

Процессы на поверхности раздела фаз

КОЛИЧЕСТВО КРЕДИТОВ

6

ПРЕРЕКВИЗИТЫ

Химия; Физика;
Информатика

ВИДЫ УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ:

Лекции - 44 час.

Практич. занятия - 44 час.

Лабор. работы – 0 час.

Самостоятельная работа – 128 час.

ИТОГО 216 час.

Процессы на поверхности раздела фаз

Воронова Гульнара Альфридовна
voronova@tpu.ru

Сайт: <http://portal.tpu.ru:7777/SHARED/v/VORONOVA>


Skype: gulnara.voronova

ICQ: 615-036-587

Консультации?

Литература

Учебники основные:

 Стромберг А. Г., Семченко Д. П. - Физическая Химия.
(<http://bookfi.org/book/579775>)


Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2004. – 442 с.


Дополнительные:

Герасимов И.Я. (ред.) Курс физической химии. Т. 1-2.

Эткинс П. - Физическая химия (в 2 томах).

Задачники (с теорией и примерами решения):

 Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: учебное пособие для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЭФ, ИГНД и ИДО. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 116 с.

 Александрова С.Я., Цыро Л.В. Физическая и коллоидная химия для студентов биологических специальностей вузов в примерах и задачах: Учебно-методическое пособие. - Томск: Томский государственный ун-т, 2010. - 136 с.

Справочник:

 Стась Н.Ф. Справочник по ОНХ

 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.

Тема1. Общие представления о дисперсных системах

1. Введение. Основные понятия.
2. Дисперсные системы.
3. Классификация дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы:
 - ✓ ультрадисперсные (наноразмерные),
 - ✓ высокодисперсные,
 - ✓ грубодисперсные системы.
4. Роль поверхности в таких системах.

Основные понятия и определения

- **Термодинамическая система** (ТД система) – это тело или группа тел, отделённых от окружающей среды границей раздела.

Открытая ТД система – обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Закрытая ТД система – обменивается с окружающей средой только энергией.

Изолированная ТД система – обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

- **Фаза** – это часть ТД системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами
 - Газ всегда состоит из одной фазы
 - Жидкость может состоять из нескольких жидких фаз разного состава (жидкостная несмешиваемость), но двух разных жидкостей одного состава в равновесии сосуществовать не может.
 - Вещество в твердом состоянии может состоять из нескольких фаз, причем некоторые из них могут иметь одинаковый состав, но различную структуру (полиморфные модификации, аллотропия).

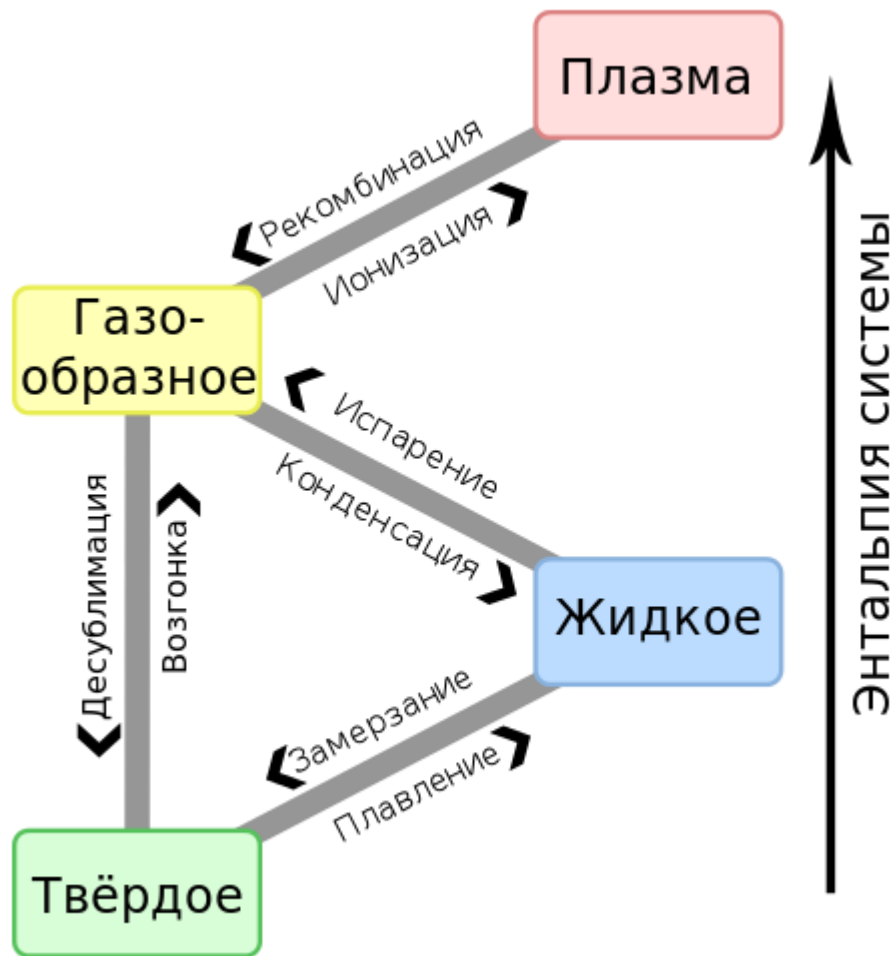
*Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

- **Агрегатное состояние вещества** (лат. aggrego 'присоединяю') — состояние одного и того же вещества в определённом интервале температур и давлений, характеризующееся определёнными, неизменными в пределах указанных интервалов, качественными свойствами:
 - способностью (твёрдое тело) или неспособностью (жидкость, газ, плазма) сохранять объём и форму,
 - наличием или отсутствием дальнего (твёрдое тело) и ближнего порядка (жидкость), и другими свойствами.

**твёрдое тело, жидкость и газ
плазма, в которую переходят газы при
повышении температуры и фиксированном
давлении**



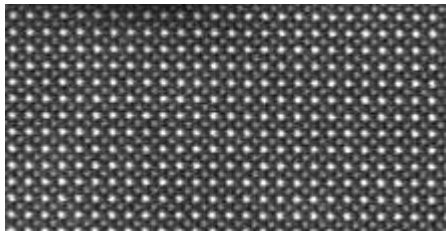
- **Агрегатное состояние вещества**



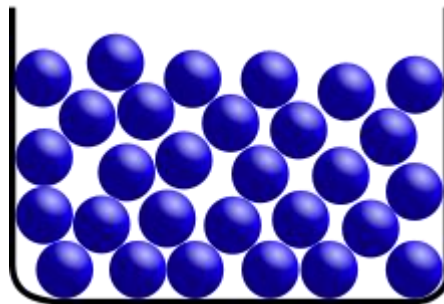
*картинка из <https://ru.wikipedia.org>

Разные фазы обладают различными вариантами упаковки молекул (для кристаллических фаз, различными кристаллическими решетками), и, следовательно, своими характерными значениями **коэффициента сжимаемости, коэффициента теплового расширения и прочими характеристиками.**

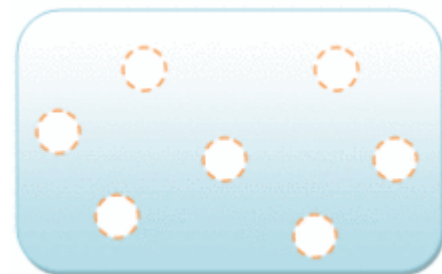
Различные фазы могут обладать разными **электрическими (сегнетоэлектрики), магнитными (ферромагнетики), и оптическими свойствами** (например, твёрдый кислород).



Кристаллические вещества: атомное разрешение изображения [титаната стронция](#). Яркие атомы — [Sr](#), темнее них [Ti](#).



Структура классической одноатомной жидкости.



Промежутки между молекулами газа очень большие. Молекулы газа обладают очень слабыми связями. Молекулы в газе могут перемещаться свободно и быстро.

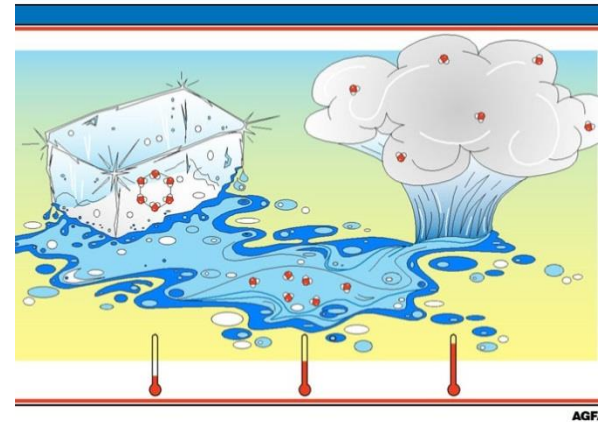
- **Химический компонент** – это химически индивидуальная часть ТД системы (например: Fe, O₂, C ...).

Различают: **одно-, двух-, многокомпонентные системы.**

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений.

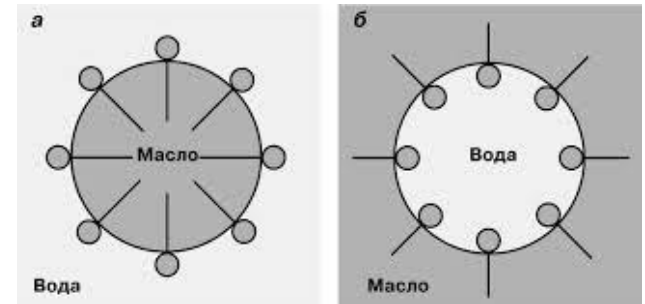
Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

- **Гомогенная система** – система, состоящая из одной фазы (например: сахар растворённый в воде)



- **Гетерогенная система** – система, состоящая из нескольких фаз (песок + вода). Возникает **граница раздела фаз**.
- **Граница раздела** (англ. *interface*) — переходный слой между двумя фазами или поверхность касания двух зерен в поликристаллических материалах

Атомы и молекулы на границах раздела **проявляют иные свойства**, нежели атомы и молекулы в объеме фазы или материала, поскольку находятся в другом окружении.



В связи с этим **изучение свойств вещества на границах раздела** и возникающих там явлений составляет особую область физики и химии.

Важность поверхностные эффекты приобретают в **наноразмерных материалах**, где доля поверхности очень велика и может начать определять свойства материала в целом (**соотношение Холла — Петча**).

- **Дисперсные системы** – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой **поверхностью раздела** между ними. Одна из фаз образует непрерывную **дисперсионную среду**, в которой распределена **дисперсная фаза** в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

Классификация дисперсных систем (по академику Ребиндеру П.А.)

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в [агрегатном состоянии](#) дисперсионной среды и дисперсной фазы – **разные типы межфазных границ!**

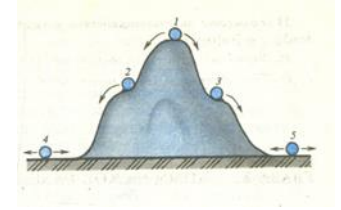
Обозн.	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название и пример
Г/Г	Газообразная	Газообразная	Дисперсная система не образуется
Ж/Г	Жидкая	Газообразная	Аэрозоли: туманы , облака
Т/Г	Твёрдая	Газообразная	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки
Г/Ж	Газообразная	Жидкая	Газовые эмульсии и пены
Ж/Ж	Жидкая	Жидкая	Эмульсии: нефть , крем , молоко
Т/Ж	Твёрдая	Жидкая	Суспензии и золи: пульпа, ил , взвесь , паста
Г/Т	Газообразная	Твёрдая	Пористые тела: поролон , пемза
Ж/Т	Жидкая	Твёрдая	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, грунт , почва
Т/Т	Твёрдая	Твёрдая	Твёрдые гетерогенные системы: сплавы , бетон , ситаллы , композиционные материалы

Классификация дисперсных систем по степени раздробленности (дисперсности)

1. грубодисперсные, размер частиц в которых более 10^{-5} м;
2. тонкодисперсные (микроретерогенные) с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-7} м;
3. коллоидно-дисперсные (ультрамикро-ретерогенные) с частицами размером от 10^{-7} до 10^{-9} м.

Лекция 2
Поверхностные свойства
однокомпонентных двухфазных систем

Термодинамика равновесия



Термодинамическое равновесие — состояние системы, при котором остаются неизменными по времени макроскопические величины этой системы (T , P , V , S) в условиях изолированности от окружающей среды.

В неравновесных системах происходят изменения потоков материи или энергии, или, например, фаз.

В случае гетерогенной системы сосуществование термодинамически равновесных фаз называется **фазовым равновесием**.



$$\Delta G_{\text{Ф.Р.}} = 0$$



Химический потенциал

Химический потенциал – это величина приращения термодинамической функции Гиббса на единицу количества вещества (1 моль)

$$dG = f(P, T)$$

$$dG = VdP - SdT$$

Для химической реакции:

$$dG = f(P, T, n_1, n_2, n_3 \dots)$$

При $P=\text{const}$ и $T=\text{const}$:

$$dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \quad \text{- химический потенциал}$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$0 = \sum \mu_i dn_i \quad \text{- фазовое равновесие}$$

Правило фаз Гиббса

Число фаз f , находящихся одновременно в равновесии, связано с числом компонентов k , числом n независимых параметров, определяющих состояние системы, и числом термодинамических степеней свободы v уравнением:

$$v = k - f + n$$

обычно, когда учитывается только влияние температуры и давления, $n = 2$:

$$v = k - f + 2$$

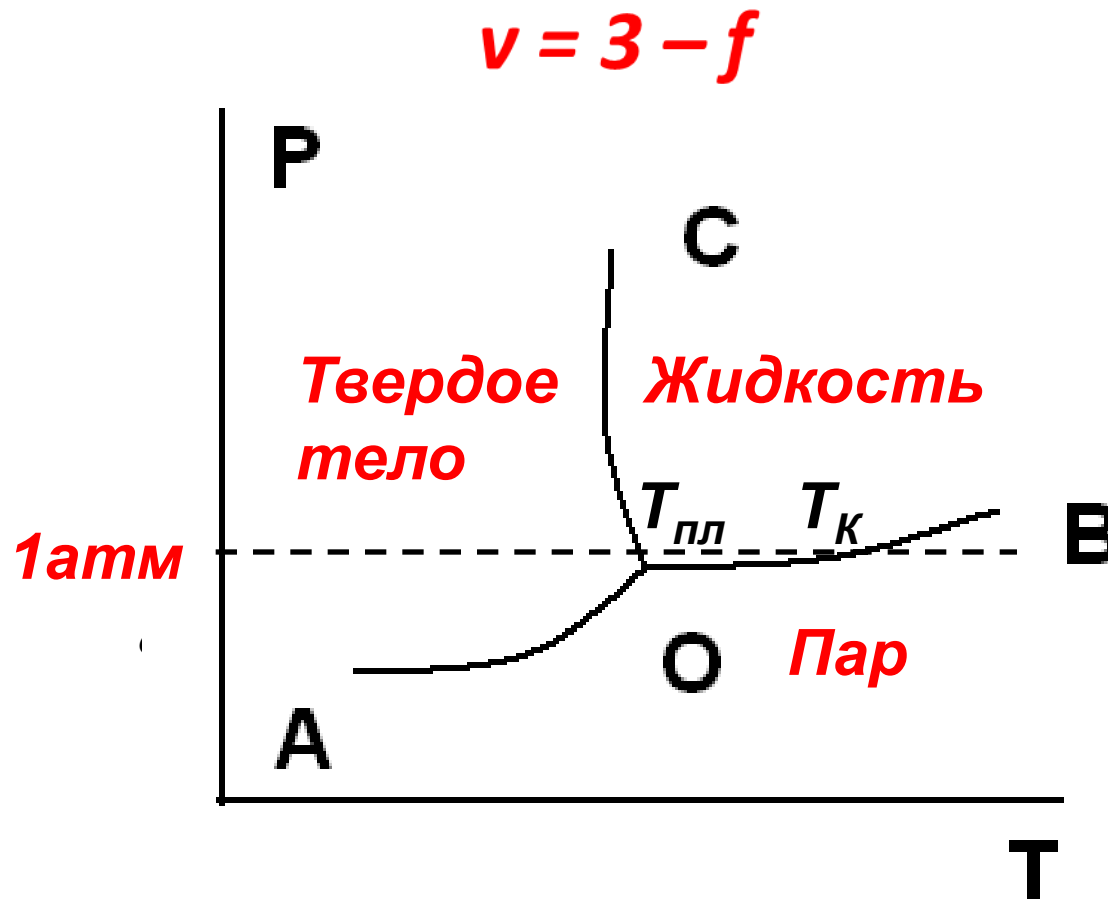
Правило фаз Гиббса

Для однокомпонентной системы

$$v = 3 - f$$

V – число степеней свободы, количество независимых переменных (давление, температура, концентрация), которые могут произвольно изменяться, не оказывая влияния на число равновесных фаз в системе

Диаграммы состояния



АО, СО, ВО – две фазы

О – тройная точка (три фазы одновременно)

В – критическая точка

Правило фаз Гиббса

В общем виде условие фазовое равновесие, согласно принципу равновесия Гиббса, сводится к максимуму энтропии S системы при постоянстве внутренней энергии U , общего объема V и числа молей каждого компонента n_i .

Этот принцип можно выразить также как условие минимума любого из термодинамических потенциалов: внутренней энергии **U**, энтальпии **H**, энергии Гиббса **G**, энергии Гельмгольца **A** при условии постоянства соответствующих параметров состояния, включая число молей каждого компонента.

Две фазы существуют в равновесии при наличии устойчивой (т.д.) границы раздела между ними. С поверхностью связана энергия:

$$G_s = \sigma * S$$

Т.е. при образовании новой поверхности требуется совершить работу (против сил поверхностного натяжения).

По Гиббсу: **межфазная поверхность** (физическая поверхность раздела) – конечный по толщине слой, в котором происходит переход от свойств одной фазы к свойствам другой.

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются: **гетерогенность** (многофазность) – качественная характеристика дисперсных систем и **дисперсность** (раздробленность) – количественная характеристика дисперсных систем.

Мерой раздробленности дисперсной системы может служить:

- **поперечный размер частицы** (a) – диаметр (d) для сферических частиц, длина ребра (l) для кубических частиц, m ;
- **дисперсность** (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы (m^{-1}):

$$D = \frac{1}{a}$$

- **удельная поверхность ($S_{уд}$)** – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы ($\text{м}^2/\text{г}$):

$$S_{уд} = \frac{\sum S_{д.ф.}}{\sum V_{д.ф.}}$$

$V_{д.ф.}$ часто не известен, вместо него используют $m_{д.ф.}$:

$$S_{уд} = \frac{\sum S_{д.ф.}}{m_{д.ф.}}$$

$S_{уд}$ — усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы.

Удельную поверхность дисперсной фазы не трудно вычислить, если известны размер и форма частиц :

Чаще всего частицы сферические, $S_{шара} = 4\pi r^2$, $V_{куба} = 4/3\pi r^3$:

$$S_{уд} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

- **Число сферических частиц (n) в 1 м^3** дисперсной системы равно отношению объема (1 м^3) системы к объему одной сферической частицы:

$$n = \frac{V_{\text{общ.}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{1}{4/3\pi r^3}$$

Площадь удельной поверхности сферических частиц в 1 м^3 дисперсной системы будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n * S_{\text{шара}} = \frac{1}{4/3\pi r^3} * 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

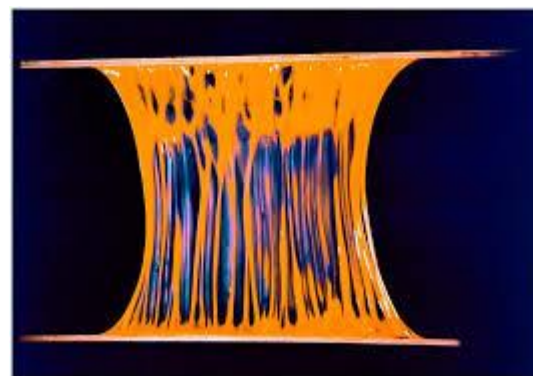
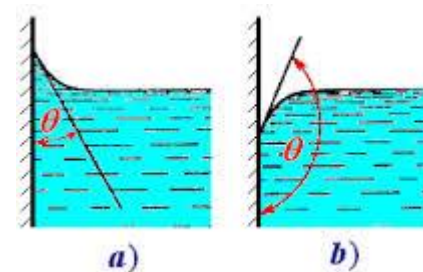
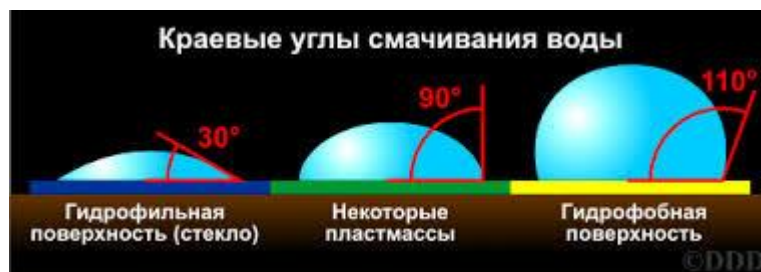
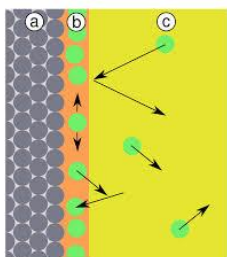
- **Число сферических частиц (n) в 1 кг** дисперсной системы равно отношению массы (1 кг) к массе одной частицы. Масса одного шарика золя равна произведению объема шарика на плотность (ρ , кг/м³)

$$m_{\text{шара}} = V_{\text{шара}} * \rho = \frac{4}{3}\pi r^3 * \rho$$

Тогда площадь удельной поверхности в 1 кг золя будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n * S_{\text{шара}} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} = 4\pi r^2 = \frac{3}{r * \rho} = \frac{6}{d * \rho} = \frac{6D}{\rho}$$

Поверхностные явления — это процессы, происходящие на границах раздела фаз, составляющих физико-химические системы, и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя (адсорбция, смачивание, растекание, адгезия и др.)



Поверхностная энергия

Поверхность раздела фаз характеризуется определенным видом энергии — поверхностной энергией Гиббса G_s (Дж/м²)

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают избыточной поверхностной энергией, которая является мерой гетерогенности дисперсной системы.

Удельная поверхностная энергия называется *поверхностным натяжением* σ :

$$\sigma = G_s/S$$

(энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади поверхностного слоя)

Отсюда:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

! Чем больше площадь поверхности раздела, тем больше в системе свободная поверхностная энергия.



Площадь поверхности раздела **S** при данной массе возрастает с уменьшением размера частей, на которые разделяется система (дисперсности).

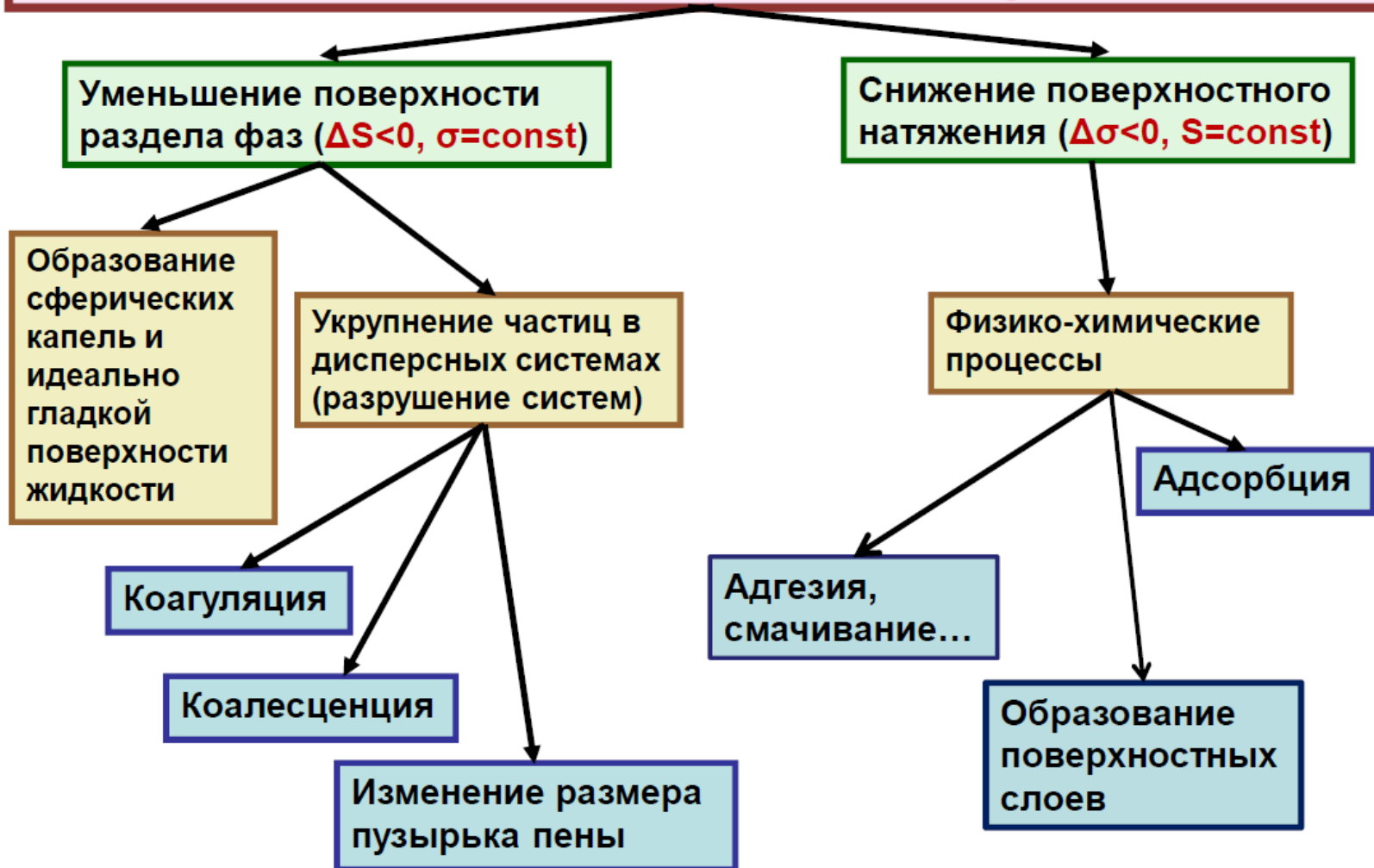
Поверхностные явления сильнее всего проявляются в системах с очень большой поверхностью раздела фаз.

К таким системам относятся поверхностные слои, пленки, нити, капилляры, мелкие частицы, наноструктурированные материалы.

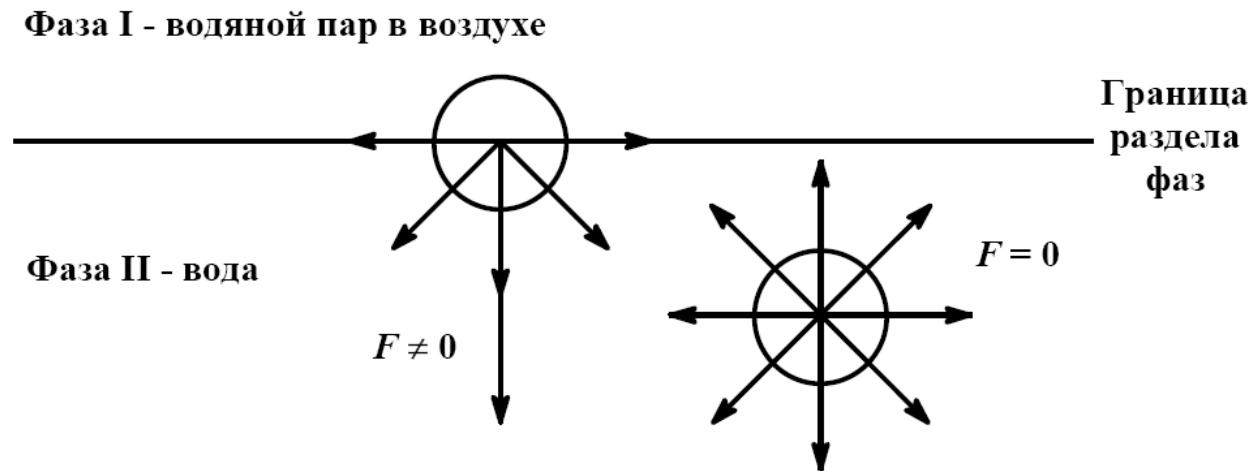
Их совокупность вместе со средой, в которой они находятся, образует **дисперсную коллоидную систему**.

- ✓ **Большой запас энергии определяет характерную особенность дисперсных коллоидных систем — их неустойчивость!**

Самопроизвольные процессы в гетерогенных системах (поверхностные явления) $\Delta G_s < 0$



Поверхностное натяжение σ - состояние молекул или атомов, находящихся в поверхностном слое, иное, чем у молекул или атомов, находящихся в объеме фазы.



Поверхностное натяжение σ

Поверхностное натяжение (σ) — избыток энергии частиц в поверхностном слое на единицу площади поверхности [$\text{Дж}/\text{м}^2 = \text{Н}/\text{м}$].

Поверхностное натяжение (σ) — это работа, которую требуется совершить для образования единицы поверхности.

Силовое определение поверхностного натяжения: σ - это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить поверхность тела [$\text{Н}/\text{м}$].

