

№ 2763

Е.А. Новикова

Г.А. Фролов

Коллоидная химия

Поверхностные явления

Курс лекций

№ 2763

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра физической химии

Е.А. Новикова

Г.А. Фролов

Коллоидная химия

Поверхностные явления

Курс лекций

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета



Москва 2016

УДК 54
Н73

Рецензент
канд. хим. наук, доц. *В.А. Филичкина*

Новикова Е.А.

Н73 Коллоидная химия : поверхностные явления : курс лекций /
Е.А. Новикова, Г.А. Фролов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2016. –
129 с.
ISBN 978-5-906846-25-9

Содержит описание адсорбции, смачивания, поведения поверхностно-активных веществ в коллоидных системах. Представлены классификация поверхностно-активных веществ, процесс образования двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело–раствор.

Предназначен для бакалавров, обучающихся по направлениям: 22.03.02 Металлургия; 27.03.01 Стандартизация и метрология; 28.03.03 Наноматериалы; 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов.

УДК 54

ISBN 978-5-906846-25-9

© Е.А. Новикова,
Г.А. Фролов, 2016
© НИТУ «МИСиС», 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Свободная поверхностная энергия. Поверхностные силы. Поверхностное натяжение	5
2. Работа когезии. Связь поверхностной энергии в конденсированной фазе с теплотой сублимации, модулем упругости, теоретической прочностью.....	10
3. Капиллярные явления. Смачивание. Краевой угол смачивания, закон Юнга, термодинамические условия смачивания и растекания.....	19
4. Методы определения поверхностной и межфазной энергии для границ раздела различного типа	39
5. Уравнение Лэнгмюра для мономолекулярной адсорбции. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества	48
6. Классификация органических поверхностно-активных веществ по молекулярному строению	66
7. Двойной электрический слой. Причины его образования на поверхности раздела твердое тело–раствор	77
8. Методы получения лиофильных коллоидных систем. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ	99
Библиографический список	128

ВВЕДЕНИЕ

Межфазные поверхности могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Именно они определяют форму и строение поверхностного слоя – переходной области от одной фазы к другой. Свойства поверхности непосредственно связаны с объемной структурой жидких и твердых фаз.

Большая подвижность молекул жидкости и практическая неподвижность молекул и атомов твердого тела в основном определяет свойства поверхностей жидких и твердых тел. Поверхностный слой в жидкости из-за подвижности молекул, процессов испарения и конденсации находится в состоянии непрерывного обновления. Среднее время жизни молекулы воды на поверхности составляет приблизительно 10^{-7} с.

Плотность граничного слоя между водной фазой и ее насыщенным паром изменяется непрерывно от плотности воды до плотности ее пара. В то же время межмолекулярные силы обеспечивают наличие поверхностного слоя жидкости определенной толщины. Обычно толщина поверхностного слоя жидкости составляет несколько молекул. Чем больше межмолекулярные силы, тем на меньшее расстояние молекулы могут диффундировать с поверхности, тем меньше толщина поверхностного слоя. Благодаря подвижности жидкости все точки поверхности энергетически эквивалентны, т.е. поверхность является эквипотенциальной.

1. СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхность твердого тела в течение долгого времени остается такой же, какой она была в момент образования. Но многие твердые тела обладают пластическими свойствами и при определенных условиях могут течь, т.е. они могут характеризоваться так же, как и жидкости объемной и поверхностной подвижностью. Время жизни молекул и атомов на поверхности твердых тел отличается для легкоплавких и тугоплавких веществ. Для тугоплавкого вольфрама при комнатной температуре оно составляет 10^{32} с. Поверхность твердого тела редко бывает эквипотенциальной. Поверхностный слой на межфазных границах имеет одну часть в первой фазе, другую – во второй.

Для описания поверхностей раздела Гиббсом был предложен термодинамический аппарат.

Для любого термодинамического свойства на границе раздела фаз его значение может отличаться от значения в объеме. Если X – некоторое экстенсивное свойство, а x – его объемная доля (для однородной области $x = X/V$), то при переходе через поверхность раздела это свойство будет меняться.

При описании поверхности раздела предполагается, что:

– поверхность раздела является бесконечно тонкой, т.е. объем всей системы равен сумме объемов фаз, из которых она состоит, т.е. $V = V^\alpha + V^\beta$;

– поверхность раздела является однородной (всюду одинаковой);

– обе фазы считаются однородными вплоть до поверхности раздела.

Так как на самом деле фазы не являются однородными вблизи поверхности, то вводится величина поверхностного избытка свойства $X(X^f)$:

$$X = x^\alpha V^\alpha + x^\beta V^\beta + X^f. \quad (1.1)$$

Поверхностное сгущение – это отношение поверхностного избытка к площади поверхности $x^f = \frac{X^f}{f}$ или

$$x^f = \int_{-\infty}^{z_0} (x - x^\alpha) dz + \int_{z_0}^{\infty} (x - x^\beta) dz, \quad (1.2)$$

где ось z перпендикулярна к поверхности раздела двух фаз.

Адсорбцией i -го компонента Γ_i называется поверхностное сгущение числа его молей

$$n_i = c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta + \Gamma_i f_i, \quad (1.3)$$

$$n_i^f = \Gamma_i f \quad \text{или} \quad \Gamma_i = \frac{n_i^f}{f} \quad (1.4)$$

Поверхностное натяжение – это работа обратимого процесса по увеличению поверхности на единицу, при постоянных температуре, объеме, и химических потенциалах всех компонентов (их объемных концентрации) ($\delta W_{\text{пов}} = -\sigma df$, знак минус означает, что система стремится уменьшить свою поверхность).

Большой потенциал Гиббса равен

$$\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^k \mu_i n_i = A - \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (1.5)$$

При $V, T, c_i = \text{const}$

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i + \sigma df = \sigma df, \quad (1.6)$$

$$\Omega^f = \sigma f. \quad (1.7)$$

Поверхностное натяжение – это поверхностное сгущение большого потенциала Гиббса.

Сгущение всех других экстенсивных свойств можно выразить через поверхностное натяжение и адсорбции компонентов.

Для энергии Гельмгольца получим

$$A^f = \left(\Omega + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \right)^f = \Omega^f + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i^f \quad (1.8)$$

и

$$\frac{A^f}{f} = \sigma + \sum_{i=1}^k \mu_i \Gamma_i. \quad (1.9)$$

Для энергии Гиббса

$$(G = A + pV). \quad (1.10)$$

и так как $V^f = 0$, тогда $G^f = A^f$.

Для энтропии:

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu_i, f}$$

$$\text{и } \frac{S^f}{f} = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (1.11)$$

Для внутренней энергии и энтальпии

$$\frac{H^f}{f} = \frac{U^f}{f} = \sigma + \sum_{i=1}^k \mu_i \Gamma_i - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (1.12)$$

Если $x^\alpha = x^\beta$, то величина сгущения не зависит от выбора поверхности раздела. Например, для границы раздела между двумя одинаковыми фазами (границами зерен) сгущения всех свойств не зависят от выбора поверхности раздела, т.е.

$$d\Omega^f = -S^f dT - \sum_{i=1}^k n_i^f d\mu_i + \sigma df, \quad (1.13)$$

$$\sigma df + fd\sigma = -S^f dT - \sum_{i=1}^k n_i^f d\mu_i + \sigma df, \quad (1.14)$$

откуда $d\sigma = -S^f dT - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i$ - адсорбционное уравнение Гиббса; (1.15)

S^f – поверхностное сгущение энтропии.

При рассмотрении бинарного раствора при постоянной температуре можно выбрать поверхность раздела так, чтобы адсорбция первого компонента была равна нулю,

тогда

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 = \Gamma_2 d(\psi_2 + RT \ln c_2) = -RT\Gamma_2 d \ln c_2 = -RT\Gamma_2 \frac{dc_2}{c_2}.$$

Для бесконечно разбавленных растворов

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c_2}. \quad (1.16)$$

Для неидеальных растворов

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial a_2}. \quad (1.17)$$

Равновесие в гетерогенных системах возможно только при условии положительной энергии Гиббса образования поверхности. Так как атомы или молекулы жидкости или твердого тела, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией, чем в объеме конденсированных фаз, поверхностную энергию рассматривают как избыток энергии, приходящийся на единицу поверхности. Увеличение поверхности сопровождается затратой работы на разрыв межмолекулярных связей. Обратный процесс проходит самопроизвольно, это сопровождается уменьшением энергии Гиббса поверхностного слоя.

Поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности, она может уменьшаться как за счет сокращения поверхности, так и за счет уменьшения поверхностного натяжения. Она может самопроизвольно уменьшаться при изменении формы тела, что характерно для жидкостей. Наглядным является опыт Плато, который демонстрирует стремление жидкости в условиях невесомости принимать сферическую форму – наименьшую поверхность при данном объеме. Сферическая форма планет – результат действия поверхностной энергии, обусловленный взаимным притяжением частиц, составляющих эти планеты.

Избыток энергии определяет термодинамическую неустойчивость дисперсных систем. Он стимулирует самопроизвольное протекание таких процессов, которые ведут к уменьшению избытка энергии. Наиболее общими являются процессы уменьшения удельной поверхности, что означает укрупнение дисперсных частиц – увеличение их размера.

Конкретные механизмы укрупнения дисперсных частиц могут быть разными, например прямое столкновение капель в эмульсиях или аэрозолях с их последующим слиянием (так называемая коалесценция). Укрупнение частиц постепенно приводит к тому, что они становятся слишком крупными и утрачивают те физические и химические особенности, которые присущи именно дисперсным частицам.

Стремление поверхности уменьшить свою энергию обуславливает и снижение поверхностного натяжения. Твердые тела уменьшают поверхностную энергию благодаря адсорбции других веществ. Это наблюдается и у жидкостей, на поверхности которых происходит определенное ориентирование молекул. Особенно характерно для веществ, имеющих несимметричные молекулы. Находясь на поверхности, они ориентируются таким образом, чтобы в сторону, например, газовой фазы была обращена та часть молекулы, которая обеспечивает меньшее поверхностное натяжение.

При сравнении внутренних поверхностных энергий жидкостей, которые имеют углеводородные радикалы и разные функциональные группы, обращает на себя внимание тот факт, что все они имеют близкие значения энергий ($0,05 \text{ Дж/м}^2$). Следовательно, их поверхность имеет одинаковую природу, определяемую углеводородным радикалом. Для обеспечения минимальной поверхностной энергии молекулы на поверхности ориентируются таким образом, что радикалы находятся на поверхности, а функциональная группа – внутри фазы. Ориентирование поверхностных молекул снижает энтропийную составляющую внутренней энергии поверхностного слоя вследствие упорядоченности молекул на поверхности. Таким образом, структура поверхностного слоя формируется в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

Устойчивость дисперсных систем, т.е. сохранение размеров частиц в течение длительного времени, является центральной в коллоидной химии. От ее решения зависят «жизнь и смерть» дисперсных систем. Поэтому разработка методов защиты от самопроизвольного укрупнения (агрегации частиц, слияния капель и пузырьков) дисперсных частиц входит в число основных направлений и задач коллоидной химии.

2. РАБОТА КОГЕЗИИ. СВЯЗь ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ С ТЕПЛОТой СУБЛИМАЦИИ, МОДУЛЕМ УПРУГОСТИ, ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

В гетерогенных системах различают межмолекулярное взаимодействия внутри фаз и между фазами. Притяжение внутри фаз называют когезией, иначе – внутрифазным взаимодействием. Она определяет существование веществ в конденсированном состоянии и может быть обусловлена межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы. Когезионные силы иногда называют силами аттракции (притяжения).

Рассмотрим количественные характеристики когезионного взаимодействия. Поверхностное натяжение на границе конденсированной фазы с воздухом характеризует межмолекулярное взаимодействие внутри конденсированной фазы, т.е. когезионное взаимодействие, которое равно работе образования единицы поверхности.

Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так как при разрыве образуется поверхность, равная двум единицам площади, то работа когезии составляет

$$W_k = 2\sigma, \quad (2.1)$$

где σ – поверхностное натяжение тела на границе с воздухом.

Применительно к идеальному твердому телу величину W_k часто называют прочностью на разрыв.

Так как когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы, то ее могут характеризовать такие параметры, как энергия кристаллической решетки, внутреннее давление, энергия парообразования, температура кипения, летучесть (равновесное давление над телом) и др. Эти же параметры количественно характеризуют и поверхностное натяжение тел.

Рассмотрим связь между указанными параметрами, характеризующими когезию и поверхностное натяжение. При превращении вещества в пар полностью рвутся межмолекулярные связи, поэтому работа когезии определяется энтальпией парообразования

$$\Delta H_{\text{пар}} = \Delta G_{\text{пар}} + T\Delta S_{\text{пар}}, \quad (2.2)$$

где $\Delta G_{\text{пар}}$ – изменение энергии Гиббса при парообразовании;

$\Delta S_{\text{пар}}$ – изменение энтропии при парообразовании.

Энтальпия парообразования ($\Delta H_{\text{пар}}$) твердых тел равна энергии кристаллической решетки.

В условиях равновесия между конденсированной и парообразной фазами при постоянных давлении и температуре изменение энергии Гиббса равно нулю

$$\Delta H_{\text{пар}} = T \Delta S_{\text{пар}}, \quad (2.3)$$

следовательно, чем больше энтальпия парообразования, тем больше его энтропия (тем больше работа когезии)

$$\Delta S_{\text{пар}} = \Delta S_0 - R \ln(p / p_{\text{атм}}), \quad (2.4)$$

где ΔS_0 – изменение энтропии парообразования при температуре кипения;

$p_{\text{атм}}$ – давление пара, равное атмосферному давлению;

p – давление насыщенного пара над веществом при данной температуре.

Чем больше работа когезии, тем меньше давление насыщенного пара над веществом при данной температуре (меньше летучесть).

При кипении $p/p_{\text{атм}} = 1$, тогда теплота парообразования при температуре кипения (L) равна

$$\Delta H_{\text{пар}} = L = T_{\text{кип}} \Delta S_0. \quad (2.5)$$

Величина ΔS_0 , рассчитанная на 1 моль вещества, имеет приблизительно одинаковое значение для многих неассоциированных жидкостей, равное 85...90 кДж/(моль · К). Это правило Трутона.

Таким образом, когезию таких жидкостей можно оценивать и сравнивать по температуре кипения и теплоте парообразования при температуре кипения.

Смачивание, адгезия, растекание относятся к межфазным взаимодействиям.

Адгезия (прилипание) – межмолекулярное взаимодействие между двумя приведенными в контакт разнородными фазами, это результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Поэто-

му адгезия является самопроизвольным процессом при соответствующих условиях.

Работа адгезии W_a – работа обратимого разрыва межмолекулярных (адгезионных) связей при разделении фаз, отнесенной к единице площади. Она измеряется в тех же единицах, что и поверхностное натяжение – Дж/м².

Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь контакта тел s , равна

$$W_s = W_a s.$$

Представим две конденсированные фазы 2 и 3, которые находятся в газовой фазе 1 (рис. 2.1). Конденсированные фазы могут быть жидкими фазами или жидкостью и твердым телом. Будем считать, что эти две фазы взаимно нерастворимы.

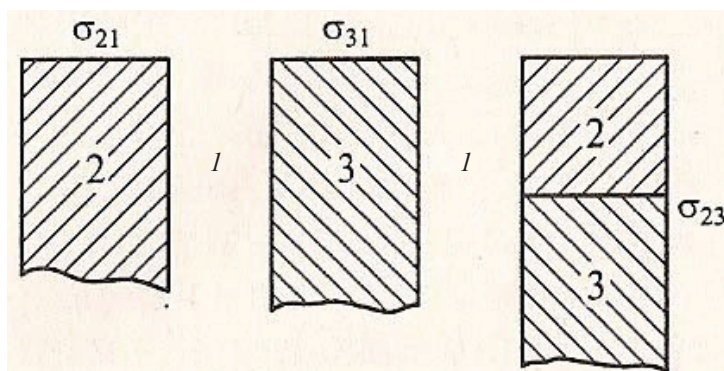


Рис. 2.1. Соотношение между работой адгезии и поверхностными натяжениями взаимодействующих компонентов (уравнение Дюпре):

1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое тело

При нанесении одного вещества на другое произойдет явление адгезии. Так как система двухфазная, появится межфазное натяжение, равное σ_{23} . Первоначальная энергия Гиббса системы уменьшится на величину, равную работе адгезии

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ или } W_a = -\Delta G. \quad (2.6)$$

Для начального и конечного состояний системы имеем

$$G_{\text{нач}} = \sigma_{21} + \sigma_{31}, \quad (2.7)$$

$$G_{\text{кон}} = \sigma_{23}, \quad (2.8)$$