Гетерогенные химические системы и поверхностные явления в них

- **Лекция 2**
- Кафедра химии

- Доц. Сороцкая Л.Н.
- Доц. Марченко Л.А.

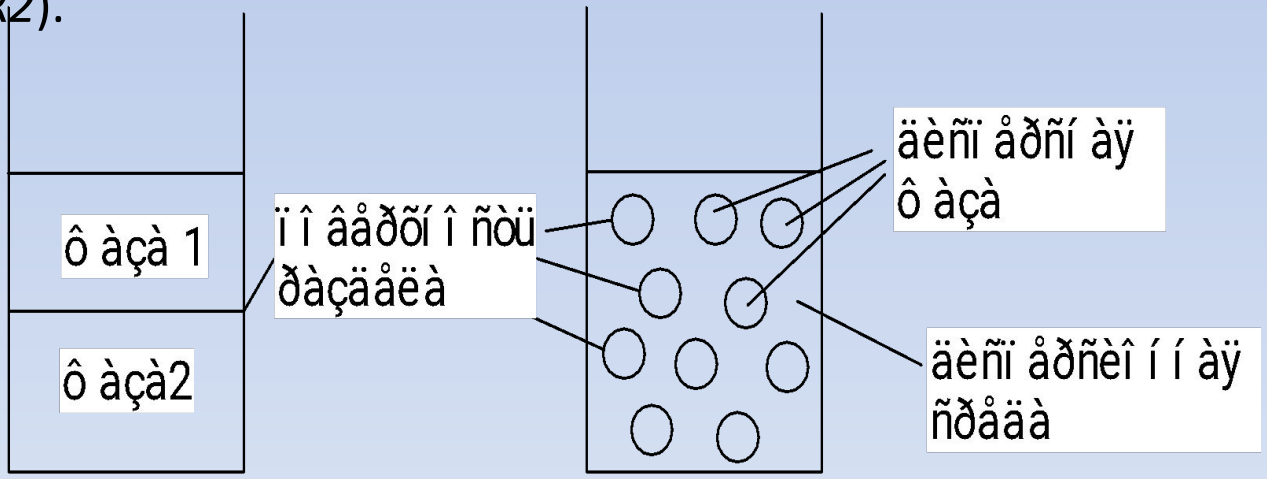
Гетерогенные химические системы и поверхностные явления в них

- **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 (*рисунок1*);
- 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

(*рисунок2*).



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 силовое поле насыщено и избыточная энергия не возникает (см. фа

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 = const, называется **свободной поверхностной энергией Гиббса ($\Delta G_{пов}$).** Общая энергия Гиббса в гетерогенных системах больше, чем в гомогенных на величину $\Delta G_{пов}$:

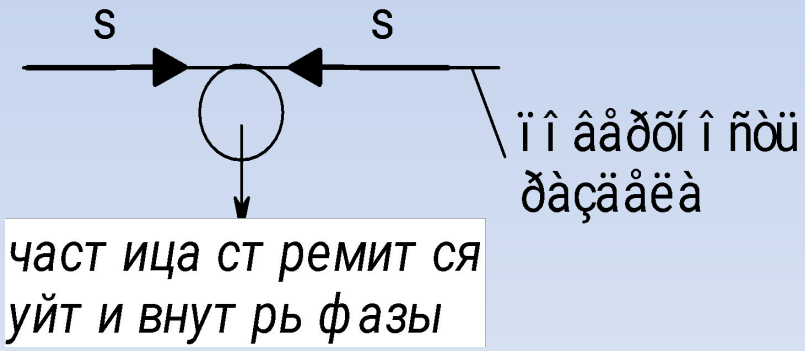
$$\Delta G_{гетерог} = \Delta G_{фазы1} + \Delta G_{фазы2} + \Delta G_{пов}.$$

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

$$\Delta G_{пов} = S \cdot \sigma.$$

Поверхностное натяжение

- **Поверхностное натяжение σ** – это удельная свободная энергия, приходящаяся на единицу межфазной поверхности (Дж/м^2).
- 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:

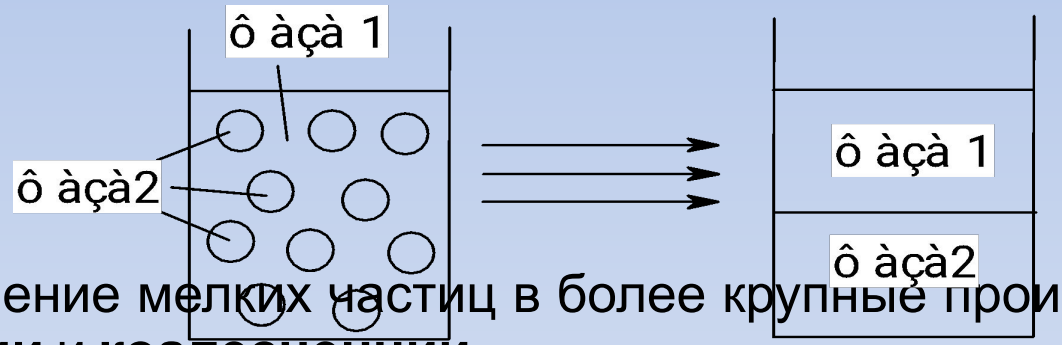


Способы снижения поверхностного натяжения

- 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 $\Delta G_{пов}$, которое может произойти двумя способами:
- 1) за счет уменьшения площади межфазной поверхности S;
- 2) за счет уменьшения поверхностного натяжения σ.

Уменьшение площади

- Уменьшение $\Delta G_{пов}$ 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 $\Delta G_{пов}$ за счет уменьшения σ происходит в процессе **сорбции**.

•**Сорбция –** это поглощение каким-либо веществом других веществ. Движущей силой сорбции является самопроизвольное уменьшение $\Delta G_{пов}$ 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:
- $CO_2 + CaO = CaCO_3$ (*поглощение диоксида углерода оксйдом кальция*).
- Пример химической абсорбции:
- $H_2O + NH_3 = NH_4OH$ (*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

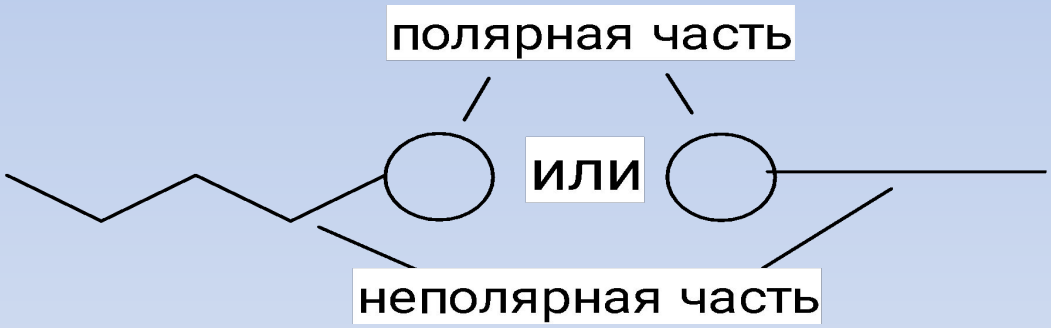
- **Гиббсовская адсорбция Г** ("гамма") определяется разностью концентраций адсорбата в поверхностном слое и в объеме фазы.
- **Г** имеет размерность моль/м^2 или моль/кг, зависит от поверхностного натяжения и находится по формуле:
- $\mathbf{Г = g \cdot C/RT}$,
- где **C** – концентрация адсорбата в 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 $g = -(ds/dc)_{c \to 0}$;
- для газов $g = -(ds/dp))_{p \to 0}$.
- *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, OSO_3K**, 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 **C_8H_{17}, $C_{15}H_{31}$** и т.п.
- Большинство **анионактивных ПАВ** – это соли карбоновых кислот, которые называются мылами.
- **Анионактивные ПАВ** называются так потому, что в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно активных анионов:
- $R\text{-}COONa \leftrightarrow R\text{-}COO^-$ (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 $\Delta G_{пов}$ 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.

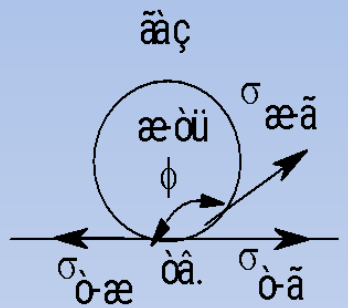
Адгезия и смачивание

- 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

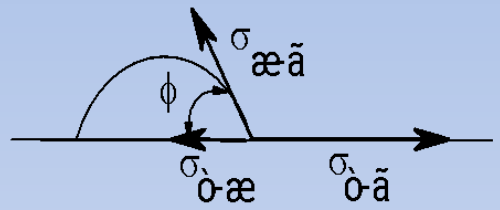
í åñì à÷èâàí èå:



$\phi > 90^0$; $À_{àäã} < À_{êîã}$

Ï ðèì åðû:
âî äà í à ï àðàô èí å;
í åô òü í à âî äå

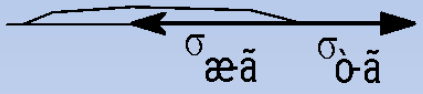
÷àñò è÷í î å ñì à÷èâàí èå:



$\phi < 90^0$; $À_{àäã} \sim À_{êîã}$

Ï ðèì åð:
âî äà í à î êñèäí û õ ï ëåí êàõ
ì åòàëëî â

ï î ëí î å ñì à÷èâàí èå:



$\sigma_{ò\text{-}æ} \longrightarrow 0$

$\phi \longrightarrow 0$; $À_{àäã} > À_{êîã}$

Ï ðèì åðû:
âî äà í à êâàðöåâî ì ñòåêëå;
âî äà í à çà÷èù åí í î ì
ì åòàëëå

- 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 полярном 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.
-