

Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 11. Получение дисперсных систем. Метод конденсации. Метод диспергирования. Эффект Ребиндера.

Методы получения дисперсных систем

Методы получения
дисперсных систем

Метод диспергирования
(дробление и
измельчение вещества,
преодолевается
когезионное сцепление)

Метод конденсации
(образование новой
фазы в изначально
гомогенной системе)

физическая

химическая

Диспергирование

Преодолевается когезионное сцепление

Стадии диспергирования:

- 1) Объемная (упругая деформация);
- 2) Образование новой поверхности.

По степени измельчения:

- 1) Дробление (грубое измельчение, размер частиц – миллиметры и более);
- 2) Измельчение (до десятков мкм);
- 3) Тонкое измельчение.

Работа измельчения:

$$W = W_{\text{деф}} + W_{\text{пов}}$$

На объемное деформирование, пропорционально объему

На образование новой поверхности, пропорционально новой поверхности

$$W = kV + \sigma \Delta S_{\text{пов}}$$

- уравнение Ребиндера

Диспергирование. Эффект Ребиндера

$W_{\text{деф}} = k_1 d^3$ - пропорционален объему, т.е. кубу линейного размера тела d

$W_{\text{пов}} = k_2 \sigma d^2$ - пропорционален площади поверхности, т.е. квадрату линейного размера тела d

$$W = k_1 d^3 + k_2 \sigma d^2 = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma)$$

При больших d (дробление) $W \approx k_1 d^3$

При малых d : $W \approx k_2 \sigma d^2$; работа – в основном на формирование новой поверхности.

Работу разрушения можно снизить, снижая поверхностное натяжение!!!

Эффект Ребиндера - явление адсорбционного понижения прочности твердых тел. Связан как со снижением затрат энергии на образование поверхности (при понижении поверхностного натяжения (поверхностной энергии)), так и с предотвращением повторного агрегирования образовавшихся частиц.

Эффект Ребиндера

Примеры эффекта Ребиндера



Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) – водные эмульсии ПАВ, облегчают обработку резанием

Магматические расплавы снижают прочность горных пород



Диспергирование

Эффективность диспергирования

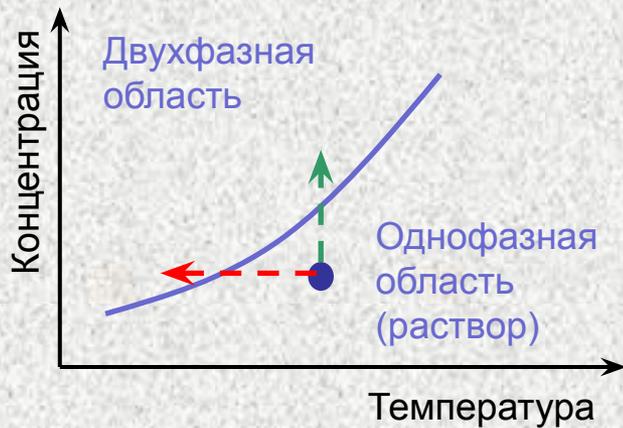
Разрушение материала идет по дефектам.

По мере диспергирования количество дефектов уменьшается, прочность частиц растёт, растут и затраты энергии.

Диспергированием невозможно получить системы максимальной дисперсности.

Конденсация

Получение дисперсных систем методом конденсации – общий принцип



- изменение концентрации (напр., испарение растворителя)
- изменение температуры (напр., охлаждение)

При попадании в двухфазную область сначала – пересыщенная система, метастабильное состояние

Коэффициенты пересыщения: $\gamma = \frac{p}{p_s}$, $\gamma = \frac{c}{c_s}$ (p_s – давление насыщенного пара над плоской поверхностью; c_s – растворимость макрокристалла).



Конденсация

Уравнение Кельвина: $\ln \frac{p_D}{p_s} = \frac{2\sigma V_m}{rRT}$. Чем меньше r , тем выше p_D .

При данной степени пересыщения $\frac{p}{p_s}$ ассоциаты не будут образовывать новую фазу, если их радиус меньше критического.

Энергия Гиббса образования частицы новой фазы

Рассматриваем переход пар – жидкость.

1) Энергия, затрачиваемая на образование новой поверхности:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma S_{\text{пов}} = 4\sigma\pi r^2$$

2) Энергия, выделившаяся в результате перехода части вещества в более стабильное состояние:

$$\Delta G_V = n(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) = \frac{V}{V_m} (\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) = \frac{4\pi r^3}{3V_m} (\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}})$$

Общая энергия:

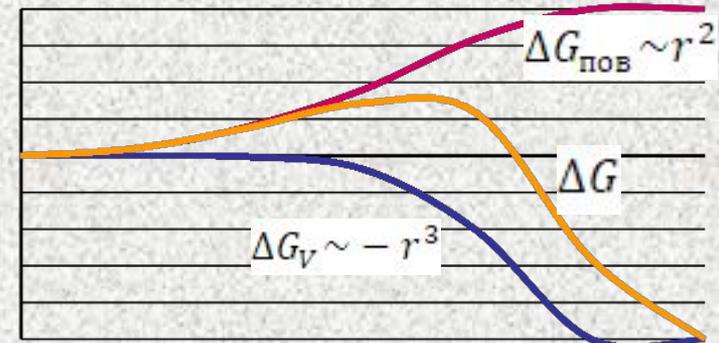
$$\Delta G = 4\sigma\pi r^2 + \frac{4\pi r^3}{3V_m} (\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}})$$

Для нахождения r_c (r_c – критический радиус частицы) – условие максимума:

$\frac{d\Delta G}{dr} = 0$, $\frac{d^2\Delta G}{dr^2} < 0$. Тогда:

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{\mu_{\text{п}} - \mu_{\text{ж}}}$$

(1)



Конденсация

$$\Delta G_c = 4\sigma\pi r_c^2 + \frac{4\pi r_c^3}{3V_m} (\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}})$$

Пересыщение

$$\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}} = -RT \ln \frac{p_c}{p_s} = -RT \ln \gamma_c. \text{ Но из (1): } \mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}} = -\frac{2\sigma V_m}{r_c}$$

$$\Delta G_c = 4\sigma\pi r_c^2 - \frac{4\pi r_c^3}{3V_m} \frac{2\sigma V_m}{r_c}$$

$$\Delta G_c = 4\sigma\pi r_c^2 - \frac{8\sigma\pi r_c^2}{3} = \frac{4}{3}\sigma\pi r_c^2$$

$$\Delta G_c = \frac{1}{3}\sigma S_{\text{пов}} - \text{энергия образования зародышей критического размера}$$

Из уравнения Кельвина: $r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma}$. Тогда: $\Delta G_c = \frac{4}{3}\sigma\pi r_c^2 = \frac{16\sigma^3 \pi V_m^2}{3(RT \ln \gamma)^2}$

$$\Delta G_c = \frac{4}{3}\sigma\pi r_c^2 = \frac{4}{3}\sigma\pi r_c^3 \frac{1}{r_c} = \frac{\sigma}{r_c} V_c = \frac{\sigma V_c RT \ln \gamma}{2\sigma V_m}$$

$$\Delta G_c = \frac{1}{2} \frac{V_c}{V_m} RT \ln \gamma \quad (2)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\sigma^3 \pi V_m^2}{3(RT \ln \gamma)^2}$$

Очень сильно зависит от пересыщения!

Добавки ПАВ могут снизить поверхностное натяжение и облегчить фазообразование

Конденсация

Кристаллизация из расплава

Уравнение Гиббса – Гельмгольца применительно к кристаллизации:

$$\mu_{\text{распл}} - \mu_{\text{крист}} = \Delta H_{\text{крист}} + T \frac{\partial(\mu_{\text{распл}} - \mu_{\text{крист}})}{\partial T}, \text{ или } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(\mu_{\text{распл}} - \mu_{\text{крист}})}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{T^2}$$

$$\frac{\mu_{\text{распл}} - \mu_{\text{крист}}}{T} = \Delta H_{\text{крист}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) = \Delta H_{\text{крист}} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}} T}$$

$$\mu_{\text{распл}} - \mu_{\text{крист}} = \Delta H_{\text{крист}} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}}$$

Из (2): $\Delta G_c = \frac{1}{2} \frac{V_c}{V_m} RT \ln \gamma = \frac{1}{2} \frac{V_c}{V_m} (\mu_{\text{распл}} - \mu_{\text{крист}})$, тогда:

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_m T_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{крист}} \Delta T} \right)^2$$

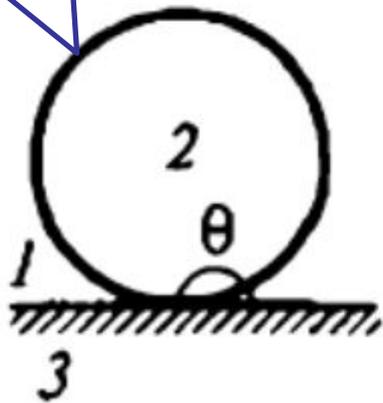
(V_m - молярный объем твердой фазы)

Конденсация

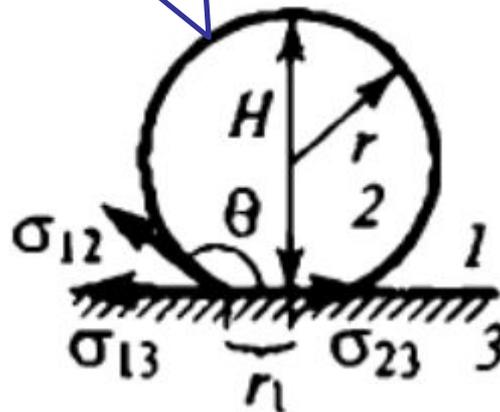
Гетерогенное зародышеобразование

Возможные ситуации при гетерогенном зародышеобразовании:

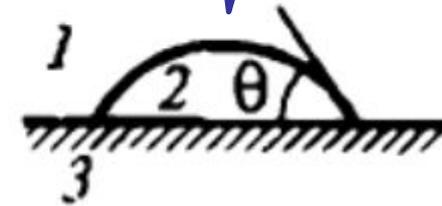
Полное
несмачивание
подложки
новой фазой



Плохое
смачивание
подложки
новой фазой



Хорошее
смачивание
подложки
новой фазой



Уравнение Юнга: $\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$

Высота зародыша: $H = r(1 - \cos \theta)$, $r_1 = r \sin \theta$

Объем шарового сегмента: $V = \frac{1}{3} \pi H^2 (3r - H) = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \frac{1}{3} \pi r^3 f(\theta)$

Конденсация

Гетерогенное зародышеобразование

Уравнение Юнга: $\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$

Высота зародыша: $H = r(1 - \cos \theta)$, $r_1 = r \sin \theta$

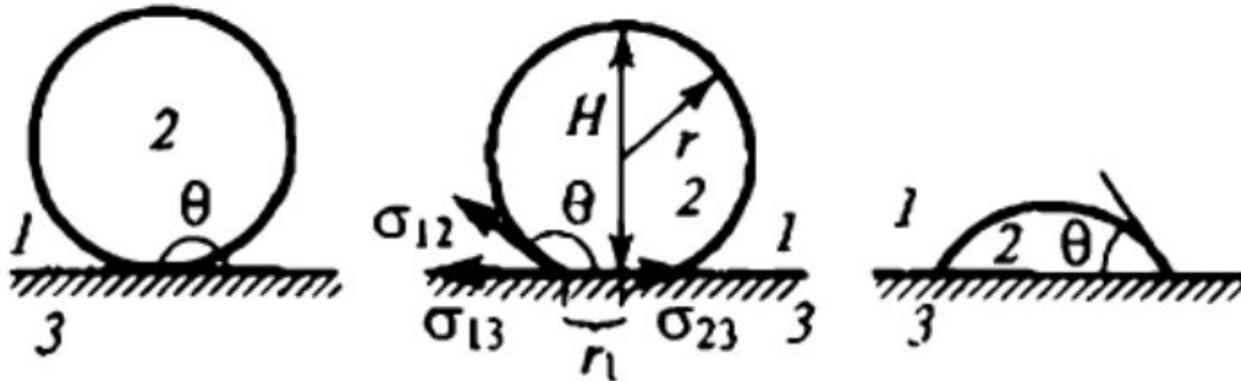
Объем шарового сегмента: $V = \frac{1}{3} \pi H^2 (3r - H) = \frac{1}{3} \pi r^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta)$

Из (2): $\Delta G_c = \frac{1}{2} \frac{V_c}{V_m} RT \ln \gamma$ - для гомогенного зародышеобразования энергия

образования зародыша пропорциональна его объему. Это должно соблюдаться и для гетерогенного зародышеобразования, так что $\Delta G_c^{\text{гет}} = \Delta G_c^{\text{гом}} f(\theta)$.

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

$f(\theta)$ меняется от 0 (при 0°) до 1 (при 180°)



Конденсация

Кинетика гомогенного фазообразования

Последовательные стадии:

1) Возникновение зародышей. Скорость стадии пропорциональна вероятности возникновения зародыша: $I = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right)$

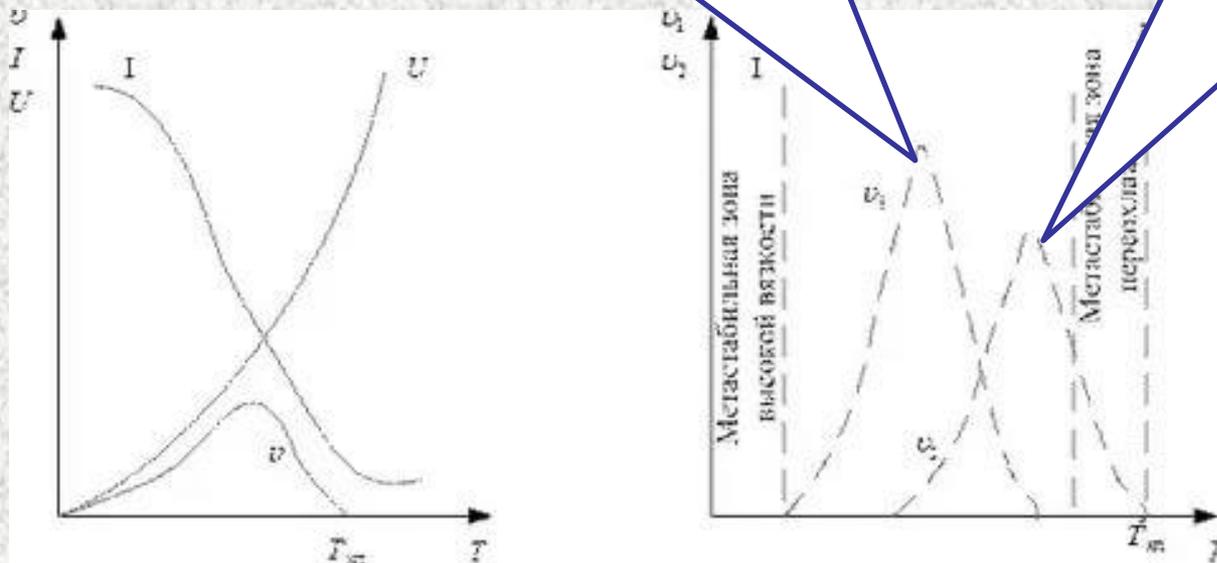
2) Рост зародыша. Скорость доставки вещества: $U = A_2 \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right)$.

Вязкость: $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$

Суммарная скорость процесса: $v = IU = A_3 \exp\left(-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}\right)$

Скорость зародышеобразования

Скорость роста кристаллов



Химическая конденсация

Восстановительные реакции



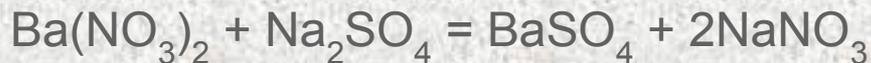
Окислительные реакции



Гидролиз солей



Другие обменные реакции

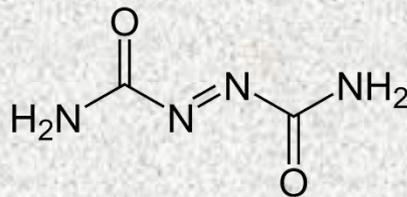


Реакции с выделением газов



Порофоры – вещества, при разложении которых выделяется газ.

Порофор ЧХЗ-21 (азодикарбоксамид):



Приемы проведения конденсации

Получение высокодисперсных систем

Идея: быстрое формирование зародышей, медленный рост

Реализация:

- 1) Сливание высококонцентрированного раствора одного реагента с очень разбавленным раствором другого.
- 2) Введение ПАВ: облегчают зародышеобразование, но затрудняют рост кристаллов.

Получение монодисперсных систем

Идея: постоянство скорости роста частиц.

Реализация:

- 1) Недопущение гомогенного зародышеобразования, введение зародышей извне, и только после этого – реагента, вызывающего формирование фазы (метод Жигмонти)
- 2) Поддержание очень небольшого пересыщения в течение длительного времени, медленный рост формирующейся фазы (метод Ла-Мера)