



**Московский государственный университет
тонких химических технологий им. М.В
Ломоносова**

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

Поверхностные явления и дисперсные системы (ПЯ и ДС)

Лекция I

М.Ю. Плетнёв, д.х.н.

**МОСКВА
2012**

План лекции

- Предмет и задачи курса.
- Основные определения. Гетерогенность, дисперсность.
- Значение курса ПЯ и ДС. Использование в трактовке природных явлений, технике, высоких технологиях.
- Основы термодинамики поверхностного слоя.
- Вывод фундаментального уравнения Гиббса.

Суть и предмет курса

Физикохимия ПЯ и ДС (коллоидная химия) – наука о высокораздробленном, дисперсном (коллоидном) состоянии вещества.

В курсе коллоидной химии рассматриваются процессы, протекающие на границах раздела фаз, и влияние свойств границ на состояние и свойства дисперсных систем (оптические, электрические, устойчивость, коагуляция...).

Название «коллоиды» (Т. Грэм, 1861) происходит от греческого слова «колла» (κωλλα) – клей.

Коллоидное состояние характеризуют **дисперсностью** (степенью раздробленности) системы. Мерой D служат ср. размер частиц a ($D \sim 1/a$) и уд. поверхность ($S_{уд} = S/V$), m^{-1} .

Дисперсная система – гетерогенная система, в которой одна или несколько фаз находятся в измельченном (диспергированном) состоянии.



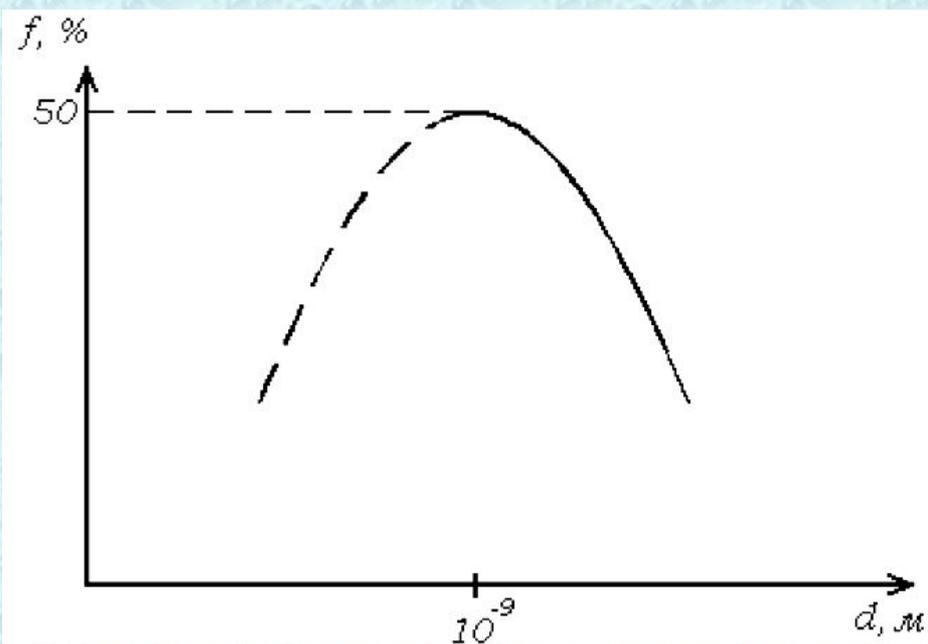
Дисперсная система-это смесь, состоящая как минимум из двух веществ, которые совершенно или практически не смешиваются друг с другом и не реагируют друг с другом химически.

Фаза, состоящая из отдельных частиц, называется **дисперсной фазой**. Она прерывная (дискретная).

Фаза, в которой распределены частицы, называются **дисперсионной средой**. Она непрерывная (сплошная).

Объекты коллоидной химии

В курсе изучаются **ультрадисперсные системы**, в которых частицы дисперсной фазы сильно раздроблены. Объектами коллоидной химии являются **золи, (микро)эмульсии, пены, порошки** и т.д. Поверхностные явления проявляются сильнее всего в высокодисперсных системах: пленках, нитях, капиллярах, мелких частицах.



При повышении раздробленности вещества повышается доля молекул, находящихся на поверхности. У частиц с длиной ребра куба $l = 10^{-9}$ м 50 % их находится на поверхности. В таких системах развиты поверхностные явления. Поэтому **поверхностные явления и дисперсные системы изучают в рамках одной дисциплины (коллоидной химии).**

Признаки объектов изучаемой дисциплины

- **Гетерогенность** (многофазность) – указывает на наличие межфазной поверхности (качественный признак).
- **Дисперсность** (раздробленность) – определяется размерами и геометрией тела (количественный признак).

Применяются следующие количественные параметры раздробленности частиц:

a – размер частиц
 D – дисперсность
 $S_{уд}$ – удельная поверхность

$$D = \frac{1}{a} [M^{-1}]$$

В зависимости от формы частицы берется ее размер: для сферы – диаметр d , для куба – ребро l .



Между D и a существует соотношение

$$D = \frac{1}{a} [M^{-1}]$$

Удельная поверхность – отношение совокупной площади частиц к их объему или массе

$$S_{уд} = \frac{S_{12}}{V} [M^{-1}]$$

$$S_{уд} = \frac{S_{12}}{V_1 \cdot \rho} \left[\frac{M^2}{кг} \right]$$

Свободная поверхностная энергия

$$F^s = \sigma \cdot S_{уд}$$

F^s – поверхностная энергия

σ – поверхностное натяжение

Поверхностные явления

Физические

- капиллярные эффекты в каплях, пузырьках, капиллярах
- изотермическая перегонка
- смачивание, адгезия
- адсорбция
- коагуляция
- заряд поверхности

Химические

- адсорбция, хемосорбция
- коррозия
- гетерогенный катализ

Классификация поверхностных явлений

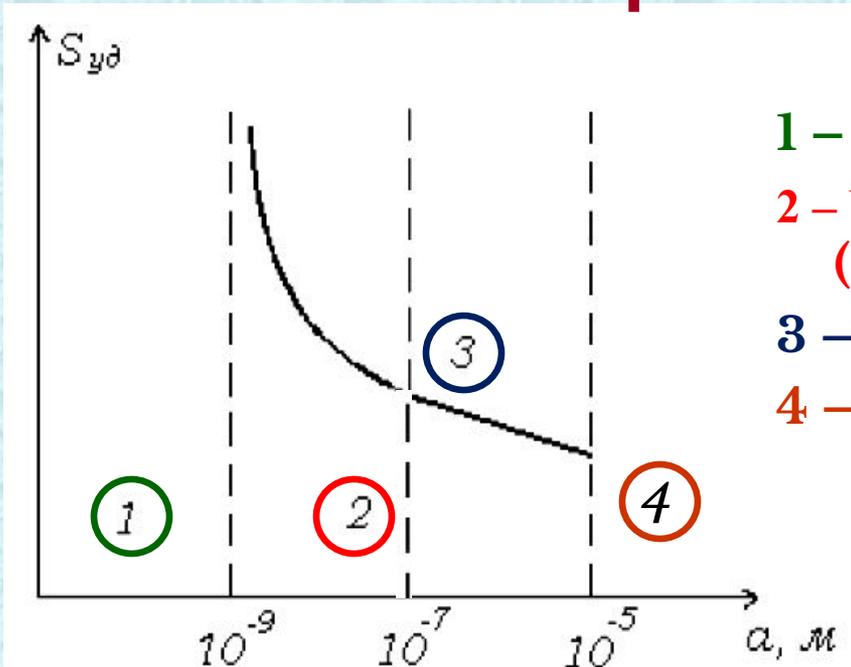
$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i \cdot dn_i + \varphi dq$$



Варианты превращения поверхностной энергии:

- 1 - **в энергию Гиббса** (при адсорбции, при изменении реакционной способности с изменением дисперсности)
- 2 - **в теплоту** (при изотермической перегонке и адсорбции и выражается теплотой адсорбции, конденсации и смачивании)
- 3 - **в механическую энергию** (при адгезии, при адсорбции газа на твердом теле)
- 4 - **в химическую энергию** (при химической адсорбции, коррозии)
- 5 - **в электрическую энергию** (при образовании заряда поверхности и возникновении ДЭС)

Классификация дисперсных систем по размеру частиц



1 – Истинные растворы ($< 10^{-9}$ м)

2 – Ультрадисперсные и наноразмерные системы ($10^{-9} - 10^{-7}$ м)

3 – Микрогетерогенные системы ($10^{-7} - 10^{-5}$ м)

4 – Грубодисперсные системы ($> 10^{-4}$ м)

Система	а, м	$D, \frac{1}{\mu}$
Коллоидная (ультрамикрогетерогенная), частицы видны в электронный микроскоп	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^9 - 10^7$
Микрогетерогенная, частицы видны в обычный микроскоп	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^7 - 10^5$
Грубодисперсная, частицы видны невооруженным глазом	$> 10^{-5}$	$< 10^5$

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

№	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Тип системы	Примеры
1	Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии	Дисперсии (взвеси) в природных водах, золи металлов в воде, бактерии
2	Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть, косметич. кремы
3	Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, пищевые муссы
4	Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы, некоторые сплавы (сталь, чугун, самоцветы)
5	Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты, некоторые минералы (опал, жемчуг)
6	Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активир. уголь, пенопласт
7	Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Табачный дым, угольная, космическая пыль, порошки
8	Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи, бытовые и мед. аэрозоли
9	Газообразная	Газообразная	(Г/Г)	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли

Классификация дисперсных систем по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Системы

Лиофильные

(хорошее взаимодействие)

1. Частицы д.ф. сольватированы
2. Образуются самопроизвольно
3. Агрегативно устойчивы
4. Обратимы
5. Термодинамически равновесны
6. $\sigma_{\text{мф}} < \sigma_{\text{кр}}$

Лиофобные

(плохо взаимодействуют)

1. Частицы д.ф. не взаимодействуют с растворителем
2. Образуются принудительно ($\Delta F > 0$)
3. Устойчивы в присутствии стабилизатора
4. Необратимы
5. Термодинамически не равновесны
6. $\sigma_{\text{мф}} > \sigma_{\text{кр}}$

Классификация относится к системам с жидкой дисперсионной средой

Классификация дисперсных систем по взаимодействию частиц дисперсной фазы

Системы

Свободнодисперсные:

Частицы д.ф. не взаимодействуют друг с другом; система пластичная, текучая, бесструктурная

- Эмульсии
- Разбавленные суспензии
- Золи, аэрозоли

Связнодисперсные:

Частицы взаимодействуют друг с другом, система структурирована, имеет прочность

- Концентрированные эмульсии
- Порошки
- Высококонцентрированные суспензии

ультрадисперсного состояния вещества

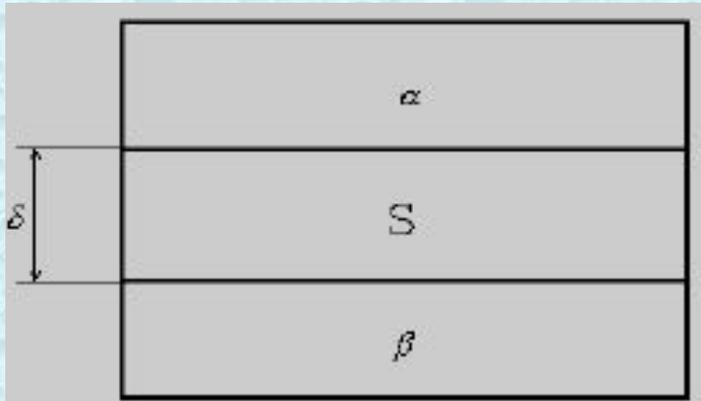
- Число атомов на поверхности ультрадисперсной частицы (УДЧ) сопоставимо с числом атомов в её объёме $n^s \sim n^v$
- Свободная поверхностная энергия приближается к внутренней энергии частицы
- Колебания атомов на поверхности в УДЧ происходят с большей амплитудой и меньшей частотой чем в объёме. Это обуславливает изменение колебательного спектра и увеличение теплоемкости по сравнению с массивными образцами. $T_{пл} Ag T^\infty = 1233 \text{ K}$, $T_d 200 \text{ нм} = 593 \text{ K}$ ($\Delta T = 640 \text{ K}$), $T_d 50 \text{ нм} = 273 \text{ K}$ ($\Delta T = 260 \text{ K}$)
- Для металлических частиц с размером 10-30 нм возникают два типа упаковки атомов: внутренняя, соответствующая типу кристалла, и внешняя - часто икосаэдрическая.
- УДЧ **метастабильны**, имеют высокий запас свободной поверхностной энергии (из-за ненасыщенности связей). Неравновесность систем приводит к двум следствиям: 1 - УДЧ взаимодействуют с любыми веществами, 2 - УДЧ, не имеющие защитного слоя на поверхности, агрегируют.

Основные свойства золей

Лиозоли

- Рассеяние света (опалесценция)
- Малая диффузия по сравнению с истинным раствором
- Низкое и непостоянное по величине осмотическое давление
- Диализ
- Электрофорез
- Седиментационная устойчивость
- Способность к выпадению осадка при механическом воздействии, добавлении электролита, нагревании, охлаждении

Термодинамика поверхностного слоя



Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из трех частей: фазы α , фазы β и поверхностного слоя S , толщина которого δ . Поверхностный слой является переходной областью от одной фазы к другой. Отметим, что фазы α и фазы β однородны на всем протяжении, а поверхностный слой неоднороден.

Термодинамика поверхностного слоя во многом аналогична термодинамике объемных фаз, но есть и отличия.

Основные отличия свойств поверхностного слоя от свойств объёмных фаз

- Удельная внутренняя энергия слоя отличается от внутренней энергии объёмных фаз: $\left(\frac{dU}{dV}\right)^\alpha \neq \left(\frac{dU}{dV}\right)^\beta \neq \left(\frac{dU}{dV}\right)^s$
- Взаимодействие молекул в поверхностном слое происходит в нескомпенсированном силовом поле. Молекулы стремятся уйти с поверхности в объём (см. рис.), так как равнодействующая межмолекулярных сил, действующих на молекулу в поверхностном поле $\neq 0$. При увеличении поверхности происходит вывод молекул из объёма на поверхность, при этом затрачивается работа против сил межмолекулярного взаимодействия.

Эта работа равна приращению поверхностной энергии F^s



$$dA = -\sigma ds$$

$$dF^s = \sigma ds$$

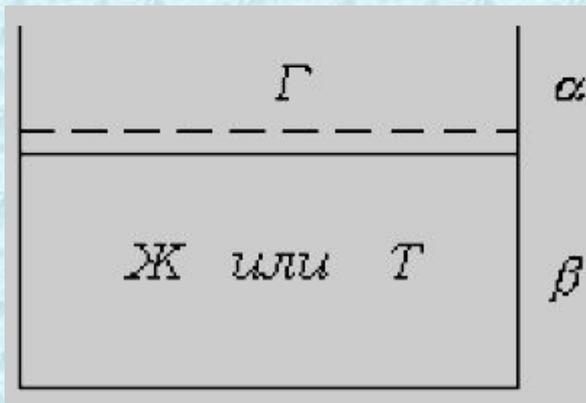
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)^\alpha \neq \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)^\beta \neq \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)^s$$

- Вследствие избытка F^s происходит изменение концентрации компонентов поверхностного слоя. Это изменение может быть как «+» так и «-». Состав поверхностного слоя отличается от состава объёмных фаз.

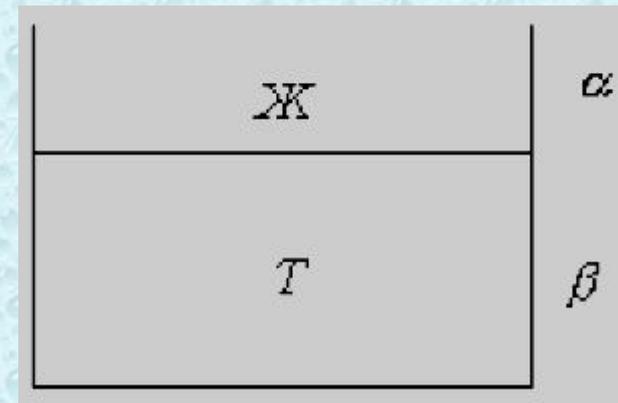
$$\left(\frac{dn_i}{dV}\right)^\alpha \neq \left(\frac{dn_i}{dV}\right)^\beta \neq \left(\frac{dn_i}{\partial V}\right)^s$$

- Отличны энтропии поверхностного слоя и объёмной фазы:

$$\left(\frac{S}{dV}\right)^\alpha \neq \left(\frac{S}{dV}\right)^\beta \neq \left(\frac{S}{\partial V}\right)^s$$



$$S^s > S^{\text{Ж}}$$



$$S^s < S^{\text{Ж}}$$

Поверхностный слой характеризуется избытком термодинамических свойств, который может быть как положительным, так и отрицательным.

Интенсивные и экстенсивные свойства гетерогенных систем

Термодинамические свойства гетерогенной системы, состоящей из трех частей (фазы α , фазы β и поверхностного слоя s) делятся на **интенсивные и экстенсивные**.

- **Интенсивные свойства** – это такие свойства, которые **выравниваются** при составлении сложной системы из более простых. Они **не зависят от количества вещества**. К ним относят: давление P , температуру T , химический потенциал μ , удельную энергию $\frac{\partial F}{\partial V}$
- Поверхностная энергия является экстенсивной величиной и пропорциональна площади границы раздела фаз.

Условия равновесия гетерогенной системы с поверхностным слоем такие же, что и системы, состоящей из объёмных фаз. Эти условия выражаются уравнениями:

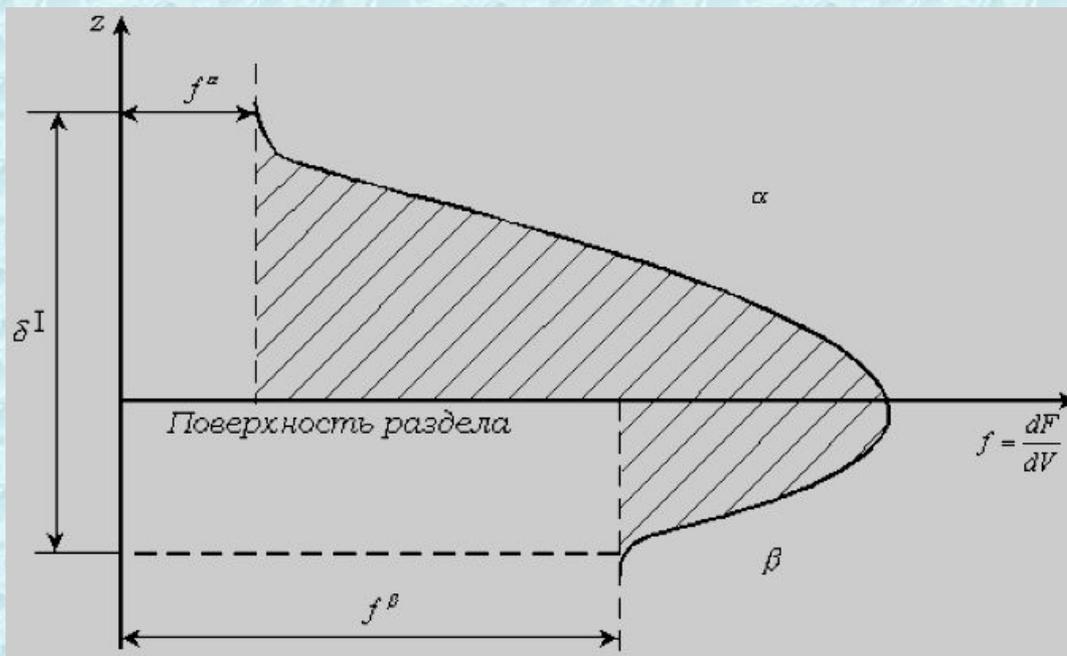
$$T^s = T^\alpha = T^\beta$$

$$\mu^s = \mu^\alpha = \mu^\beta$$

$$p^s = p^\alpha = p^\beta$$

- Рассмотрим изменение плотности свободной поверхностной энергии f **лиофобных** систем перпендикулярно границе раздела фаз α и β : z – расстояние от границы раздела фаз

δ – толщина межфазного слоя

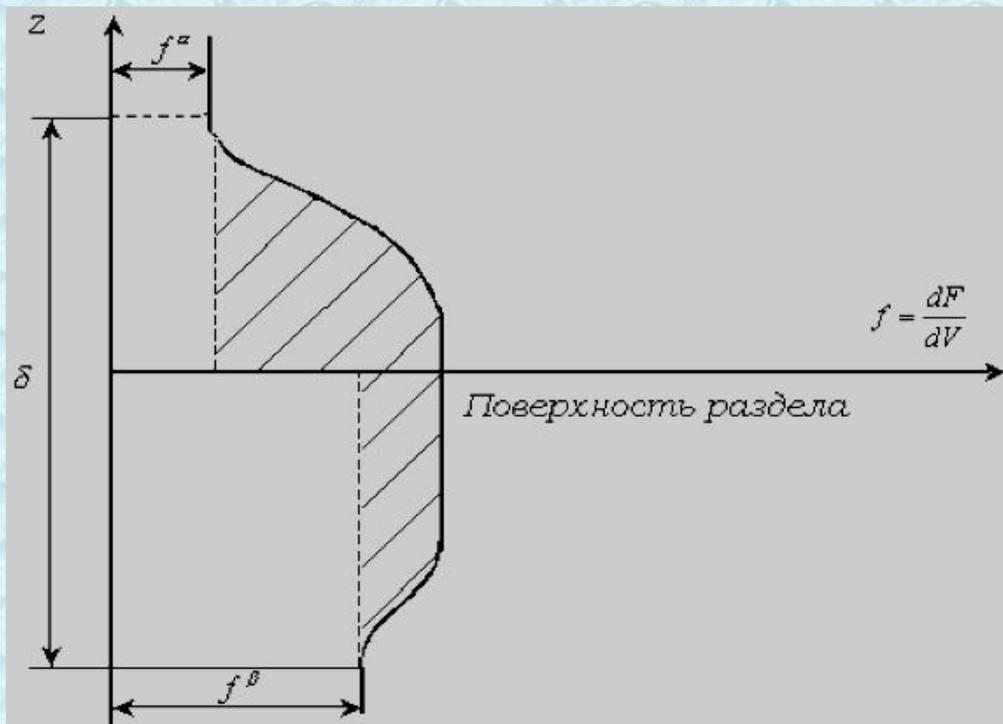


$$f^\beta \gg f^\alpha$$

$$\delta \sim 10^{-10} \text{ м}$$

$$F > 0$$

- Рассмотрим изменение плотности свободной поверхностной энергии f **лиофильных** систем перпендикулярно границе раздела фаз α и β :



$$f^\beta - f^\alpha \rightarrow 0$$

$$\delta \sim 100 - 1000 \text{ \AA}$$

δ велико

F мало

Поверхностный слой более размыт, имеет большую протяженность.
По энергетическим параметрам он приближается к фазам.

- **Экстенсивные свойства** – это такие свойства, которые при составлении сложной системы и более простых систем суммируются и зависят от количества вещества. К ним относятся: масса m , объём V , поверхность S , количество компонента n_i , внутренняя энергия U , свободная энергия F , энтропия S

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^S$$

$$n_i = n_i^\alpha = n_i^\beta = n_i^S$$

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^S$$

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^S$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^S$$

- *Для т/д описания поверхностного слоя и вклада его в термодинамические свойства всей системы применяют два метода:*

1 – метод избыточных величин Гиббса

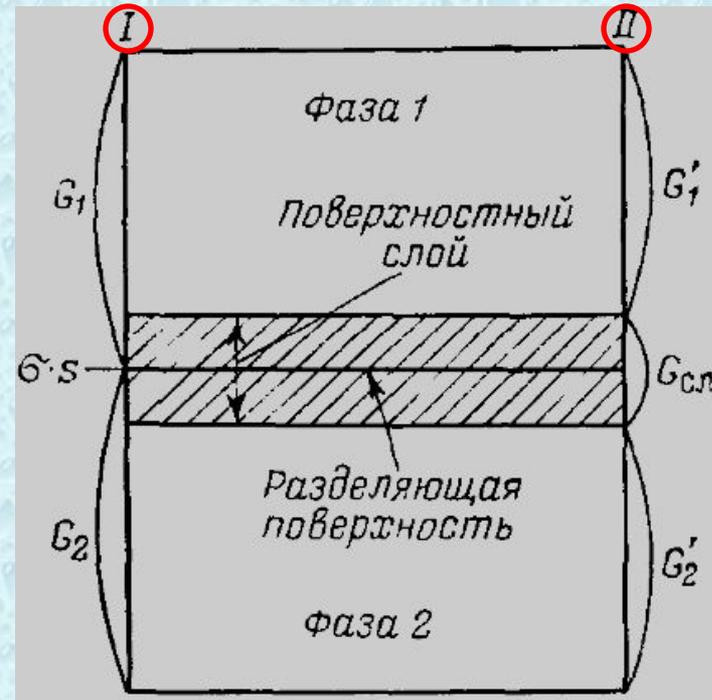
2 – метод слоя конечной толщины

Метод слоя конечной толщины

- За толщину поверхностного слоя принимают расстояние по обе стороны от границы раздела фаз, за пределами которого свойства слоя перестают отличаться от свойств объёмных фаз. Практически вся поверхностная энергия сосредоточена в поверхностном слое толщиной в несколько молекул, поэтому все связанные с ней соотношения можно относить только к поверхностному слою.

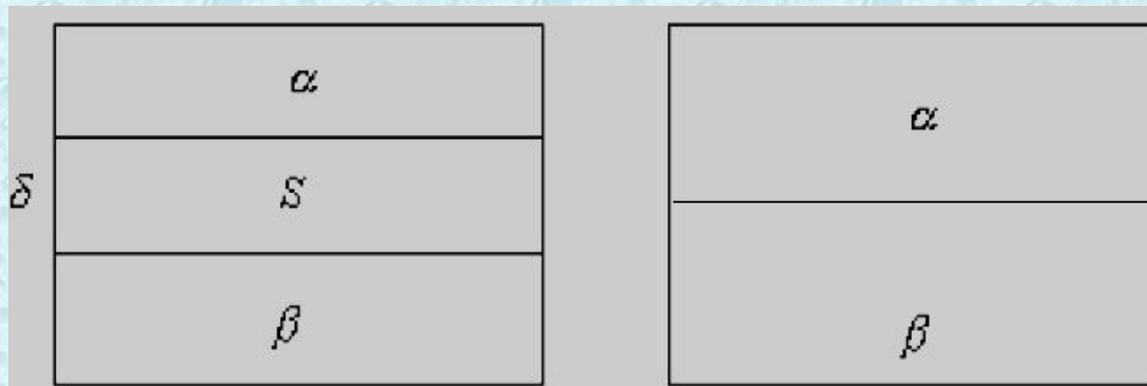
$$\text{I: } G = G_1 + G_2 + \sigma S$$

$$\text{II: } G = G^\alpha + G^\beta + G_{\text{сл}} + \sigma S$$



Метод избыточных величин Гиббса

- *Дж.У. Гиббс* в 1876 г. предложил метод описания термодинамики поверхностного слоя, основанный на исключении неопределенности значения толщины слоя δ . Он ввел понятия *поверхности разрыва* (за которую принял сам поверхностный слой) и *разделяющей поверхности*, которая находится внутри поверхностного слоя.



Предпосылки метода

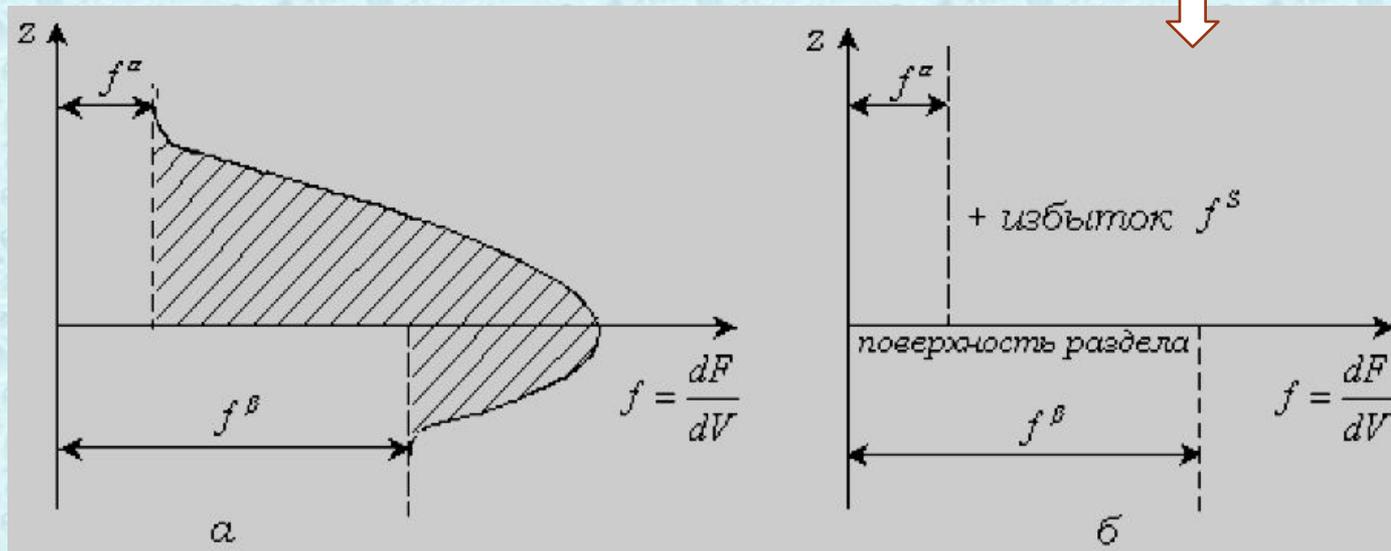
- Разделяющая поверхность — математическая поверхность, воспроизводящая форму поверхности разрыва и расположенная параллельно ей (фиктивная поверхность, на которой имеет место разрыв непрерывности в плоскостях m, F, S).
- Фазы α и β включают в себя часть поверхностного слоя и считаются однородными вплоть до разделяющей поверхности.
- Каждая точка разделяющей поверхности находится в одинаковых условиях. Положение поверхностного слоя фиксируют, выбирая определенную величину адсорбции.
- Разность между экстенсивными величинами в реальной и идеальной системах, представляющую собой избыточную величину, относят к разделяющей поверхности. Посредством этих избытков выражают все экстенсивные величины.

Отсюда название — метод избыточных величин Гиббса.

- В методе избыточных величин Гиббса свойства реальной системы отождествляются со свойствами идеальной системы, состоящей из 2-х фаз и разделяющей поверхности, на которой сосредоточены избытки термодинамических свойств.

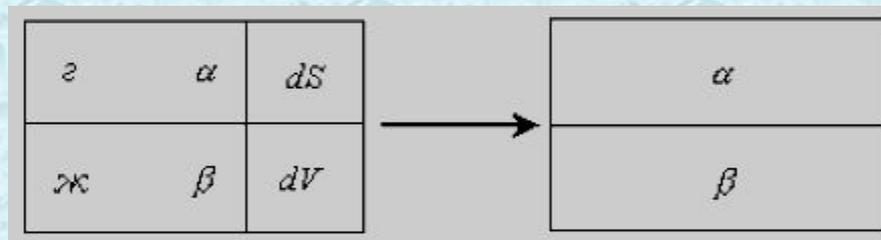
Избыток числа молей на поверхности

$$\Delta N_i = N_i - n_i^\alpha \cdot V_i^\alpha - n_i^\beta \cdot V_i^\beta = N_i^S$$



Фундаментальное уравнение Гиббса для свободной энергии гетерогенной системы с плоской границей раздела фаз

- Пусть в гетерогенной системе, не способной к обмену компонентами со средой (т.е. закрытой системе, состоящей из газообразной фазы α и жидкой фазы β) объём увеличился на dV , а величина поверхности на dS :



- При этом совершается работа $dA = p \cdot dV - \sigma \cdot ds$
- Т.к. увеличение объёма происходит самопроизвольно, то:

$$dA = p \cdot dV - \sigma \cdot ds$$

Работа, совершенная системой самопроизвольно

Работа, совершенная над системой

- Согласно первому закону термодинамики:

$$dQ = dU + dA = dU + p \cdot dV - \sigma \cdot ds$$

- Согласно второму закону термодинамики при установлении равновесия: $dQ = T \cdot dS$

- Объединим уравнения I-го и II-го закона:

$$T \cdot dS = dU + p \cdot dV - \sigma \cdot ds$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sigma \cdot ds(*)$$

- Перейдем от внутренней энергии к свободной энергии, т.е. заменим U на F :

$$U = F + T \cdot S \rightarrow dU = dF + T \cdot dS + S \cdot dT(**)$$

- Объединим уравнения (*) и (**) :

$$dF + T \cdot dS + S \cdot dT = T \cdot dS - p \cdot dV + \sigma \cdot ds$$

$$dF = \sigma \cdot ds - S \cdot dT - p \cdot dV$$

Это – уравнение для поверхностной энергии **закрытой** гетерогенной системы с плоской границей раздела.

- Для открытой системы учитывается вещественный обмен, т.к. число молекул в системе может изменяться, и уравнение примет вид:

$$dF = \sigma \cdot ds - S \cdot dT - p \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i$$

Уравнение отличается от аналогичного уравнения для гомогенной системы членом $\sigma \cdot ds$ обозначающим работу образования поверхности. Из уравнения видно, что с увеличением поверхности свободная поверхностная энергия увеличивается.

С ростом числа компонентов также происходит изменение свободной поверхностной энергии.

Уравнение Гиббса для плоского поверхностного слоя

- **Плоским поверхностным** слоем называется такой слой, толщина которого много меньше радиуса кривизны, т.е. система отвечает условию: $\delta \ll R$.
- Для всей системы изменение свободной энергии определяется уравнением: $dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^s$
- Согласно выражению для системы с плоской границей раздела:

$$dF = \sigma \cdot ds - S \cdot dT - p \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (1)$$

- Для двухфазной системы с плоским поверхностным слоем имеем:

$$dF^s = dF - dF^\alpha - dF^\beta$$

Для каждой объёмной фазы справедливо выражение:

$$dF^\alpha = -S^\alpha \cdot dT - p \cdot dV^\alpha + \sum \mu_i \cdot dn_i^\alpha \quad (2)$$

$$dF^\beta = -S^\beta \cdot dT - p \cdot dV^\beta + \sum \mu_i \cdot dn_i^\beta \quad (3)$$

- Вычитая из выражения (1) выражения (2) и (3) и учитывая, что экстенсивные свойства (V, S, n, F) суммируются и что при равновесии

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^s = \mu_i$$

получим фундаментальное уравнение Гиббса для плоского поверхностного слоя:

$$dF^s = \sigma \cdot ds - S^s \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i^s$$

- Свободная энергия поверхностного слоя складывается из трёх членов:
 - 1 – работа по увеличению поверхности раздела фаз
 - 2 – энтропийный член, учитывающий изменение связанной энергии
 - 3 – член, учитывающий вещественный обмен между фазами и поверхностным слоем, т.е. состав поверхностного слоя

Анализ уравнения Гиббса

$$dF^s = \sigma \cdot ds - S^s \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i^s$$

1. Удельная свободная энергия поверхностного слоя

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial S} \right)_{T, \sum n_i} = \sigma$$

2. $\left(\frac{\partial F^s}{\partial T} \right)_{s, \sum n_i} = -S^s$ $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ $\frac{\partial F^s}{\partial T} < 0$ и $S^s > 0$

Поверхностный слой обладает избыточной энтропией, которая всегда положительна.

3. Химический потенциал – это мольное

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial N_i} \right)_{s, T, N_{j \neq N_i}} = \mu_i$$

значение свободной энергии.

Поверхностное натяжение

- Это обратимая изотермическая работа образования единицы поверхности, которая затрачивается на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия и переходит в свободную поверхностную энергию

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i}$$

Изохорные функции

Изобарные функции

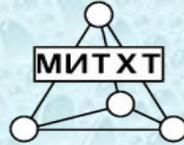
$$\sigma = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right]_{\text{СИ}} = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$$

σ – сила, действующая на единицу длины контура, направленная тангенциально к поверхности и стремящаяся её сократить.

Рекомендуемая литература

- Ю.Г. Фролов, Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы, М.: Альянс, 2009.
- С.С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, 3-е изд., М.: Химия, 1975.
- И.А. Титорский, Введение в коллоидную химию, уч. пособие в 5 ч., М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002-8.
- Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности, Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008.





*Пожалуйста, задавайте
вопросы*

