

Гетерогенные химические системы и поверхностные явления в них

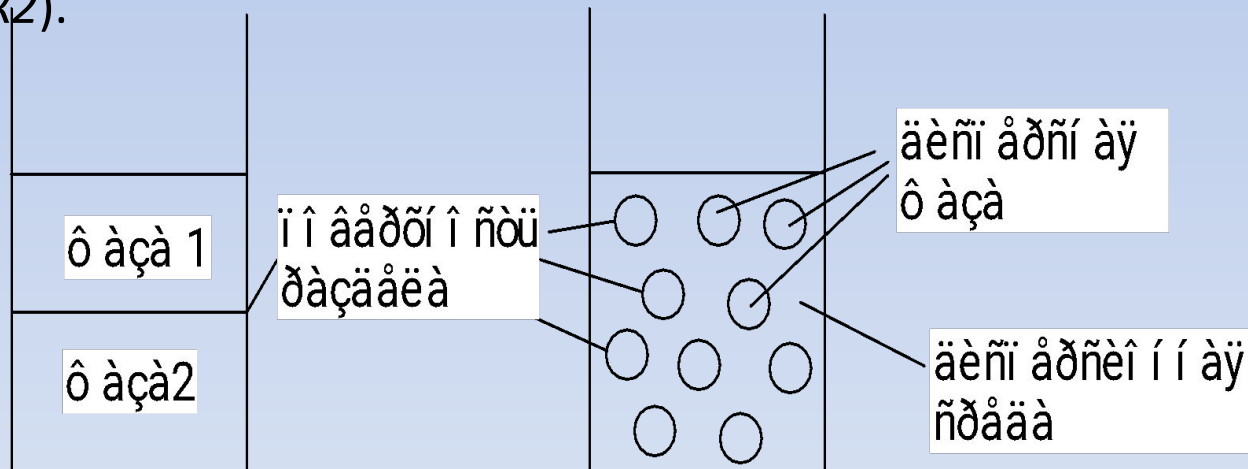
- Лекция 2
- Кафедра химии
- Доц. Сороцкая Л.Н.
- Доц. Марченко Л.А.

Гетерогенные химические системы и поверхностные явления в них

- **Гомогенные системы** состоят из одной фазы, однородной по составу и свойствам во всех точках своего объема. Примеры: смеси газов и истинные жидкие растворы, например раствор NaCl в воде, раствор парафина в бензине.
- **Гетерогенные системы** состоят из двух или более фаз, которые разделены поверхностью раздела, или межфазной поверхностью.
- **Отдельные фазы гетерогенных систем не смешиваются и не растворяются друг в друге.**
- Примерами являются системы "вода – бензин", "частицы глины – речная вода", "частицы горной породы – нефть", "поверхность металла – воздух" и т.д. и т.п.

Виды гетерогенных систем

- Гетерогенные системы бывают двух видов:
- 1) системы, состоящие из сплошных фаз (рисунк1);
- 2) гетерогенные дисперсные системы (ГДС). Они состоят из множества мелких частиц, которые составляют дисперсную фазу.
- Эти частицы равномерно распределенных в объеме другой фазы, которую называют дисперсионной средой (рисунк2).

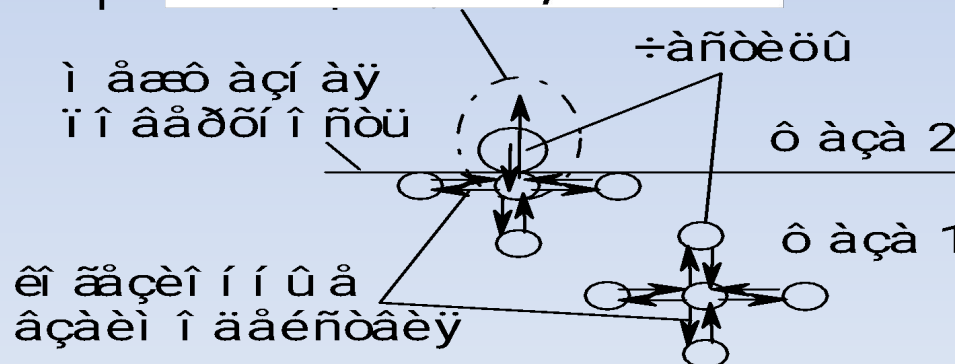


Разновидности поверхностных явлений

- Реакции в гетерогенных системах протекают на **поверхности раздела фаз**, их скорость зависит от **площади этой поверхности**. Поэтому свойства гетерогенных систем и особенности их поведения определяются **поверхностными явлениями**, которые возникают в области межфазной поверхности.
- Поверхностные явления играют важную роль в природных и технологических процессах. Они влияют на эффективность процессов бурения, разработки и эксплуатации нефтяных скважин, поведение нефти при ее добыче и транспортировке.
- **Основные виды поверхностных явлений:**
 - 1) **поверхностная энергия и поверхностное натяжение;**
 - 2) **сорбция;**
 - 3) **адгезия и смачивание;**
 - 4) **капиллярные явления.**
- *Рассмотрим каждое из этих поверхностных явлений подробнее.*

Избыточная поверхностная энергия и поверхностное натяжение

- Как известно, частицы веществ вступают друг с другом в различные межмолекулярные взаимодействия, которые приводят к их сцеплению. Различают когезию и адгезию.
- Когезия – это сцепление между частицами внутри одной фазы.
- Адгезия – это сцепление частиц, находящихся в разных фазах.
- Частицы, находящиеся в одной фазе, однородны, поэтому когезионные силы между ними скомпенсированы между собой, внутри фазы сил **СИЛОВОЕ ПОЛЕ** избыточная энергия не возникает (см. фазе скомпенсировано!



Свободная поверхностной энергия Гиббса

- На межфазной поверхности взаимодействуют частицы разных фаз, неодинаковые по составу и свойствам. Поэтому на поверхности раздела фаз межмолекулярные силы нескомпенсированы, возникает ненасыщенное силовое поле.
- Вследствие этого частицы, находящиеся на межфазной поверхности, имеют большую энергию, чем частицы в объеме фазы.
- Избыточная свободная энергия, возникающая на межфазной поверхности при $P, T = \text{const}$, называется **свободной поверхностной энергией Гиббса** ($\Delta G_{\text{пов}}$). Общая энергия Гиббса в гетерогенных системах больше, чем в гомогенных на величину $\Delta G_{\text{пов}}$:

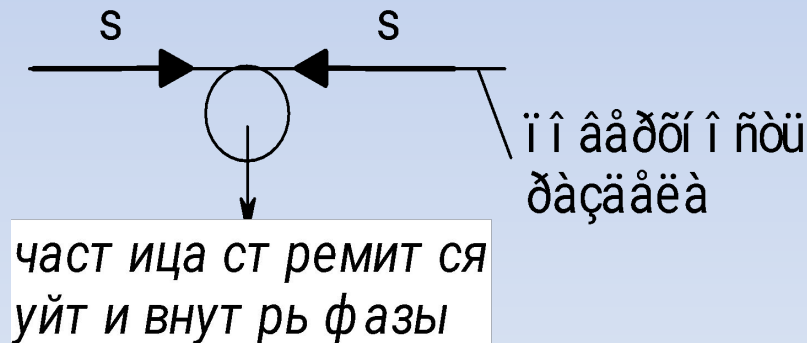
$$\Delta G_{\text{гетерог}} = \Delta G_{\text{фазы1}} + \Delta G_{\text{фазы2}} + \Delta G_{\text{пов}}$$

- $\Delta G_{\text{пов}}$ зависит от площади поверхности раздела S и от поверхностного натяжения σ по формуле:

$$\Delta G_{\text{пов}} = S \cdot \sigma.$$

Поверхностное натяжение

- **Поверхностное натяжение σ** – это удельная свободная энергия, приходящаяся на единицу межфазной поверхности (Дж/м²).
- Поверхностное натяжение возникает следующим образом. Частицы, находящиеся на межфазной поверхности, стремятся избавиться от избыточной энергии путем перемещения внутрь фазы. В результате такого перемещения площадь межфазной поверхности уменьшается, т.е. она как бы натягивается.
- Таким образом, **поверхностное натяжение** – это сила, приложенная к единице длины периметра межфазной поверхности и направленная параллельно ей:

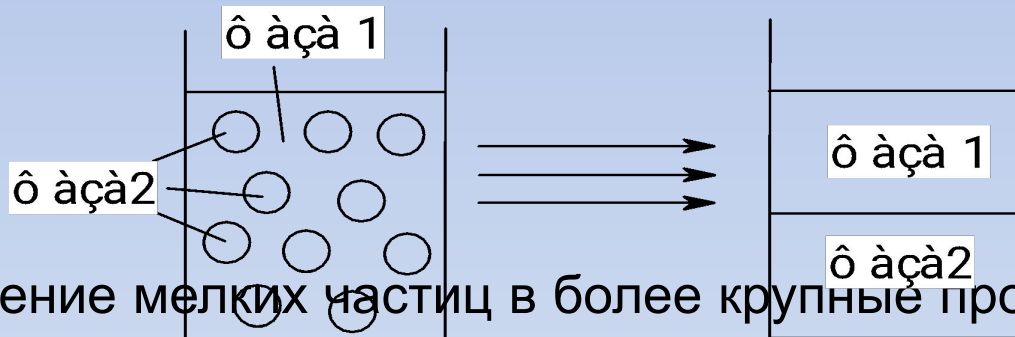


Способы снижения поверхностного натяжения

- Величина σ зависит от степени различия контактирующих фаз по своей природе, составу и свойствам. Полярные фазы состоят из частиц с высокой полярностью, силы взаимодействия между ними велики.
- Поэтому на поверхности их раздела возникает значительно большее поверхностное натяжение, чем при взаимодействии неполярных или малополярных фаз.
- Любая гетерогенная система стремится перейти в термодинамически более устойчивое состояние путем уменьшения $\Delta G_{\text{пов}}$, которое может произойти двумя способами:
 - 1) за счет уменьшения площади межфазной поверхности S ;
 - 2) за счет уменьшения поверхностного натяжения σ .

Уменьшение площади

- Уменьшение $\Delta G_{\text{пов}}$ за счет уменьшения S наблюдается в гетерогенных дисперсных системах (ГДС), в которых суммарная площадь всех поверхностей раздела очень велика. В отсутствие стабилизирующих факторов частицы дисперсной фазы (фаза 2) очень быстро соединяются друг с другом, площадь межфазной поверхности резко уменьшается, образуется гетерогенная система со сплошными фазами:



- Объединение мелких частиц в более крупные происходит путем **агрегации** и **коалесценции**.
- Агрегация** – это слияние твердых частиц.
- Коалесценция** – это слияние мелких капель жидкости в эмульсиях или газовых пузырьков в пенах

Сорбция. Адсорбция и абсорбция

- Снижение $\Delta G_{\text{пов}}$ за счет уменьшения σ происходит в процессе **сорбции**.
- Сорбция** – это поглощение каким-либо веществом других веществ. Движущей силой сорбции является самопроизвольное уменьшение $\Delta G_{\text{пов}}$ при взаимном проникновении частиц соприкасающихся фаз.
- Сорбция делится на две разновидности: **адсорбция** и **абсорбция**.
- Адсорбция** – это сорбция, которая происходит на межфазной поверхности и приводит к концентрированию на ней поглощаемых веществ. Вещество, которое адсорбируется, называется **адсорбатом**.
- Вещество**, которое поглощает адсорбат, называется **адсорбентом**.
- Адсорбентами могут быть твердые или жидкие вещества, адсорбатами – жидкие или газообразные. Пример адсорбции – поглощение влаги кристаллами сахара.

Виды сорбции

- **Абсорбция** – это сорбция, которая начинается в области межфазной поверхности, а затем распространяется по всему объему сорбента. Вещества, участвующие в абсорбции, называются **абсорбентом и абсорбатом**. Примеры абсорбции – поглощение газов жидкостями и твердыми телами, например углекислого газа водой.
- Различают три вида сорбции:
 - 1) **физическая сорбция;**
 - 2) **химическая сорбция, или хемосорбция;**
 - 3) **капиллярная конденсация.**

Физическая сорбция

- **Физическая сорбция** – это сорбция, которая осуществляется за счет электростатического притяжения частиц разных фаз, т.е. имеет физическую природу.
- Она протекает самопроизвольно и обратимо. Процесс, обратный сорбции, называется **десорбцией**.
- С повышением температуры физическая сорбция уменьшается.
- Примеры: в системе «нефтяные углеводороды – твердые парафины» происходит физическая адсорбция; в системе «инертный газ – активированный уголь» происходит физическая абсорбция.

Хемосорбция и капиллярная конденсация

- **Хемосорбция** – это физическая сорбция, которая сопровождается химической реакцией между частицами контактирующих фаз.
- Хемосорбция усиливается с ростом температуры и в большинстве случаев является слабо обратимым или вообще необратимым процессом.
- Пример химической адсорбции:
- $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$ (поглощение диоксида углерода оксидом кальция).
- Пример химической абсорбции:
- $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{OH}$ (поглощение аммиака водой).
- **Капиллярная конденсация** – это конденсация и последующая адсорбция паров на микропористых сорбентах. Пример – адсорбция нефти или пластовой воды пористыми горными породами.

Величина адсорбции

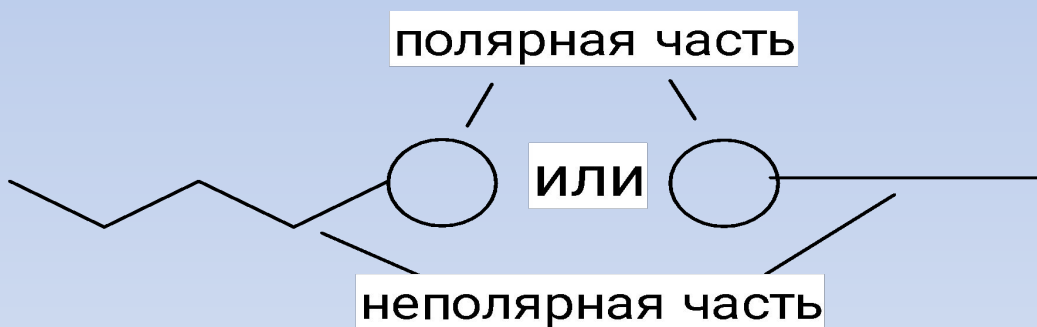
- Гиббсовская адсорбция Γ ("гамма") определяется разностью концентраций адсорбата в поверхностном слое и в объеме фазы.
- Γ имеет размерность моль/м² или моль/кг, зависит от поверхностного натяжения и находится по формуле:
- $\Gamma = g \cdot C / RT,$
- где C – концентрация адсорбата в объеме фазы;
- g – поверхностная активность.

Поверхностная активность и поверхностно-активные вещества

- **Поверхностная активность g** – это способность вещества-адсорбата уменьшать поверхностное натяжение σ на поверхности раздела фаз.
- Для твердых и жидких адсорбатов $g = -(ds/dc)_{c \rightarrow 0}$;
- для газов $g = -(ds/dp)_{p \rightarrow 0}$.
- *Таким образом*, поверхностная активность – это сила, удерживающая вещество на межфазной поверхности.
- Все вещества делятся на:
 - 1). **Поверхностно активные (ПАВ)**,
 - 2). **Поверхностно неактивные (ПНВ)**,
 - 3). **Поверхностно инактивные (ПИВ)**.
- **Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** уменьшают поверхностное натяжение на межфазной поверхности при их адсорбции из жидкой фазы. Для них $d\sigma/dc < 0$, $g > 0$, $\Gamma > 0$.
- **Поверхностно-неактивные вещества** не влияют на поверхностное натяжение при их адсорбции. Для них $d\sigma/dc = 0$, $g = 0$, $\Gamma = 0$.
- **Поверхностно-инактивные вещества** при их адсорбции повышают поверхностное натяжение на межфазной поверхности. Для них $d\sigma/dc > 0$, $g < 0$, $\Gamma < 0$.

Строение молекулы ПАВ

- Наибольший практический интерес представляют ПАВ, среди которых основными являются анионактивные ПАВ. Их молекулы **дифильны**, т.е. **состоят из полярной и неполярной части** и условно изображаются следующим образом:



- Полярная часть молекулы **ПАВ** – это группы **COOH**, **COONa**, **OSO₃K**, в которых имеются ковалентные полярные и ионные связи.
- Полярная часть ПАВ является **гидрофильной**, *т.е. "любящей воду"*.
- Неполярная часть – это **гидрофобный** (*т.е. "не любящий воду"*) углеводородный радикал R с неполярными связями и с большим числом атомов углерода – 10-15 и более, например **C₈H₁₇**, **C₁₅H₃₁** и т.п.
- Большинство **анионоактивных ПАВ** – это соли карбоновых кислот, которые называются мылами.
- **Анионоактивные ПАВ** называются так потому, что в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно активных анионов:
- $R-COONa \leftrightarrow R-COO^-$ (поверхн. акт. анион, снижает σ) + Na^+ .

Механизм действия ПАВ

- **ПАВ** уменьшают поверхностное натяжение σ в результате их адсорбции межфазной поверхностью. Т.к. молекулы анионактивных ПАВ **дифильны**, они легко адсорбируются как полярными, так и неполярными фазами.
- При этом они всегда ориентируются на межфазной поверхности следующим образом: **полярной частью – к полярной фазе, неполярной частью – к неполярной фазе.**
- Вследствие такой ориентации адсорбция ПАВ на межфазной поверхности приводит к **сближению полярностей контактирующих фаз**. В результате этого поверхностное натяжение уменьшается, следовательно, уменьшаются $\Delta G_{\text{пов}}$ и общая энергия системы, гетерогенная система становится более устойчивой.

Назначение ПАВ

- Назначение ПАВ:
- 1) использование в качестве синтетических моющих средств;
- 2) регулирование процессов смачивания, например при обработке металлов;
- 3) повышение эффективности измельчения твердых тел, например при бурении нефтяных скважин;
- 4) повышение эффективности нефтеотдачи пластов;
- 5) улучшение смазочного действия, понижение трения и износа;
- 6) стабилизация или разрушение эмульсий, суспензий и пен.

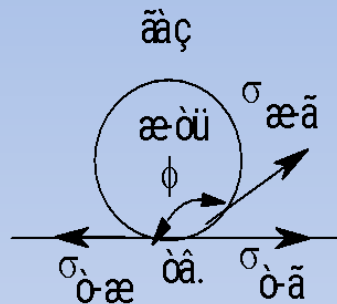
Адгезия и смачивание

- От поверхностного натяжения зависят величина адгезии и степень смачивания твердой поверхности жидкостью.
- **Адгезия** – это прилипание жидкости к твердому телу вследствие уменьшения поверхностного натяжения.
- Явление адгезии наблюдается в процессе смачивания, в котором обычно участвуют три фазы: твердая, жидкая и газообразная.
- Различают три степени смачивания:
 - 1). Несмачивание,
 - 2). Частичное смачивание
 - 3). Предельное смачивание.
- От степени адгезии зависит величина краевого угла смачивания f (см. рис.).

Примеры различных степеней смачивания

- Рисунок 1

í â ñî ò ÷ è â à í è â:



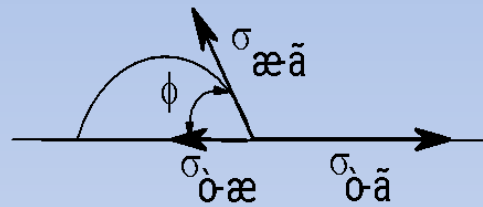
$\phi > 90^\circ$; $\dot{A}_{\text{æ-ã}} < \dot{A}_{\text{è-ã}}$

ĩ ðèì áðû:

âî äà í à ï à ð à ò è í â;

í â ò ò ù í à â î ä ä

÷ à ñ ò è ÷ í â ñ î ò ÷ è â à í è â:



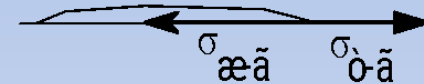
$\phi < 90^\circ$; $\dot{A}_{\text{æ-ã}} \sim \dot{A}_{\text{è-ã}}$

ĩ ðèì áð:

âî äà í à î ê ñ è á í ù ò ï è á í è à ò

ì á ò à è è î â

ĩ î é í â ñ î ò ÷ è â à í è â:



$\sigma_{\text{ò-æ}} \rightarrow 0$

$\phi \rightarrow 0$; $\dot{A}_{\text{æ-ã}} > \dot{A}_{\text{è-ã}}$

ĩ ðèì áðû:

âî äà í à è â à ð ò ä â î ñ ò à è è ä;

âî äà í à ç à ÷ è ù á í í ï

ì á ò à è è ä

- Смачивание происходит, если работа **адгезии** преобладает над работой **когезии**, т.е. если взаимодействие частиц разных фаз преобладает над взаимодействием частиц внутри каждой фазы.
- Чем ближе по полярности взаимодействующие фазы, тем больше смачивание и работа адгезии, и тем больше снижается поверхностное натяжение.
- **В этом случае также соблюдается общий принцип: полярное вещество или фаза лучше взаимодействует с полярным веществом или фазой; неполярное лучше взаимодействует с неполярным.**
- Процессы смачивания играют важную роль в различных технологических процессах, в т.ч. при бурении нефтяных скважин, добыче и транспортировке нефти и нефтепродуктов.

-