смесей ПАВ: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), концентрация перехода от сферических мицелл к цилиндрическим (вторая ККМ), граница мицеллярной и жидкокристаллической фаз, диаграммы растворимости, реологические свойства, структурные характеристики мицелл. Развита модельные подходы для предсказания фазового поведения растворов смесей ПАВ, изучения влияния молекулярных характеристик компонентов на процессы агрегации, синергетические эффекты в смешанных системах. Детальная информация о локальной структуре плоских бислоев, сферических и цилиндрических агрегатов для ряда ПАВ в водной и водно-солевой средах получена в масштабных молекулярно-динамических расчетах при описании структуры молекул и взаимодействий на атомном уровне. При моделировании асфальтеновых систем впервые были объединены термодинамика агрегации и уравнение состояния нефтяного флюида, что помогло оценке влияния разных факторов (давление, концентрация легких компонентов нефти) на выпадение асфальтенов в твердую фазу. В последние годы ведутся исследования полимерных наноструктурных гелей и ионообменных полимерных мембран.

Термодинамика жидкокристаллических систем. Работы лаборатории по изучению жидкокристаллических (ЖК) систем начались в 1970-е годы. Заняться этими новыми, тогда мало еще знакомыми объектами, А. Г. Морачевский предложил своей ученице Е. П. Соколовой. С тех пор это четвертое (мезоморфное) состояние вещества стало предметом исследования проф. Е. П. Соколовой и ее учеников. Основное внимание уделяется смешанным мезоморфным фазам с нематической упорядоченностью (ЖК наиболее высокой симметрии). Актуальность

объектов определяется тем, что использование смесей дает большие возможности получать ЖК-материалы с требуемыми оптическими, диэлектрическими, вязкоупругими свойствами, с нужным температурным интервалом мезофаз. Е. П. Соколовой и ее сотрудниками были сформулированы новые варианты молекулярно-статистических моделей для термотропных ЖК с нематической упорядоченностью, которые позволяют проводить расчеты температур фазовых переходов и параметров порядка смесей двух жидких кристаллов, а также смесей жидкого кристалла с изотропной жидкостью, используя лишь ограниченную информацию о чистых компонентах и бесконечно разбавленных растворах. Ряд работ был посвящен термодинамическому анализу фазовых диаграмм лиотропных ЖК.

Компьютерное моделирование. К «машинному эксперименту» лаборатория обратилась в конце 1960-х годов, когда работы в этой области в нашей стране только начинались. Исследования, инициированные Н. А. Смирновой, постоянно развивались, и в настоящее время ее ученица проф. Е. М. Пиотровская – руководитель активно работающей группы, развивающей методы Монте-Карло и молекулярной динамики в применении к адсорбционным и другим системам. Методами компьютерного моделирования для индивидуальных и смешанных флюидов изучены адсорбция, локальная структура, диффузия и расклинивающее давление в порах разных геометрии и природы. Результаты получены для леннард-джонсовских флюидов, метана, этана и их смесей, а также для воды в щелевидных порах графита и его модификаций. Проанализированы структура и фазовое поведение воды в несмачиваемых узких капиллярах, явление капиллярной конденсации метана в порах графита и др. Расчеты позволяют судить, в частности, о влиянии плотности флюида, примесей и неоднородностей структуры каменного угля на адсорбцию и диффузию метана в порах, что немаловажно для понимания условий, способствующих высвобождению метана.

В лаборатории проводятся работы по многим грантам (указанной выше ведущей научной школы, РФФИ, INTAS, по программе «Университеты России» и др.), по контрактам с иностранными компаниями. Имеются широкие зарубежные научные контакты. В 1987 г. профессора А. Г. Морачевский и Н. А. Смирнова за работы по физической химии неводных растворов получили Государственную премию. В 2003 г. группе сотрудников лаборатории за цикл работ «Молекулярно-статистическое моделирование флюидных систем» была присуждена 1-я премия Санкт-Петербургского университета.

Избранные публикации (см. также [7–12]):

Смирнова Н. А., Викторов А. И. Расчеты термодинамических свойств жидкостей и растворов на основании дырочной квазихимической модели. I–III // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 5. С. 1091–1102.

Smirnova N. A. Lattice model for the surface region of solutions consisting of different size molecules with orientation effects // Fluid Phase Equilibria. 1978. Vol. 2. P. 1–25.

Kuranov G. L., Smirnova N. A. Simulation of phase equilibria in aqueous-organic solutions of salts // Russian Journal of Phys. Chem. 2001. Vol. 75, suppl. 1. P. 5170–5180.

Викторов А. И., Смирнова Н. А. Термодинамическая модель агрегирования асфальтенов и их осаждения из нефти // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, № 4. С. 685–691.

Smirnova N. A. Thermodynamic modeling of precipitation behavior in mixed micellar systems. // Coll. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 183–185. P. 635–649.

Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 2. С. 138–154.

Smirnova N. A., Murch B., Pukinsky I. B., Churjusova T. G., Alexeeva M. V., Vlasov A. Yu., Mokrushina L. V. Phase boundaries for mixed aqueous micellar solutions of dimethyldodecylamine oxide and sodium or magnesium dodecylsulfate with regard to chemical processes in the systems // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 3446–3453.

Victorov A. I., Radke C. J., Prausnitz J. M. Molecular thermodynamics for swelling of a bicontinuous gel // Mol. Phys. 2002. Vol. 100, N 14. P. 2277–2297.

Vlasov A. Yu., You X.-M., Masters A. J. Monte-Carlo integration for virial coefficients revisited: hard convex bodies, spheres with a square-well potential and mixtures of hard spheres // Mol. Phys. 2002. Vol. 100, N 20. P. 3313–3324.

Морачевский А. Г., Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Черник Г. Г. Фазовые диаграммы лиотропных жидкокристаллических систем // Химия и термодинамика растворов / Под ред. А. Г. Морачевского, Л. С. Лилича. Л., 1986. Вып. 6. С. 121-166.

Sokolova E. P., Tumanyan N. P. Thermodynamic and orientational properties of two-dimensional multicomponent hard rectangle fluids // Liquid Crystals. 2000. Vol. 27, N 6. P. 813-824.

Соколова Е. П., Тотадзе И. К., Смирнова Н. А. Диаграммы состояния смесей молекул стержнеобразной и пластинчатой формы // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 110-115.

Бродская Е. Н., Пиотровская Е. М. Изучение методом Монте-Карло условий двухфазного равновесия полярного вещества в узких несмачиваемых цилиндрах // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 1. С. 142-147.

Сизов В. В., Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н. Влияние неоднородности поверхности адсорбента на диффузию метана в микропорах // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77, № 4. С. 742-747.

Vishnyakov A. M., Piotrovskaya E. M., Brodskaya E. N. Monte Carlo computer simulation of small clusters of methane, ethane and their mixture // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, N 4. P. 1593-1599.

Из изложенного видно, что проводимые на кафедре научные работы разнообразны, охватывают широкий круг проблем, однако все они в той или иной степени связаны с изучением физико-химических свойств растворов или процессов, протекающих на границе раздела твердая фаза-раствор. Теоретические и экспериментальные исследования кафедры, преследующие различные научные цели, одновременно направлены на решение крупных практических проблем в промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Они высоко оценены – за последние три десятилетия сотрудники кафедры (отдела) были трижды награждены Государственными премиями, восемь раз были отмечены премиями университета (таблица).

Премии, полученные сотрудниками кафедры и отдела физической химии после 1950 г.

Авторы	Год	Название работы
<i>Ленинская премия</i>		
Б. П. Никольский	1961	За разработку технологии радиохимических производств
<i>Государственные премии</i>		
Б. П. Никольский, М. М. Шульц, А. А. Белюстин, А. И. Парфенов	1973	Теория стеклянного электрода и электродные свойства стекол
М. М. Шульц, О. К. Стефанова	1986	Принципы функционирования транспортных систем биологических и модельных мембран, создание селективных ионометрических устройств
А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова	1987	Разработка теоретических основ химии неводных растворов и их практическое использование
<i>Премии правительств СССР и России</i>		
Б. П. Никольский	1955	Применение физико-химических методов в радиохимических производствах
А. Б. Валиотти	2002	Исследования свойств ферроцена и его применений
М. М. Шульц	2003	Премия имени Д. И. Менделеева Правительства Санкт-Петербурга за исследования в области химических наук

Авторы	Год	Название работы
<i>Премии Академии наук</i>		
Б. П. Никольский	1980	Премия имени В. Г. Хлопина за цикл работ по радиохимии
М. М. Шульц	1999	Премия имени И. В. Гребенщикова за серию работ «Термодинамика и химическое строение оксидных расплавов и стекол»
<i>Премии ЛГУ и СПбГУ за лучшие научные работы года</i>		
Б. П. Никольский, Е. А. Матерова, Г. П. Авсеевич, Н. В. Пешехонова, Н. П. Исакова	1957	Теория стекланного электрода
Е. А. Матерова, А. Л. Грекович, З. С. Алагова	1974	Электрохимические свойства ионоселективных мембран
Н. А. Смирнова	1976	Монография «Методы статистической термодинамики в физической химии»
А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова	1984	Термодинамика растворов неэлектролитов
Ф. А. Белинская, Э. А. Милицына, Н. С. Григорова	1988	Закономерности обмена ионов на неорганических материалах и синтез новых ионитов
А. М. Писаревский, И. П. Полозова, Ю. И. Николаев	1989	Теоретические и прикладные вопросы редоксметрии
Е. П. Соколова	1996	Молекулярная электрооптика и термодинамика жидких кристаллов
К. Н. Михельсон, А. Л. Грекович, А. Л. Смирнова	1999	Химические сенсоры (ионселективные электроды) нового поколения
Н. А. Смирнова, А. И. Викторов, А. Ю. Власов, Е. М. Пиотровская	2003	Молекулярно-статистическое моделирование флюидных систем

Примечание. В таблице указаны фамилии только сотрудников кафедры физической химии, не названы соавторы работ из других подразделений СПбГУ или иных организаций.

Сотрудники кафедры неоднократно получали высокие государственные награды. Так, профессорам кафедры академикам Б. П. Никольскому (1970 г.) и М. М. Шульцу (1991 г.) было присвоено звание Героя Социалистического труда; в разное время за успехи в научной и педагогической деятельности звание «Заслуженный деятель науки» было присуждено Б. П. Никольскому, А. Г. Морачевскому и М. М. Шульцу, звание «Заслуженный работник высшей школы РФ» – А. А. Белюстину и Н. А. Смирновой. В последние годы орденом Почета награжден А. Г. Морачевский, орденом «Дружбы» – Н. А. Смирнова.

Кафедра и отдел имеют широкие международные связи. Ведутся совместные работы со многими университетами Германии (Лейпцига, Кайзерслаутерна, Галле, Штутгарта, Байройта, Берлина), с Калифорнийским университетом (Беркли) и университетами штатов Вирджиния и Алабама, университетами Манчестера, Эдинбурга, Стокгольма, Техническим университетом Дельфта, Датским техническим университетом, университетом Турку, Швейцарским федеральным техническим университетом.

Summary

Smirnova N. A. Ninety years of the Physical chemistry chair.

The survey gives a concise history of the Physical chemistry chair of the St. Petersburg State university. Main directions of the research and principal results of the studies are summarized.

Литература

1. Академик Б. П. Никольский. Жизнь. Труды. Школа / Под ред. А. А. Белюстина и Ф. А. Белинской. СПб., 2000.
2. Физическая химия: Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б. П. Никольского. Л., 1987.
3. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л., 1980.
4. Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал, теория и практика. Л., 1984.
5. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. Л., 1982.
6. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Пендин А. А., Якубов Х. М. Оксредметрия. Л., 1975.
7. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970.
8. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пужинский И. В. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л., 1982.
9. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1982.
10. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л., 1987.
11. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л., 1989.
12. *Smirnova N. A., Victorov A. I.* Quasilattice equations of state for molecular fluids // Equations of state for fluids and fluid mixtures / Eds. J. V. Sengers, R. F. Kaiser, C. J. Peters, H. White. Amsterdam; Lausanne; New York et al., 2000. Pt I. P. 255-289.

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2004 г.