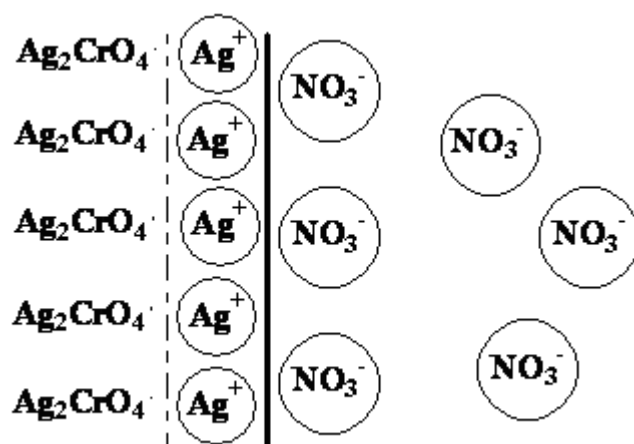


М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИ- ВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИС- ПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие



ИВАНОВО
2007

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, УСТОЙЧИВОСТЬ И
КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие
по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и
«Коллоидная химия»

Иваново 2007

УДК 544.77(07)

М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: Учеб. пособие / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 108 с. ISBN

В учебном пособии рассмотрены центральные вопросы курсов «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» - закономерности поверхностных процессов в гетерогенных системах, методы получения и свойства наиболее характерных классов дисперсных систем, а также области их практического применения в химии и химической технологии. Особое внимание в пособии уделено теориям устойчивости и коагуляции дисперсных систем.

Пособие предназначено в качестве материала для самостоятельной работы студентов технологических специальностей дневного отделения ИГХ-ТУ и Высшего химического колледжа РАН при изучении дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Отдельные разделы пособия могут быть полезны при подготовке магистров, аспирантов и соискателей, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, дисперсных систем, гетерогенного катализа и экологии.

Табл. 1. Ил. 27. Библиограф.: 12 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Рецензенты: кафедра химии Владимирского государственного университета (д.х.н., проф. Б.А. Кухтин), доктор химических наук, профессор А.Г. Захаров (ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN

© ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2007

ВВЕДЕНИЕ

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Как известно, одним из основных свойств любых реальных физико-химических систем, является гетерогенность или многофазность. Данный признак учитывает наличие межфазных поверхностей раздела. Именно с особыми свойствами межфазных поверхностей связан целый ряд природных явлений в экосистемах, а также закономерности протекания многих биологических, биохимических и гетерогенных физико-химических процессов.

Гетерогенные системы с высокой степенью дисперсности одной или нескольких фаз, называются дисперсными системами. Несомненно, дисперсность на уровне молекул и атомов, ядер и электронов и т.д. присуща любым системам и веществам. Именно диспергирование на молекулярных или атомных уровнях обуславливает постоянство физико-химических свойств во всех точках гомогенных систем и гомогенных частей гетерогенных систем.

Основная особенность гетерогенных систем заключается в том, что составляющие их фазы разделены граничными поверхностями. Молекулы и атомы веществ, которые составляют поверхность раздела или разрыва фаз, отличаются от объемных не только по геометрическому положению в силовом поле фазы, но и по их энергетическому состоянию и способны оказывать существенное влияние на физико-химические свойства всей системы в целом. Однако в гетерогенных системах с низкой дисперсностью доля молекул или атомов, локализованных на поверхности раздела, крайне невелика. Например, у частицы графита правильной кубической формы с размером ребра 10^{-2} м доля атомов на поверхности не превышает 10^{-5} масс.%. Поэтому при анализе физико-химических закономерностей процессов в гетерогенных системах с позиций классической химической термодинамики свойства поверхности раздела фаз не учитываются.

Однако повышение дисперсности фаз гетерогенных систем при постоянстве их объема и массы сопровождается резким увеличением величины поверхности раздела. Так, доля атомов на поверхности частицы графита кубической формы с размером ребра 10^{-8} м уже достигает 10 масс.%. Поэтому высокодисперсные фазы гетерогенных систем отличаются от массивных фаз того же состава по целому ряду физико-химических свойств: обладают более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью, высокой растворимостью в жидких растворах и т.д. Таким образом, дисперсность гетерогенной системы следует считать независимой переменной, функцией которой являются все свойства веществ, что существенно усложняет законы, обобщающие эти свойства. Поэтому многие законы

физической химии, такие как закон постоянства состава, закон Фарадея, правило фаз и ряд других, для дисперсных систем существенно трансформируются и изменяются.

Реальные системы в большинстве случаев дисперсны. К дисперсным системам относятся почвы, грунты, горные породы. Так, доказана непосредственная связь между пористой и капиллярной структурой почвы и ее плодородием. Существует целый ряд производств, основанных на практическом использовании дисперсных систем. Например, качество цемента, фарфора, керамики, краски зависит, прежде всего, от дисперсности компонентов и типа взаимодействия между ними. Большинство процессов очистки газовых выбросов и сточных вод, обогащения минерального сырья, каталитические процессы, технологии крекинга газов и паров используют высокодисперсные адсорбенты и катализаторы. Клетки и мембраны, ткани и кровь живых организмов также относятся к дисперсным системам. Многообразие систем, характеризующихся высокой степенью дисперсности, определяет прикладную важность химии дисперсных систем.

Свойства дисперсных систем во многом определяются закономерностями поверхностных явлений – процессов, протекающих в межфазном поверхностном слое и возникающих в результате взаимодействия сопряженных фаз. В связи с этим понятия «поверхностные явления» и «дисперсные системы» неразрывно связаны между собой и составляют основу коллоидной химии – науки о строении и свойствах высокодисперсных гетерогенных систем, которая изучает наиболее распространенное в природе состояние тел – дисперсное состояние и его превращения.

В настоящем пособии рассмотрены основные закономерности поверхностных явлений в гетерогенных системах, методы экспериментальных исследований и области их практического применения в химии и химической технологии.

Пособие предназначено в качестве материала для самостоятельной работы студентов технологических специальностей дневного отделения ИГХТУ и Высшего химического колледжа РАН при изучении дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Отдельные разделы пособия могут быть полезны при подготовке магистров, аспирантов и соискателей, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, дисперсных систем, гетерогенного катализа и экологии.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

I.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсной системой называется система, состоящая как минимум из двух фаз: непрерывной дисперсионной среды и раздробленной дисперсной фазы.

Основными признаками всех классов дисперсных систем являются *гетерогенность* и *дисперсность*. Эти признаки были выделены в начале 30-х гг. прошлого столетия Н.П. Песковым и соответствуют современным представлениям об объектах, относящихся к дисперсным системам.

Гетерогенность, или многофазность - признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности, то есть поверхностного слоя. Именно наличие межфазной поверхности, разделяющей гомогенные фазы гетерогенной системы, обуславливает особые свойства высокодисперсных систем.

Для иллюстрации роли гетерогенности рассмотрим методы расчета изменения энергии Гельмгольца dA для процессов, протекающих в гомогенной и гетерогенной системах.

По законам классической термодинамики, значения dA для гомогенной системы можно найти из уравнения 1:

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

где P , V , T , S - давление, объем, температура и энтропия системы; μ_i и n_i - химический потенциал и число молей i -того компонента системы.

При расчете dA в гетерогенной системе необходимо учитывать энергию поверхностных слоев. Если свободную энергию границы раздела фаз i и j обозначить A_{ij}^s , то изменение энергии Гельмгольца для процесса в гетерогенной системе следует рассчитывать из уравнения:

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i dA_{ij}^s \quad (2)$$

Как показывает практика, в высокодисперсных гетерогенных системах вклад свободной энергии поверхностного слоя в величину dA может превышать вклад первых трех слагаемых уравнения 2.

Получение межфазных поверхностей связано с затратой энергии. Поэтому свободная энергия образования поверхности раздела фаз всегда положительна. Это необходимое условие для существования межфазных поверхностей. При отрицательной свободной энергии образования поверхность самопроизвольно возрастает вплоть до полного диспергирования одной фазы в другой. Именно с отрицательной свободной энергией образования граничных поверхностей связаны самопроизвольные процессы диф-

фузии, смешения жидкостей газов, растворения твердых веществ, т.е. процессы образования многокомпонентных гомогенных систем.

Дисперсность представляет собой признак, который учитывает геометрические размеры частиц дисперсной фазы. Дисперсность придает новые свойства не только отдельным элементам, но и всей дисперсной системе в целом. С точки зрения термодинамики дисперсность представляет собой новую независимую переменную, от которой зависят термодинамические свойства системы. В частности, если рассмотреть вывод основного уравнения правила фаз Гиббса для дисперсной системы с учетом изменения термодинамических свойств на границе раздела фаз, то можно получить обычное уравнение, связывающее число термодинамических степеней свободы C с числом компонентов K , фаз Φ и независимых переменных I :

$$C = K - \Phi + I \quad (3)$$

Если для гетерогенных систем с низкой дисперсностью независимыми переменными являются температура и давление, т.е. $I = 2$, то системы высокой дисперсности характеризуются дополнительной независимой переменной, выраженной через какую-либо функцию поверхности. Например, для высокодисперсной гетерогенной системы с одной дисперсной фазой $I = 3$.

В теории дисперсного анализа за меру дисперсности принимают величину наименьшего измерения для частиц данного тела. Дисперсность составляет величину, обратную размеру частиц дисперсной фазы системы. Практически все реальные гетерогенные системы являются полидисперсными, т.е. характеризуются определенной функцией распределением числа частиц дисперсных фаз по размерам.

Дисперсность связана с величиной межфазной поверхности. В общем случае с ростом дисперсности увеличивается внешняя поверхность частиц дисперсных фаз. Однако в реальных системах общая поверхность дисперсной фазы определяется внутренней поверхностью дисперсной фазы, связанной с разветвленной пористой структурой частиц. Во многих случаях внутренняя поверхность в 100-1000 раз превышает внешнюю поверхность твердых пористых тел.

Важной характеристикой всех классов дисперсных систем является удельная поверхность. **Удельная поверхность** - это поверхность границы раздела фаз, отнесенная к единице объема или массы дисперсной фазы. Очевидно, что общая поверхность дисперсной фазы s связана с ее удельной поверхностью $s_{уд}$ простыми соотношениями:

$$s = s_{уд} \cdot m \quad ds = s_{уд} \cdot dm \quad (4)$$

где m - масса дисперсной фазы.

Гетерогенность и дисперсность как основные признаки дисперсных систем непосредственно связаны с их особыми физико-химическими свойствами, характерными для коллоидного состояния вещества.

Дисперсность является характеристикой молекулярно-кинетических и оптических свойств дисперсных систем. Частицы дисперсных фаз в свобододисперсных системах, также как и компоненты истинных растворов, могут свободно перемещаться по объему системы в результате броуновского движения частиц и процессов диффузии – основных молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем. Необходимо отметить, что молекулярно-кинетическая теория была разработана Броуном, Максвеллом, Эйнштейном на основании результатов исследований движения частиц именно в дисперсных системах. Характеристики молекулярно-кинетических свойств зависят от размеров частиц дисперсных фаз и имеют существенно более низкие значения, чем в истинных растворах. Броуновское движение и диффузия препятствуют самопроизвольному осаждению частиц в высокодисперсных системах под действием сил тяжести и определяет их кинетическую устойчивость. С дисперсностью непосредственно связаны оптические свойства дисперсных систем – их способность к светорассеянию и опалесценции.

Гетерогенность – основной признак дисперсных систем – непосредственно связана с особым состоянием вещества в поверхностных слоях на межфазных поверхностях. Именно структура и физико-химические свойства поверхностных слоев определяют такие специфические свойства диспергированных веществ, как капиллярные явления, адсорбция, смачивание, несмачивание и растекание. Закономерности процессов в поверхностных слоях определяют особенности строения дисперсных систем и связаны с их агрегативной устойчивостью – способностью гетерогенных систем сохранять определенную степень дисперсности. Поэтому описание закономерностей процессов на межфазных поверхностях, или теория поверхностных явлений, является основой коллоидной химии как науки.

Многообразие физико-химических свойств обуславливает необходимость классификации дисперсных систем по отличительным признакам, характерным для различных типов систем. Поэтому существуют несколько видов классификации дисперсных систем. Рассмотрим наиболее часто используемые на практике виды классификации.

1. Классификация по свойствам дисперсионной среды.

В зависимости от свойств дисперсионной среды различают:

- Связнодисперсные системы, или гетерогенные системы с твердой дисперсионной средой. В качестве примера таких систем можно привести чугуны, сталь, сплавы некоторых металлов.

- Свободнодисперсные системы, или системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой. Примерами таких систем могут служить пены, суспензии, эмульсии и пр.

2. Классификация по дисперсности.

В зависимости от степени дисперсности дисперсных фаз различают следующие типы дисперсных систем:

- Ультрамикроретерогенные (УМГ) системы с размером частиц дисперсных фаз от 10^{-9} до 10^{-7} м.
- Микроретерогенные (МГ) системы с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м.
- Грубодисперсные (ГД) системы с размером частиц более 10^{-5} м.

Ультрамикроретерогенные системы называют также коллоидными системами или золями. Если дисперсионной средой в золях является жидкость, то такая система называется **коллоидным раствором**. В случае если растворителем в коллоидном растворе является вода, то дисперсная система называется **гидрозоле**.

3. Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Основные типы дисперсных систем, их классификация по агрегатному состоянию фаз и примеры реальных систем приведены в таблице 1.

Табл. 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название системы	Примеры
1	2	3	4	5
Твердая	Твердая	т/т	Твердые коллоидные растворы	Сталь, бронза, латунь, чугун, другие сплавы металлов
Жидкая	Твердая	ж/т	Капиллярные системы	Почва, твердые адсорбенты - активированный уголь
Газ	Твердая	г/т	Капиллярные системы	Алюмогель, силикагель, промышленные гетерогенные катализаторы
Твердая	Жидкая	т/ж	Суспензии, золи	Природные и промышленные взвеси: речная вода и пр., жидкие коллоидные растворы

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5
Жидкая	Жидкая	ж/ж	Эмульсии	Молоко, сметана, сливочное масло, кровь и пр.
Газ	Жидкая	г/ж	Газовые эмульсии	Различные пены
Твердая	Газ	т/г	Аэрозоли, золи	Дым - микродисперсные системы, пыль - грубодисперсные системы
Жидкость	Газ	ж/г	Аэрозоли, туманы	Природный туман

4. Классификация по характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.

По типам межчастичных взаимодействий дисперсные системы подразделяются на следующие классы:

- лиофильные дисперсные системы, которые характеризуются интенсивным взаимодействием дисперсионной среды с дисперсной фазой.
- лиофобные дисперсные системы, которые характеризуются слабым взаимодействием дисперсионной среды с дисперсной фазой.

В дисперсных системах вследствие межчастичных взаимодействий вокруг частиц дисперсных фаз возникают сольватные оболочки, состоящие из молекул дисперсионной среды. В связи с тем, что сольватация является самопроизвольным процессом, то изменения энергии Гиббса процесса сольватации $\Delta_{\text{solv}}G$ всегда имеют отрицательные значения. Напротив, изменения энергии Гиббса образования поверхности раздела фаз $\Delta_{\text{surf}}G$, связанные с энергией межфазных поверхностей дисперсной системы, всегда положительны. Общее изменение энергии Гиббса процесса образования дисперсной системы Δ_rG равно сумме изменений энергий Гиббса сольватации и диспергирования, поэтому знак Δ_rG будет определяться численными значениями $\Delta_{\text{solv}}G$ и $\Delta_{\text{surf}}G$.

Если $|\Delta_{\text{solv}}G| > |\Delta_{\text{surf}}G|$, то $\Delta_rG < 0$ и система является лиофильной. Леофильные системы образуются самопроизвольно, характеризуются высокой устойчивостью к внешним воздействиям. К таким системам относятся, к примеру, растворы высокомолекулярных соединений.

Если $|\Delta_{\text{solv}}G| < |\Delta_{\text{surf}}G|$, то $\Delta_rG > 0$ и система является лиофобной. Такие системы не способны образовываться самопроизвольно, неустойчи-